

(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2016-7701
(P2016-7701A)

(43) 公開日 平成28年1月18日(2016.1.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 4 B 37/10 (2012.01)	B 2 4 B 37/04	G 3 C 0 3 4
H O 1 L 21/304 (2006.01)	H O 1 L 21/304	6 2 1 D 3 C 1 5 8
B 2 4 B 37/24 (2012.01)	H O 1 L 21/304	6 2 2 M 5 F O 5 7
B 2 4 B 37/00 (2012.01)	H O 1 L 21/304	6 2 2 F
B 2 4 B 37/34 (2012.01)	H O 1 L 21/304	6 2 2 S

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L 外国語出願 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-125653 (P2015-125653)	(71) 出願人	504089426 ローム アンド ハース エレクトロニク ク マテリアルズ シーエムピー ホウル ディングス インコーポレイテッド 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
(22) 出願日	平成27年6月23日 (2015. 6. 23)	(71) 出願人	502141050 ダウ グローバル テクノロジーズ エル エルシー アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4 、ミッドランド、ダウ センター 2 0 4 0
(31) 優先権主張番号	14/314, 355	(74) 代理人	110001508 特許業務法人 津国
(32) 優先日	平成26年6月25日 (2014. 6. 25)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学機械研磨法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】セリアベースの砥粒スラリーを使用するとき、高度なコンディショニング許容度の必要性に対応する。

【解決手段】プラテンを有する研磨機を提供する工程、露出した酸化ケイ素面を有する基材を提供する工程、ポリウレタン研磨層を含み、前記ポリウレタン研磨層組成が 0.5 mg (KOH) / gの酸価を示す、化学機械研磨パッドを提供する工程、水及びセリア砥粒を含む砥粒スラリーを提供する工程、化学機械研磨パッドと基材との間の界面で動的接触を生じさせる工程、及び化学機械研磨パッドのポリウレタン研磨層の研磨面上、基材との間の界面又はその近くに砥粒スラリーを分配する工程を含み、基材を化学機械研磨する方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プラテンを有する研磨機を提供する工程、
 露出した酸化ケイ素面を有する基材を提供する工程、
 ポリウレタン研磨層を含む化学機械研磨パッドであって、前記ポリウレタン研磨層が、
 組成、下面及び研磨面を有するように選択され、前記ポリウレタン研磨層組成が 0.5
 mg (KOH) / g の酸価を示し、前記研磨面が基材を研磨するように適合されている、化
 学機械研磨パッドを提供する工程、
 水及びセリア砥粒を含む砥粒スラリーを提供する工程、
 前記基材及び前記化学機械研磨パッドを前記研磨機に設置する工程、
 前記化学機械研磨パッドと前記基材との間の界面で動的接触を生じさせる工程、及び
 前記化学機械研磨パッドの前記ポリウレタン研磨層の前記研磨面上、前記化学機械研磨
 パッドと前記基材との間の前記界面又はその近くに前記砥粒スラリーを分配する工程
 を含み、前記露出した酸化ケイ素面の少なくとももいくらかを前記基材の前記表面から研磨
 除去する、基材を化学機械研磨する方法。

10

【請求項 2】

提供される前記基材が、磁性基材、光学基材及び半導体基材の少なくとも一つから選択
 される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

砥粒コンディショナを提供する工程、及び
 前記研磨面を前記砥粒コンディショナでコンディショニングする工程
 をさらに含む、請求項 1 記載の方法。

20

【請求項 4】

前記研磨面が 80% のコンディショニング許容度を示す、請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

選択される前記ポリウレタン研磨層の前記組成が、
 (a) 多官能イソシアネート、
 (b) (i) 1 分子あたり平均で少なくとも 2 個の活性水素及び少なくとも 1 個のカル
 ボン酸官能基を有するカルボン酸含有多官能硬化剤
 を含む硬化剤系、及び
 (c) 任意選択で、複数の微小エレメント
 を含む成分の反応生成物である、請求項 4 記載の方法。

30

【請求項 6】

前記硬化剤系が、
 ジアミン、
 ジオール、
 アミン開始ポリオール硬化剤、及び
 2, 000 ~ 100, 000 の数平均分子量 M_N を有し、1 分子あたり平均で 3 ~ 10
 個のヒドロキシル基を有する高分子量ポリオール硬化剤
 の少なくとも一つをさらに含む、請求項 5 記載の方法。

40

【請求項 7】

選択される前記ポリウレタン研磨層の前記組成が、
 (a) (i) 多官能イソシアネート、及び
 (ii) 1 分子あたり平均で少なくとも 2 個の活性水素及び少なくとも 1 個のカル
 ボン酸官能基を有するカルボン酸含有多官能材料、及び
 (iii) プレポリマーポリオール
 を含む成分の反応生成物であるイソシアネート末端ウレタンプレポリマー、並びに
 (b) 少なくとも一つの多官能硬化剤を含む硬化剤系、並びに
 (c) 任意選択で、複数の微小エレメント
 を含む成分の反応生成物である、請求項 4 記載の方法。

50

【請求項 8】

提供される前記研磨機が光源及びフォトセンサをさらに有し、提供される前記化学機械研磨パッドが終点検出ウィンドウをさらに含み、方法が、

前記光源からの光を前記終点検出ウィンドウに通して伝達し、前記基材の前記表面から反射して前記終点検出ウィンドウを反対に通過して前記フォトセンサに入射する光を分析することによって研磨終点を決定する工程

をさらに含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

提供される前記化学機械研磨パッドが、

スタック側及びプラテン側を有する感圧プラテン接着剤層

をさらに含み、前記感圧プラテン接着剤層の前記スタック側が前記ポリウレタン研磨層の前記下面に隣接する、請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 10】

提供される前記化学機械研磨パッドが、

前記ポリウレタン研磨層の前記下面と前記感圧プラテン接着剤層の前記スタック側との間に界面で接続され、挿入された少なくとも一つのさらなる層

をさらに含む、請求項 9 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、基材を化学機械研磨する方法に関する。より具体的には、本発明は、プラテンを有する研磨機を提供する工程、露出した酸化ケイ素面を有する基材を提供する工程、ポリウレタン研磨層を含む化学機械研磨パッドであって、ポリウレタン研磨層が、組成、下面及び研磨面を有するように選択され、ポリウレタン研磨層組成が 0.5 mg (KOH) / g の酸価を示し、研磨面が基材を研磨するように適合されている、化学機械研磨パッドを提供する工程、水及びセリア砥粒を含む砥粒スラリーを提供する工程、基材及び化学機械研磨パッドを研磨機に設置する工程、化学機械研磨パッドと基材との間の界面で動的接触を生じさせる工程、及び化学機械研磨パッドのポリウレタン研磨層の研磨面上、化学機械研磨パッドと基材との間の界面又はその近くに砥粒スラリーを分配する工程を含み、露出した酸化ケイ素面の少なくともいくつかを基材の表面から研磨除去する、基材を化学機械研磨する方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

半導体の製造は通常、いくつかの化学機械平坦化 (CMP) 工程を含む。各 CMP 工程において、研磨パッドは、研磨溶液、例えば砥粒含有研磨スラリー又は無砥粒反応性液と組み合わせ、後続の層の受け入れに備えて平坦化する、又は平坦さを維持するようなやり方で余剰材料を除去する。これらの層の積み重ねは、集積回路を形成するやり方で組み合わせる。これらの半導体素子の製作は、より高い作動速度、より少ない漏れ電流及び減少した電力消費を有する素子に対する要求のせいで、より複雑化し続けている。素子アーキテクチャの点では、これは、より微細な形体幾何学及び増大したメタライゼーションレベルと言い換えることができる。これらのますます厳しくなる素子設計要求が、より低い誘電率を有する新たな絶縁材料とともに銅メタライゼーションの採用を強要している。多くの場合、low-k 及び超 low-k 材料と関連する低下した物性が、素子の増大した複雑さと組み合わせ、CMP 消費材料、例えば研磨パッド及び研磨溶液に対する、より大きな要求を招くに至った。

40

【0003】

ポリウレタン研磨パッドは、多様な厳しい高精度研磨用途に使用される主要なパッドケミストリーである。ポリウレタン研磨パッドは、シリコンウェーハ、パターン付きウェーハ、フラットパネル表示装置及び磁気記憶ディスクを研磨するのに有効である。特に、ポリウレタン研磨パッドは、集積回路を作製するために使用される大部分の研磨作業に関し

50

て機械的完全性及び耐薬品性を提供する。例えば、ポリウレタン研磨パッドは、引き裂きに抵抗する高い強度、研磨中の摩耗問題を回避させる耐摩耗性並びに強酸性及び強腐食性の研磨溶液による攻撃に抵抗する安定性を有する。

【0004】

ポリウレタン研磨層のファミリーがKulpらによって米国特許第8,697,239号に開示されている。Kulpらは、銅、絶縁体、バリア及びタングステンの少なくとも一つを含有するパターン付き半導体基材を研磨するのに適した研磨パッドであって、ポリマーマトリックスを含み、ポリマーマトリックスが、ポリオールブレンド、ポリアミン又はポリアミン混合物及びトルエンジイソシアネートからなるポリウレタン反応生成物からなり、ポリオールブレンドが、15～77重量%の全ポリプロピレングリコール及びポリテトラメチレンエーテルグリコールの混合物であり、ポリプロピレングリコールとポリテトラメチレンエーテルグリコールとの混合物がポリプロピレングリコールとポリテトラメチレンエーテルグリコールとの20:1～1:20の重量比を有し、ポリアミン又はポリアミン混合物が液体混合物中で8～50重量%であり、トルエンジイソシアネートが20～30重量%の全トルエンジイソシアネートモノマー又は部分反応トルエンジイソシアネートモノマーである(すべてポリマーマトリックスの総重量に基づく)研磨パッドを開示している。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

