

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5728026号
(P5728026)

(45) 発行日 平成27年6月3日(2015.6.3)

(24) 登録日 平成27年4月10日(2015.4.10)

(51) Int.Cl.

F 1

H01L 21/304	(2006.01)	H01L	21/304	622 F
B24B 37/11	(2012.01)	B24B	37/00	C
B24B 37/24	(2012.01)	B24B	37/00	P
B24B 37/22	(2012.01)	B24B	37/00	W
B24D 3/00	(2006.01)	B24D	3/00	340

請求項の数 4 (全 41 頁)

(21) 出願番号	特願2012-546101 (P2012-546101)
(86) (22) 出願日	平成22年12月20日 (2010.12.20)
(65) 公表番号	特表2013-515379 (P2013-515379A)
(43) 公表日	平成25年5月2日 (2013.5.2)
(86) 國際出願番号	PCT/US2010/061199
(87) 國際公開番号	W02011/087737
(87) 國際公開日	平成23年7月21日 (2011.7.21)
審査請求日	平成25年12月19日 (2013.12.19)
(31) 優先権主張番号	61/422,442
(32) 優先日	平成22年12月13日 (2010.12.13)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	61/288,982
(32) 優先日	平成21年12月22日 (2009.12.22)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー
	アメリカ合衆国、ミネソタ州 55133 -3427, セントポール, ポストオ フィス ボックス 33427, スリーエ ム センター
(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(74) 代理人	100128381 弁理士 清水 義憲
(74) 代理人	100107456 弁理士 池田 成人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】研磨パッド及びこれの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

対向する第1の面及び第2の面を有する柔軟層と、

前記柔軟層の前記第1の面上に配置された多孔質研磨層と、を備え、前記多孔質研磨層が、

熱硬化成分と放射性硬化成分とを含む架橋網状組織であって、前記放射性硬化成分と前記熱硬化成分とが前記架橋網状組織中で共有結合されている、架橋網状組織と、

前記架橋網状組織中に分散されたポリマー粒子と、

前記架橋網状組織中に分散された独立気泡孔と、を含む、研磨パッド。

【請求項 2】

前記柔軟層と前記多孔質研磨層との間に介在する支持層を更に備える、請求項1に記載の研磨パッド。

【請求項 3】

研磨パッドの製造方法であって、

熱硬化性樹脂組成物、放射線硬化性樹脂組成物、及びポリマー粒子を含む組成物を提供する工程と、

前記組成物中に孔を形成する工程と、

前記組成物を支持層上に配置する工程と、

前記組成物を放射線に暴露して、前記放射線硬化性樹脂組成物を少なくとも部分的に硬化させ、前記組成物を加熱して、前記熱硬化性樹脂組成物を少なくとも部分的に硬化させ

10

20

ることにより、前記支持層上に多孔質研磨層を形成する工程と、を含む方法。

【請求項 4】

基材の表面を、請求項 1 又は 2 に記載の研磨パッドの前記多孔質研磨層と接触させる工程と、

前記研磨パッドを前記基材に対して相対的に移動して、前記基材の前記表面を擦り減らす工程と、を含む、研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

10

本出願は、2009年12月22日に出願された米国特許仮出願第61/288,982号、及び2010年12月13日に出願された同第61/422,442号の利益を主張し、これらの開示内容は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【背景技術】

【0002】

半導体デバイス及び集積回路の製造中、シリコンウェハは一連の沈着及びエッチング工程を経て繰り返しプロセスされて、重複する材料の層とデバイスの構造物を形成する。ウェハ表面にわたる高い均一性の、擦れ痕又は凹(ディッシングとして知られる)のない平滑なウェハ表面を得ることを目的として、沈着及びエッチング工程後に残っている表面の不規則性(出っ張り、不均等な高さ、へこみ、溝等)を取り除くために、化学機械的平坦化(CMP)として知られる研磨技法を使用する場合がある。

20

【0003】

典型的なCMP研磨プロセスでは、典型的には水中に研磨粒子があるスラリーが存在する加工液及び/又はエッチング化学(an etching chemistry)の存在下で、ウェハのような基材を研磨パッドに対して押し当てて相対的に移動する。研磨スラリーと共に使用される様々なCMP研磨パッドは、例えば、米国特許第5,257,478号(Hydeら);同第5,921,855号(Osterheldら);同第6,126,532号(Sevillaら);同第6,899,598号(Prasad);及び同第7,267,610号(Elmufidi)に開示されている。また、固定された研磨用の研磨パッドも知られており、米国特許第6,908,366号(Gagliardi)に例示されているものでは、多くの場合、研磨粒子は、正確に形作られた粒子複合体の形状でパッド表面から延びてパッドの表面全体に固定される。最近、圧縮性下層から延びる多数の研磨要素を有する研磨パッドが国際特許出願公開第WO/2006057714号(Bajaj)に記載された。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

多様な種類の研磨パッドが既知であり使用されているが、当該技術分野はなお、比較的大きい直径のダイが使用されているCMPプロセス、あるいは比較的高いレベルのウェハ表面平坦性及び均一性が要求されるCMPプロセスにおいては特に、新しい及び改良されたCMP用研磨パッドを求めていた。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示は、熱硬化された成分と放射線硬化された成分とを有する研磨層を備えた多孔質研磨パッドと、そのような研磨パッドの製造方法と、を提供する。ポリマー粒子の使用により、研磨層中に孔が組み込まれる。本明細書に開示する多孔質研磨パッド中の孔は、概してより低い孔径均一性と、従来の熱硬化された研磨パッドの孔よりも小さい孔径と、を有する独立気泡孔である。孔径及び孔の分布の制御は、例えば、研磨パッドの研磨性能において有利であり得る。

【0006】

50

1つの態様において、本開示は研磨パッドを提供し、研磨パッドは、
対向する第1の面及び第2の面を有する柔軟層と、
柔軟層の第1の面上に配置された多孔質研磨層と、を備え、多孔質研磨層は、
熱硬化成分と放射性硬化成分とを含む架橋網状組織であって、放射性硬化成分と熱硬化
成分とが架橋網状組織中で共有結合されている、架橋網状組織と、
架橋網状組織中に分散されたポリマー粒子と、
架橋網状組織中に分散された独立気泡孔と、を含む。いくつかの実施形態では、研磨パ
ッドは、柔軟層と多孔質研磨層との間に介在する支持層を更に備える。

【0007】

別の態様では、本開示は、研磨パッドの製造方法を提供し、方法は、
熱硬化性樹脂組成物、放射線硬化性樹脂組成物、及びポリマー粒子を含む組成物を提供
する工程と、

組成物中に孔を形成する工程と、
組成物を支持層上に配置する工程と、
組成物を放射線に暴露して、放射線硬化性樹脂組成物を少なくとも部分的に硬化させ、
組成物を加熱して、熱硬化性樹脂組成物を少なくとも部分的に硬化させることにより、支
持層上に多孔質研磨層を形成する工程と、を含む。いくつかの実施形態では、本方法は、
多孔質研磨層の反対側の支持層表面に柔軟層を接着結合する工程を更に含む。

【0008】

更なる態様において、本開示は研磨方法を提供し、方法は、
基材表面を、本開示による研磨パッドの多孔質研磨層と接触させる工程と、
研磨パッドを基材に対して相対的に移動して、基材の表面を擦り減らす工程と、を含む
。

【0009】

本開示による研磨パッドの代表的な実施形態は、多様な研磨用途にそれらを使用するこ
とを可能にする多様な特徴及び特性を有する。いくつかの実施形態では、本開示の研磨パ
ッドは、集積回路及び半導体デバイスの製造に使用されるウェハの化学機械的平坦化（C
M P）に特に好適である場合がある。いくつかの実施形態では、本開示に記載される研磨
パッドは、以下の利点のいくつか又は全てを提供し得る。

【0010】

例えば、いくつかの実施形態では、本開示による研磨パッドは、C M Pプロセスで使用
される加工液をパッドの研磨表面と基材の被研磨表面との間の境界面に保持することを改
善するように作用することによって、増強研磨における加工液の効果を改善することができる。
別の代表的な実施形態では、本開示による研磨パッドは、研磨中のウェハ表面のデ
ィッシング及び／又はエッジ侵食を低減又は除去することができる。いくつかの代表的な
実施形態では、本開示による研磨パッドをC M Pプロセスに使用することは、ウェハ内部
の研磨均一性の向上、研磨後のウェハ表面の平坦性の向上、ウェハからのエッジダイ收率
の向上、並びにC M Pプロセス運転条件及び一貫性の向上をもたらすことができる。更な
る実施形態では、本開示による研磨パッドの使用は、より大きい直径のウェハの加工を可
能にする一方で、高いチップ收率を得るために必要な度合いの表面均一性を維持するこ
と、又はウェハ表面の研磨均一性を維持するためにパッド表面のコンディショニングが必要
になる前により多くのウェハを加工すること、又はパッドコンディショナのプロセス時間
及び磨耗を減らすこと、を可能にできる。

【0011】

本開示では、
「孔径の不均一性」とは、孔径の平均の標準偏差を平均孔径により除算し、100を乗
算したものを指す。

【0012】

用語「ポリウレタン」は、2つ以上のウレタン結合（-NH-C(O)-O-）、尿素
結合（-NH-C(O)-NH- 又は -NH-C(O)-N(R)-、式中、Rは水素、

10

20

30

40

50

脂肪族、環式脂肪族、又は芳香族基であってもよい)、ビウレット、アロファネート、ウレトジオン、又はイソシアヌレート結合を任意の組み合わせで有するポリマーを指す。

【0013】

用語「(メタ)アクリレート」は、アクリレート類及びメタクリレート類を指し、これらはウレタンアクリレート類、メタクリレート類、及びアクリレート類とメタクリレート類との組み合わせを含むことができる。

【0014】

用語「高分子」は、低相対分子量の分子から誘導される複数の繰り返し単位を含む構造を有する分子を指す。用語「高分子」は、「オリゴマー」を含む。

【0015】

「a」、「an」、及び「the」等の用語は、1つの実体のみを指すことを意図するものではなく、具体例を例示のために用いることができる一般分類を含む。用語「a」、「an」、及び「the」は、用語「少なくとも1つ」と同じ意味で使用される。

【0016】

品目リストがその後に続くフレーズ「～のうちの少なくとも1つ」及び「～のうちの少なくとも1つを含む」は、リスト内の品目のいずれか1つ及びリスト内の2つ以上の品目の任意の組み合わせを指す。

【0017】

全ての数値範囲は、特に明記しない限り、その端点と、端点間の非整数值を含む。

【0018】

本開示の代表的な実施形態の種々の態様及び利点の概要がまとめられてきた。前述の課題を解決するための手段は、本開示の例示されたそれぞれの実施形態又は全ての実施を記載するものではない。下記の図及び発明を実施するための形態では、本開示のいくつかの実施形態が更に詳細に例示されている。

【図面の簡単な説明】

【0019】

本開示の代表的な実施形態を添付の図面を参照して更に説明する。

【図1A】従来技術による多孔質研磨パッドの断面図及び上面図の顕微鏡写真。

【図1B】従来技術による多孔質研磨パッドの断面図及び上面図の顕微鏡写真。

【図2】本開示による研磨パッドの概略側面図。

【図3】本開示の別の実施形態による突出した研磨要素を有する研磨パッドの側面図。

【図4】本開示の更なる別の実施形態による突出した研磨要素を有する研磨パッドの側面図。

【図5A】本開示による研磨層の形成に有用な、実施例2の硬化組成物の断面図及び上面図の顕微鏡写真。

【図5B】本開示による研磨層の形成に有用な、実施例2の硬化組成物の断面図及び上面図の顕微鏡写真。

【図6A】比較例3の硬化組成物の断面図及び上面図の顕微鏡写真。

【図6B】比較例3の硬化組成物の断面図及び上面図の顕微鏡写真。

【図7A】本開示による研磨層の形成に有用な、実施例15の硬化組成物の断面図及び上面図の顕微鏡写真。

【図7B】本開示による研磨層の形成に有用な、実施例15の硬化組成物の断面図及び上面図の顕微鏡写真。

【図8】本開示による研磨層の形成に有用な、実施例11の硬化組成物の断面図の顕微鏡写真。

【0020】

図中、同じ参照番号は、同様の要素を指す。本明細書に含まれる図は、縮尺図ではなく、これらの図中、研磨パッドの構成要素は、選択された特徴を強調するために採られたサイズである。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

【0021】

典型的なC M Pパッドは、孔を有する熱硬化性（例えば、ポリウレタン）材料から構成されている。孔は、マイクロバルーン、可溶性纖維、ガス閉じ込め（例えば、インサイチュー又はエクスサイチュー生成）、及び物理的な空気閉じ込め等の多様な方法を用いて生成され得る。これらの方法を用いる際、重合中に発生する温度勾配、成形操作により生じるスキン／コア効果、纖維の分布、可溶性纖維の溶解速度、及び研磨化学（polishing chemistry）により、パッドのあらゆる所の孔径、孔の体積、及び分布を制御することは困難であり得る。

【0022】

いくつかの市販のC M Pパッドは、イソシアネート樹脂の熱硬化中に生成した連続気泡パッド構造を有する。図1は、商業的に作製された、P P G Industries (Pittsburgh, PA) から商標名「S7」で入手可能な連続気泡C M Pパッドの断面図及び上面図を示す。図1に示すように、このパッド中の孔径、孔の形状、及び分布は制御されていない。

10

【0023】

本開示は、一般に、制御された孔径及び均一性を有する独立気泡孔が形成されている、改良された多孔質研磨パッドに関する。ここで本開示の様々な代表的実施形態が記述される。本開示の代表的な実施形態は、開示の趣旨及び範囲から逸脱することなく、様々な修正や変更が可能である。したがって、本発明の実施形態は以下に記述する代表的な実施形態に限定されず、請求項及びそれと同等の任意のものに定められた制限によって支配されるものと理解されたい。

20

【0024】

以下図2を参照すると、多孔質研磨パッド2aは、柔軟層10aと、柔軟層の片面（即ち、1つの主表面）上に配置された多孔質研磨層12aと、を備える。多孔質研磨層12aと柔軟層10aとの間には、本開示の多孔質研磨パッド及び方法のいくつかの実施形態に有用な、任意の支持層8aが介在している。多孔質研磨層は、架橋網状組織、架橋網状組織中に分散されたポリマー粒子、及び架橋網状組織中に分散された独立気泡孔を含む。研磨パッドの成分が研磨中に除去されて空隙を形成する（例えば、侵食又は溶解により）研磨パッド及び方法とは対照的に、本開示による研磨パッドは、研磨プロセスを開始するに先だって多孔質である。

30

【0025】

研磨層中の代表的なポリマー粒子としては、熱可塑性ポリマー粒子、熱硬化性ポリマー粒子、及びこれらの混合物を挙げることができる。用語「熱可塑性ポリマー」は、本質的に架橋されず、本質的に三次元網状組織を形成しない高分子材料を指す。用語「熱硬化性」は、少なくとも実質的に架橋されるポリマーを指し、ポリマーは本質的に三次元網状組織を有する。いくつかの実施形態では、ポリマー粒子は、加熱により粒子の最小限の焼結が存在する（即ち、本開示の研磨パッド中のポリマー粒子の境界面に最小限の塑性流動が存在し、ポリマー粒子の粒子間融合が殆どあるいは全く存在しない）ように選択されてもよい。いくつかの実施形態では、パッドのポリマー粒子が微粒子熱可塑性ポリマーを含む場合、研磨パッドは、微粒子熱可塑性ポリマーの融点又は焼結点未満で調製され得る。別の実施形態では、ポリマー粒子は熱硬化性ポリマーを含む。

40

【0026】

本開示の実施に有用なポリマー粒子は、様々な方法（例えば、縮合反応、フリーラジカル開始反応、又はこれらの組み合わせ）により調製され得る。更なる別の実施形態では、ポリマーは、段階的な又は同時の縮合及びフリーラジカル重合反応により形成された相互貫入（interpenetrating）ポリマー網状組織を含んでもよい。本開示において、用語「相互貫入ポリマー網状組織」（IPN）は、両方とも網状組織形態にある2種のポリマーの組み合わせを指し、少なくともその1つのポリマーは、直近に存在する他方のポリマー中で、合成又は架橋されている。典型的にはIPNにおいて、2つのポリマー間に、誘導された共有結合が存在しない。このように、機械的なブレンド及び共重合に加えて、IPN

50

は、異なるポリマーが物理的に組み合わされ得る別のメカニズムを表している。

【0027】

ポリマー粒子は、様々な方法により調製することができる。いくつかの実施形態では、バルクポリマーを低温粉碎し、所望の粒径範囲に分級してもよい。ポリマー粒子の形状は、規則的又は不規則であってもよく、以下の形状を含んでもよい。球、纖維、円板、フレーク、及びこれらの組み合わせ又は混合物。いくつかの実施形態では、ポリマー粒子は、実質的に球状である。用語「実質的に球状」は、少なくとも0.75(いくつかの実施形態では、少なくとも0.8、0.85、0.9、0.95、0.96、0.97、又は0.98)の球形度を有する物品を指す。いくつかの実施形態では、ポリマー粒子は纖維である。本開示の実施に有用な纖維は、典型的には少なくとも1.5:1、例えば、少なくとも2:1、3:1、4:1、5:1、10:1、25:1、50:1、75:1、100:1又はそれ以上の縦横比(即ち、最長寸法と最短寸法との比)を有する。本開示の実施に有用な纖維は、2:1~100:1、5:1~75:1、又は10:1~50:1の範囲の縦横比を有してもよい。10