それにもかかわらず、特にセリアベースの砥粒スラリーを使用するとき、特性の適切なバランスを示し、所望の除去速度を提供し、高度なコンディショニング許容度を提供する化学機械研磨法の必要性が絶えずある。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、プラテンを有する研磨機を提供する工程、露出した酸化ケイ素面を有する基材を提供する工程、ポリウレタン研磨層を含む化学機械研磨パッドであって、ポリウレタン研磨層が、組成、下面及び研磨面を有するように選択され、ポリウレタン研磨層組成が0.5mg(KOH)/gの酸価を示し、研磨面が基材を研磨するように適合されている、化学機械研磨パッドを提供する工程、水及びセリア砥粒を含む砥粒スラリーを提供する工程、基材及び化学機械研磨パッドを研磨機に設置する工程、化学機械研磨パッドと基材との間の界面で動的接触を生じさせる工程、及び化学機械研磨パッドの研磨層の研磨面上、化学機械研磨パッドと基材との間の界面又はその近くに砥粒スラリーを分配する工程を含み、露出した酸化ケイ素面の少なくとももいくらかを基材の表面から研磨除去する、基材を化学機械研磨する方法を提供する。

30

【0007】

本発明は、プラテンを有する研磨機を提供する工程、露出した酸化ケイ素面を有する基材を提供する工程、砥粒コンディショナを提供する工程、ポリウレタン研磨層を含む化学機械研磨パッドであって、ポリウレタン研磨層が、組成、下面及び研磨面を有するように選択され、ポリウレタン研磨層組成が0.5mg(KOH)/gの酸価を示し、研磨面が基材を研磨するように適合されている、化学機械研磨パッドを提供する工程、水及びセリア砥粒を含む砥粒スラリーを提供する工程、基材及び化学機械研磨パッドを研磨機に設置する工程、化学機械研磨パッドと基材との間の界面で動的接触を生じさせる工程、化学機械研磨パッドの研磨層の研磨面上、化学機械研磨パッドと基材との間の界面又はその近くに砥粒スラリーを分配して、露出した酸化ケイ素面の少なくとももいくらかを基材の表面から研磨除去する工程、及び研磨面を砥粒コンディショナでコンディショニングする工程を含む、基材を化学機械研磨する方法を提供する。

40

【0008】

本発明は、プラテンを有する研磨機を提供する工程、露出した酸化ケイ素面を有する基材を提供する工程、砥粒コンディショナを提供する工程、ポリウレタン研磨層を含む化学

50

機械研磨パッドであって、ポリウレタン研磨層が、組成、下面及び研磨面を有するように選択され、ポリウレタン研磨層組成が 0.5 mg (KOH) / g の酸価を示し、研磨面が基材を研磨するように適合されており、研磨面が 80% のコンディショニング許容度を示す、化学機械研磨パッドを提供する工程、水及びセリア砥粒を含む砥粒スラリーを提供する工程、基材及び化学機械研磨パッドを研磨機に設置する工程、化学機械研磨パッドと基材との間の界面で動的接触を生じさせる工程、化学機械研磨パッドの研磨層の研磨面上、化学機械研磨パッドと基材との間の界面又はその近くに砥粒スラリーを分配して、露出した酸化ケイ素面の少なくともいくつかを基材の表面から研磨除去する工程、及び研磨面を砥粒コンディショナでコンディショニングする工程を含む、基材を化学機械研磨する方法を提供する。

10

【0009】

本発明は、プラテンを有する研磨機を提供する工程、露出した酸化ケイ素面を有する基材を提供する工程、ポリウレタン研磨層を含む化学機械研磨パッドであって、ポリウレタン研磨層が、組成、下面及び研磨面を有するように選択され、選択されるポリウレタン研磨層の組成が、(a) 多官能イソシアネート、(b) (i) 1分子あたり平均で少なくとも2個の活性水素及び少なくとも1個のカルボン酸官能基を有するカルボン酸含有多官能硬化剤を含む硬化剤系、及び(c) 任意選択で、複数の微小エレメントを含む成分の反応生成物であり、ポリウレタン研磨層組成が 0.5 mg (KOH) / g の酸価を示し、研磨面が基材を研磨するように適合されている、化学機械研磨パッドを提供する工程、水及びセリア砥粒を含む砥粒スラリーを提供する工程、基材及び化学機械研磨パッドを研磨機に設置する工程、化学機械研磨パッドと基材との間の界面で動的接触を生じさせる工程、及び化学機械研磨パッドの研磨層の研磨面上、化学機械研磨パッドと基材との間の界面又はその近くに砥粒スラリーを分配する工程を含み、露出した酸化ケイ素面の少なくともいくつかを基材の表面から研磨除去する、基材を化学機械研磨する方法を提供する。

20

【0010】

本発明は、プラテンを有する研磨機を提供する工程、露出した酸化ケイ素面を有する基材を提供する工程、ポリウレタン研磨層を含む化学機械研磨パッドであって、ポリウレタン研磨層が、組成、下面及び研磨面を有するように選択され、選択されるポリウレタン研磨層の組成が、(a) 多官能イソシアネート、(b) (i) 1分子あたり平均で少なくとも2個の活性水素及び少なくとも1個のカルボン酸官能基を有するカルボン酸含有多官能硬化剤、及び(ii) ジアミン、ジオール、アミン開始ポリオール硬化剤、及び $2,000 \sim 100,000$ の数平均分子量 M_N を有し、1分子あたり平均で $3 \sim 10$ 個のヒドロキシル基を有する高分子量ポリオール硬化剤の少なくとも一つを含む硬化剤系、並びに(c) 任意選択で、複数の微小エレメントを含む成分の反応生成物であり、ポリウレタン研磨層組成が 0.5 mg (KOH) / g の酸価を示し、研磨面が基材を研磨するように適合されている、化学機械研磨パッドを提供する工程、水及びセリア砥粒を含む砥粒スラリーを提供する工程、基材及び化学機械研磨パッドを研磨機に設置する工程、化学機械研磨パッドと基材との間の界面で動的接触を生じさせる工程、及び化学機械研磨パッドの研磨層の研磨面上、化学機械研磨パッドと基材との間の界面又はその近くに砥粒スラリーを分配する工程を含み、露出した酸化ケイ素面の少なくともいくつかを基材の表面から研磨除去する、基材を化学機械研磨する方法を提供する。

30

40

【0011】

本発明は、プラテンを有する研磨機を提供する工程、露出した酸化ケイ素面を有する基材を提供する工程、ポリウレタン研磨層を含む化学機械研磨パッドであって、ポリウレタン研磨層が、組成、下面及び研磨面を有するように選択され、選択されるポリウレタン研磨層の組成が、(a) (i) 多官能イソシアネート、及び(ii) 1分子あたり平均で少なくとも2個の活性水素及び少なくとも1個のカルボン酸官能基を有するカルボン酸含有多官能材料、及び(iii) プレポリマーポリオールを含む成分の反応生成物であるイソシアネート末端ウレタンプレポリマー、並びに(b) 少なくとも一つの多官能硬化剤を含む硬化剤系、並びに(c) 任意選択で、複数の微小エレメントを含む成分の反応生成物であり

50

、ポリウレタン研磨層組成が 0.5 mg (KOH) / g の酸価を示し、研磨面が基材を研磨するように適合されている、化学機械研磨パッドを提供する工程、水及びセリア砥粒を含む砥粒スラリーを提供する工程、基材及び化学機械研磨パッドを研磨機に設置する工程、化学機械研磨パッドと基材との間の界面で動的接触を生じさせる工程、及び化学機械研磨パッドの研磨層の研磨面上、化学機械研磨パッドと基材との間の界面又はその近くに砥粒スラリーを分配する工程を含み、露出した酸化ケイ素面の少なくともいくつかを基材の表面から研磨除去する、基材を化学機械研磨する方法を提供する。

【 0 0 1 2 】

本発明は、プラテン、光源及びフォトセンサを有する研磨機を提供する工程、露出した酸化ケイ素面を有する基材を提供する工程、終点検出ウィンドウ及びポリウレタン研磨層を含む化学機械研磨パッドであって、ポリウレタン研磨層が、組成、下面及び研磨面を有するように選択され、ポリウレタン研磨層組成が 0.5 mg (KOH) / g の酸価を示し、研磨面が基材を研磨するように適合されている、化学機械研磨パッドを提供する工程、水及びセリア砥粒を含む砥粒スラリーを提供する工程、基材及び化学機械研磨パッドを研磨機に設置する工程、化学機械研磨パッドと基材との間の界面で動的接触を生じさせる工程、及び化学機械研磨パッドの研磨層の研磨面上、化学機械研磨パッドと基材との間の界面又はその近くに砥粒スラリーを分配して、露出した酸化ケイ素面の少なくともいくつかを基材の表面から研磨除去する工程、及び光源からの光を終点検出ウィンドウに通して伝達し、基材の表面から反射して終点検出ウィンドウを反対に通過してフォトセンサに入射する光を分析することによって研磨終点を決定する工程を含む、基材を化学機械研磨する方法を提供する。

10

20

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 3 】

【 図 1 】 本明細書の実施例において説明するマラソン研磨実験の結果のグラフ表示である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 4 】

詳細な説明

セリアベース研磨スラリーを使用する従来の化学機械研磨工程においては、コンディショニングディスクの選択が、研磨のために化学機械研磨パッドの研磨層の研磨面上で適切なテキスチャの形成及び維持を促進するのに不可欠であるといえる。従来のポリウレタン研磨層をセリアベース研磨スラリーとともに使用する従来の研磨法の場合、コンディショニングディスクの選択が、研磨中に実現される除去速度に対して大きな影響を及ぼす。すなわち、従来のポリウレタン研磨層は、特にセリアベース研磨スラリーとともに使用される場合、限られたコンディショニング許容度しか有しないことがよく知られている。したがって、実際に安定な除去速度を得ることは困難といえる。本出願人は、驚くことに、ポリウレタン研磨層が 0.5 mg (KOH) / g の酸価を示すように選択される、セリアベース研磨スラリーを使用する化学機械研磨の方法が、 80% のコンディショニング許容度を提供することを見いだした。

30

40

【 0 0 1 5 】

本明細書及び添付の特許請求の範囲の中で使用される用語「ポリ(ウレタン)」とは、(a) (i) イソシアネートと(ii) ポリオール(ジオールを含む)との反応から形成されるポリウレタン、並びに(b) (i) イソシアネートと(ii) ポリオール(ジオールを含む)及び(iii) 水、アミン(ジアミン及びポリアミンを含む)又は水とアミン(ジアミン及びポリアミンを含む)との組み合わせとの反応から形成されるポリ(ウレタン)を包含する。

【 0 0 1 6 】

本明細書及び添付の特許請求の範囲の中でポリウレタン研磨層組成を参照して使用される用語「酸価」は、ASTM試験法D7253-06(2011年再承認)によって測定される、原料1グラムを中和するのに必要な水酸化カリウムのミリグラム数、 $\text{mg (KOH$

50

) /gとして表される、ポリウレタン研磨層組成の形成に使用される原料ポリオール中の酸性成分の測定値である。

【0017】

本明細書及び添付の特許請求の範囲の中でポリウレタン研磨層の研磨面を参照して使用される用語「コンディショニング許容度」は、以下の式

$$CT = [(TEOS_A / TEOS_M) * 100\%]$$

に従って測定される。

式中、CTは、コンディショニング許容度(%)単位)であり、TEOS_Aは、実施例に記載された手順に従ってアグレッシブなコンディショニングディスクを使用して計測されるポリウレタン研磨層のTEOS除去速度(/min単位)であり、TEOS_Mは、実施例に記載された手順に従ってマイルドなコンディショニングディスクを使用して計測されるポリウレタン研磨層のTEOS除去速度(/min単位)である。

10

【0018】

本発明の基材を化学機械研磨する方法は、プラテンを有する研磨機を提供する工程、露出した酸化ケイ素面(例えば、オルトケイ酸テトラエチルを前駆体として使用して化学蒸着によって生成されるTEOSタイプ酸化ケイ素面)を有する基材を提供する工程、ポリウレタン研磨層を含む化学機械研磨パッドであって、ポリウレタン研磨層が、組成、下面及び研磨面を有するように選択され、ポリウレタン研磨層組成が 0.5 mg (KOH) / g (好ましくは 0.5 ~ 2.5 mg (KOH) / g、より好ましくは 2.5 ~ 20 mg (KOH) / g、さらに好ましくは 5 ~ 15 mg (KOH) / g、最も好ましくは 10 ~ 15 mg (KOH) / g)の酸価を示し、研磨面が基材を研磨するように適合されている、化学機械研磨パッドを提供する工程、水及びセリア砥粒を含む砥粒スラリーを提供する工程、基材及び化学機械研磨パッドを研磨機に設置する工程、化学機械研磨パッドと基材との間で動的接触を生じさせる工程、及び化学機械研磨パッドの研磨層の研磨面上、化学機械研磨パッドと基材との間の界面又はその近くに砥粒スラリーを分配する工程を含み、露出した酸化ケイ素面の少なくとももいくらかを基材の表面から研磨除去する。

20

【0019】

本発明は、プラテンを有する研磨機を提供する工程、露出した酸化ケイ素面を有する基材を提供する工程、砥粒コンディショナを提供する工程、ポリウレタン研磨層を含む化学機械研磨パッドであって、ポリウレタン研磨層が、組成、下面及び研磨面を有するように選択され、ポリウレタン研磨層組成が 0.5 mg (KOH) / gの酸価を示し、研磨面が基材を研磨するように適合されており、研磨面が 80% (好ましくは 85%、より好ましくは 90%、最も好ましくは 95%)のコンディショニング許容度を示す、化学機械研磨パッドを提供する工程、水及びセリア砥粒を含む砥粒スラリーを提供する工程、基材及び化学機械研磨パッドを研磨機に設置する工程、化学機械研磨パッドと基材との間の界面で動的接触を生じさせる工程、化学機械研磨パッドの研磨層の研磨面上、化学機械研磨パッドと基材との間の界面又はその近くに砥粒スラリーを分配して、露出した酸化ケイ素面の少なくとももいくらかを基材の表面から研磨除去する工程、及び研磨面を砥粒コンディショナでコンディショニングする工程を含む、基材を化学機械研磨する方法を提供する。

30

40

【0020】

好ましくは、提供される化学機械研磨パッドはポリウレタン研磨層を含み、ポリウレタン研磨層は、組成、下面及び研磨面を有するように選択され、選択されるポリウレタン研磨層の組成は、(a)多官能イソシアネート、(b)(i)1分子あたり平均で少なくとも2個の活性水素及び少なくとも1個のカルボン酸官能基を有するカルボン酸含有多官能硬化剤を含む硬化剤系、及び(c)任意選択で、複数の微小エレメントを含む成分の反応生成物である。より好ましくは、提供される化学機械研磨パッドはポリウレタン研磨層を含み、ポリウレタン研磨層は、組成、下面及び研磨面を有するように選択され、選択されるポリウレタン研磨層の組成は、(a)多官能イソシアネート、(b)(i)1分子あたり平均で少なくとも2個の活性水素及び少なくとも1個のカルボン酸官能基を有するカル

50

ボン酸含有多官能硬化剤、及び(ii)ジアミン、ジオール、アミン開始ポリオール硬化剤、及び2,000~100,000の数平均分子量 M_n を有し、1分子あたり平均で3~10個のヒドロキシル基を有する高分子量ポリオール硬化剤の少なくとも一つを含む硬化剤系、並びに(c)任意選択で、複数の微小エレメントを含む成分の反応生成物である。

【0021】

好ましくは、提供される化学機械研磨パッドはポリウレタン研磨層を含み、ポリウレタン研磨層は、組成、下面及び研磨面を有するように選択され、選択されるポリウレタン研磨層の組成は、(a)(i)多官能イソシアネート、及び(ii)1分子あたり平均で少なくとも2個の活性水素及び少なくとも1個のカルボン酸官能基を有するカルボン酸含有多官能材料、及び(iii)プレポリマーポリオールを含む成分の反応生成物であるイソシアネート末端ウレタンプレポリマー、並びに(b)少なくとも一つの多官能硬化剤を含む硬化剤系、並びに(c)任意選択で、複数の微小エレメントを含む成分の反応生成物である。

10

【0022】

本発明の方法における使用に選択されるポリウレタン研磨層は、基材を研磨するように適合された研磨面を有するように選択され、基材は、露出した酸化ケイ素面(例えば、オルトケイ酸テトラエチルを前駆体として使用して化学蒸着によって生成されるTEOSタイプ酸化ケイ素面)を有する。好ましくは、本発明の方法において研磨される基材は、磁性基材、光学基材及び半導体基材の少なくとも一つから選択される。より好ましくは、本発明の方法において研磨される基材は半導体基材である。

20

【0023】

好ましくは、研磨面は、穿孔及び溝の少なくとも一つから選択されるマクロテキスチャを有する。穿孔は、研磨面からポリウレタン研磨層の厚さの途中まで又は全部に延びることができる。好ましくは、溝は、研磨中に化学機械研磨パッドが回転すると、少なくとも一つの溝が、研磨されている基材の表面を掃くように研磨面上に配設される。好ましくは、研磨面は、カーブした溝、直線状の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一つの溝を含むマクロテキスチャを有する。

【0024】

好ましくは、本発明の方法における使用に選択されるポリウレタン研磨層は、基材を研磨するように適合された研磨面を有し、研磨面は、その中に形成された溝パターンを含むマクロテキスチャを有する。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、同心状の溝(円形又はらせん状であることができる)、カーブした溝、クロスハッチ溝(例えばパッド表面上にX-Y格子として配設)、他の規則的デザイン(例えば六角形、三角形)、ダイヤモンド型パターン、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、ランダムな溝、同心状の溝、らせん溝、クロスハッチ溝、X-Y格子溝、六角形の溝、三角形の溝、フラクタルな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、研磨面は、その中に形成されたらせん溝パターンを有する。溝プロフィールは、好ましくは、まっすぐな側壁を有する長方形から選択され、又は、溝断面は「V」字形、「U」字形、鋸歯状及びそれらの組み合わせであってもよい。