【0028】

いくつかの実施形態では、ポリマー粒子は、少なくとも5(いくつかの実施形態では、少なくとも7、10、15、20、25、30、40、又は50)マイクロメートルの平均粒径を有してもよい。いくつかの実施形態では、ポリマー粒子は、最大500(いくつかの実施形態では、最大400、300、200、又は100)マイクロメートルの平均粒径を有してもよい。粒径は、一般に粒子の直径を指すが、粒子が球状ではない(例えば、纖維)実施形態では、粒子の最大寸法を指してもよい。ポリマー粒子の平均粒径は、従来の方法により測定することができる。例えば、ポリマー粒子の平均粒径は、Beckman Coulter LS粒径分析器等の光散乱技術を用いて測定することができる。本明細書及び特許請求の範囲で使用される「粒径」は、Coulter Counter LS粒径分析器を使用した光散乱により測定される体積パーセントに基づいた粒子の直径又は最大寸法を指す。この光散乱技術では、粒径は、粒子の実際の形状にかかわらず、流体回転半径(hydrodynamic radius of gyration)から測定される。「平均」粒径は、体積パーセントに基づいた粒子の平均直径である。いくつかの実施形態、特に粒子が纖維である実施形態では、纖維は、従来のふるい分け技術で測定して、最大約600、500、又は450マイクロメートル(30、35、又は40 U.S.Mesh)の最大粒径を有する。例えば、いくつかの実施形態では、少なくとも97、98、又は99パーセントの纖維は、600、500、又は400マイクロメートル(30、35、又は40 U.S.Mesh)の開口部を有するふるいを通過する。2030

【0029】

いくつかの実施形態では、ポリマー粒子は、高い度合いの均一性を有する。いくつかの実施形態では、ポリマー粒子の粒径の不均一性は、最大75(いくつかの実施形態では、最大70、65、60、65、又は50)パーセントである。粒径の不均一性とは、粒径の標準偏差を平均粒径で除算し、100を乗算したものを指す。

【0030】

いくつかの実施形態では、ポリマー粒子は、実質的に中実である。本明細書で使用される用語「実質的に中実」は、微粒子ポリマーが中空ではなく、例えば、ポリマー粒子が中空マイクロカプセルの形態ではないことを意味する。しかしながら、いくつかの実施形態では、実質的に中実のポリマー粒子は、閉じ込められた気泡を含む場合がある。40

【0031】

好適なポリマー粒子としては、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、ナイロン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリ(メタ)アクリレート、ポリエーテル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエポキシド、ポリスチレン、ポリイミド(例えば、ポリエーテルイミド)、ポリスルホン及びこれらの混合物が挙げられる。いくつかの実施形態では、ポリマー粒子は、ポリ(メタ)アクリレート、ポリウレタン、ポ50

リエポキシド及びこれらの混合物から選択されてもよい。

【0032】

いくつかの実施形態では、ポリマー粒子は水溶性粒子を含む。代表的な有用な水溶性粒子としては、糖類（例えば、デキストリン、シクロデキストリン、澱粉、マンニトール、及び乳糖等の多糖類）、セルロース類（例えば、ヒドロキシプロピルセルロース類及びメチルセルロース類）、タンパク質、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキシド、水溶性感光性樹脂、スルホン化ポリイソブレン、スルホン化ポリイソブレンコポリマー、及びこれらの任意の組み合わせから作製される粒子が挙げられる。いくつかの実施形態では、ポリマー粒子はセルロースを含む。これらの実施形態のいくつかでは、ポリマー粒子はメチルセルロースを含む。これらの実施形態では、ポリマー粒子は水溶性粒子を含むが、ポリマー粒子は研磨層が形成される際に研磨層中に孔を形成することができる。研磨中に粒子を溶解できる加工液は、孔の形成に必要ではない。10

【0033】

いくつかの実施形態では、ポリマー粒子はポリウレタンを含み、ポリウレタンは、例えば、少なくとも2つのイソシアネート基、及び／又は少なくとも2つの末端保護されたイソシアネート基を有する末端保護イソシアネート反応物を含む樹脂と；イソシアネート基と反応性の少なくとも2つの基を有する第2の樹脂と、から調製されてもよい。

【0034】

いくつかの実施形態では、第1及び第2の樹脂を一緒に混合し、重合又は硬化させてバルクポリウレタンを形成してもよく、ポリウレタンを次いで粉碎（例えば、低温粉碎）し、場合により分級してもよい。いくつかの実施形態では、ポリマー粒子は、第1及び第2の樹脂を一緒に混合し、この混合物を攪拌下で、加熱された脱イオン水中にゆっくり注ぎ（場合により有機共溶媒及び／又は界面活性剤の存在下で）、形成された微粒子材料を単離し（例えば、濾過により）、単離された微粒子材料を乾燥し、乾燥された微粒子ポリウレタンを場合により分級することにより形成されてもよい。別の実施形態では、イソシアネート及び水素材料を、有機溶媒（例えば、アルコール類、水不溶性エーテル類、分枝状及び直鎖状炭化水素類、ケトン類、トルエン、キシレン及びこれらの混合物）の存在下で一緒に混合してもよい。20

【0035】

いくつかの実施形態では、少なくとも2つのイソシアネート基を含む第1の樹脂は、イソシアネート官能性モノマー類、イソシアネート官能性プレポリマー類及びこれらの組み合わせから選択されてもよい。代表的な好適なイソシアネートモノマー類としては、脂肪族ポリイソシアネート類；エチレン的に不飽和なポリイソシアネート類；脂環式ポリイソシアネート類；イソシアネート基が芳香族環に直接結合されていない芳香族ポリイソシアネート類、例えば，' - キシレンジイソシアネート；イソシアネート基が芳香族環に直接結合された芳香族ポリイソシアネート類、例えばベンゼンジイソシアネート；これらポリイソシアネート類のハロゲン化、アルキル化、アルコキシリ化、ニトロ化、カルボジイミド変性、尿素変性、及びビウレット変性誘導体類；並びにこれらポリイソシアネート類の二量体化及び三量体化生成物が挙げられる。30

【0036】

代表的な脂肪族ポリイソシアネート類としては、エチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、2, 2' - デミルペンタンジイソシアネート、2, 2, 4 - トリメチルヘキサンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、2, 4, 4, - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 6, 1 - ウンデカントリイソシアネート、1, 3, 6 - ヘキサメチレントリイソシアネート、1, 8 - ジイソシアナト - 4 - (イソシアナトメチル)オクタン、2, 5, 7 - トリメチル - 1, 8 - ジイソシアナト - 5 - (イソシアナトメチル)オクタン、ビス(イソシアナトエチル) - カーボネート、ビス(イソシアナトエチル)エーテル、2 -40

イソシアナトプロピル - 2 , 6 - デイソシアナトヘキサノエート、リシンジイソシアネートメチルエステル、リントリイソシアネートメチルエステル及びこれらの混合物が挙げられる。

【0037】

代表的な好適なエチレン的に不飽和なポリイソシアネート類としては、ブテンジイソシアネート及び 1 , 3 - プタジエン - 1 , 4 - デイソシアネートを挙げることができる。代表的な好適な脂環式ポリイソシアネート類としては、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ビス(イソシアナトシクロヘキシル)メタン、ビス(イソシアナトシクロヘキシル) - 2 , 2 - プロパン、ビス(イソシアナトシクロヘキシル) - 1 , 2 - エタン、2 - イソシアナトメチル - 3 - (3 - イソシアナトプロピル) - 5 - イソシアナトメチル - ビシクロ[2 . 2 . 1] - ヘプタン、2 - イソシアナトメチル - 3 - (3 - イソシアナトプロピル) - 6 - イソシアナトメチル - ビシクロ[2 . 2 . 1] - ヘプタン、2 - イソシアナトメチル - 2 - (3 - イソシアナトプロピル) - 5 - イソシアナトメチル - ビシクロ[2 . 2 . 1] - ヘプタン、2 - イソシアナトメチル - 2 - (3 - イソシアナトプロピル) - 6 - イソシアナトメチル - ビシクロ[2 . 2 . 1] - ヘプタン、2 - イソシアナトメチル - 3 - (3 - イソシアナトプロピル) - 6 - (2 - イソシアナトエチル) - ビシクロ[2 . 2 . 1] - ヘプタン、2 - イソシアナトメチル - 2 - (3 - イソシアナトプロピル) - 5 - (2 - イソシアナトエチル) - ビシクロ[2 . 2 . 1] - ヘプタン、2 - イソシアナトメチル - 2 - (3 - イソシアナトプロピル) - 6 - (2 - イソシアナトエチル) - ビシクロ[2 . 2 . 1] - ヘプタン及びこれらの混合物が挙げられる。
。

【0038】

イソシアネート基が芳香族環に直接結合されていない、代表的な芳香族ポリイソシアネート類としては、ビス(イソシアナトエチル)ベンゼン、' , ' , ' , ' - テトラメチルキレンジイソシアネート、1 , 3 - ビス(1 - イソシアナト - 1 - メチルエチル)ベンゼン、ビス(イソシアナトブチル)ベンゼン、ビス(イソシアナトメチル)ナフタレン、ビス(イソシアナトメチル)ジフェニルエーテル、ビス(イソシアナトエチル)フタレート、メチレントリイソシアネート、2 , 5 - ジ(イソシアナトメチル)フラン及びこれらの混合物が挙げられる。

【0039】

芳香族環に直接結合したイソシアネート基を有する代表的な好適な芳香族ポリイソシアネート類としては、フェニレンジイソシアネート、エチルフェニレンジイソシアネート、イソプロピルフェニレンジイソシアネート、ジメチルフェニレンジイソシアネート、ジエチルフェニレンジイソシアネート、ジイソプロピルフェニレンジイソシアネート、トリメチルベンゼントリイソシアネート、ベンゼントリイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、メチルナフタレンジイソシアネート、ビフェニルジイソシアネート、オルト - トリジ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、ビス(3 - メチル - 4 - イソシアナトフェニル)メタン、ビス(イソシアナトフェニル)エチレン、3 , 3 ' - ジメトキシ - ビフェニル - 4 , 4 ' - ジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、高分子 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレントリイソシアネート、ジフェニルメタン - 2 , 4 , 4 ' - トリイソシアネート、4 - メチルジフェニルメタン - 3 , 5 , 2 ' , 4 ' , 6 ' - ペンタイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、ビス(イソシアナトフェニルエーテル)エチレングリコール、ビス(イソシアナトフェニルエーテル) - 1 , 3 - プロピレングリコール、ベンゾフェノンジイソシアネート、カルバゾールジイソシアネート、エチルカルバゾールジイソシアネート、ジクロロカルバゾールジイソシアネート及びこれらの混合物が挙げられる。

【0040】

いくつかの実施形態では、少なくとも 2 つのイソシアネート基を含む第 1 の樹脂は、' , ' - キレンジイソシアネート、' , ' , ' , ' , ' - テトラメチルキレンジイソ

シアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス(イソシアナトシクロヘキシル)メタン、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、及びこれらの混合物からなる群から選択される。

【0041】

いくつかの実施形態では、少なくとも2つのイソシアネート基を有する第1の樹脂は、イソシアネート官能性ポリウレタンプレポリマーを含んでもよい。イソシアネート官能性ポリウレタンプレポリマー類は、従来の様々な技術により調製することができる。いくつかの実施形態では、ジオール等の少なくとも1つのポリオールと、ジイソシアネートモノマー等の少なくとも1つのイソシアネート官能性モノマーとを互いに反応させて、少なくとも2つのイソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーを形成してもよい。代表的な好適なイソシアネート官能性モノマー類としては、前述したイソシアネート官能性モノマー類が挙げられる。10

【0042】

本開示の実施に有用な好適なイソシアネート官能性ポリウレタンプレポリマー類は、広い範囲内の様々な分子量を有してもよい。いくつかの実施形態では、イソシアネート官能性ポリウレタンプレポリマーは、ポリスチレン基準を使用したゲル透過クロマトグラフィー(GPC)により測定して、500~15,000、又は500~5000の数平均分子量(M_n)を有してもよい。

【0043】

イソシアネート官能性ポリウレタンプレポリマー類の調製に有用な代表的なポリオール類としては、1,2-エタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、グリセロール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジ-トリメチロールプロパン、エリスリトール、ペントエリスリトール及びジ-ペントエリスリトール等の直鎖又は分枝鎖アルカンポリオール類；ジ-、トリ-及びテトラエチレングリコール、並びにジ-、トリ-及びテトラブロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；シクロペンタンジオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサントリオール、シクロヘキサンジメタノール、ヒドロキシプロピルシクロヘキサノール及びシクロヘキサンジエタノール等の環状アルカンポリオール類；ジヒドロキシベンゼン、ベンゼントリオール、ヒドロキシベンジルアルコール及びジヒドロキシトルエン等の芳香族ポリオール類；4,4'-イソプロピリデンジフェノール(ビスフェノールA)、4,4'-オキシビスフェノール、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-チオビスフェノール、フェノールフタレイン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールF)、4,4'-(1,2-エテンジイル)ビスフェノール及び4,4'-スルホニルビスフェノール等のビスフェノール類；4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジブロモフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジクロロフェノール)及び4,4'-イソブロピリデンビス(2,3,5,6-テトラクロロフェノール)等のハロゲン化ビスフェノール類；エトキシ、プロポキシ、-ブトキシ及び-ブトキシ基等の1つ以上のアルコキシ基を有するアルコキシル化4,4'-イソプロピリデンジフェノール等のアルコキシル化ビスフェノール類；並びに4,4'-イソプロピリデン-ビスシクロヘキサノール、4,4'-オキシビスシクロヘキサノール、4,4'-チオビスシクロヘキサノール及びビス(4-ヒドロキシシクロヘキサノール)メタン等の、対応するビスフェノールを水素化することにより調製できるビスシクロヘキサノール類が挙げられる。3040

【0044】

イソシアネート官能性ポリウレタンプレポリマー類の調製に有用な好適なポリオール類の更なる例としては、200~2000グラム/モルの数平均分子量(M_n)を有するポリエチレングリコール等のより高次のポリアルキレングリコール類；メチルメタクリレートとヒドロキシエチルメタクリレートのコポリマー類等の、(メタ)アクリレート類とヒドロキシ官能性(メタ)アクリレート類の共重合により形成されたもの等のヒドロキシル-支持アクリル樹脂；並びにブタンジオール等のジオール類と、アジピン酸又はアジピン

酸ジエチル等の二酸類又はジエステル類との反応により形成されたもの等のヒドロキシ官能性ポリエステル類が挙げられる。いくつかの実施形態では、本開示の実施に有用なポリオールは、200～2000グラム／モルの数平均分子量(Mn)を有してもよい。

【0045】

いくつかの実施形態では、イソシアネート官能性ポリウレタンプレポリマーは、トルエンジイソシアネート等のジイソシアネートを、ポリ(テトラヒドロフラン)等のポリアルキレンゲリコールと反応させることにより調製されてもよい。

【0046】

いくつかの実施形態では、イソシアネート官能性ポリウレタンプレポリマーは、触媒の存在下で調製されてもよい。いくつかの実施形態では、使用される触媒の量は、ポリオール及びイソシアネート官能性モノマーの総重量に基づいて、5重量パーセント未満、又は3重量パーセント未満、又は1重量パーセント未満であってもよい。いくつかの実施形態では、代表的な好適な触媒として、オクサン酸スズ、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズメルカブチド、ジブチルスズジマレエート、ジメチルスズジアセテート、ジメチルスズジラウレート等の有機酸のスズ付加物、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、及びこれらの混合物が挙げられる。別の実施形態では、触媒は、オクサン酸亜鉛、ビスマス、又は第二鉄アセチルアセトナートであってもよい。更なる代表的な好適な触媒としては、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン及びN,N-ジメチルベンジルアミン等の第三級アミン類が挙げられる。

【0047】

ポリマー粒子の作製に有用なポリウレタンの実施形態では、少なくとも2つのイソシアネート基を有する第1の樹脂としては、少なくとも2つの末端保護イソシアネート基を有する末端保護イソシアネート化合物が挙げられる。用語「末端保護イソシアネート化合物」は、脱末端保護(即ち、遊離)イソシアネート基及び別個の又は遊離末端保護基に転換されてもよい末端及び/又は懸垂末端保護イソシアネート基を有するモノマー又はプレポリマーを指す。好適なイソシアネート化合物の前述した例のいずれも、末端保護されることができる。イソシアネートの代表的な非一時的な(nonfugitive)末端保護基としては、1H-イミダゾール、1H-ピラゾール、3,5-ジメチル-1H-ピラゾール、1H-1,2,3-トリアゾール、1H-1,2,3-ベンゾトリアゾール、1H-1,2,4-トリアゾール、1H-5-メチル-1,2,4-トリアゾール及び1H-3-アミノ-1,2,4-トリアゾール等の1H-アゾール類；e-カプロラクタム及び2-ピロリジノン等のラクタム類；3-アミノプロピルモルホリン等のモルホリン類；並びにN-ヒドロキシフタルイミドが挙げられる。末端保護イソシアネート化合物の代表的な一時的な(fugitive)末端保護基としては、プロパンール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール及びヘキサノール等のアルコール類；エチレンゲリコールモノアルキルエーテル類(例えば、エチレンゲリコールモノブチルエーテル及びエチレンゲリコールモノヘキシリルエーテル)及びプロピレンゲリコールモノアルキルエーテル類(例えば、プロピレンゲリコールモノメチルエーテル)等のアルキレンゲリコールモノアルキルエーテル類；並びにメチルエチルケトオキシム等のケトオキシム類が挙げられる。

【0048】

任意の理論に束縛されるものではないが、少なくとも2つのイソシアネート基を有する末端保護イソシアネート材料を第1の樹脂中に含ませることにより、(a)微粒子ポリウレタン粒子の少なくとも一部分の間；及び/又は(b)微粒子ポリウレタンの少なくとも一部分と架橋網状組織の少なくとも一部分との間に共有結合の形成がもたらされ得ると考えられる。いくつかの実施形態では、末端保護イソシアネート化合物は、第1の樹脂の末端保護イソシアネート基が、遊離イソシアネート及び末端保護イソシアネート基の総モル当量に基づいて、少なくとも5モルパーセント、又は少なくとも10モルパーセント、又は40モルパーセント未満、又は50モルパーセント未満の量で存在するように存在してもよい。

10

20

30

40

50

【0049】

イソシアネート基と反応性の少なくとも2つの基を有する第2の樹脂は、非常に様々な材料から選択することができる。いくつかの実施形態では、第2の樹脂は、ヒドロキシル、メルカブト、第1級アミン、第2級アミン及びこれらの組み合わせから選択される官能基を有する。代表的な好適な第2の樹脂としては、前述したポリオール類が挙げられる。

【0050】

いくつかの実施形態では、イソシアネート基と反応性の少なくとも2つの基を有し得る第2の樹脂としては、ポリアミンが挙げられる。代表的なポリアミン類としては、エチレンジアミン(EDA)、ジエチレントリアミン(DETA)、トリエチレンテトラミン(TETA)、テトラエチレンペニタミン(TEPA)、ペンタエチレンヘキサミン(PENTA)、ピペラジン、ジエチレンジアミン(DEDA)、及び2-アミノ-1-エチルピペラジン等のエチレンアミン類が挙げられる。更なる代表的な好適なポリアミン類としては、3,5-ジメチル-2,4-トルエンジアミン、3,5-ジメチル-2,6-トルエンジアミン、3,5-ジエチル-2,4-トルエンジアミン、3,5-ジエチル-2,6-トルエンジアミン、3,5-ジイソプロピル-2,4-トルエンジアミン、3,5-ジイソプロピル-2,6-トルエンジアミン及びこれらの混合物等の、ジアルキルトルエンジアミンの1つ以上の異性体が挙げられる。いくつかの実施形態では、ポリアミンは、メチレンジアニリン、トリメチレングリコールジ(パラ-アミノベンゾエート)、並びにアミン末端オリゴマー類及びプレポリマー類から選択されてもよい。

10

20

【0051】

いくつかの実施形態では、好適なポリアミン類は、4,4'-メチレン-ビス(ジアルキルアニリン)に基づくもの(例えば、4,4'-メチレン-ビス(2,6-ジメチルアニリン)、4,4'-メチレン-ビス(2,6-ジエチルアニリン)、4,4'-メチレン-ビス(2-エチル-6-メチルアニリン)、4,4'-メチレン-ビス(2,6-ジイソプロピルアニリン)、4,4'-メチレン-ビス(2-イソプロピル-6-メチルアニリン)、4,4'-メチレン-ビス(2,6-ジエチル-3-クロロアニリン)及びこれらの混合物から選択されてもよい。

【0052】

いくつかの実施形態では、少なくとも2つのイソシアネート基を含む第1の樹脂と、イソシアネートと反応性の少なくとも2つの基を含む第2の樹脂と、からの微粒子ポリウレタンの調製は、触媒の存在下で行われてもよい。好適な触媒としては、イソシアネート官能性ポリウレタンプレポリマーの調製において上記に列挙したものが挙げられる。

30

【0053】

いくつかの実施形態では、微粒子ポリウレタンの調製に有用な、イソシアネート基及び任意の末端保護イソシアネート基とイソシアネート反応性基とのモル当量比は、0.5:1.0~1.5:1.0、例えば0.7:1.0~1.3:1.0又は0.8:1.0~1.2:1.0である。いくつかの実施形態では、架橋ポリウレタンは、ウレタン又は尿素結合が残りのイソシアネートと反応するように、化学量論的に必要な量未満の第2の樹脂を使用することにより調製されてもよい。別の実施形態では、二官能性化合物を三官能性化合物により部分的に置き換えることにより、熱的により安定な化学的架橋がもたらされるであろう。

40

【0054】

いくつかの有用な微粒子ポリウレタンは市販されており、例えばDainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd. Advanced Polymers Group(Tokyo, Japan)から商標名「DAIMIC-BEAZ」にて等級「UCN-5350D」、「UCN-5150D」、及び「UCN-5070D」で市販されており、またNegami Chemical Industrial Co., Ltd.(Nomi-city, Japan)から商標名「ART PEARL」で入手可能なポリウレタン粒子；及び例えば、Bayer Corp

50

ration から商標名「TEXIN」で入手可能な脂肪族ポリエーテルベースの熱可塑性ポリウレタンがある。

【0055】

いくつかの実施形態では、本開示の実施に有用な好適なポリマー粒子としては、微粒子ポリエポキシド類が挙げられる。微粒子ポリエポキシドは、例えば、少なくとも2つのエポキシド基を有する第1の樹脂と、エポキシドのエポキシド基と反応性の少なくとも2つの基を有する第2の樹脂との反応生成物から調製されてもよい。

【0056】

いくつかの実施形態では、少なくとも2つのエポキシド基を含む第1の樹脂と第2の樹脂とを一緒に混合し、重合又は硬化させてバルクポリエポキシドを形成し、これを次いで粉碎（例えば、低温粉碎）し、場合により分級してもよい。いくつかの実施形態では、微粒子ポリエポキシドは、エポキシド官能性材料と水素官能性材料とと一緒に混合し、この混合物を攪拌下で、加熱された脱イオン水中にゆっくり注ぎ、形成された微粒子材料を単離し（例えば、濾過により）、単離された微粒子材料を乾燥し、乾燥された微粒子ポリエポキシドを場合により分級することにより形成されてもよい。

【0057】

いくつかの実施形態では、本開示の実施に有用な好適なエポキシド官能性材料としては、エポキシド官能性モノマー類、エポキシド官能性プレポリマー類及びこれらの組み合わせが挙げられる。代表的な好適なエポキシド官能性モノマー類としては、1,2,3,4-ジエポキシブタン、1,2,7,8-ジエポキシオクタン等の脂肪族ポリエポキシド類；1,2,4,5-ジエポキシシクロヘキサン、1,2,5,6-ジエポキシシクロオクタン、7-オキサ-ビシクロ[4.1.0]ヘプタン-3-カルボン酸7-オキサ-ビシクロ[4.1.0]ヘプタ-3-イルメチルエステル、1,2-エポキシ-4-オキシラニル-シクロヘキサン及び2,3-(エポキシプロピル)シクロヘキサン等の環式脂肪族ポリエポキシド類；ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタンジグリシジルエーテル等の芳香族ポリエポキシド類；水素化ビスフェノールAジエポキシド並びにこれらの混合物を挙げることができる。本開示に有用であり得るエポキシド官能性モノマー類は、典型的には、ポリオールとエピハロヒドリン、例えばエピクロロヒドリンとの反応により調製される。エポキシド官能性モノマー類の調製に使用され得るポリオール類としては、イソシアネート官能性プレポリマーの調製に関連して本明細書で以前引用されたものが挙げられる。エポキシド官能性モノマー類の有用なクラスとしては、ビスフェノールとエピクロロヒドリンとの反応により調製されたものが挙げられる（例えば、4,4'-イソプロピリデンジフェノールとエピクロロヒドリンとを反応させて4,4'-イソプロピリデンジフェノールジグリシジルエーテルを形成する）。

【0058】

いくつかの実施形態では、特定のエポキシド類の調製に有用なエポキシド官能性プレポリマーは、高分子ポリオールとエピクロロヒドリンとを反応させることにより調製されてもよい。代表的な好適な高分子ポリオール類としては、ポリエチレングリコール及びポリテトラヒドロフラン等のポリアルキレングリコール類；ポリエステルポリオール類；ポリウレタンポリオール類；ポリ((メタ)アクリレート)ポリオール類；並びにこれらの混合物を挙げができる。

【0059】

本開示のいくつかの実施形態では、エポキシド官能性プレポリマーは、(メタ)アクリレートモノマーと、ラジカル重合性のエポキシド官能性モノマー（例えば、グリシジル(メタ)アクリレート）と、から調製され得るエポキシ官能性ポリ((メタ)アクリレート)ポリマーを含んでもよい。好適なエポキシド官能性プレポリマー類は、広い範囲の分子量を有することができる。いくつかの実施形態では、エポキシド官能性プレポリマーの分子量は、例えば、ポリスチレン基準を使用したゲル透過クロマトグラフィー(GPC)により測定して、500~15,000グラム/モル、又は500~5000グラム/モルであってもよい。

10

20

30

40

50

【0060】

エポキシド類と反応性の少なくとも2つの基を有する第2の樹脂は、ヒドロキシル、メルカプト、カルボン酸、第1級アミン、又は第2級アミンのうちの少なくとも1つを含んでもよい。いくつかの実施形態では、第2の樹脂は、本明細書で以前引用されたポリオール類を含んでもよい。別の実施形態では、第2の樹脂は、本明細書で以前引用されたポリアミン類を含んでもよい。いくつかの実施形態では、好適なポリアミン類は、第1級アミン類、第2級アミン類、及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも2つのアミン基を有するポリアミドプレポリマー類を含んでもよい。好適な代表的なポリアミドプレポリマー類としては、例えば、Cognis Corporation, Coating & Inks Division (Monheim, Germany) から商標名「VERSAMID」で入手可能なものを挙げることができる。10

【0061】

いくつかの実施形態では、少なくとも2つのエポキシド基を含む第1の樹脂と、エポキシドと反応性の少なくとも2つの基を含む第2の樹脂と、からの微粒子エポキシドの調製は、触媒の存在下で行われてもよい。代表的な好適な触媒としては、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ第3級ブチルアミン、テトラフルオロホウ酸及びN,N-ジメチルベンジルアミン等の第3級アミンが挙げられる。いくつかの実施形態では、触媒は、第2の樹脂がエポキシド官能性材料と組み合わされる前に、第2の樹脂中に組み込まれてもよい。いくつかの実施形態では、使用される触媒の量は、組み合わされる第1及び第2の樹脂の総重量に基づいて、5重量パーセント未満、又は3重量パーセント未満、又は1重量パーセント未満であってもよい。20

【0062】

微粒子架橋ポリエポキシドの調製に使用される反応物の、エポキシド基とエポキシド反応性基とのモル当量比は、典型的には0.5:1.0~2.0:1.0、例えば0.7:1.0~1.3:1.0又は0.8:1.0~1.2:1.0である。

【0063】

いくつかの実施形態では、少なくとも2つのイソシアネート基又は少なくとも2つのエポキシド基を有する第1の樹脂、及び/又は第2の樹脂は、場合により、既知の従来の添加剤を含んでもよい。そのような添加剤の例としては、熱安定剤、抗酸化剤、金型剥離剤、固定染料(static dyes)、顔料、アルコキシリ化フェノールベンゾエート類及びポリ(アルキレングリコール)ジベンゾエート類等の柔軟化添加剤、並びにエチレンオキシド/プロピレンオキシドブロックコポリマー界面活性剤等の界面活性剤が挙げられる。いくつかの実施形態では、そのような添加剤は、組み合わされる第1及び第2の樹脂の総重量に基づいて、合計最大10重量パーセント、又は最大5重量パーセント、又は最大3重量パーセントの量で存在してもよい。30

【0064】

本開示の実施に有用な他のポリマー粒子としては、例えばROHM America, Incorporated (Lawrenceville, Georgia) から商標名「ROHADON」で、またNegami Chemical Industrial Co., Ltd. から商標名「ART PEARL」で市販されている熱可塑性ポリ(メタ)アクリレート類が挙げられる。本開示の実施に有用な更なる他のポリマー粒子としては、例えばDow Chemical Company (Midland, Michigan) から商標名「METHOCHEL」で市販されているセルロース粒子が挙げられる。40

【0065】

本開示による研磨パッド中に存在するポリマー粒子の量は、様々であってもよい。興味深いことに、いくつかの実施形態では、所定の技術を用いて混合されたポリマー粒子の量は、得られた研磨層の多孔率に予想外の形で影響することが見出された。例えば、旋回と回転を組み合わせたミキサーを使用する際、最大20重量パーセントの粒子レベルは、最大15重量パーセントの粒子レベルよりも少ない孔を提供することが見出された。しかしながら、他の混合技術は異なる結果を提供する可能性がある。いくつかの実施形態では、50

ポリマー粒子は、微粒子ポリマー及び架橋網状組織の総重量に基づいて、少なくとも1重量パーセント、又は少なくとも2.5重量パーセント、又は少なくとも5重量パーセントの量で存在する。いくつかの実施形態では、ポリマー粒子は、ポリマー粒子及び架橋網状組織の総重量に基づいて、最大25重量パーセント、又は最大20重量パーセント、又は20重量パーセント未満の量で存在してもよい。

【0066】

ポリマー粒子が纖維である実施形態を含むいくつかの実施形態では、ポリマー粒子は、ポリマー粒子及び架橋網状組織の総重量に基づいて、最大10重量パーセント、又は最大5重量パーセント、又は5重量パーセント未満の量で存在してもよい。有利には、纖維形態のポリマー粒子は、ポリマー粒子及び架橋網状組織の総重量に基づいて、最大2重量パーセントのレベルにおいてでさえも、有用なレベルの多孔率を提供することができる。これらの実施形態のいくつかでは、ポリマー粒子は水溶性纖維（例えば、メチルセルロース纖維）である。実施例の表1及び2に示すように、メチルセルロース纖維を用いた場合、等重量の球状ポリウレタン粒子を用いた場合と比較して、より高いレベルの多孔率が得られる。実施例12の硬化組成物の断面図の顕微鏡写真である図8と、それぞれが実施例15の硬化組成物の断面図及び上面図の顕微鏡写真である図7A及び7Bとの目視比較により、2重量パーセントの纖維（図8）によって10重量パーセントの粒子（図7A及び7B）とほぼ同一の多孔率レベルが獲得できることが示される。

【0067】

より低いレベルの粒子を組み込んで同一の多孔率を得ることは、例えば、架橋網状組織全体にわたる粒子分布の均一性を改善し、また研磨中にパッド表面の硬度を維持するのに有用であり得る。

【0068】

本開示による研磨パッドは、ポリマー粒子と、熱硬化成分及び放射性硬化成分を含む架橋網状組織と、を含む研磨層を備える。非常に様々な好適なポリマー類が、架橋網状組織の形成に有用であり得る。いくつかの実施形態では、熱硬化成分は、ポリウレタン、ポリエポキシド、又はウレタン変性ポリエポキシドのうちの少なくとも1つを含む。

【0069】

典型的には、本開示の架橋網状組織は、ポリマー粒子の存在下で形成される。いくつかの実施形態では、硬化性樹脂組成物がポリマー粒子の間に存在する間に、熱硬化性樹脂組成物と放射線硬化性樹脂組成物とが反応して、架橋網状組織を形成し得る。

【0070】

いくつかの実施形態では、本明細書に開示した研磨層は、ポリマー粒子及び架橋網状組織の総重量に基づいて、少なくとも75重量パーセント、又は少なくとも80重量パーセント、又は少なくとも85重量パーセントの架橋網状組織を含んでもよい。いくつかの実施形態では、架橋網状組織は、ポリマー粒子及び架橋網状組織の総重量に基づいて、最大99重量パーセント、又は最大95重量パーセント、又は最大90重量パーセントの量で、研磨層中に存在してもよい。

【0071】

架橋網状組織は、従来の重合技術の方法により調製されてもよい。いくつかの実施形態では、架橋網状組織は、縮合反応、フリーラジカル開始反応、又はこれらの組み合わせにより形成されてもよい。いくつかの実施形態では、熱硬化成分は、ポリウレタンプレポリマーを含有する熱硬化性樹脂組成物をポリアミンと縮合させることにより形成されたポリウレタンを含んでもよい。いくつかの実施形態では、放射性硬化成分は、光開始剤の存在下でのウレタン-ジアクリレート又はウレタン-ジメタクリレートの重合により形成されたウレタン-ポリアクリレート又はウレタン-ポリメタクリレートを含んでもよい。いくつかの実施形態では、架橋網状組織は、段階的な又は同時の、熱硬化及び放射線硬化重合により形成された相互貫入ポリマー網状組織である。いくつかの実施形態では、放射性硬化成分（いくつかの実施形態ではポリアクリレート又はポリメタクリレート）は、例えばウレタン又は尿素結合基を介して、熱硬化成分に共有結合されている。

10

20

30

40

50

【0072】

本開示の実施に有用な好適な熱硬化性樹脂組成物は、モノマー類、プレポリマー類、及びこれらの混合物を含有してもよい。いくつかの実施形態では、熱硬化性樹脂組成物は、触媒、架橋剤、硬化剤、溶媒、及び当該技術分野にて既知の他の従来の添加剤を含有してもよい。

【0073】

いくつかの実施形態では、熱硬化性樹脂組成物は、末端保護イソシアネート基であってもよい少なくとも2つのイソシアネート基、又は少なくとも2つのエポキシド基を有する第1の樹脂と、イソシアネート類及び/又はエポキシド類と反応性の少なくとも2つの基(例えば、ヒドロキシル、アミノ、カルボキシ、又はメルカプタン基)を有する第2の樹脂と、を含有する。10

【0074】

熱硬化成分の調製に使用され得る代表的な好適な第1の樹脂及び第2の樹脂は、それぞれ微粒子ポリウレタン類に関して本明細書で以前記載されたイソシアネート類(プレポリマー類を含む)、末端保護イソシアネート類、ポリオール類及びポリアミン類から選択されてもよい。末端保護イソシアネート類の使用により、例えば、第1の樹脂及び第2の樹脂が組み合わされた際にゲル化の開始が遅延する可能性があり、このことは第1の樹脂及び第2の樹脂とポリマー粒子とを混合する、より長い時間可能とし得る。