30

40

【0025】

好ましくは、本発明の方法における使用に選択されるポリウレタン研磨層の形成に使用される多官能イソシアネートは、1分子あたり平均で少なくとも2個の反応性イソシアネート基(すなわちNCO)を含む。より好ましくは、本発明の方法における使用に選択されるポリウレタン研磨層の形成に使用される多官能イソシアネートは、1分子あたり平均で2個の反応性イソシアネート基(すなわちNCO)を含む。

【0026】

好ましくは、本発明の方法における使用に選択されるポリウレタン研磨層の形成に使用される多官能イソシアネートは、脂肪族多官能イソシアネート、芳香族多官能イソシアネ

50

ート及びそれらの混合物からなる群より選択される。より好ましくは、本発明の方法における使用に選択されるポリウレタン研磨層の形成に使用される多官能イソシアネートは、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、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレ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、シクロヘキサンジイソシアネート及びそれらの混合物からなる群より選択される、ジイソシアネートからなる群より選択される。最も好ましくは、本発明の方法における使用に選択されるポリウレタン研磨層の形成に使用される多官能イソシアネートは4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートである。

10

【0027】

好ましくは、多官能イソシアネートは、特定の他の成分と合わされて、イソシアネート末端ウレタンプレポリマーを形成したのち、それが、本発明の方法における使用に選択されるポリウレタン研磨層の形成に使用される。好ましくは、本発明の方法における使用に選択されるポリウレタン研磨層の形成に使用されるイソシアネート末端ウレタンプレポリマーは、多官能イソシアネート、並びに (i) 1分子あたり平均で少なくとも2個の活性水素及び少なくとも1個のカルボン酸官能基を有するカルボン酸含有多官能硬化剤、及び (ii) プレポリマーポリオールを少なくとも一つを含む成分の反応生成物である。より好ましくは、本発明の方法における使用に選択されるポリウレタン研磨層の形成に使用されるイソシアネート末端ウレタンプレポリマーは、多官能イソシアネート、1分子あたり平均で少なくとも2個の活性水素及び少なくとも1個のカルボン酸官能基を有するカルボン酸含有多官能硬化剤、及びプレポリマーポリオールを含む成分の反応生成物である。

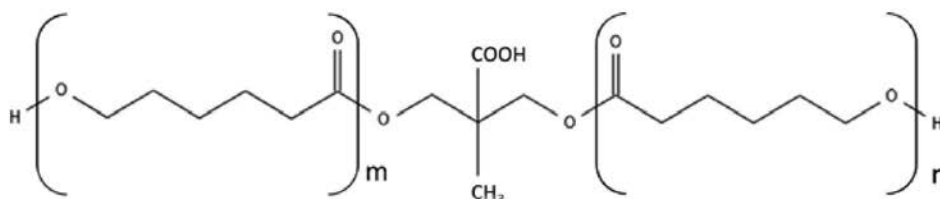
20

【0028】

好ましくは、イソシアネート末端ウレタンプレポリマーを形成するために使用されるカルボン酸含有多官能材料は、1分子あたり平均で少なくとも2個の活性水素及び少なくとも1個のカルボン酸官能基を有し、少なくとも1個のカルボン酸官能基が反応を生き抜いてイソシアネート末端ウレタンプレポリマーを形成する材料の群より選択される。より好ましくは、カルボン酸含有多官能材料は、(a) 1分子あたり平均で2個のヒドロキシル基及び1個のカルボン酸官能基を有し、少なくとも1個のカルボン酸官能基が反応を生き抜いてイソシアネート末端ウレタンプレポリマーを形成する材料、及び (b) 1分子あたり平均で2個の活性アミン水素及び1個のカルボン酸官能基を有し、少なくとも1個のカルボン酸官能基が反応を生き抜いてイソシアネート末端ウレタンプレポリマーを形成する材料からなる群より選択される。さらに好ましくは、カルボン酸含有多官能材料は、1分子あたり平均で2個のヒドロキシル基及び1個のカルボン酸官能基を有し、少なくとも1個のカルボン酸官能基が反応を生き抜いてイソシアネート末端ウレタンプレポリマーを形成する材料からなる群より選択される。最も好ましくは、カルボン酸含有多官能材料は、一般式

30

【化1】



40

(式中、m及びnは、独立して、0 ~ 100、好ましくは1 ~ 50、より好ましくは2 ~ 25、最も好ましくは4 ~ 10からなる群より選択される整数である) によって示される、ペンダントカルボン酸官能基を有する直鎖状飽和ポリエステルジオールからなる材料の群より選択される。

【0029】

50

イソシアネート末端ウレタンプレポリマーの調製に使用されるプレポリマーポリオールは、好ましくは、ジオール、ポリオール、ポリオールジオール、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。好ましくは、プレポリマーポリオールは、ポリエーテルポリオール（例えば、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、ポリ（オキシエチレン）グリコール）、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、それらの混合物；並びにエチレングリコール（EG）、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（BDO）、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及びトリプロピレングリコールからなる群より選択される一つ以上の低分子量ポリオールとのそれらの混合物からなる群より選択される。より好ましくは、プレポリマーポリオールは、任意選択でエチレングリコール（EG）、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（BDO）、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及びトリプロピレングリコールからなる群より選択される少なくとも一つの低分子量ポリオールと混合したポリカプロラクトンポリオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMEG）、ポリプロピレンエーテルグリコール（PPG）及びポリエチレンエーテルグリコール（PEG）の少なくとも一つからなる群より選択される。最も好ましくは、プレポリマーポリオールは、ポリカプロラクトンジオール、エチレングリコール（EG）、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（BDO）、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及びトリプロピレングリコールの少なくとも一つを含む。

【0030】

好ましくは、本発明の方法における使用に選択されるポリウレタン研磨層の形成に使用される硬化剤系は少なくとも一つの多官能硬化剤を含む。より好ましくは、多官能硬化剤は、(i) ジアミン、(ii) ジオール、(iii) 1分子あたり平均で少なくとも2個の活性水素及び少なくとも1個のカルボン酸官能基を有するカルボン酸含有多官能硬化剤、(iv) アミン開始ポリオール硬化剤、及び(v) 2, 000 ~ 100, 000の数平均分子量 M_N を有し、1分子あたり平均で3 ~ 10個のヒドロキシル基を有する高分子量ポリオール硬化剤、並びにそれらの混合物からなる群より選択される。

【0031】

好ましくは、ジアミンは、ジエチルトルエンジアミン（DETDA）、3, 5-ジメチルチオ-2, 4-トルエンジアミン及びその異性体、3, 5-ジエチルトルエン-2, 4-ジアミン及びその異性体（例えば、3, 5-ジエチルトルエン-2, 6-ジアミン）、4, 4'-ビス-(sec-ブチルアミノ)-ジフェニルメタン、1, 4-ビス-(sec-ブチルアミノ)-ベンゼン、4, 4'-メチレン-ビス-(2-クロロアニリン)、4, 4'-メチレン-ビス-(3-クロロ-2, 6-ジエチルアニリン)（MCDEA）、ポリテトラメチレンオキシド-ジ-p-アミノベンゾエート、N, N'-ジアルキルジアミノジフェニルメタン、p, p'-メチレンジアニリン（MDA）、m-フェニレンジアミン（MPDA）、4, 4'-メチレン-ビス-(2-クロロアニリン)（MBOCA）、4, 4'-メチレン-ビス-(2, 6-ジエチルアニリン)（MDEA）、4, 4'-メチレン-ビス-(2, 3-ジクロロアニリン)（MDCA）、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチル-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン、2, 2', 3, 3'-テトラクロロジアミノジフェニルメタン、トリメチレングリコールジ-p-アミノベンゾエート、そ

これらの異性体、ジオール及びそれらの混合物からなる群より選択される。最も好ましくは、ジアミンは 4, 4'-メチレン-ビス-(2-クロロアニリン)(MBOCA)である。

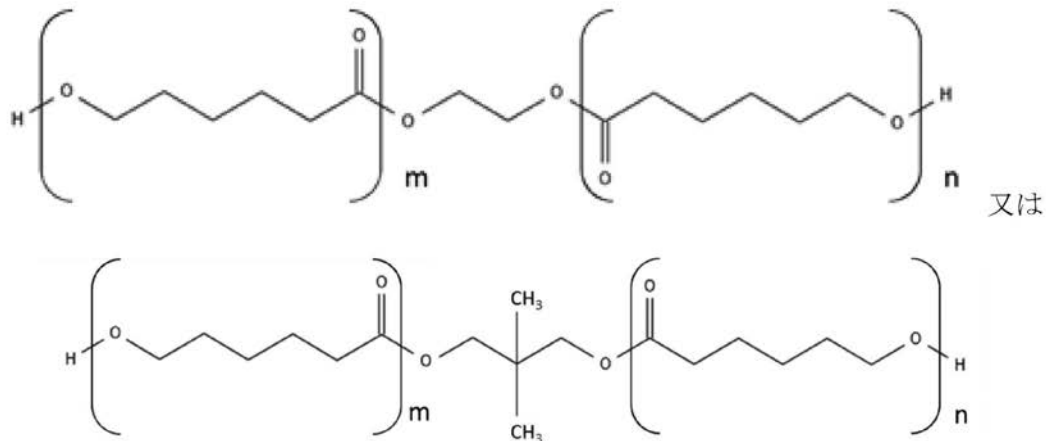
【0032】

好ましくは、ジオールは、ポリカプロラクトンジオール、エチレングリコール(EG)、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(BDO)、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それらの混合物からなる群より選択される。より好ましくは、ジオールは、ポリカプロラクトンジオール、エチレングリコール(EG)、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(BDO)、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それらの混合物からなる群より選択される。最も好ましくは、ジオールは、ポリカプロラクトンジオール、エチレングリコール(EG)、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール及びそれらの混合物からなる群より選択される。好ましくは、ポリカプロラクトンジオールはエチレングリコール開始ポリカプロラクトンジオールである。より好ましくは、ポリカプロラクトンジオールは、一般式