【0075】

第1の樹脂として有用ないくつかのイソシアネートプレポリマー類は市販されており、例えば、Air Products and Chemicals, Inc. (Allentown, PA) から商標名「AIRTHANE PHP-75D」で入手可能なイソシアネートプレポリマーがある。第2の樹脂として有用ないくつかのジアミン類が市販されており、例えばAir Products and Chemicals, Inc. から商標名「VERSALINK P250」及び「VERSALINK P650」で入手可能なオリゴマージアミンがある。20

【0076】

いくつかの実施形態では、少なくとも2つのイソシアネート基を有する第1の樹脂と、イソシアネート基と反応性の少なくとも2つの基を有する第2の樹脂と、を含む、放射線硬化性樹脂及び熱硬化性樹脂を含有する組成物は、触媒を更に含んでもよい。代表的な好適な触媒としては、微粒子ポリウレタンの調製に関連して本明細書で以前引用されたもの(例えば、トリエチルアミン等の第3級アミン、及びジブチルスズジラウレート等の有機金属化合物)を挙げることができる。いくつかの実施形態では、触媒は、第1の樹脂と第2の樹脂とを組み合わせる前に、第2の樹脂中に組み込まれてもよい。いくつかの実施形態では、触媒は、組み合わされる第1及び第2の樹脂の総重量に基づいて、5重量パーセント未満、又は3重量パーセント未満、又は1重量パーセント未満の量で存在してもよい。第1の樹脂及び第2の樹脂中のイソシアネート基及び任意の末端保護イソシアネート基とイソシアネート反応性基とのモル当量比は、それぞれ、0.5:1.0~2.0:1.0、又は0.7:1.0~1.3:1.0、又は0.8:1.0~1.2:1.0であつてもよい。30

【0077】

いくつかの実施形態では、熱硬化成分は、少なくとも2つのエポキシド基を有する第1の樹脂と；エポキシド基と反応性の少なくとも2つの基(例えば、ヒドロキシル、アミノ、カルボキシ、又はメルカプタン基)を有する第2の樹脂と、を反応させることにより調製されてもよい。少なくとも2つのエポキシド基を有する代表的な好適な第1の樹脂及び第2の樹脂としては、本明細書で以前説明した微粒子ポリエポキシドの調製に使用されるエポキシド類、ポリアミン類、及びポリオール類のいずれかが挙げられる。40

【0078】

いくつかの実施形態では、ポリエポキシドの熱的に硬化された成分の調製に使用される第1の樹脂及び第2の樹脂を含む、放射線硬化性樹脂及び熱硬化性樹脂を含有する組成物50

は、エポキシド開環触媒を更に含んでもよい。エポキシド類の開環に好適な代表的な触媒としては、上述した任意のもの（例えば、トリ - t e r t - ブチルアミン等の第3級アミン）及びテトラフルオロホウ酸）が挙げられる。いくつかの実施形態では、触媒は、第1の樹脂と第2の樹脂とを混合する前に、第2の樹脂に添加されてもよい。いくつかの実施形態では、エポキシド開環触媒は、第1及び第2の樹脂の総重量に基づいて、5重量パーセント未満、又は3重量パーセント若しくは1重量パーセント未満の量で存在してもよい。第1及び第2の樹脂中のエポキシド基とエポキシド反応性基とのモル当量比は、それぞれ、0.5 : 1.0 ~ 2.0 : 1.0、又は0.7 : 1.0 ~ 1.3 : 1.0、又は0.8 : 1.0 ~ 1.2 : 1.0であってもよい。

【0079】

10

いくつかの実施形態では、熱硬化性樹脂は、従来の添加剤を含んでもよい。代表的な好適な従来の添加剤としては、微粒子ポリウレタン類及び微粒子ポリエポキシド類の調製に関連して本明細書で以前記載された、金型剥離剤、染料、及び柔軟化剤等の任意の添加剤が挙げられる。いくつかの実施形態では、添加剤は、架橋網状組織の総重量に基づいて、10重量パーセント未満、又は5重量パーセント未満、又は3重量パーセント未満の量で存在してもよい。従来の添加剤は、例えば、第1又は第2の樹脂のいずれかに添加されてよい。

【0080】

本開示による多孔質研磨パッドは、放射性硬化成分を有する研磨層を備える。放射性硬化成分は、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリ(ビニルエーテル)、ポリビニル、又はポリエポキシドのうちの少なくとも1つを含む。いくつかの実施形態では、放射性硬化成分は、ポリアクリレート又はポリメタクリレートの少なくとも1つを含む。放射性硬化成分は、少なくとも2つのアクリレート、メタクリレート、ビニル(例えば、ビニル、アリル、又はスチリル基)、又はエポキシド基を含む放射線硬化性樹脂から調製されてもよい。いくつかの実施形態では、放射線硬化性樹脂は、少なくとも2つのアクリレート又はメタクリレート基を含む。

20

【0081】

いくつかの実施形態では、放射線硬化性樹脂は、少なくとも2つの(メタ)アクリレート変性イソシアネート基を有する(メタ)アクリレート変性多官能性イソシアネート材料を含んでもよく、これは、例えば末端及び/又は懸垂イソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマー(例えば、微粒子ポリウレタン類の調製に関連して上述したポリウレタンプレポリマー類)と、イソシアネート反応性官能基(例えば、ヒドロキシル、アミノ基、又はメルカプト基)を有する(メタ)アクリレートとの反応生成物であってもよい。

30

【0082】

代表的な好適なヒドロキシ又はアミノ官能性(メタ)アクリレート類としては、ヒドロキシアルキルアクリレート類及びメタクリレート類(例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)、2-ヒドロキシエチルメチルアクリレート(HEMA)、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート(HPA)、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、1,3-ジヒドロキシプロピルアクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピルアクリレート及びメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリルアミド及びメタクリルアミド、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリロイルホスフェート類、4-ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールモノ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールベンタ(メタ)アクリレート；N-アルキル-N-ヒドロキシエチルアクリルアミド類及びメタクリルアミド類、ヒドロキシエチル-カルボキシエチルアクリレート、ヒドロキシヘキシルア

40

50

クリレート、ヒドロキシオクチルメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、プロピレングリコールモノメタクリレート、カプロラクトンアクリレート、*t*-ブチルアミノエチルメタクリレート、並びにこれらの混合物)が挙げられる。これらの多数は商業的供給源から入手可能であり、例えば、有用なヒドロキシエチルアクリレート類及びヒドロキシプロピルアクリレート類は、Dow Chemical (Midland, Mich.) 及びOsaka Organic Chemical Industry Ltd. (Osaka, Japan) から市販されている。有用なヒドロキシブチルアクリレート類は、Osaka Organic Chemical Industry Ltd. から市販されている。有用なヒドロキシポリエステルアクリレート類は、Dow Chemical Company から商標名「TONE MONOMER M-100」で市販され、またOsaka Organic Chemical Industry Ltd. から「VISCOAT 2308」で市販されている。有用なヒドロキシポリエーテルアクリレート類は、Bayer Chemicals (Pittsburgh, Pa.) から商標名「ARCOL R-2731」で市販されている。

【0083】

(メタ)アクリレート基は、プレポリマー上の懸垂部(pendant)、末端、又はこれらの組み合わせに位置していてもよい。いくつかの実施形態では、プレポリマーは、(メタ)アクリレート基で末端保護されている。放射線硬化性樹脂は、例えば、イソシアネート反応性官能基を有する(メタ)アクリレートを、典型的には過剰のイソシアネートの存在下で、ポリイソシアネートプレポリマーと反応させることにより調製されてもよい。いくつかの実施形態では、イソシアネート反応性官能基を有する(メタ)アクリレートを、イソシアネート官能性プレポリマー上の約10%~約80%、約20%~約70%、又は約30%~約60%のイソシアネート基がイソシアネート反応性官能基を有する(メタ)アクリレートと反応する量で、イソシアネート官能性プレポリマーと反応させる。

【0084】

少なくとも2つの(メタ)アクリレート変性イソシアネート基を有するいくつかの(メタ)アクリレート変性多官能性イソシアネート材料は市販されており、例えば、Bayer Materials Science (Pittsburgh, PA) から商標名「DESMOLUX D100」、「DESMOLUX VPLS 2396」、及び「DESMOLUX XP2510」で入手可能なイソシアネートウレタンアクリレートがある。

【0085】

放射線硬化性組成物及び熱硬化性組成物を含有する組成物は、典型的には、光開始剤又は光開始剤の組み合わせも含有する。有用な光開始剤としては、例えばベンゾイン、ベンゾインアセタール類(例えば、ベンジルジメチルケタール)、ベンゾインエーテル類(例えば、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル及びベンゾインイソブチルエーテル)、ヒドロキシアルキルフェニルケトン類(例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン及び1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン)、ベンゾイルシクロヘキサノール、ジアルコキシアセトフェノン誘導体(例えば、2,2-ジエトキシアセトフェノン)、アシリルホスフィンオキシド類(例えば、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-(2,4,4-トリメチルベンチル)ホスフィンオキシド及び2,4,4-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド)、メチルチオフェニルモルホリノケトン類(例えば、2-メチル-1-4(メチルチオ)及びフェニル-2-モルホリノ-1-プロパノン)及びモルホリノフェニルアミノケトン類を含む、例えば、「開裂型」光開始剤類;ベンゾフェノン類、チオキサントン類、ベンジル類、カンファーキノン類及びケトクマリン類に基づく光開始剤及び共開始剤を含む水素除去(hydrogen abstracting)光開始剤類;並びにこれらの組み合わせが挙げられる。いくつかの実施形態では、光開始剤は、アシリルホスフィンオキシド(例えば、ビス(2,4,6-トリメチル

ベンゾイル) - フェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル) - (2,4,4-トリメチルベンチル)ホスフィンオキシド及び2,4,4-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド)である。

【0086】

代表的な有用な市販の光開始剤は、商標名「IRGACURE 369」、「IRGACURE 819」、「IRGACURE CGI 403」、「IRGACURE 651」、「IRGACURE 1841」、「IRGACURE 29594」、「DAROCUR 1173」、「DAROCUR 4265」及び「CGI 1700」で入手可能であり、これらは全てCiba Specialty Chemicals (Ardsley, N.Y.)から入手可能である。光開始剤は、光重合の所望の速度を提供するのに十分な量で存在することが好ましい。量は、光源、放射エネルギーに曝露される層の厚さ、及び波長における光開始剤の吸光係数に一部依存するであろう。典型的には、光開始剤成分は、少なくとも約0.01重量%、少なくとも約0.1重量%、少なくとも約0.2重量%、最大約10重量%、又は最大約5重量%の量で存在するであろう。10

【0087】

放射線硬化性組成物及び熱硬化性組成物は、本明細書に開示した多孔質研磨パッドを作製するために、組成物中で緊密に混合され得る。いくつかの実施形態では、組成物は、組成物の総重量に基づいて、少なくとも約10(いくつかの実施形態では、少なくとも約15、20、25、30、又は40)重量パーセントの放射線硬化性組成物を含有し、また最大85(いくつかの実施形態では、最大約80、75、70、65、60、55、又は50)重量パーセントの放射線硬化性組成物を含有する。いくつかの実施形態では、組成物は、組成物の総重量に基づいて、少なくとも約15(いくつかの実施形態では、60の少なくとも約20、25、30、35、40、45、50、55)重量パーセントの熱硬化性組成物を含有し、また最大約90(いくつかの実施形態では、最大約85、80、又は75)重量パーセントの熱硬化性組成物を含有する。20

【0088】

いくつかの実施形態では、熱硬化性樹脂組成物、放射線硬化性樹脂組成物、及びポリマー粒子を含有する組成物は、界面活性剤を更に含む。同様に、いくつかの実施形態では、熱硬化性成分及び放射性硬化成分を含む架橋網状組織と、架橋網状組織中に分散されたポリマー粒子と、架橋網状組織中に分散された独立気泡孔と、を含む多孔質研磨層は、架橋網状組織中に分散された界面活性剤を更に含む。本開示の実施に有用であり得る界面活性剤の例としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤(例えば、両性イオン性界面活性剤)、及びこれらの組み合わせが挙げられる。これらのタイプの界面活性剤のそれぞれは、フッ素系、シリコーン系、及び炭化水素系界面活性剤を含むことができる。30

【0089】

代表的な有用なカチオン性界面活性剤としては、脂肪族アンモニウム塩が挙げられる。代表的な有用なアニオン性界面活性剤としては、カルボン酸塩(例えば、脂肪酸塩及びアルキルエーテルカルボン酸塩)、スルホン酸塩(例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、及び-オレフィンスルホン酸塩)、硫酸塩(例えば、より高次のアルコール硫酸エステル塩及びアルキルエーテル硫酸塩)、及びリン酸塩(例えば、アルキルリン酸塩)が挙げられる。代表的な有用な非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、エーテルエステル類(例えば、グリセリンエステル類のポリオキシエチレンエーテル類)、エステル類(例えば、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、グリセリンエステル類、ソルビタンエステル類)、及び例えばAir Products (Allentown, Pennsylvania)から商標名「DABCO」で入手可能なものの等のシリコーングリコールコポリマー類が挙げられる。界面活性剤は、組成物中又は研磨層中に、組成物又は多孔質研磨層の総重量に基づいて、例えば、最大10重量パーセント(いくつかの実施形態では、最大4、3、又は2重量パーセント)の量で存在してもよい。いくつかの実施形態では、界面活性剤は、組成物4050

又は多孔質研磨層の総重量に基づいて、少なくとも 1 パーセントの量で存在する。本開示は、本明細書に記載される研磨パッドの製造方法を提供する。本方法は、熱硬化性樹脂組成物、放射線硬化性樹脂組成物、及びポリマー粒子を含有する組成物中に孔を形成する工程を含む。いくつかの実施形態では、組成物中の孔の形成は、組成物を混合することにより行われる。混合は、多様な技術により、例えば、機械ミキサー又は手による混合を用いて行われてもよい。いくつかの実施形態では、混合プロセス（及び機械ミキサー）は、回転及び旋回の両方を含んでもよい。ポリマー粒子の粒径及び負荷は、上述したように、得られる研磨層の多孔率に影響し得る。

【 0 0 9 0 】

いくつかの実施形態では、熱硬化性樹脂組成物、放射線硬化性樹脂組成物、及びポリマー粒子を含有する組成物は、一緒に混合され、支持層上に配置されてもよい。支持層頂部上の開放金型（例えば、頂部又は蓋を有さない金型）は、研磨層の所望の形状を形成するのに有用であり得る。混合物は、機械的手段により金型内に分配されて、金型を均一に満たすことができる。好適な機械的手段としては、低加圧又は圧縮ローラーの使用を挙げることができる。

10

【 0 0 9 1 】

本明細書に開示した研磨パッドの製造方法は、組成物を放射線に暴露して放射線硬化性組成物を少なくとも部分的に硬化させ、組成物を加熱して熱硬化性樹脂を少なくとも部分的に硬化させることにより研磨層を形成する工程も含む。放射線は、典型的には紫外放射線（即ち、約 200 nm ~ 約 400 nm の範囲の放射線）である。組成物を少なくとも部分的に硬化させるのに必要な放射線量は、例えば、放射線に対する暴露角度、組成物の厚さ、組成物中の重合性基の量、並びに光開始剤のタイプ及び量を含む多様な要素に依存するであろう。典型的には、約 200 nm ~ 約 400 nm の波長を有する UV 光源が、組成物の放射線吸収プロファイルに適切な、UV 源を通過する速度を提供するコンベヤーシステム上で輸送されている組成物に指向される。有用な UV 光源としては、例えば、超高压水銀ランプ、高圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、低強度蛍光ランプ、ハロゲン化金属ランプ、マイクロ波出力ランプ、キセノンランプ、例えば、エキシマーレーザー及びアルゴンイオンレーザーを含むレーザー光源、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。次いで、組成物を、例えば、最大約 180°、又は最大約 150°、又は最大約 135°、又は最大約 120°（例えば、80° ~ 120°、又は 80° ~ 110°、又は 90° ~ 100°

20

の範囲）の高温の炉内に一定時間（例えば 30 分 ~ 24 時間）配置してもよい。放射線に対する暴露及び加熱は、いずれの順序で行ってもよく、又は同時にに行ってもよい。いくつかの実施形態では、放射線への暴露は加熱の前に行われる。

30

【 0 0 9 2 】

本開示の研磨パッドは、1 つ以上の作業表面を有してもよく、本明細書で使用される「作業表面」とは、研磨される物品の表面と接触され得る研磨パッドの表面を指す。いくつかの実施形態では、研磨される物品は、シリコンウェハであってもよい。いくつかの実施形態では、研磨パッドの作業表面は、チャネル、溝、穿孔及びこれらの組み合わせ等の表面構造を有してもよい。これらの表面構造は、以下の特性の 1 つ以上を向上させ得る。（1）パッドの作業表面と研磨される物品の表面との間の研磨スラリーの移動；（2）研磨される物品の表面から擦り減らされた材料の除去及び輸送；又は（3）研磨パッドの研磨効率若しくは平坦化効率。

40

【 0 0 9 3 】

表面構造は、多様な方法により、研磨パッドの作業表面中に組み込むことができる。いくつかの実施形態では、パッドの作業表面は、例えば、擦り減らし又は切削により機械的に変更されてもよい。別の実施形態では、表面構造は、例えば、金型の少なくとも 1 つの内面に、パッドの形成中にパッドの作業表面内に刻印され得る隆起構造を提供することによって、成形プロセス中にパッドの作業表面中に組み込まれてもよい。表面構造は、研磨パッドの作業表面全域に、不揃いの又は均一のパターンの形態で分布されてもよい。代表的な表面構造パターンとしては、螺旋形、円形、正方形、斜交平行線模様及びワッフル様

50

パターンを挙げることができる。

【0094】

いくつかの実施形態では、本開示による、又は本開示により作製された研磨パッドは、支持層から突出する別個の研磨要素を備える。ここで図3を参照すると、複数の研磨要素4を含む研磨パッド2の実施形態が示されており、研磨要素4のそれぞれが任意の支持層8に付着されている。研磨パッド2は、柔軟層10を更に備える。典型的には、別個の研磨要素を含む研磨層は連続層であるが、図3には図示されていない。別個の研磨要素間ににおいて、フィルムは例えば、最大0.01、0.02、又は0.03mmの厚さを有してもよい。別の実施形態では、別個の研磨要素を含む研磨層は、例えば別個の研磨要素間のフィルムにおいて不連続であってもよい。図示した実施形態では、研磨要素4は、薄フィルム層(図示せず)により研磨要素4の間に支持層に付着されているため、1つ以上の他の研磨要素4に関連した研磨要素4の側方の移動は制限されるが、研磨要素4は典型的には、各研磨要素4の研磨表面14に垂直な軸線において独立して可動な状態のままである。図示したように、研磨要素4のそれぞれは、一般に、実質的に研磨要素4全体にわたって分散された複数の孔15を有する。

【0095】

図3に図示した特定の実施形態では、研磨要素4は、支持層10の第1の主側面に、例えば支持層8への直接結合によって付着されて示されている。研磨要素4は、支持層8上に直接成型され、硬化されてもよい。別の実施形態では、研磨要素4は接着剤を使用して支持層8に取り付けられ、又は柔軟層10に直接取り付けられてもよい。これらの実施形態では、多孔質研磨層は、典型的には不連続層である。図3に図示した特定の実施形態では、研磨パッド2をCMP研磨装置(図3には図示せず)の研磨プラテン(図3には図示せず)に固定するために使用可能な、任意の感圧性接着剤層12が、支持層8に対向して柔軟層10に隣接して図示されている。

【0096】

図4を参照すると、研磨パッド2'の別の代表的な実施形態が図示されており、研磨パッド2'は、第1の主側面と、第1の主側面に対向する第2の主側面とを有する柔軟層30と；複数の研磨要素24であって、それぞれの研磨要素24が柔軟層30の第1の主側面に付着するためのランド領域25を有する、複数の研磨要素24と；第1の主表面と、第1の主表面に対向する第2の主表面と、を有する、任意のガイドプレート31であって、複数の研磨要素24を柔軟層30の第1の主側面上に配列するために、ガイドプレート31の第1の主表面が柔軟層30から遠位になるようにして位置づけられる、ガイドプレート31と、を備える。

【0097】

図4に図示するように、それぞれの研磨要素24は、第1の主側面に対して実質的に垂直である第1の方向に沿って、ガイドプレート31の第1の主表面から延出している。図4に図示した特定の実施形態では、多孔質研磨要素24のそれぞれはまた、研磨要素24のほぼ全体にかけて分布された複数の孔15を有するものとして示されている。加えて、図4に図示した特定の実施形態では、3つの研磨要素24が図示されており、これらの研磨要素24は全て、多孔質研磨表面23と、研磨要素24のほぼ全体にかけて分布された孔15と、の両方を含む多孔質研磨要素として図示されている。しかし、任意の数の研磨要素24を使用してよく、多孔質研磨要素の数は、最低1つの研磨要素から、多くは全ての研磨要素の数と等しい数まで、あるいはそれらの間の任意の数として、選択してよいものと理解されたい。

【0098】

任意の研磨組成物分布層28が、図4に追加的に図示されている。研磨プロセスの間に、任意の研磨組成物分布層28は、個々の研磨要素24への加工液及び/又は研磨スラリーの分布を補助する。また、図4に図示されるように、少なくともガイドプレート31及び任意の研磨組成物分布層28を貫通して延びる複数の開口26を提供することができる。いくつかの実施形態では、ガイドプレート31は、研磨組成物分布層としての役割も果

たし得る。

【0099】

図4に図示されるように、いくつかの実施形態では、それぞれの研磨要素24はランド領域25を有し、それぞれの研磨要素24は、対応するランド領域25をガイドプレート31の第2の主表面に係合することによって柔軟層30の第1の主側面に付着される。それぞれの研磨要素24の少なくとも一部分は、対応する開口26内に延び、それぞれの研磨要素24はまた、対応する開口26を貫通してガイドプレート31の第1の主表面から外向きに延びる。故に、ガイドプレート31の複数の開口26は、支持層30上の研磨要素24の横方向の配列をガイドする役割を果たす一方で、それぞれのランド領域25との係合によってそれぞれの対応する研磨要素24を支持層30に付着する役割も果たす。

10

【0100】

結果的に、研磨プロセスの間に、研磨要素24は柔軟層30の第1の主側面に対して実質的に垂直な方向に自由に独立して変位する一方で、ガイドプレート31によって支持層30と付着されたまま保たれることになる。いくつかの実施形態では、これによって、非柔軟性の研磨要素、例えば、研磨表面のみに又はその近くのみに分布された孔を有する多孔質研磨要素の使用が可能になり得る。

【0101】

図4に図示される特定の実施形態では、研磨要素24は、柔軟層30とガイドプレート31との間の境界面に位置づけられた任意の接着剤層34を使用して柔軟層30の第1の主側面に付加的に付着される。しかし、例えば、熱及び圧力を用いて柔軟層30に研磨要素24を直接結合することを含む、他の結合方法を使用してもよい。

20

【0102】

図4に図示されていない代表的な関連実施形態では、複数の開口を、開口26の少なくとも一部分が主筒及びガイドプレート31のアンダカット領域を備える開口のアレイとして配列する場合があり、このアンダカット領域は、対応する研磨要素ランド領域25と係合するショルダを形成することにより、研磨要素24と柔軟層30との間の接着剤を必要とせずに研磨要素24を保持する。

【0103】

更に、図4に図示されるように、任意の第2の接着剤層36を使用して、任意の研磨組成物分布層28をガイドプレート31の第1の主表面に付着することができる。加えて、図4に図示した特定の実施形態では、研磨パッド2'をCMP研磨装置(図4には図示せず)の研磨プラテン(図4には図示せず)に固定するために使用可能な任意の感圧性接着剤層32が、ガイドプレート31に対向して支持層30に隣接して図示されている。

30

【0104】

ガイドプレート及び/又は分布層はまた、多孔質研磨要素4がランド領域を有さない図3に示す実施形態に関連して使用されてもよい。ガイドプレートの存在下では支持層8が排除されてもよく、多孔質研磨要素が例えば、接着剤を使用して柔軟層10に付着されてもよい。

【0105】

研磨表面14及び23に対して概して平行な方向に研磨要素4及び24を貫通する研磨要素4及び24の断面形は、目的とする用途に依存して大きく異なる場合がある。図3及び4には、略円形の断面を有する略円筒研磨要素4及び24が示されているが、他の断面形も可能であり、いくつかの実施形態では望ましい場合がある。例えば、円形、橢円形、三角形、正方形、矩形、及び六角形の断面形が有用である場合がある。

40

【0106】

円形断面を有する円筒形研磨要素4及び24では、研磨要素4及び24の断面の直径は、研磨表面14及び23に概して平行な方向において約50μm～約20mmである場合があり、いくつかの実施形態では、この断面の直径は約1mm～約15mmであり、別の実施形態では、この断面の直径は約5mm～約15mm(あるいは更に約5mm～約10mm)である。非円形の断面を有する非円筒形の研磨要素では、特定の高さ、幅、及び長

50

さにおける特徴的寸法を用いて研磨要素のサイズが特徴付けられ得る。いくつかの代表的な実施形態では、約 0.1 mm ~ 約 30 mm の特徴的寸法を選択する場合がある。

【0107】

別の代表的な実施形態では、それぞれの研磨要素 4 及び 24 の断面積は、研磨表面 14 及び 23 に対して概して平行な方向において、約 1 mm² ~ 約 1,000 mm²、別の実施形態では約 10 mm² ~ 約 500 mm²、更なる別の実施形態では約 20 mm² ~ 約 250 mm² である場合がある。

【0108】

研磨要素（図 3 では 4、図 4 では 24）は、目的とする用途に応じて柔軟層（図 3 では 10、図 4 では 30）の主側面上に非常に多様なパターンで分布される場合があり、それらのパターンは規則的であっても不規則であってもよい。研磨要素は柔軟層のほぼ全面にあってもよく、あるいは研磨要素を含まない支持層の領域があってもよい。いくつかの実施形態では、研磨要素は、研磨要素の数とそれぞれの研磨要素の断面積と研磨パッドの断面積とによって決定される柔軟層の平均表面被覆範囲として、柔軟層の主表面の総面積の約 30 ~ 約 95 パーセントを有する。

【0109】

研磨パッドの主表面に対して概して平行な方向における研磨パッドの断面積は、いくつかの代表的な実施形態では約 100 cm² ~ 約 300,000 cm² である場合があり、別の実施形態では約 1,000 cm² ~ 約 100,000 cm² である場合があり、更なる別の実施形態では約 2,000 cm² ~ 約 50,000 cm² である場合がある。

【0110】

研磨作業での研磨パッド（図 3 では 2、図 4 では 2'）の最初の使用の前は、いくつかの代表的な実施形態では、それぞれの研磨要素（図 3 では 4、図 4 では 24）は柔軟層（図 3 では 10、図 4 では 30）の第 1 の主側面に対して実質的に垂直な第 1 の方向に沿って延びている。別の代表的な実施形態では、それぞれの研磨要素は、ガイドプレート（図 4 の 31）を含む平面の少なくとも約 0.25 mm 上に第 1 の方向に沿って延びる。更なる代表的な実施形態では、それぞれの研磨要素は、支持層（図 3 の 10）を含む平面の少なくとも約 0.25 mm 上に第 1 の方向に沿って延びる。追加的な代表的実施形態では、研磨要素（図 3 では 2、図 4 では 2'）の基部又は底部の上の研磨表面（図 3 では 14、図 4 では 23）の高さは、使用される研磨組成物及び研磨要素のために選択される材料に応じて、0.25 mm、0.5 mm、1.5 mm、2.0 mm、2.5 mm、3.0 mm、5.0 mm、10 mm 又はそれ以上である場合がある。

【0111】

再び図 4 を参照すると、研磨組成物分布層（28 及びガイドプレート 31 全体にわたる開口 26 の深さ及び間隔は、特定の CMP プロセスのための必要に応じて変化する場合がある。研磨要素 24 は、それが互いにに対して、及び研磨組成物分布層 28 及びガイドプレート 31 に対して、平面配向を維持し、研磨組成物分布層 28 及びガイドプレート 31 の表面より上に突出する。

【0112】

いくつかの代表的な実施形態では、ガイドプレート 31 及び任意の研磨組成物分布層（図 4 の 28）又は支持層（図 3 の 8）より上の研磨要素（図 3 では 4、図 4 では 24）の延出によって創出される体積は、研磨組成物分布層（図 4 の 28）又は支持層（図 3 の 8）の表面上の研磨組成物の分布のための余地を提供することができる。研磨要素（図 3 では 4、図 4 では 24）は、研磨要素の材料特性及び研磨組成物分布層（図 4 の 28）又は支持層（図 3 の 8）の表面の研磨組成物（加工液及び / 又は研磨スラリー）に望まれる流れに少なくとも部分的に依存する量に応じて研磨組成物分布層（図 4 の 28）又は支持層（図 3 の 8）より上に突出する。

【0113】

いくつかの実施形態に有用なガイドプレートは、ポリマー類、コポリマー類、ポリマー配合物、ポリマー複合体、又はこれらの組み合わせのような多様な材料で作製することが

10

20

30

40

50

できる。非伝導性で液体不透過性の高分子材料が概して好ましく、ポリカーボネートが特に有用であることが見出された。

【0114】

いくつかの実施形態に有用な、任意の研磨組成物分布層はまた、非常に様々な高分子材料で作製することができる。研磨組成物分布層は、いくつかの実施形態では、少なくとも1つの親水性ポリマーを含む。好ましい親水性ポリマー類としては、ポリウレタン類、ポリアクリレート類、ポリビニルアルコール類、ポリオキシメチレン類、及びこれらの組み合わせが挙げられる。高分子材料は、好ましくは多孔質であり、より好ましくは、研磨運転中に研磨組成物分布層が圧縮されるときに基材の方に向けて正圧をもたらすために発泡体を備える。いくつかの実施形態では、独立気泡又は連続気泡を有する多孔質材料又は発泡体材料が好ましい場合がある。いくつかの特定の実施形態では、研磨組成物分布層は、約10～約90パーセントの多孔率を有する。代替実施形態では、研磨組成物層は、研磨運転中に滑らかな表面を提供するために、例えば、水を吸収することができる親水性ウレタンのようなヒドロゲル材料を、好ましくは約5～約60重量パーセントの範囲で備える場合がある。10

【0115】

いくつかの代表的な実施形態では、研磨組成物分布層は、研磨されている基材の表面にわたって実質的に均一に研磨組成物を分布して、より均一な研磨を提供することができる。研磨組成物分布層は、研磨中に研磨組成物の流量を調節するために、場合により、バッフル、溝（図示せず）、孔等の流れ抵抗要素を含む場合がある。更なる代表的な実施形態では、研磨組成物分布層は、研磨表面から異なる深さで望ましい研磨組成物流量を達成するために、異なる材料の多様な層を含むことができる。20

【0116】

いくつかの代表的な実施形態では、1つ以上の研磨要素は、研磨要素内に画定された開放コア領域又はキャビティを含む場合があるが、そのような構成は必ずしも必要ではない。国際特許出願公開第WO 2006/055720号（Torgersonら）に記載されているようないくつかの実施形態では、研磨要素のコアは、圧力、導電性、キャパシタス、渦電流等を検出するセンサーを含んでもよい。

【0117】

本明細書に開示した研磨パッド及び／又は研磨パッドの製造方法のいくつかの実施形態では、支持層は、可撓性及び柔軟な材料を含む。支持層は、典型的には、その上で熱硬化性樹脂組成物及び放射線硬化性樹脂組成物を含有する組成物が硬化され得る表面を提供するフィルムである。多孔質研磨層が研磨要素を含むいくつかの代表的な実施形態では、少なくともその一部分が多孔質研磨要素を含む研磨要素は、支持層に付着された研磨要素の単一シートとして、支持層と共に形成することができる。30

【0118】

支持層はまた、研磨パッドの使用中、柔軟層を研磨組成物中の水又は他の流体から保護する役割も果たす。支持層は、典型的には、流体不透過性である（ただし、任意のバリヤとの組み合わせにおいて透過性材料を使用して、支持層を通した流体の浸透を防ぐ又は阻止してもよい）。いくつかの代表的な実施形態では、支持層は、シリコーン、天然ゴム、スチレン・ブタジエンゴム、ネオプレン、ポリウレタン、ポリオレフィン、及びこれらの組み合わせから選択される高分子材料を含む。支持層は、充填剤、微粒子、纖維、補強剤等の非常に様々な追加の材料を更に含んでもよい。いくつかの実施形態では、支持層は透明である。40

【0119】

支持層は、例えば材料（例えば、シリコーン、天然ゴム、スチレン・ブタジエンゴム、ネオプレン、ポリウレタン、ポリオレフィン、及びこれらの組み合わせ）をフィルム中に押し出すことにより作製されてもよい。いくつかの実施形態では、材料は、例えばLubrizol Advanced Materials, Inc. (Cleveland, OH) から商標名「ESTANE 58887-NATO2」で入手可能な、又はDow

Chemical (Midland, MI) から商標名「PELLETHANE」、例えば「PELLETHANE 2102-65D」で入手可能なポリウレタンである。支持層として有用な市販のフィルムとしては、例えば Stevens Urethane (Easthampton, Massachusetts) から商標名「ST-1882」、「ST-1035」、「SS-3331」、「SS-1495L」、及び「ST-1880」で入手可能なポリウレタンフィルムが挙げられる。

【0120】

本明細書に開示した研磨パッド及び／又は研磨パッドの製造方法のいくつかの実施形態では、柔軟層は、柔軟ゴム又はポリマー等の可撓性及び柔軟な材料を含む。柔軟層は一般に、研磨表面の方に向けて正圧をもたらすために圧縮性であり、また例えば研磨パッドと研磨されている基材の表面との間に接触の均一性を提供することを補助し得る。いくつかの代表的な実施形態では、柔軟層は、圧縮性高分子材料（例えば、天然ゴム、合成ゴム、又は熱可塑性エラストマーから作製された例えば、発泡高分子材料）から形成されている。独立気泡多孔質材料が有用であり得る。いくつかの実施形態では、柔軟層はポリウレタンを含み、例えば、発泡ポリウレタン又はポリウレタン含浸フェルトであってもよい。柔軟層の厚さは、例えば、0.2～3mmの範囲であってもよい。研磨層が研磨要素を含むいくつかの代表的な実施形態では、少なくともその一部分が多孔質研磨要素を含む研磨要素は、多孔質柔軟層であってもよい柔軟層に付着された研磨要素の単一シートとして、柔軟層と共に形成されてもよい。

【0121】

いくつかの代表的な実施形態では、柔軟層は、シリコーン、天然ゴム、スチレン・ブタジエンゴム、ネオブレン、ポリウレタン、ポリオレフィン、及びこれらの組み合わせから選択される高分子材料を含む。支持層は、充填剤、微粒子、纖維、補強剤等の非常に様々な追加の材料を更に含んでもよい。いくつかの実施形態では、柔軟層は流体不透過性である（しかし、透過性材料を上述した支持層と組み合わせて使用してもよい）。