10

20

【化2】



30

(式中、m及びnは、独立して、1~100、好ましくは1~50、より好ましくは2~25、最も好ましくは4~10からなる群より選択される整数である)

によって示される材料から選択される。好ましくは、使用されるポリカプロラクトンジオールは、1,000~10,000(より好ましくは1,000~5,000、最も好ましくは1,500~3,000)の数平均分子量 M_N を有する。

40

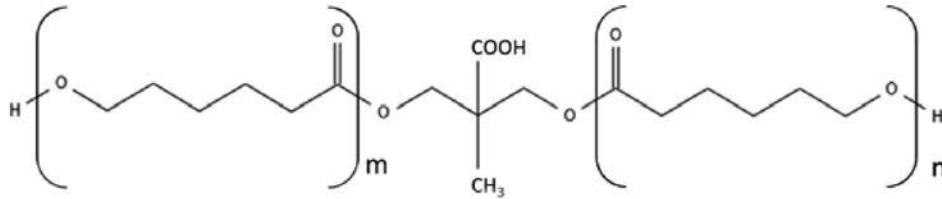
【0033】

好ましくは、カルボン酸含有多官能硬化剤は、1分子あたり平均で少なくとも2個の活性水素及び少なくとも1個のカルボン酸官能基を有し、少なくとも1個のカルボン酸官能基が反応を生き抜いて多官能イソシアネート末端ウレタンプレポリマーを形成する材料の群より選択される。より好ましくは、カルボン酸含有多官能硬化剤は、(a)1分子あたり平均で2個のヒドロキシル基及び1個のカルボン酸官能基を有し、少なくとも1個のカルボン酸官能基が反応を生き抜いて多官能イソシアネート末端ウレタンプレポリマーを形成する材料、及び(b)1分子あたり平均で2個の活性アミン水素及び1個のカルボン酸官能基を有し、少なくとも1個のカルボン酸官能基が反応を生き抜いて多官能イソシアネ

50

ート末端ウレタンプレポリマーを形成する材料からなる群より選択される。さらに好ましくは、カルボン酸含有多官能硬化剤は、1分子あたり平均で2個のヒドロキシル基及び1個のカルボン酸官能基を有し、少なくとも1個のカルボン酸官能基が反応を生き抜いて多官能イソシアネート末端ウレタンプレポリマーを形成する材料からなる群より選択される。最も好ましくは、カルボン酸含有多官能硬化剤は、一般式

【化3】



10

(式中、 m 及び n は、独立して、0～100、好ましくは1～50、より好ましくは2～25、最も好ましくは4～10からなる群より選択される整数である)

によって示される、ペンダントカルボン酸官能基を有する直鎖状飽和ポリエステルジオールからなる材料の群より選択される。

【0034】

好ましくは、アミン開始ポリオール硬化剤は、1分子あたり平均で少なくとも1個の窒素原子(好ましくは1～4個の窒素原子、より好ましくは2～4個の窒素原子、最も好ましくは2個の窒素原子)を含み、1分子あたり平均で少なくとも3個(好ましくは3～6個、より好ましくは3～5個、最も好ましくは4個)のヒドロキシル基を含む。好ましくは、アミン開始ポリオール硬化剤は、700(より好ましくは150～650、さらに好ましくは200～500、最も好ましくは250～300)の数平均分子量 M_N を有する。アミン開始ポリオール硬化剤は、好ましくは、350～1,200mg KOH/g(より好ましくは400～1,000mg KOH/g、最も好ましくは600～850mg KOH/g)の水酸基価を有する(ASTM試験法D4274-11によって測定)。

20

【0035】

市販されているアミン開始ポリオール硬化剤の例は、Voranol(登録商標)ファミリーのアミン開始ポリオール(The Dow Chemical Companyから市販)、Quadrol(登録商標)スペシャルティポリオール(N,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン))(BASFから市販)、Pluracol(登録商標)アミン系ポリオール(BASFから市販)、Multranol(登録商標)アミン系ポリオール(Bayer MaterialScience LCから市販)、トリイソプロパノールアミン(TIPA)(The Dow Chemical Companyから市販)及びトリエタノールアミン(TEA)(Mallinckrodt Baker Inc.から市販)を含む。いくつかの好ましいアミン開始ポリオール硬化剤を表1に掲げる。

30

【0036】

【表 1】

表 1

アミン開始ポリオール硬化剤	1分子あたり OH基の数	M _N	水酸基価 (mg KOH/g)
トリエタノールアミン	3	149	1130
トリスプロパノールアミン	3	192	877
MULTRANOL (登録商標) 9138 ポリオール	3	240	700
MULTRANOL (登録商標) 9170 ポリオール	3	481	350
VORANOL (登録商標) 391 ポリオール	4	568	391
VORANOL (登録商標) 640 ポリオール	4	352	638
VORANOL (登録商標) 800 ポリオール	4	280	801
QUADROL (登録商標) ポリオール	4	292	770
MULTRANOL (登録商標) 4050 ポリオール	4	356	630
MULTRANOL (登録商標) 4063 ポリオール	4	488	460
MULTRANOL (登録商標) 8114 ポリオール	4	568	395
MULTRANOL (登録商標) 8120 ポリオール	4	623	360
MULTRANOL (登録商標) 9181 ポリオール	4	291	770
VORANOL (登録商標) 202 ポリオール	5	590	475

10

【0037】

20

好ましくは、高分子量ポリオール硬化剤は、1分子あたり平均で3～10個（より好ましくは4～8個、さらに好ましくは5～7個、最も好ましくは6個）のヒドロキシル基を有する。好ましくは、高分子量ポリオール硬化剤は、2,000～100,000（より好ましくは2,500～100,000、さらに好ましくは5,000～50,000、最も好ましくは7,500～15,000）の数平均分子量M_Nを有する。

【0038】

市販されている高分子量ポリオール硬化剤の例は、Specflex（登録商標）ポリオール、Voranol（登録商標）ポリオール及びVoralux（登録商標）ポリオール（The Dow Chemical Companyから市販）、Multranol（登録商標）スペシャルティポリオール及びUltracel（登録商標）フレキシブルポリオール（Bayer MaterialScience LLCから市販）並びにPluracol（登録商標）ポリオール（BASFから市販）を含む。いくつかの好ましい高分子量ポリオール硬化剤を表2に掲げる。

30

【0039】

【表 2】

表 2

高分子量ポリオール硬化剤	1分子あたり OH基の数	M _N	水酸基価 (mg KOH/g)
Multranol (登録商標) 3901 ポリオール	3.0	6,000	28
Pluracol (登録商標) 1385 ポリオール	3.0	3,200	50
Pluracol (登録商標) 380 ポリオール	3.0	6,500	25
Pluracol (登録商標) 1123 ポリオール	3.0	7,000	24
ULTRACEL (登録商標) 3000 ポリオール	4.0	7,500	30
SPECFLEX (登録商標) NC630 ポリオール	4.2	7,602	31
SPECFLEX (登録商標) NC632 ポリオール	4.7	8,225	32
VORALUX (登録商標) HF 505 ポリオール	6.0	11,400	30
MULTRANOL (登録商標) 9185 ポリオール	6.0	3,366	100
VORANOL (登録商標) 4053 ポリオール	6.9	12,420	31

40

【0040】

好ましくは、多官能イソシアネート中の未反応イソシアネート（NCO）基に対する硬

50

化剤系中の反応性水素基（すなわち、アミン（ NH_2 ）基とヒドロキシル（ OH ）基との合計）の化学量論比は、 $0.6 \sim 1.4$ （より好ましくは $0.80 \sim 1.30$ 、最も好ましくは $1.1 \sim 1.25$ ）である。

【0041】

本発明の方法における使用に選択されるポリウレタン研磨層組成は、任意選択で、複数の微小エレメントをさらに含む。好ましくは、複数の微小エレメントは、本発明の方法における使用に選択されるポリウレタン研磨層全体に均一に分散している。好ましくは、複数の微小エレメントは、閉じ込められた気泡、中空コアポリマー材料、液体充填中空コアポリマー材料、水溶性材料、不溶相材料（例えば鉱油）及びそれらの組み合わせから選択される。より好ましくは、複数の微小エレメントは、ポリウレタン研磨層全体に均一に分散した閉じ込められた気泡及び中空コアポリマー材料から選択される。好ましくは、複数の微小エレメントは、 $150 \mu\text{m}$ 未満（より好ましくは $50 \mu\text{m}$ 未満、最も好ましくは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ ）の重量平均直径を有する。好ましくは、複数の微小エレメントは、ポリアクリロニトリル又はポリアクリロニトリルコポリマーのシェル壁を有するポリマーマイクロバルーン（例えば、Akzo NobelのExpancel（登録商標））を含む。好ましくは、複数の微小エレメントは、 $0 \sim 35$ 容量%の気孔率（より好ましくは $10 \sim 25$ 容量%の気孔率）でポリウレタン研磨層に組み込まれる。

10

【0042】

本発明の方法における使用に選択されるポリウレタン研磨層組成は 0.5 mg (KOH) / g の酸価を示す。好ましくは、本発明の方法における使用に選択されるポリウレタン研磨層組成は、 $0.5 \sim 2.5 \text{ mg (KOH) / g}$ （より好ましくは $2.5 \sim 2.0 \text{ mg (KOH) / g}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 1.5 \text{ mg (KOH) / g}$ 、最も好ましくは $1.0 \sim 1.5 \text{ mg (KOH) / g}$ ）の酸価を示す。

20

【0043】

本発明の方法における使用に選択されるポリウレタン研磨層は、好ましくは、 80% のコンディショニング許容度を示す研磨面を有する。好ましくは、本発明の方法における使用に選択されるポリウレタン研磨層は、 85% （より好ましくは 90% 、最も好ましくは 95% ）のコンディショニング許容度を示す研磨面を有する。

【0044】

本発明の方法における使用に選択されるポリウレタン研磨層は、多孔構造及び無孔（すなわち非充填）構造の両方で提供することができる。好ましくは、本発明の方法における使用に選択されるポリウレタン研磨層は、ASTM D1622に従って計測して 0.6 よりも大きい比重を示す。より好ましくは、本発明の方法における使用に選択されるポリウレタン研磨層は、ASTM D1622に従って計測して $0.6 \sim 1.5$ （さらに好ましくは $0.7 \sim 1.3$ 、最も好ましくは $0.95 \sim 1.25$ ）の比重を示す。

30

【0045】

好ましくは、本発明の方法における使用に選択されるポリウレタン研磨層は、ASTM D2240に従って計測して $5 \sim 80$ のショアD硬度を示す。より好ましくは、本発明の方法における使用に選択されるポリウレタン研磨層は、ASTM D2240に従って計測して $40 \sim 80$ （より好ましくは $50 \sim 70$ 、最も好ましくは $60 \sim 70$ ）のショアD硬度を示す。

40

【0046】

好ましくは、本発明の方法における使用に選択されるポリウレタン研磨層は、ASTM D412に従って計測して $100 \sim 500\%$ の破断点伸びを示す。好ましくは、本発明の方法における使用に選択されるポリウレタン研磨層は、ASTM D412に従って計測して $100 \sim 450\%$ （さらに好ましくは $125 \sim 450\%$ ）の破断点伸びを示す。

【0047】

好ましくは、本発明の方法における使用に選択されるポリウレタン研磨層は、その中に組み込まれた砥粒 $< 1 \text{ ppm}$ を含有する。

【0048】

50

本発明の方法における使用に提供される化学機械研磨パッドは、好ましくは、研磨機のプラテンとの界面で接続するように適合されている。好ましくは、本発明の方法における使用に提供される化学機械研磨パッドは、研磨機のプラテンに貼り付けるように適合されている。好ましくは、本発明の方法における使用に提供される化学機械研磨パッドは、感圧接着剤及び真空の少なくとも一つを使用してプラテンに貼り付けることができる。好ましくは、本発明の方法における使用に提供される化学機械研磨パッドはさらに、プラテンへの貼付を容易にするために感圧プラテン接着剤を含む。当業者は、感圧プラテン接着剤としての使用に適切な感圧接着剤を選択する方法を知るのである。好ましくは、本発明の方法における使用に提供される化学機械研磨パッドはまた、感圧プラテン接着剤の上に適用される剥離ライナを含むであろう。

10

【0049】

本発明の方法における使用に提供される化学機械研磨パッドは、任意選択で、ポリウレタン研磨層との界面で接続する少なくとも一つのさらなる層をさらに含む。

【0050】

基材研磨作業における重要な工程は、加工の終点を決定することである。終点検出のための一つの一般的なインサイチュー法は、選択された波長の光に対して透過性であるウィンドウを化学機械研磨パッドに設けることを含む。研磨中、光ビームがそのウィンドウを通してウェーハ表面に当てられると、そこで反射し、ウィンドウを反対に通過して検出器（例えば分光光度計）に達する。この戻り信号に基づき、終点検出のために基材表面の特性（例えばその上の膜の厚さ）を測定することができる。そのような光ベースの終点検出法を容易にするために、本発明の化学機械研磨パッドは、任意選択で、終点検出ウィンドウをさらに含む。好ましくは、終点検出ウィンドウは、ポリウレタン研磨層に組み込まれた一体型ウィンドウ及び化学機械研磨パッドに組み込まれたプラグ配置（plug in place）ウィンドウブロックから選択される。当業者は、所期の研磨工程に使用するための終点検出ウィンドウに適切な構成材料を選択することを知るのである。

20

【0051】

本発明の方法における使用に提供される砥粒スラリーは、好ましくは、セリア砥粒及び水（好ましくは、脱イオン水及び蒸留水の少なくとも一つ）を含む。好ましくは、本発明の方法における使用に提供される砥粒スラリー中のセリア砥粒は、3 ~ 300 nm（好ましくは25 ~ 250 nm、より好ましくは50 ~ 200 nm、最も好ましくは100 ~ 150 nm）の平均分散粒度を示す。好ましくは、本発明の方法における使用に提供される砥粒スラリーは、0.001 ~ 10重量%（より好ましくは0.01 ~ 5重量%、最も好ましくは0.1 ~ 1重量%）のセリア砥粒含有率を有する。好ましくは、本発明の方法における使用に提供される砥粒スラリーのpHは、2 ~ 13（好ましくは4 ~ 9、より好ましくは5 ~ 8、最も好ましくは5 ~ 6）の値を示す。

30

【0052】

本発明の方法における使用に提供される砥粒スラリーは、任意選択で、分散剤（例えばポリアクリル酸、ポリアクリル酸のアンモニウム塩）、安定剤、酸化剤、還元剤、pH調整剤（例えば、硝酸等の無機酸、クエン酸等の有機酸）、pH緩衝剤（例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム等の第四級アンモニウム水酸化物）及びインヒビターをさらに含む。

40

【0053】

ここで、以下の実施例において本発明のいくつかの実施態様を詳細に説明する。

【0054】

比較例C1 ~ C2及び実施例1 ~ 6

ポリウレタン研磨層の調製

表3に記す(a)51のイソシアネート末端ウレタンプレポリマー、(b)硬化剤系、及び(c)複数の微小エレメント（すなわちExpancel（登録商標）551DE20d60気孔形成剤）の制御された混合によって比較例C1のポリウレタン研磨層を調製した。イソシアネート末端ウレタンプレポリマーと硬化剤系との比は、イソシアネート末端ウレタンプレポ

50

リマー中の未反応イソシアネート（NCO）基に対する硬化剤系中の活性水素基（すなわち、-OH基と-NH₂基との合計）の比によって決まる化学量論比が表3に示された比になるように設定した。硬化剤系の添加の前に、複数の微小エレメントをイソシアネート末端ウレタンプレポリマーに混合した。次いで、高剪断混合ヘッドを使用して、複数の微小エレメントが組み込まれたイソシアネート末端ウレタンプレポリマーと硬化剤系とを混合した。混合ヘッドから出たのち、混合物を直径86.4cm（34インチ）の円形型の中に5分かけて分配して、約8cm（3インチ）の全注入厚さを得た。分配された混合物を15分かけてゲル化させたのち、型を硬化オープンに入れた。そして、型を、硬化オープン中、以下のサイクルを使用して硬化させた。周囲温度から104℃までオープン設定値温度への30分間の上昇、次いで104℃のオープン設定値温度で15.5時間保持、次いで104℃から21℃までオープン設定値温度への2時間の下降。

10

【0055】

その後、硬化したポリウレタンケーキを型から取り出し、30～80℃の温度で、2.0mm（80ミル）の平均厚さ T_{p-avg} を有する比較例C1の複数のポリウレタン研磨層にスカイピング（可動ブレードを使用して切断）した。スカイピングは、ケーキの頂部から開始した。

【0056】

比較例C2及び実施例1～6のポリウレタン研磨層は、ドロダウン技術を使用して単一シートとして調製した。実施例1～6それぞれのために、表3に記す（a）60のイソシアネート末端プレポリマー、（b）硬化剤系、及び（c）複数の微小エレメント（すなわちExpancel（登録商標）551DE20d60気孔形成剤）の混合のためにボルテックスミキサを使用した。イソシアネート末端ウレタンプレポリマーと硬化剤系との比は、イソシアネート末端ウレタンプレポリマー中の未反応イソシアネート（NCO）基に対する硬化剤系中の活性水素基（すなわち、OH基とNH₂基との合計）の比によって決まる化学量論比が表3に示された比になるように設定した。硬化剤系の添加の前に、複数の微小エレメントをイソシアネート末端ウレタンプレポリマーに混合した。次いで、ボルテックスミキサを使用して30秒間、複数の微小エレメントが組み込まれたイソシアネート末端ウレタンプレポリマーと硬化剤系とを混合した。混合ののち、ドロダウンバー又はドクターブレードを使用して、混合物を、約2mm（80ミル）の厚さで、約60×60cm（24×24インチ）のシートに流し込み成型した。分配された混合物を15分かけてゲル化させたのち、型を硬化オープンに入れた。そして、型を、硬化オープン中、以下のサイクルを使用して硬化させた。周囲温度から104℃までオープン設定値温度への30分間の上昇、次いで104℃のオープン設定値温度で15.5時間保持、次いで104℃から21℃までオープン設定値温度への2時間の下降。