【0122】

好適な市販の柔軟層としては、例えば、製品記述 4701-60-20062-04、4701-50-20062-04、4701-40-20062-04 を有する、例えば Rogers Corp. (Rogers, CT) から商標名「PORON」で入手可能なマイクロセルラーポリウレタン類が挙げられる。他の好適な柔軟層としては、例えば Rodel, Incorporated (Newark, DE) から商標名「SUBA IV」で入手可能なポリウレタン含浸ポリエステルフェルト、及び Rubberite Cypress Sponge Rubber Products, Inc. (Santa Ana, CA) から商標名「BONDTEX」で入手可能な接着ゴムシートが挙げられる。

【0123】

本明細書に開示した研磨パッド及び／又は研磨パッドの製造方法のいくつかの実施形態では、研磨パッドは、国際特許出願公開第WO 2009/140622号 (Bajajら) に記載されているように、研磨表面に垂直な方向においてパッドを通じて延びるウィンドウを含んで、又は透明な層及び／若しくは透明な研磨要素を使用して、研磨プロセスの光学的終点指示を可能にしてもよい。

【0124】

上で使用されている用語「透明な層」は、層の残りと同じ又は異なる材料で作製することが可能な、透明の領域を含む層を含むことを意図する。いくつかの代表的な実施形態では、研磨要素、支持層、柔軟層、又は研磨層若しくは支持層の1つの領域の少なくとも1つは透明であってもよく、あるいは材料に対して熱及び／又は圧力を適用することにより透明にされてもよい。いくつかの実施形態では、層中に好適に位置づけられた開口部内の定位置に透明材料を流し込んで（例えば、金型を使用して）、透明領域（例えば、研磨層、支持層、又は柔軟層中に）を形成してもよい。いくつかの実施形態では、予め形成したウィンドウの存在下で研磨層を硬化させて、研磨層中に透明領域を形成する。いく

10

20

30

40

50

つかの実施形態では、支持層及び／又は柔軟層全体を、終点検出装置に使用される関心波長範囲においてエネルギーに対して透明の又は透明にすることができる材料で形成してもよい。透明な要素、層、又は領域のために好適な透明材料としては、例えば、透明ポリウレタンが挙げられる。

【0125】

更に、上で使用されている用語「透明」は、終点検出装置に使用される関心波長範囲においてエネルギーに対して実質的に透明な、要素、層、及び／又は領域を含むことを意図する。いくつかの代表的な実施形態では、終点検出装置は、1つ以上の電磁エネルギー源を使用して、紫外線、可視光、赤外線、マイクロ波、電波、これらの組み合わせ等の形態で放射線を発する。いくつかの実施形態では、用語「透明」とは、透過される、透明な要素、層、又は領域に影響する関心波長で、エネルギーの少なくとも約25%（例えば、少なくとも約35%、少なくとも約50%、少なくとも約60%、少なくとも約70%、少なくとも約80%、少なくとも約90%、少なくとも約95%）がそれを透過することを意味する。

10

【0126】

いくつかの代表的な実施形態では、支持層は透明である。いくつかの実施形態では、研磨層は透明である。上記の図3に示した実施形態を含むいくつかの代表的な実施形態では、少なくとも1つの研磨要素が透明である。いくつかの実施形態では、支持層が透明であり、研磨層の少なくとも一部分（例えば、研磨要素）が透明であり、研磨層の透明部分と整合された穴が柔軟層中に存在する。

20

【0127】

上記の図4に示した実施形態を含む追加の代表的な実施形態では、少なくとも1つの研磨要素が透明であり、接着剤層及び柔軟層も透明である。更なる代表的な実施形態では、柔軟層、ガイドプレート、研磨組成物分布層、少なくとも1つの研磨要素、又はこれらの組み合わせが、透明である。

【0128】

本開示は、更に、研磨プロセスにおいて上述した研磨パッドを使用する方法に関し、方法は、基材の表面を、本開示による研磨パッドの多孔質研磨層と接触させる工程と、研磨パッドを基材に対して相対的に移動して、基材の表面を擦り減らす工程と、を含む。いくつかの実施形態では、研磨パッドの多孔質研磨層は複数の研磨要素を含み、研磨要素の少なくともいくつかは多孔質である。いくつかの代表的な実施形態では、研磨パッド表面と基材表面との間の境界面に加工液を提供する場合がある。好適な加工液としては、例えば、米国特許第6,238,592号(Hardyら)及び同第6,491,843号(Srinivasanら)並びに国際特許出願公開第WO 2002/33736号(Heら)に記載されているものが挙げられる。

30

【0129】

いくつかの実施形態では、本開示の、及び／又は本開示の方法により調製された研磨パッド中の研磨層は、少なくとも5マイクロメートル、少なくとも10マイクロメートル、又は少なくとも15マイクロメートルの平均孔径を有してもよい。いくつかの実施形態では、研磨パッドは、最大100、75、50、45、又は40マイクロメートルの平均孔径を有してもよい。例えば、平均孔径は、5～100、5～75、5～50、5～40、又は5～30マイクロメートルの範囲であってもよい。いくつかの実施形態（例えば、界面活性剤の少なくとも1つが含まれ、又はポリマー粒子が纖維である実施形態）では、研磨パッドは、最大30、25、又は20マイクロメートルの平均孔径を有してもよい。孔径は、一般に、孔の直径を指す。しかしながら、孔が球状ではない実施形態では、孔径は、孔の最大寸法を指してもよい。いくつかの実施形態では、孔径の不均一性は、40～75パーセントの範囲、又は40～60パーセントの範囲である。いくつかの実施形態では、孔径の不均一性は、最大75、70、65、60、55、又は50パーセントである。対照的に、熱硬化性組成物を含有する比較組成物は、80、90又は100%を超える孔径不均一性を有し得る。いくつかの実施形態では、本開示による研磨パッド中の研磨層は

40

50

、5～60パーセントの範囲、又は5～55、10～50、若しくは10～40パーセントの範囲の多孔率を有してもよい。

【0130】

本開示による研磨層中の孔径と、比較熱硬化性組成物中の孔径の制御間の差異を、図5A、5B、6A、及び6Bに示す。図5A及び5Bはそれぞれ、下記の実施例における実施例2に記載されている硬化組成物の断面図及び上面図の顕微鏡写真である。対照的に、図6A及び6Bはそれぞれ、比較例3の硬化組成物の断面図及び上面図の顕微鏡写真である。実施例2及び比較例3の両方は、10重量パーセントのポリマー粒子を使用し、同一の方法で混合して調製された。しかしながら、実施例2は放射線硬化及び熱硬化の両方により硬化され、比較例3は熱硬化のみで硬化された。顕微鏡写真は、実施例2の孔が、比較例3の孔よりも良好に制御されることを示している。以下の実施例における表1のデータも、比較例3と比較して実施例2により小さい孔径範囲、より低い孔径不均一性、及びより大きい硬度が存在することを支持する。

【0131】

理論に束縛されるものではないが、孔径及び孔径不均一性の制御は、研磨層の硬度に関連する可能性があると考えられる。いくつかの実施形態では、多孔質研磨層は、少なくとも40、45、又は50のShore D硬度を有する。硬度は、例えば、下記の実施例に記載されている試験方法2に従って測定されてもよい。対照的に、熱硬化性組成物を含有する比較組成物は、40未満のShore D硬度を有し得る。

【0132】

界面活性剤は、本明細書に開示した組成物及び多孔質研磨層中で、例えば、典型的には孔径及び孔径範囲を縮小させるのに有用であり、また界面活性剤の不在下での二重硬化方法を用いた場合と比較して孔の分布を更に向上させる。換言すれば、界面活性剤を添加することにより、孔径分布、孔径、孔の密度、及び孔の形状がより良好に制御でき、これは次に均一性能（例えば、除去速度及びウェハ内部の均一性）の主要な評価基準(metrics)に正の影響を有し得る。以下の実施例における実施例15に記載されている硬化組成物の断面図及び上面図の顕微鏡写真である図7A及び7Bの顕微鏡写真は、界面活性剤の添加が孔径範囲及び孔分布に正の影響を有し得ることを示している。例えば、同一の数のポリマー粒子を有し、また同一の方法で調製したが、界面活性剤を有さない実施例2と比較して、実施例15により小さい孔径範囲が存在する。

【0133】

本開示の選択された実施形態

第1の実施形態では、本開示は研磨パッドを提供し、研磨パッドは、
対向する第1の面及び第2の面を有する柔軟層と、
柔軟層の第1の面上に配置された多孔質研磨層と、を備え、多孔質研磨層は、
熱硬化成分と放射性硬化成分とを含む架橋網状組織であって、放射性硬化成分と熱硬化成分とが架橋網状組織中で共有結合されている、架橋網状組織と、
架橋網状組織中に分散されたポリマー粒子と、
架橋網状組織中に分散された独立気泡孔と、を含む。

【0134】

第2の実施形態では、本開示は、柔軟層と多孔質研磨層との間に介在する支持層を更に備える、第1の実施形態による研磨パッドを提供する。

【0135】

第3の実施形態では、本開示は、熱硬化成分が、ポリウレタン又はポリエポキシドの少なくとも1つを含み、放射性硬化成分が、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリ(ビニルエーテル)、ポリビニル、又はポリエポキシドのうちの少なくとも1つを含む、第1又は第2の実施形態による研磨パッドを提供する。

【0136】

第4の実施形態では、本開示は、熱硬化成分及びポリマー粒子が、それぞれ独立してポリウレタンを含む、第1又は第2の実施形態による研磨パッドを提供する。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 7 】

第5の実施形態では、本開示は、ポリマー粒子が、架橋網状組織中の熱硬化成分又は放射性硬化成分の少なくとも1つに共有結合している、第1～第4の実施形態のいずれか1つによる研磨パッドを提供する。

【 0 1 3 8 】

第6の実施形態では、本開示は、放射性硬化成分がポリアクリレート又はポリメタクリレートの少なくとも1つを含む、第1～第5の実施形態のいずれか1つによる研磨パッドを提供する。

【 0 1 3 9 】

第7の実施形態では、本開示は、ポリアクリレート又はポリメタクリレートが、ウレタン又は尿素結合基を介して熱硬化成分に共有結合されている、第6の実施形態による研磨パッドを提供する。 10

【 0 1 4 0 】

第8の実施形態では、本開示は、多孔質研磨層が、試験方法2で測定した際、少なくとも40のShore D硬度を有する、第1～第7の実施形態のいずれか1つによる研磨パッドを提供する。

【 0 1 4 1 】

第9の実施形態では、本開示は、ポリマー粒子が5マイクロメートル～500マイクロメートルの範囲の平均粒径を有する、第1～第8の実施形態のいずれか1つによる研磨パッドを提供する。 20

【 0 1 4 2 】

第10の実施形態では、本開示は、ポリマー粒子が実質的に球状である、第1～第9の実施形態のいずれか1つによる研磨パッドを提供する。

【 0 1 4 3 】

第11の実施形態では、本開示は、高分子粒子が纖維である、第1～第10の実施形態のいずれか1つによる研磨パッドを提供する。

【 0 1 4 4 】

第12の実施形態では、本開示は、ポリマー粒子が、多孔質研磨層の総重量に基づいて、最大20重量パーセント存在する、第1～第11の実施形態のいずれか1つによる研磨パッドを提供する。 30

【 0 1 4 5 】

第13の実施形態では、本開示は、孔が最大75パーセントの孔径不均一性を有する、第1～第12の実施形態のいずれか1つによる研磨パッドを提供する。

【 0 1 4 6 】

第14の実施形態では、本開示は、孔が5マイクロメートル～100マイクロメートルの範囲の平均孔径を有する、第1～第13の実施形態のいずれか1つによる研磨パッドを提供する。

【 0 1 4 7 】

第15の実施形態では、本開示は、研磨層が支持層又は柔軟層から突出する別個の研磨要素を含む、第1～第14の実施形態のいずれか1つによる研磨パッドを提供する。 40

【 0 1 4 8 】

第16の実施形態では、本開示は、研磨要素がそれぞれ、支持層から遠位方向の末端部を有し、遠位末端部が、研磨要素の研磨表面に垂直な軸線において可動である、第15の実施形態による研磨パッドを提供する。

【 0 1 4 9 】

第17の実施形態では、本開示は、内部に複数の開口部を有するガイドプレートを更に備え、別個の研磨要素のそれぞれが複数の開口部の1つを通して突出する、第15又は16の実施形態による研磨パッドを提供する。

【 0 1 5 0 】

第18の実施形態では、本開示は、研磨要素が接着剤により柔軟層に付着されている、 50

第15～第17の実施形態のいずれか1つによる研磨パッドを提供する。

【0151】

第19の実施形態では、本開示は、柔軟層がシリコーン、天然ゴム、スチレン・ブタジエンゴム、ネオプレン、ポリオレフィン、又はポリウレタンのうちの少なくとも1つを含む、第1～第18の実施形態のいずれか1つによる研磨パッドを提供する。

【0152】

第20の実施形態では、本開示は、研磨パッドの少なくとも一部分が透明である、第1～第19の実施形態のいずれか1つによる研磨パッドを提供する。

【0153】

第21の実施形態では、本開示は、ポリマー粒子が水に可溶である、第1～第20の実施形態のいずれか1つによる研磨パッドを提供する。 10

【0154】

第22の実施形態では、本開示は、多孔質研磨層が、架橋網状組織中の界面活性剤を更に含む、第1～第21の実施形態のいずれか1つによる研磨パッドを提供する。

【0155】

第23の実施形態では、本開示は、研磨パッドの製造方法を提供し、方法は、熱硬化性樹脂組成物、放射線硬化性樹脂組成物、及びポリマー粒子を含有する組成物を提供する工程と、

組成物中に孔を形成する工程と、

組成物を支持層上に配置する工程と、 20

組成物を放射線に暴露して、放射線硬化性樹脂組成物を少なくとも部分的に硬化させ、組成物を加熱して、熱硬化性樹脂組成物を少なくとも部分的に硬化させることにより、支持層上に多孔質研磨層を形成する工程と、を含む。

【0156】

第24の実施形態では、本開示は、多孔質研磨層の反対側の支持層表面に柔軟層を接着結合する工程を更に含む、第23の実施形態による方法を提供する。

【0157】

第25の実施形態では、本開示は、熱硬化性樹脂組成物が、少なくとも2つのイソシアネート基又は少なくとも2つのエポキシド基を有する第1の樹脂と、少なくとも2つのヒドロキシル、アミノ、カルボキシ、又はメルカプタン基を有する少なくとも1つの第2の樹脂と、を含有し、放射線硬化性組成物が、少なくとも2つのアクリレート、メタクリレート、ビニル、又はエポキシド基を含む、第23又は第24の実施形態による方法を提供する。 30

【0158】

第26の実施形態では、本開示は、第1の樹脂が少なくとも2つのイソシアネート基を有し、第2の樹脂が少なくとも2つのヒドロキシル基又は少なくとも2つのアミノ基を有し、放射線硬化性組成物が少なくとも2つのアクリレート又はメタクリレート基を含み、放射線硬化性組成物が、イソシアネート基又はヒドロキシル基の少なくとも1つを更に含む、第25の実施形態による方法を提供する。

【0159】

第27の実施形態では、本開示は、放射線硬化性組成物が、脂肪族の、イソシアネート官能性ウレタンアクリレート又はメタクリレートである、第26の実施形態による方法を提供する。

【0160】

第28の実施形態では、本開示は、多孔質研磨層を形成する前に、支持層上において組成物中に開放金型を配置する工程を更に含む、第23～第27の実施形態のいずれか1つによる方法を提供する。

【0161】

第29の実施形態では、本開示は、孔が独立気泡孔である、第23～第28の実施形態のいずれか1つによる方法を提供する。 50

【 0 1 6 2 】

第30の実施形態では、本開示は、組成物が界面活性剤を更に含む、第23～第29の実施形態のいずれか1つによる方法を提供する。

【 0 1 6 3 】

第31の実施形態では、本開示は、多孔質研磨層が、試験方法2で測定した際、少なくとも40のShore D硬度を有する、第23～第30の実施形態のいずれか1つによる方法を提供する。

【 0 1 6 4 】

第32の実施形態では、本開示は、ポリマー粒子が5マイクロメートル～500マイクロメートルの範囲の平均粒径を有する、第23～第31の実施形態のいずれか1つによる方法を提供する。 10

【 0 1 6 5 】

第33の実施形態では、本開示は、ポリマー粒子が実質的に球状である、第23～第32の実施形態のいずれか1つによる方法を提供する。

【 0 1 6 6 】

第34の施形態では、本開示は、ポリマー粒子が纖維である、第23～第33の実施形態のいずれか1つによる方法を提供する。

【 0 1 6 7 】

第35の実施形態では、本開示は、ポリマー粒子が水に可溶である、第23～第34の実施形態のいずれか1つによる方法を提供する。 20

【 0 1 6 8 】

第36の実施形態では、本開示は、ポリマー粒子が、多孔質研磨層の総重量に基づいて、最大20重量パーセント存在する、第23～第35の実施形態のいずれか1つによる方法を提供する。

【 0 1 6 9 】

第37の実施形態では、本開示は、孔が最大75パーセントの孔径不均一性を有する、第23～第36の実施形態のいずれか1つによる方法を提供する。

【 0 1 7 0 】

第38の実施形態では、本開示は、孔が5マイクロメートル～100マイクロメートルの範囲の平均孔径を有する、第23～第37の実施形態のいずれか1つによる方法を提供する。 30

【 0 1 7 1 】

第39の実施形態では、本開示は、支持層が、支持層に付着され、支持層から突出する別個の研磨要素を含む、第23～第38の実施形態のいずれか1つによる方法を提供する。

【 0 1 7 2 】

第40の実施形態では、本開示は、別個の研磨要素がそれぞれ、付着された末端部と、支持層から遠位方向の末端部と、を有し、遠位末端部が、研磨要素の研磨表面に垂直な軸線において可動である、第39の実施形態による方法を提供する。

【 0 1 7 3 】

第41の実施形態では、本開示は、研磨層が柔軟層から突出する別個の研磨要素を含み、研磨要素がそれぞれ、支持層から遠位方向の末端部を有し、遠位末端部が、研磨要素の研磨表面に垂直な軸線において可動である、第23～第38の実施形態のいずれか1つによる方法を提供する。 40

【 0 1 7 4 】

第42の実施形態では、本開示は、内部に複数の開口部を有するガイドプレートを更に備え、別個の研磨要素のそれぞれが複数の開口部の1つを通して突出する、第39～第41の実施形態のいずれか1つによる方法を提供する。

【 0 1 7 5 】

第43の実施形態では、本開示は、支持層が、シリコーン、天然ゴム、スチレン・ブタ 50

ジエンゴム、ネオプレン、ポリオレフィン、又はポリウレタンのうちの少なくとも1つを含む、第23～第42の実施形態のいずれか1つによる方法を提供する。

【0176】

第44の実施形態では、本開示は、研磨パッドの少なくとも一部分が透明である、第23～第43の実施形態のいずれか1つによる方法を提供する。

【0177】

第45の実施形態では、本開示は研磨方法を提供し、方法は、

基材の表面を、第1～第22の実施形態のいずれか1つによる研磨パッドの多孔質研磨層と接触させる工程と、

研磨パッドを基材に対して相対的に移動して、基材の表面を擦り減らす工程と、を含む。
。

【0178】

第46の実施形態では、本開示は、多孔質研磨層と基材表面との間の境界面に加工液を提供する工程を更に含む、第45の実施形態の方法を提供する。

【0179】

次に、本開示による代表的な研磨パッドについて、下記の非限定的な例を参照して例示する。

【実施例】

【0180】

【表1】

10

20

材料	
略称又は商品名	説明
D100	Bayer Materials Science(Pittsburgh, PA)から商標名「Desmolux D100」で入手可能なイソシアネートウレタンアクリレート。
PHP-75D	Air Products and Chemicals, Inc. (Allentown, PA)から商標名「Airthane PHP-75D」で入手可能なイソシアネートプレポリマー。
P250	Air Products and Chemicals, Inc. から商標名「Versalink P250」で入手可能なオリゴマージアミン。
P650	Air Products and Chemicals, Inc. から商標名「Versalink P650」で入手可能なオリゴマージアミン。
M1	690gのP250と430gのP-650との混合物。
5350D	Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd. Advanced Polymers Group(Tokyo, Japan)から商標名「DAIMIC-BEAZ UCN-5350D」で入手可能なポリウレタン粒子、サイズ35マイクロメートル。 30
5150D	Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd. Advanced Polymers Groupから商標名「DAIMIC-BEAZ UCN-5150D」で入手可能なポリウレタン粒子、サイズ15マイクロメートル。
5070D	Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd. Advanced Polymers Groupから商標名「DAIMIC-BEAZ UCN-5070D」で入手可能なポリウレタン粒子、サイズ7マイクロメートル。
TPO-L	BASF(Florham Park, New Jersey)から商標名「Lucirin TPO-L」で入手可能な2,4,6-トリメチルベンジルフェニルホスфин酸エチルエステル。
ST-1880	Stevens Urethane(Easthampton, Massachusetts)から商標名「ST-1880」で入手可能な芳香族ポリウレタンフィルム。
A15LV	Dow Chemical Company(Midland, Michigan)から商標名「METHOCEL A15 Premium LV」で入手可能なメチルセルロース。
DC5604	Air Products Chemicals, Inc. (Allentown, Pennsylvania)から商標名「DABCO DC5604」で入手可能なシリコーングリコールコポリマー界面活性剤 40

【0181】

試験方法1：F E S E M

Hitachi High-Technologies Corporation(Tokyo, Japan)から入手可能なHitachi S-4500 F E S E Mを使用して、従来の手順に従って物品の走査型電子顕微鏡写真(上面図及び断面図)を得た。物品の断面は、鋭利なかみそり刃で切ることにより得た。続いて、S E M試験に先だって、従来の技術を用いて試料をAu/Pdでスパッター被覆した。物品の断面及び上面の画像を得た。

50

【0182】

試験方法：2：デュロメータ

Rex Gauge Company, Inc. (Buffalo Grove, Illinois) から入手可能なModel 1500 Shore D デュロメータを使用して、デュロメータ測定値を得た。表1に報告した値は5つの測定値の平均であり、各測定は、実施例の異なる研磨構造上で行った。

【0183】

試験方法3：光学顕微鏡による孔径測定

孔径平均、孔径標準偏差(Std. Dev.)、孔径範囲(観察された最大孔径の孔 - 観察された最小孔径の孔)、孔径不均一性(孔径標準偏差を平均孔径で除算し、100を乗算)及び多孔率(孔からなる画像の測定された範囲を画像の全範囲で除算し、100を乗算)を、Media Cybernetics (Bethesda, MD) から入手可能なImage-pro plus 解析ソフトウェアと組み合わせた、Nikon Instruments, Inc (Elgin, IL) から入手可能なMM-40 Nikon 測定顕微鏡を使用して得られた光学画像の画像解析を用いて測定した。

【0184】

光学画像化の前に、試料を以下のようにして調製した。物品から3つの研磨構造を取り、3M Company (St. Paul, Minnesota) から商標名「3M SCOTCH-WELD Epoxy Potting Compound / Adhesive DP270 CLEAR」で得られる埋込用樹脂を使用して、Buehler Ltd. (41, Lake Bluff, Illinois) から入手可能な外径2.5 cm × 内径2.2 cm のフェノール環形態内に密封した。エポキシ中に埋め込まれた構造を、Buehler Ltd. から入手可能なEcomet 3 研磨機 - 艶出し機を使用して、6つの全工程にてヘッド及びプラテン速度120 rpm を用いて、下向きの力(down force) 4.25 psi (29.3 kPa) における6つの工程プロセスにより研磨した。全ての場合において、感圧性接着剤(psa)を使用することにより、示されたサンドペーパー又は研磨パッドをEcomet 3 のプラテンに装着した。

【0185】

工程1：3M Company から商標名「3M WETORDRY PSA Disc 21366」で得られる直径8インチ(20.3 cm)、240グリットのディスク、研磨時間は、研削液として水を用いて3分間であった。

【0186】

工程2：Buehler Ltd. から商標名「CARBIMET 8」PSA Disc 30-5118-600-100 で得られる直径8インチ(20.3 cm)、600グリットのディスク、研磨時間は、研削液として水を用いて6分間であった。

【0187】

工程3：Buehler Ltd. から商標名「TEXMET 1500 Polishing Pad」、40-8618 で得られる直径8インチ(20.3 cm)のパッド、研磨時間は、研磨液として Allied High Tech Products, Inc. (Rancho Dominguez, California) から入手可能な15 μm等級の多結晶ダイヤモンド懸濁液90-30035 を用いて6分間であった。

【0188】

工程4：Buehler Ltd. から商標名「TEXMET 1500 Polishing Pad」、40-8618 で得られる直径8インチ(20.3 cm)のパッド、研磨時間は、研磨液として Allied High Tech Products, Inc. から入手可能な6 μm等級の多結晶ダイヤモンド懸濁液90-30025 を用いて6分間であった。

【0189】

工程5：Buehler Ltd. から商標名「TEXMET 1500 Polishing Pad」、40-8618 で得られる直径8インチ(20.3 cm)のパッド

10

20

30

40

50

、研磨時間は、研磨液としてAllied High Tech Products, Inc.から入手可能な3μm等級の多結晶ダイヤモンド懸濁液90-30020を用いて6分間であった。

【0190】

工程6: Buehler Ltd.から商標名「TEXMET 1500 Polishing Pad」、40-8618で得られる直径8インチ(20.3cm)のパッド、研磨時間は、研磨液としてAllied High Tech Products, Inc.から入手可能な1μm等級の多結晶ダイヤモンド懸濁液90-30015を用いて6分間であった。

【0191】

研磨後、次いで研磨された構造の表面に、Denton Vacuum, LLC(Moorestown, NJ)から入手可能なスパッタリングコーティングを使用して、従来の技術を用いて炭素を被覆した。続いて、光学画像化を行った。

【0192】

(実施例1)

実施例1は、50mLのプラスチックビーカー内に、0.28gの5350D、2.15gのM1、1.83gのPHP-75D、1.27gのD100及び0.06gのTPO-Lを配置することにより調製した。ビーカーをAwatori-Rentaro AR-500 Thinky Mixer (Thinky Corporation (Tokyo, Japan) 製) 内に配置し、AR-500を2つの工程プロセスにて作動させることにより成分と一緒に混合した。第1の工程は、回転1000rpm及び旋回1000rpmで5分間行った。第1の工程の直後に第2の工程を行い、第2の工程は回転30rpm及び旋回2000rpmで15秒間行って樹脂混合物を形成した。樹脂混合物を、長さ19.5cm及び幅9.2cmのアルミニウムプレートから形成された、テフロン被覆、Niめっきアルミニウム金型内に注いだ。金型は、テーパ形状の円筒キャビティの正方形アレイからなっていた。キャビティは、キャビティ頂部で直径7.8mm、キャビティ底部で直径6.5mm、深さ1.8mmを有した。キャビティの中心から中心への距離は、約11.7mmであった。ポリウレタンフィルム、ST-1880の断片を裏張りとして使用した。裏張りを約12cm×10cmのサイズに切り、樹脂混合物を含む金型領域上に配置した。長さ28cm×幅17cm×厚さ3.5mmの石英プレートをポリウレタン裏張りの上に配置し、樹脂をキャビティ内に強制し、キャビティ間に樹脂混合物からなる厚さ約0.5mmの薄いランド領域を形成した。

【0193】

金型、樹脂混合物、裏張り及び石英プレートを、157.5ワット/cm(約400ワット/インチ)で作動させた2つの紫外線ランプ('V'バルブ、Fusion Systems Inc. (Gaithersburg, Maryland) から入手可能)下を通過させることにより、樹脂混合物をUV硬化させた。金型は、光の下を速度約2.4メートル/分(約8フィート/分)で通過し、放射線が石英プレート及びポリウレタン裏張りを通して樹脂混合物に到達した。次いで、金型、部分的に硬化した樹脂混合物及びポリウレタン裏張りを、設定温度100℃を有する炉を介した空気流に2時間移動して樹脂混合物を熱硬化させた。硬化した物品を、ポリウレタン裏張りを穩やかに引くことにより金型から除去し、構造化された研磨構造を有する物品、実施例1を形成した。

【0194】

(実施例2)

実施例2は、樹脂混合物の組成が、0.58gの5350D、2.15gのM1、1.83gのPHP-75D、1.27gのD100及び0.06gのTPO-Lであった以外は、実施例1と同様に調製した。

【0195】

(実施例3)

実施例3は、硬化を逆順で、最初に熱硬化、続いてUV硬化を行った以外は、実施例1

10

20

30

40

50

と同様に調製した。

【0196】

(実施例4)

実施例4は、硬化を逆順で、最初に熱硬化、続いてUV硬化を行った以外は、実施例2と同様に調製した。

【0197】

比較例C1

比較例C1は、樹脂混合物の組成物から5350Dを削除した以外は、実施例1と同様に調製した。

【0198】

比較例C2

比較例C2は、樹脂混合物の組成が0.31gの5350D、2.15gのM1、及び3.65gのPHP-75Dであり、100°での2時間の熱硬化のみを用い、UV硬化工程を削除した以外は、比較例C1と同様に調製した。

【0199】

比較例C3

比較例C3は、樹脂混合物の組成が0.65gの5350D、2.15gのM1、及び3.65gのPHP-75Dであった以外は、比較例C2と同様に調製した。

【0200】

(実施例5)

実施例5は、500mLのプラスチックビーカー内に9.49gの5350D、35.00gのM1、29.69gのPHP-75D、20.63gのD100及び1.03gのTPO-Lを配置することにより調製した。ビーカーをAwatori-Rentaro AR-500 Thinky Mixer内に配置し、AR-500を2つの工程プロセスにて作動させることにより成分を一緒に混合した。第1の工程は、回転1000rpm及び旋回1000rpmで5分間行った。第1の工程の直後に第2の工程を行い、第2の工程は回転30rpm及び旋回2000rpmで15秒間行って樹脂混合物を形成した。

【0201】

幅約21インチ(53cm)、間隙60mil(1.52mm)を有するナイフコーダーを使用して、およそ28cm×28cmの樹脂混合物コーティングを厚さ26μmの裏張り上に調製し、裏張りは熱可塑性ポリウレタン(TPU)、ESTANE 58887-NATO2(Lubrizol Advanced Materials, Inc.(Cleveland, OH)から入手可能)を182°で紙剥離ライナー上にてフィルム形態に押し出すことにより形成された。

【0202】

被覆した樹脂混合物及び裏張りを、12インチ×12インチ(30.5cm×30.5cm)×厚さ0.25インチ(6.35mm)のアルミニウムプレート上に配置した。アルミニウムプレートの後部の凹部内に、直径0.375インチ(9.6mm)×厚さ0.125インチ(3.2mm)の36個の磁石を嵌め込んだ。36個の凹部は正方形アレイであり、凹部の中心から中心への距離は、約5cmであった。凹部の直径及び深さは、それぞれ9.8mm及び4.3mmであった。それぞれ直径約6.2mm、中心から中心への距離約8mmを有する円形穴の六角形アレイを有する約41cm×30cm及び厚さ約1.6mmのテフロン被覆金属ふるいを、樹脂混合物コーティングの上に配置した。ふるいとアルミニウムプレートの磁石との間の磁気引力により、樹脂混合物コーティングをふるいを通して通過させ、金属ふるいと裏張りとの間にコーティングの薄いランド領域を残留させた。コーティングのUV硬化は、石英プレートを使用しなかった以外は、実施例1と同様に行った。実施例1に記載したものと同一の手順を用いた熱硬化が続いた。

【0203】

炉から除去した後、金属ふるいを硬化樹脂から除去し、元の、紙で裏張りされたポリウ

10

20

30

40

50

レタン裏張りに接着したテクスチャード加工されたパッド表面を形成した。紙を除去し、ポリウレタン裏張りの反対側を露出した。厚さ 127 μm の転写用接着剤 (transfer adhesive)、3M Adhesive Transfer Tape 9672 (3M Company 製) を使用して、テクスチャード加工パッド表面のポリウレタン裏張りを、およそ 30 cm × 30 cm × 厚さ 0.0625 インチ (1.59 mm) のポリウレタン発泡体、Rogers 「PORON」ウレタン発泡体、部材番号 4701-50-20062-04 (American Flexible Products, Inc. (Chaska, Minnesota 製)) の断片に手で積層した。直径 18 mm の中心穴を有する直径 23 cm のパッドを積層体から打ち抜き、本発明の構造化研磨構造を有するパッド、実施例 5 を形成した。

10

【0204】

比較例 C 4

比較例 C 4 は、樹脂混合物の組成が 10.48 g の 5350 D、35.00 g の M 1、59.38 g の PHP-75 D であり、100°での 2 時間の熱硬化のみを用い、UV 硬化工程を削除した以外は、実施例 5 と同様に調製した。

【0205】

試験方法 2 及び 3 を使用して、実施例 1 ~ 5 及び比較例 C 1 ~ C 4 のデュロメータ、孔径平均、孔径標準偏差、孔径範囲、孔径不均一性及び多孔率を測定した。結果を下の表 1 に示す。

20

【0206】

【表 2】

表 1. デュロメータ、孔径及び多孔率データ

実施例	デュロメータ	孔径 平均(μm)	孔径 標準偏差(μm)	孔径 範囲(μm)	孔径 不均一性(%)	多孔率 (%)
1	55	31.5	18.2	84.4	57.8	21.3
2	55	32.5	17.8	76.6	54.7	11.2
3	60	30.8	21.9	97.4	71.1	12.1
4	60	26.2	14.0	90.3	53.3	18.4
5	50	33.7	15.7	93.7	46.6	37.3
C1*	60	—	—	—	—	—
C2	35	37.1	40.1	189.1	107.9	21.1
C3	35	37.7	31.9	161.0	84.8	23.1
C4	35	42.1	37.1	190.3	88.0	26.6

30

* 比較例 C 1 は孔を有さなかったため、測定可能な孔径データは存在しなかった。

【0207】

(実施例 6)

実施例 6 は、樹脂混合物の組成が 0.28 g の 5150 D、2.15 g の M 1、1.83 g の PHP-75 D、1.27 g の D 100 及び 0.06 g の TPO-L であった以外は、実施例 1 と同様に調製した。

40

【0208】

例示的実施例 I - 1

例示的実施例 I - 1 は、樹脂混合物の組成が 0.28 g の 5070 D、2.15 g の M 1、1.83 g の PHP-75 D、1.27 g の D 100 及び 0.06 g の TPO-L であった以外は、実施例 1 と同様に調製した。

【0209】

(実施例 7)

実施例 7 は、5350 D の量が 0.05 g であった以外は、実施例 1 と同様に調製した。

【0210】

50

(実施例 8)

実施例 8 は、 5 3 5 0 D の量が 0 . 1 4 g であった以外は、 実施例 1 と同様に調製した。

【 0 2 1 1 】

(実施例 9)

実施例 9 は、 5 3 5 0 D の量が 0 . 9 3 g であった以外は、 実施例 1 と同様に調製した。

【 0 2 1 2 】

例示的実施例 I - 2

例示的実施例 I - 2 は、 5 3 5 0 D の量が 1 . 3 1 g であった以外は、 実施例 1 と同様 10 に調製した。

【 0 2 1 3 】

実施例 6 ~ 9 の F E S E M (試験方法 1) の結果は、 それらが許容可能なレベルの多孔率を有することを示した。例示的実施例 I - 1 及び I - 2 の F E S E M (試験方法 1) の結果は、 それらが低いレベルの多孔率を有することを示した。