20

30

【0057】

ポリウレタン研磨層特性の分析

比較例C1～C2及び実施例1に従って、それぞれ気孔形成剤（Expancel（登録商標）材料）を添加して調製した溝なしポリウレタン研磨層材料、及び実施例1～6に従って、それぞれ気孔形成剤（Expancel（登録商標）材料）を添加せずに調製した溝なしポリウレタン研磨層材料を分析して、表4に報告する物性を測定した。報告する比重は、ASTM D1622に従って純水に対して測定したものであり、報告するショアD硬度は、ASTM D2240に従って測定したものであることに留意すること。

40

【0058】

ポリウレタン研磨層の引張り特性（すなわち、メジアン引張り強さ、メジアン破断点伸び、メジアン弾性率、靱性）は、ASTM D412に従って、MTS Systems Corporationから市販されているAlliance RT/5メカニカルテスタを50.8cm/minのクロスヘッド速度で使用して計測したものである。すべての試験は、23℃及び相対湿度50%に設定された温度・湿度制御された実験室内で実施した。試験を実施する前に、すべての試料を前記実験室条件下で5日間コンディショニングした。ポリウレタン研磨層材料に関して報告するメジアン引張り強さ（MPa）及びメジアン破断点伸び（%）は、五つの反復試験試

50

料の応力 - ひずみ曲線から測定したものである。

【 0 0 5 9 】

ポリウレタン研磨層材料の貯蔵弾性率 G' 及び損失弾性率 G'' は、ASTM D 5 2 7 9 - 0 8 に従って、TA Instrumentsのねじれ固定具付きARESレオメータを使用して計測したものである。計器に接続された液体窒素を周囲以下温度制御に使用した。試料の線形粘弾性応答を 1 0 rad/secの試験周波数 (1 . 5 9 Hz) で - 1 0 0 から 2 0 0 まで 3 /minの温度勾配で計測した。Indusco油圧スイングアーム切断機上、4 7 . 5 mm × 7 mmのダイを使用して、ポリウレタン研磨層から試料を打ち抜き、次いでハサミを使用して約 3 5 mmの長さにカットした。

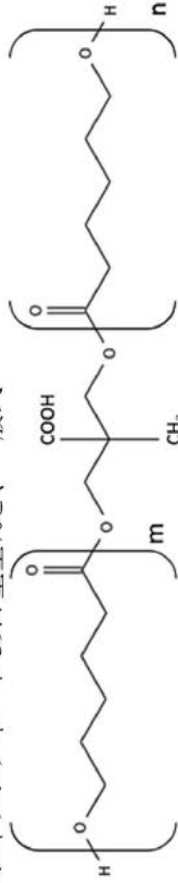
【 0 0 6 0 】

【表 3 - 1】

例 番号	多官能 イソシアネート	硬化剤パッケージ (重量%)						化学量論比 (活性 H/NCO)		Expancel (登録商標) 気孔形成剤	気孔 形成剤 (重量%)
		ジアミン		ジオール				H/NCO	H/NCO		
		MBOCA	BDO	EG	E	F					
C1	A	100	--	--	--	--	0.97	0.97	551DE20d60	2.0	
C2	D	--	--	16.6	--	--	83.4	1.0	551DE20d60	2.3	
1	D	--	--	16.6	83.4	--	--	1.0	551DE20d60	2.3	
2	B 及び D の 60/40 重量%ブレンド	--	100	--	--	--	--	0.95	551DE20d60	2.7	
3	C	66.9	33.1	--	--	--	--	1.0	551DE20d60	2.7	
4	C 及び D の 55.6/44.4 重量%ブレンド	--	100	--	--	--	--	0.95	551DE20d60	2.7	
5	D	--	--	16.6	19.2	64.3	--	1.0	551DE20d60	2.4	
6	D	--	--	16.6	3.9	79.5	--	1.0	551DE20d60	2.4	

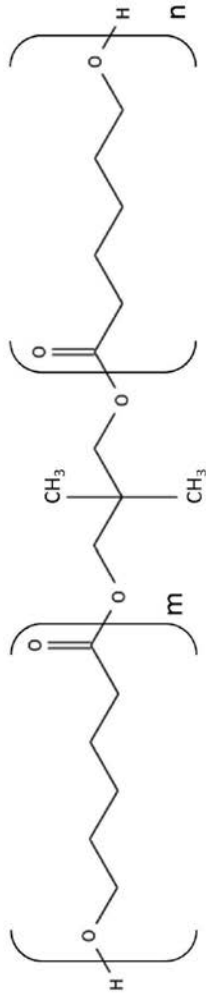
A は、Chemtura から市販されている、Adiprene (登録商標) LFG963A と Adiprene (登録商標) LF750D との 50/50 重量%ブレンドを含む、7.2%NCO を有するイソシアネート末端ウレタンポリマーである。

B は、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 39.4 重量%と、一般式



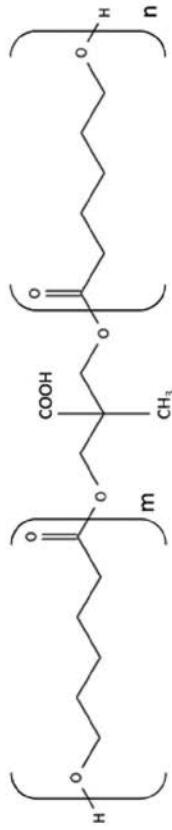
(式中、m 及び n は 4~10 の整数である) によって示されるカルボン酸含有多官能物質(GEO Specialty Chemical から DICAP (登録商標) 2020 酸官能飽和ポリエステルポリオールとして市販) 60.6 重量%との反応生成物として形成された、9.69%NCO を有するイソシアネート末端ウレタンポリマーである。

C は、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 45.0 重量%と、一般式



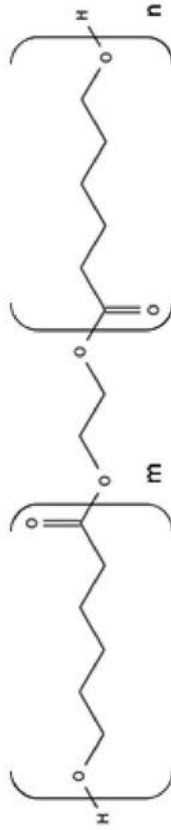
(式中、*m* 及び *n* は 4~10 の整数である) によって示される 2,000 の数平均分子量 M_N を有するポリカプロラクトンジオール(The Perstorp Group から CAPA (登録商標) 2201A 直鎖状ポリカプロラクトンジオールとして市販) 51.5 重量%と、ジメチロールプロピオン酸(DMPA) 3.4 重量%との反応生成物として形成された、9.60 %NCO を有するイソシアネート末端ウレタンプレポリマーである。

D は、The Dow Chemical Company から Isonate (登録商標) 181 として市販されている、23.0 %NCO を有する MDI プレポリマーである。
E は、一般式



(式中、*m* 及び *n* は 4~10 の整数である) によって示されるカルボン酸含有多官能物質(GEO Specialty Chemical から DICAP (登録商標) 2020 酸官能飽和ポリエステルポリオールとして市販)である。

F は、一般式



(式中、*m* 及び *n* は 10~20 の整数である) によって示される、2,000 の数平均分子量 M_N を有するポリカプロラクトンジオール(The Perstorp Group から CAPA (登録商標) 2209 直鎖状ポリカプロラクトンジオールとして市販)である。

【表 4】

研磨層例番号	特性							
	比重	シヨアD 硬度 (15秒)	引張り 強さ (MPa)	破断点伸び (%)	G' @ 30°C (MPa)	G' @ 30°C/G' @ 90°C	弾性率 (MPa)	靱性 (MPa)
C1	0.82	47	19.0	230	--	2.7	185	35.3
C2	0.79	49	12.9	52	148	2.5	156	5.1
1	0.80	44	13.7	130	62	4.5	119	14.9
2	1.14	62	28.4	127	200.0	7.2	263	30.1
3	1.14	60	33.0	206	145.0	8.0	295	50.6
4	1.13	68	33.1	29	264.0	12.6	535	7.4
5	1.21	59	30.4	417	118.0	3.1	189	95.9
6	1.21	59	31.5	412	133.0	2.8	191	97.7

表 4

【 0 0 6 2 】

比較例 P C 2 及び実施例 P 1
マラソン研磨例

比較例 C P 2 及び実施例 P 1 のそれぞれのために、比較例 C 2 及び実施例 1 に従って調製したポリウレタン研磨層を感圧接着剤によってSuba (商標) IVサブパッド (Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc. から市販) に貼り合わせた。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 3 】

Novellus Systemsからの200mmブランケット15kTEOSシートウェーハ80枚を使用して各マラソン研磨例を実施した。Applied Materialsの200mm Mirra(登録商標)研磨機を使用した。すべての研磨実験は、20.7kPa(3psi)のダウンフォース、150ml/minの化学機械研磨スラリー組成物流量、93rpmのテーブル回転速度及び87rpmのキャリア回転速度を使用して実施した。使用した化学機械研磨スラリー組成物は、Asahi CES 333スラリーと脱イオン水との1:1希釈物であり、pH5.1であり、インライン1.5µmフィルタであった。CG181060ダイヤモンドパッドコンディショナ(Kinik Companyから市販)を使用して研磨面をコンディショニングした。研磨面を、コンディショナにより、7lb(3.18kg)のダウンフォースを使用して40分間ならし運用した。研磨パッドの中心から1.7~9.2インチまでを7lb(3.18kg)のダウンフォースで毎分10スイープで研磨する間、研磨面をインサイチューでさらにコンディショニングした。研磨の前後で、49点スパイラルスキャンを使用するKLA-Tencor FX200計測ツールを使用して、エッジ除外領域3mmで膜厚さを計測することによって除去速度を測定した。マラソン除去速度実験の結果を図1に提供する。

10

【 0 0 6 4 】

比較例MPC1及び実施例MP2~MP6

マイルドコンディショニング研磨例

比較例MPC1及び実施例MP2~MP6のそれぞれのために、比較例C1及び実施例2~6に従って調製したポリウレタン研磨層を感圧接着剤によってSuba(商標)IVサブパッド(Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc.から市販)に貼り合わせた。

20

【 0 0 6 5 】

Novellus Systemsからの200mmブランケット15kTEOSシートウェーハに対して研磨除去速度実験を実施した。Applied Materialsの200mm Mirra(登録商標)研磨機を使用した。すべての研磨実験は、20.7kPa(3psi)のダウンフォース、150ml/minの化学機械研磨スラリー組成物流量、93rpmのテーブル回転速度及び87rpmのキャリア回転速度を使用して実施した。使用した化学機械研磨スラリー組成物は、Asahi CES333Fスラリーと脱イオン水との1:3希釈物であり、pH5.1であった。CS211250-1FNダイヤモンドパッドコンディショナ(Kinik Companyから市販)を使用して研磨面をコンディショニングした。研磨面を、コンディショナにより、7lb(3.18kg)のダウンフォースを使用して40分間ならし運用した。研磨パッドの中心から1.7~9.2インチまでを7lb(3.18kg)のダウンフォースで毎分10スイープで研磨する間、研磨面をインサイチューでさらにコンディショニングした。研磨の前後で、49点スパイラルスキャンを使用するKLA-Tencor FX200計測ツールを使用して、エッジ除外領域3mmで膜厚さを計測することによって除去速度を測定した。マイルドコンディショニング除去速度実験の結果を表5に提供する。

30

【 0 0 6 6 】

【表5】

表5

例	研磨層	TEOS 除去速度(Å/分)
MPC1	C1	1905
MP2	2	2542
MP3	3	2474
MP4	4	2948
MP5	5	2260
MP6	6	2023

40

【 0 0 6 7 】

比較例APC1及び実施例AP2~AP6

アグレッシブコンディショニング研磨例

50

比較例 A P C 1 及び実施例 A P 2 ~ A P 6 のそれぞれのために、比較例 C 1 及び実施例 2 ~ 6 に従って調製したポリウレタン研磨層を感圧接着剤によってSuba (商標) IVサブパッド (Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc. から市販) に貼り合わせた。

【 0 0 6 8 】

Novellus Systemsからの200mmブランケット15kTEOSシートウェーハに対して研磨除去速度実験を実施した。Applied Materialsの200mm Mirra (登録商標) 研磨機を使用した。すべての研磨実験は、20.7kPa (3psi) のダウンフォース、150ml/minの化学機械研磨スラリー組成物流量、93rpmのテーブル回転速度及び87rpmのキャリア回転速度を使用して実施した。使用した化学機械研磨スラリー組成物は、Asahi CES3 3Fスラリーと脱イオン水との1:3希釈物であり、pH5.1であった。8031C1ダイヤモンドパッドコンディショナ (Saesol Diamond Ind. Co., Ltd. から市販) を使用して研磨面をコンディショニングした。研磨面を、コンディショナにより、7lb (3.18kg) のダウンフォースを使用して40分間ならし運用した。研磨パッドの中心から1.7~9.2インチまでを7lb (3.18kg) のダウンフォースで毎分10スイープで研磨する間、研磨面をインサイチューでさらにコンディショニングした。研磨の前後で、49点スパイラルスキャンを使用するKLA-Tencor FX200計測ツールを使用して、エッジ除外領域3mmで膜厚さを計測することによって除去速度を測定した。アグレッシブ除去速度実験の結果を表6に提供する。除去速度実験から計算した研磨層のコンディショニング許容度を表7に掲げる。

10

【 0 0 6 9 】

20

【表6】

表6

例	研磨層	TEOS 除去速度(Å/分)
APC1	C1	1228
AP2	2	2382
AP3	3	2333
AP4	4	2814
AP5	5	2011
AP6	6	1704

30

【 0 0 7 0 】

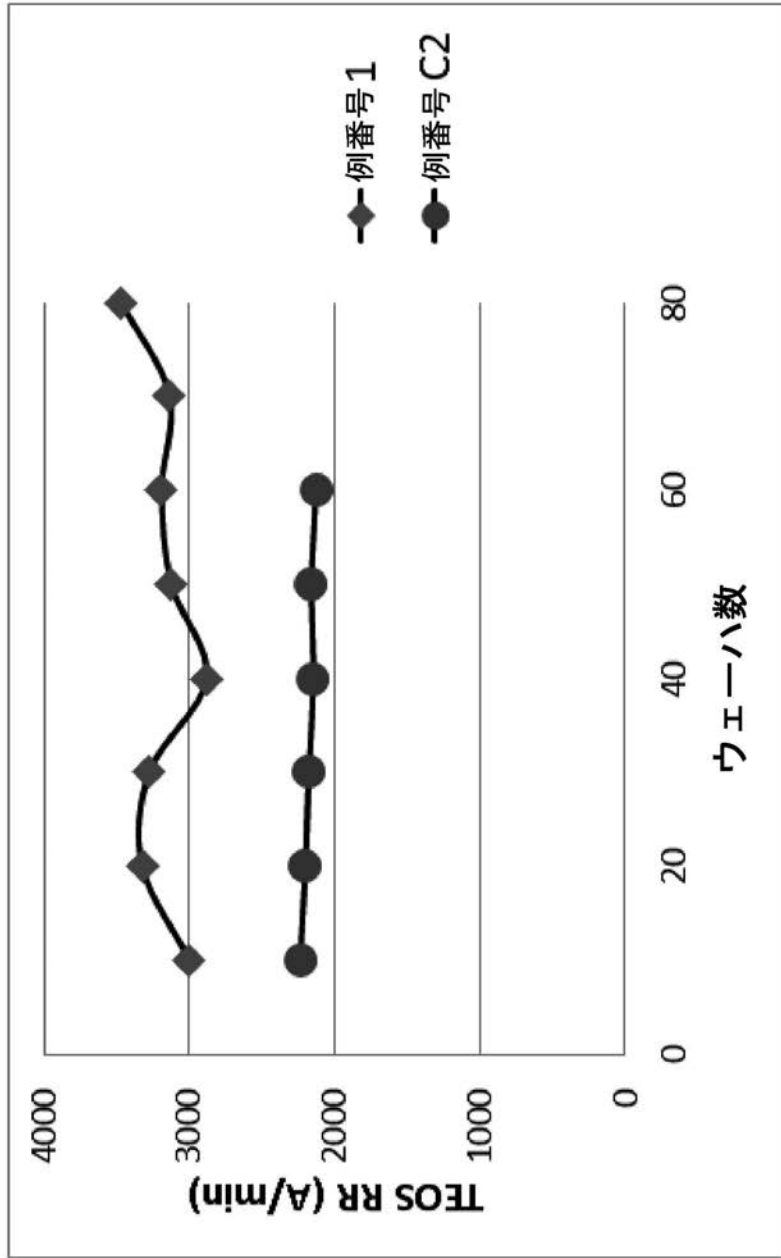
【表7】

表7

研磨層	コンディショニング許容度 (%単位)
C1	64.5
2	93.7
3	94.3
4	95.5
5	89.0
6	84.2

40

【 図 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
B 2 4 B 37/013 (2012.01)	B 2 4 B 37/00	P
B 2 4 B 49/12 (2006.01)	B 2 4 B 37/00	A
C 0 9 K 3/14 (2006.01)	B 2 4 B 37/00	H
	B 2 4 B 37/00	X
	B 2 4 B 37/04	K
	B 2 4 B 49/12	
	C 0 9 K 3/14	5 5 0 D

(72)発明者 バイニャン・チャン
 アメリカ合衆国、デラウェア 1 9 7 1 1、ニューアーク、イー・ペリウィンクル・レーン 4 6

(72)発明者 マーティ・ディグルート
 アメリカ合衆国、デラウェア 1 9 7 0 9、ミドルタウン、イー・ユニオン・ドライブ 2 1 8

(72)発明者 マーク・エフ・ゾンネンシャイン
 アメリカ合衆国、ミシガン 4 8 6 4 0、ミッドランド、ストーンヘイブン・コート 6 0 1 9

Fターム(参考) 3C034 AA19 BB93 CA22 DD08 DD10 DD20
 3C158 AA07 AA09 AA19 AC02 BA01 BA09 BB02 CA01 CB01 CB10
 DA02 DA12 DA17 EA11 EB01 EB05 EB14 EB19 EC06 ED11
 5F057 AA24 BA11 BB16 BB37 CA12 DA03 EA01 EA09 EB03 EB08
 EB11 EB13 FA25 GA12 GB02 GB20

【外国語明細書】

2016007701000001.pdf