【 0 2 1 4 】

(実施例 1 0)

実施例 1 0 は、 以下の変更以外は実施例 5 と同様に調製した。樹脂混合物の組成は、 0 . 6 2 g の A 1 5 L V 、 2 3 g の P - 2 5 0 、 1 5 . 8 3 g の P H P - 7 5 D 、 2 2 g の D 1 0 0 、 1 . 1 g の T P O - L 及び 0 . 6 8 g の D C 5 6 0 4 であった。成分を 5 0 0 20 mL のプラスチック容器内に配置し、 混合した。

【 0 2 1 5 】

樹脂混合物及び T P U 裏張りを有するふるいを、 約 1 5 7 . 5 ワット / cm (約 4 0 0 ワット / インチ) で作動させた 2 つの紫外線ランプ (「 V 」 バルブ、 F u s i o n S y s t e m s I n c . から入手可能) 下を通過させることにより、 樹脂混合物を U V 硬化させた。樹脂混合物は、 光の下を速度約 2 . 4 メートル / 分 (8 フィート / 分) で通過し、 放射線が樹脂混合物を通過した。次いで、 3 M C o m p a n y から商標名 「 3 M S C O T C H P A K 1 0 2 2 R e l e a s e L i n e r 」 で得られるフルオロポリマー被覆ポリエステルフィルム剥離ライナーをふるいの上に置き、 樹脂混合物を部分的に硬化させた。次いで、 このアセンブリを、 ポリウレタン裏張りが頂部にあり、 フルオロポリマー被覆ポリエステルフィルム / ふるい / 一部硬化樹脂混合物が底部にあるようにひっくり返した。アセンブリ全体を同一の U V 硬化プロセスに 2 回目を通し、 裏張りの上に石英プレートを有した。第 2 の U V 硬化の終了後、 石英プレート及びフルオロポリマー被覆ポリエステルフィルムを除去し、 ふるい / 一部硬化樹脂混合物 / 裏張りアセンブリを、 設定温度 1 0 0 を有する炉を介した空気流に 2 時間移動して、 樹脂混合物を熱硬化させた。室温に冷却した後、 直径 1 8 mm の中心穴を有する直径 2 3 cm のパッドを実施例 5 に記載されているように製作し、 実施例 1 0 を得た。

【 0 2 1 6 】

(実施例 1 1)

実施例 1 1 は、 A 1 5 L V の重量が 1 . 2 5 g であった以外は、 実施例 1 0 と同様に調 40 製した。

【 0 2 1 7 】

(実施例 1 2)

実施例 1 2 は、 A 1 5 L V の重量が 3 . 2 0 g であった以外は、 実施例 1 0 と同様に調製した。

【 0 2 1 8 】

(実施例 1 3)

実施例 1 3 は、 A 1 5 L V の重量が 6 . 7 6 g あった以外は、 実施例 1 0 と同様に調製した。

【 0 2 1 9 】

(実施例 14)

実施例 14 は、650 mL のプラスチック容器内に 6.88 g の A15LV、127.78 g の P-250、6.11 g の TPO-L 及び 3.51 g の DC5604 を配置することにより調製した。容器を Awatori-Rentaro AR-500 Thinsky Mixer 内に配置し、AR-500 を回転 1000 rpm 及び旋回 1000 rpm で 4 分間作動させることにより成分を一緒に混合した。容器をミキサーから除去し、87.29 g の PHP-75D 及び 122.22 g の D100 を容器に加えた。混合物は、2 工程混合プロセスを経た。第 1 の工程は、回転 1000 rpm 及び旋回 1000 rpm で 4 分間行った。第 1 の工程の直後に第 2 の工程を行い、第 2 の工程は回転 30 rpm 及び旋回 2000 rpm で 15 秒間行って樹脂混合物を形成した。

10

【0220】

幅約 21 インチ (53 cm) 、間隙 60 mil (1.52 mm) を有するナイフコーダーを使用して、およそ 21 in × 23 in (53.3 cm × 58.4 cm) の樹脂混合物コーティングを厚さ 4 mil (102 μm) の裏張り上に調製し、裏張りは TPU、「ESTANE 58309-022」を、210°で従来の 4 mil (102 μm) ポリエスチル剥離ライナー上にてフィルム形態に押し出すことにより形成された。

【0221】

被覆した樹脂混合物及び裏張りを、24 インチ × 24 インチ (61.0 cm × 61.0 cm) × 厚さ 0.25 インチ (6.35 mm) のアルミニウムプレート上に配置した。アルミニウムプレートの後部の凹部内に、直径 0.375 インチ (9.6 mm) × 厚さ 0.125 インチ (3.2 mm) の 113 個の磁石を嵌め込んだ。凹部は、15 個の列からなる線状アレイであった。8 個の列は、列当たり 8 個の凹部を有した一方、7 個の列は、列当たり 7 個の凹部を有した。列間の間隔は 4 mm であった一方、列内の凹部間の間隔は 7.5 mm であった。凹部の第 1 の列（プレート縁の近傍）は 8 個の凹部を有し、第 2 の列は、7 個の凹部を有した。この交互のパターンは、8 個の凹部を有する第 15 の列まで続いた。偶数列の凹部は、対応する隣接列の凹部の間の中央に位置づけられるよう配置された。凹部の直径及び深さは、それぞれ 9.8 mm 及び 4.3 mm であった。高温に対処できるテープを使用して、凹部内に磁石を固定した。それぞれ直径約 6.2 mm、中心から中心への距離約 8 mm を有する円形穴の六角形アレイを有する約 24 in × 24 in (61.0 cm × 61.0 cm) 及び厚さ約 1.6 mm のテフロン被覆金属ふるいを、樹脂混合物コーティングの上に配置した。ふるいとアルミニウムプレートの磁石との間の磁気引力により、樹脂混合物コーティングをふるいを通して通過させ、金属ふるいと裏張りとの間にコーティングの薄いランド領域を残留させた。

20

【0222】

樹脂混合物を、実施例 10 と同一の硬化手順に従って硬化させた。炉から除去した後、金属ふるいを硬化樹脂から除去し、元の、ポリエスチルで裏張りされたポリウレタン裏張りに接着したテクスチャード加工されたパッド表面を形成した。厚さ 127 μm の転写用接着剤、「3M ADHESIVE TRANSFER TAPE 9672」(3M Company 製) を使用して、テクスチャード加工パッド表面のポリエスチル剥離ライナーを、およそ 21 in × 23 in (53.3 cm × 58.4) × 厚さ 0.0787 インチ (2 mm) のポリウレタン発泡体の断片に手で積層した。直径 20.0 in (50.8 cm) のパッドを積層体から打ち抜き、本発明の構造化研磨構造を有するパッド、実施例 14 を形成した。

30

【0223】

比較例 C 5

比較例 C 5 は、樹脂混合物の組成物から A15LV を削除した以外は、実施例 10 と同様に調製した。

40

【0224】

比較例 C 6

比較例 C 6 は、樹脂混合物の組成が 1.44 g の A15LV、23 g の P-250、4

50

7.50 g の PHP - 75D 及び 0.68 g の DC5604 であり、100 での 2 時間の熱硬化のみを用い、UV 硬化工程を削除した以外は、実施例 10 と同様に調製した。

【0225】

比較例 C 7

比較例 C 7 は、樹脂混合物の組成物から A15LV を削除した以外は、比較例 C 6 と同様に調製した。

【0226】

(実施例 15)

実施例 15 は、樹脂混合物の組成が 7.58 g の 5350D、28.00 g の M1、23.75 g の PHP - 75D、16.50 g の D100、0.83 g の TPO - L 及び 0.77 g の DC5604 であった以外は、実施例 5 と同様に調製した。

【0227】

比較例 C 8

比較例 C 8 は、樹脂混合物の組成が 8.39 g の 5350D、28.00 g の M1、47.50 g の PHP - 75D 及び 3.5 g の DC5604 であり、100 での 2 時間の熱硬化のみを用い、UV 硬化工程を削除した以外は、実施例 15 と同様に調製した。

【0228】

試験方法 2 及び 3 を使用して、実施例 10 ~ 15 及び比較例 C 5 ~ C 8 のデュロメータ、孔径平均、孔径標準偏差、孔径範囲、孔径不均一性及び多孔率を測定した。結果を下の表 2 に示す。

【0229】

【表 3】

表 2. デュロメータ、孔径及び多孔率データ

実施例	デュロメータ	孔径 平均(μm)	孔径 標準偏差 (μm)	孔径 範囲(μm)	孔径 不均一性(%)	多孔率 (%)
10	60	16.2	10.6	63.2	65.6	16.9
11	60	16.0	10.7	61.6	67.2	21.3
12	55	14.0	11.8	57.7	83.8	33.9
13	45	14.9	13.3	81.42	89.5	46.5
14	60	16.2	12.2	62.7	75.5	18.9
15	50	17.2	9.6	51.6	55.9	27.0
C5	65	26.5	25.0	68.9	94.4	0.33
C6	30	18.8	21.0	128.9	111.7	33.3
C7	30	44.5	34.1	105.5	76.6	4.7
C8	30	15.9	16.7	121.7	105.2	22.5

【0230】

本明細書全体を通し、「一実施形態」、「いくつかの実施形態」、「1つ以上の実施形態」、又は「実施形態」を指す参照は、「実施形態(embodiment)」という用語の前に「代表的(exemplary)」という用語が含まれているかどうかに関わらず、その実施形態の、ある特定の特徴、構造、材料、又は特性が、本開示のいくつかの代表的な実施形態の少なくとも1つの実施形態に含まれることを意味する。それゆえに、本明細書全体を通して様々な箇所にある「1つ以上の実施形態では」、「いくつかの実施形態では」、「一実施形態では」、又は「ある実施形態では」といった句の出現は、必ずしも本開示のいくつかの代表的な実施形態の同一の実施形態に言及しているわけではない。更に、特定の特徴、構造、材料、又は特性は、任意の好適な方法で1つ以上の実施形態に組み合わされてもよい。

【0231】

本明細書でいくつかの代表的な実施形態を詳細に説明したが、当然のことながら、当業

10

20

30

40

50

者は上述の説明を理解した上で、これらの実施形態の代替物、変更物、及び均等物を容易に想起することができるであろう。したがって、本開示は本明細書で以上に述べた例示的な実施形態に不当に限定されるべきではないと理解すべきである。特に、本明細書で用いるとき、端点による数値範囲が記載される場合、その範囲内に包含される全ての数を含むことを意図する（例えば、1～5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、及び5を含む）。加えて、本文書中、使用されている全ての数字は用語「約」によって修飾されていると見なされる。更に、本明細書にて参照される全ての出版物及び特許は、それぞれの個々の出版物又は特許が参照により援用されることを明確に及び個別に指示されるかのごとく、それらの全体が同じ範囲で、参照により本明細書に援用される。

【0232】

10

様々な代表的な実施形態が記載された。これらの及び他の実施形態は、以下の「特許請求の範囲」に含まれる。

【図1A】

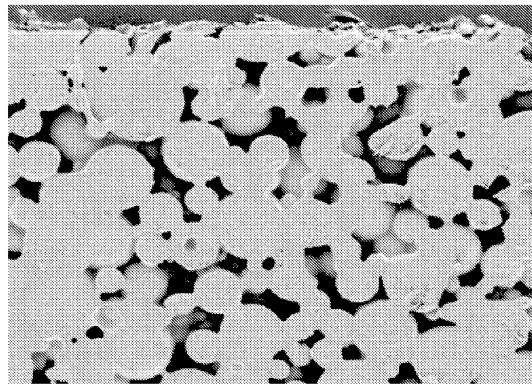


Fig. 1A
先行技術

【図1B】

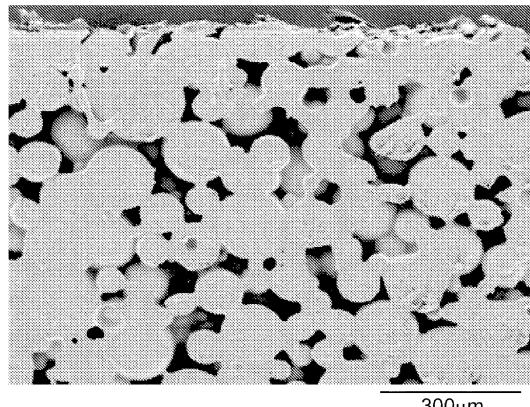


Fig. 1B
先行技術

【図2】

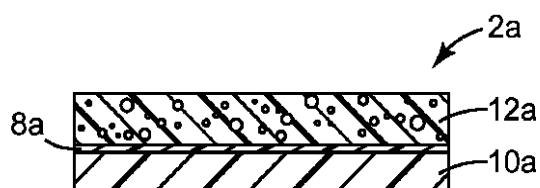


Fig. 2

【図3】

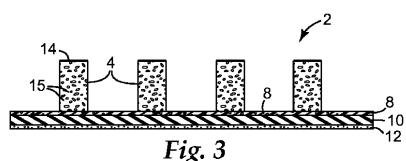


Fig. 3

【図4】

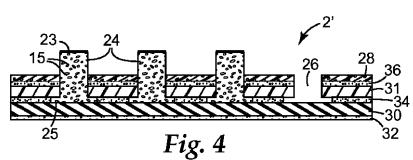


Fig. 4

【図5A】

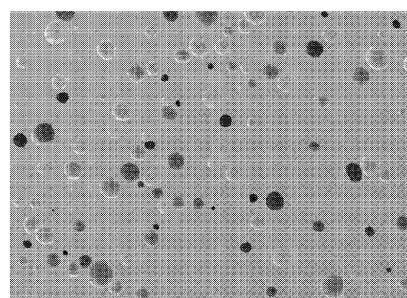


Fig. 5A

【図5B】

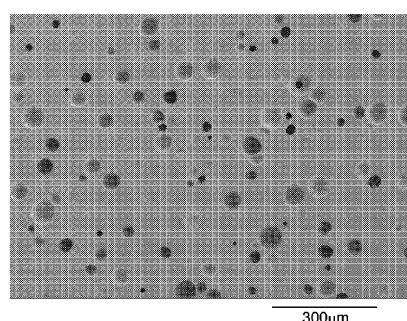


Fig. 5B

【図6A】

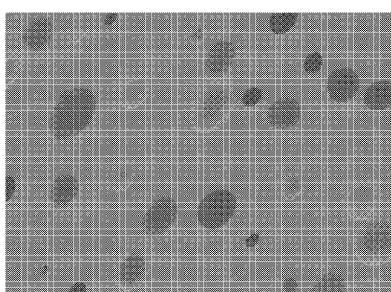
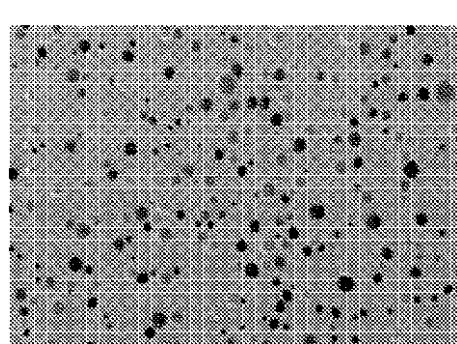


Fig. 6A

【図7A】



300μm

FIG. 7A

【図6B】

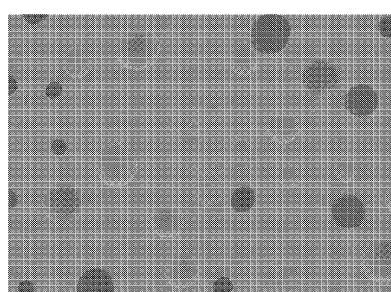
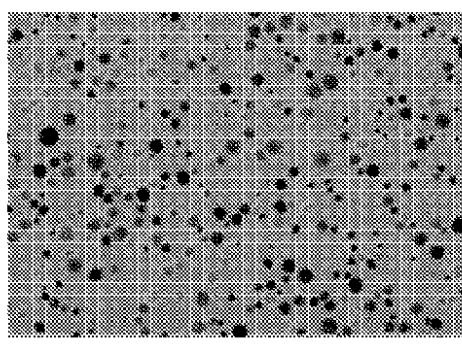
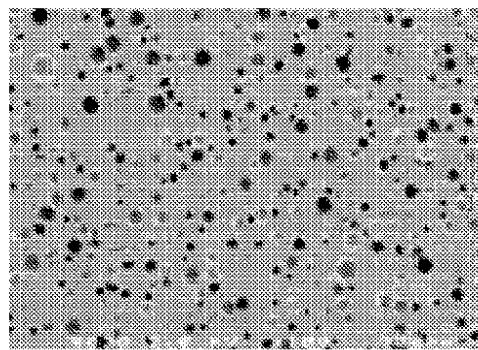


Fig. 6B

【図7B】



【図8】

**FIG. 7B****FIG. 8** $\overline{300\mu\text{m}}$ $\overline{300\mu\text{m}}$

フロントページの続き

(72)発明者 リー， ナイチャオ

アメリカ合衆国， ミネソタ州， セント ポール， ポスト オフィス ボックス 33427
， スリーエム センター

(72)発明者 ジョセフ， ウィリアム ディー.

アメリカ合衆国， ミネソタ州， セント ポール， ポスト オフィス ボックス 33427
， スリーエム センター

審査官 橋本 卓行

(56)参考文献 特開2008-213140 (JP, A)

特開2006-114666 (JP, A)

特表2006-527476 (JP, A)

特表2005-538571 (JP, A)

特表2002-513684 (JP, A)

国際公開第2002/022309 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/304

B24B 37/11

B24B 37/22

B24B 37/24

B24D 3/00