



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년09월29일
(11) 등록번호 10-2160987
(24) 등록일자 2020년09월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/12 (2006.01) B24B 37/24 (2012.01)
C08G 18/40 (2006.01) C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/82 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0117547
(22) 출원일자 2014년09월04일
심사청구일자 2019년06월17일
(65) 공개번호 10-2015-0027722
(43) 공개일자 2015년03월12일
(30) 우선권주장
14/017,998 2013년09월04일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020050034554 A
KR1020060124686 A
US20080139684 A1

(73) 특허권자
롬 앤드 하스 일렉트로닉 머티리얼스 씨애플 홀딩스, 인코포레이티드
미국 19713 델라웨어주 뉴워크 벨레뷰 로드 451
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 미시건 (우편번호 48674) 미드랜드 에이취. 에이취. 다우 웨이 2211
(72) 발명자
예 팽지
미국 19808 델라웨어 월명턴 크레스트라인 로드 5409
드그루트 마티
미국 19709 델라웨어 미들타운 이스트 유니언 드 라이브 218
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 김영

전체 청구항 수 : 총 10 항

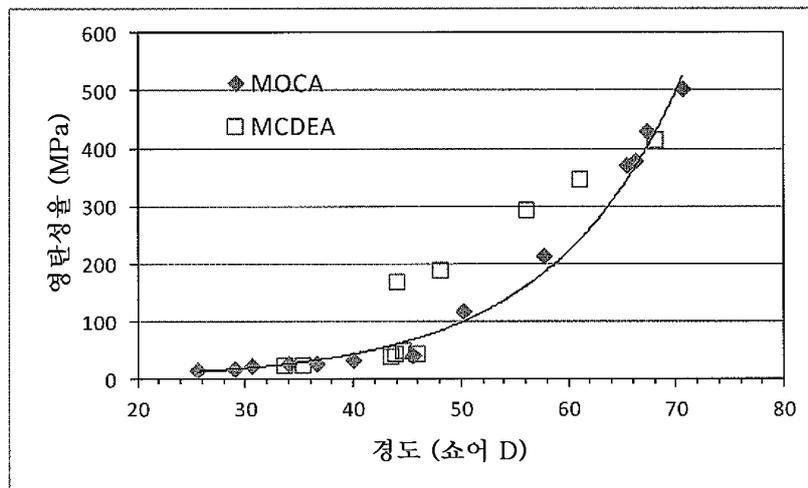
심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 폴리우레탄 연마 패드

(57) 요약

본 발명은 반도체, 광학 및 자기 기재를 평탄화하는데 적합한 연마 패드를 제공한다. 연마 패드는 폴리프로필렌 글리콜과 톨루엔 디이소시아네이트가 이소시아네이트-종결 반응 생성물을 생성하는 예비중합체 반응으로부터 형성된 주조 폴리우레탄 중합체 물질을 포함한다. 톨루엔 디이소시아네이트는 5 중량% 미만의 지방족 이소시아네이트를 가지고; 이소시아네이트-종결 반응 생성물은 5.55 내지 5.85 중량%의 미반응 NCO를 가진다. 이소시아네이트-종결 반응 생성물은 4,4'-메틸렌-비스(3-클로로-2,6-디에틸아닐린) 경화제로 경화된다. 비-다공성 경화 중합체는 0.04 내지 0.10의 탄젠트 델타, 140 내지 240 MPa의 영탄성률 및 44 내지 56의 쇼어 D 경도를 가진다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

머네인 제임스

미국 19403 펜실베니아 노리스타운 매그놀리아 레
인1701

제임스 데이비드 비

미국 19711 델라웨어 뉴어크 아로니민크 드라이브
221

컬프 매리 조

미국 19711 델라웨어 뉴어크 히긴스 로드 18

명세서

청구범위

청구항 1

이소시아네이트-중결 반응 생성물을 생성하기 위한 폴리프로필렌 글리콜과 톨루엔 디이소시아네이트의 예비중합체 반응으로부터 형성된 주조 폴리우레탄 중합체 물질을 포함하고,

여기서, 톨루엔 디이소시아네이트는 5 중량% 미만의 지방족 이소시아네이트를 가지고;

이소시아네이트-중결 반응 생성물은 5.55 내지 5.85 중량%의 미반응 NCO를 가지고;

이소시아네이트-중결 반응 생성물은 4,4'-메틸렌-비스(3-클로로-2,6-디에틸아닐린) 경화제로 경화되고;

비-다공성 상태에서 측정할 때, 경화된 중합체가 비틀림 측정도구(torsion fixture)로 20 내지 100 °C에서 0.04 내지 0.10의 탄젠트 델타 (ASTM 5279), 실온에서 140 내지 240 MPa의 영탄성율 (ASTM-D412) 및 실온에서 44 내지 56의 쇼어 D 경도 (ASTM-D2240)를 가지는,

반도체, 광학 및 자기 기재 중 하나 이상을 평탄화하는데 적합한 연마 패드.

청구항 2

제1항에 있어서, 비-다공성인 연마 패드.

청구항 3

제1항에 있어서, 이소시아네이트-중결 반응 생성물 및 4,4'-메틸렌-비스(3-클로로-2,6-디에틸아닐린)이 80 내지 120 %의 NH₂ 대 NCO 화학양론 비율을 가지는 연마 패드.

청구항 4

제1항에 있어서, 평균 직경이 200 μm 미만인 기공을 포함하는 연마 패드.

청구항 5

제4항에 있어서, 기공을 형성하는 중합체 미소구를 포함하는 연마 패드.

청구항 6

이소시아네이트-중결 반응 생성물을 생성하기 위한 폴리프로필렌 글리콜과 톨루엔 디이소시아네이트의 예비중합체 반응으로부터 형성된 주조 폴리우레탄 중합체 물질을 포함하고,

여기서, 톨루엔 디이소시아네이트는 5 중량% 미만의 지방족 이소시아네이트를 가지고;

이소시아네이트-중결 반응 생성물은 5.55 내지 5.85 중량%의 미반응 NCO를 가지고;

이소시아네이트-중결 반응 생성물은 4,4'-메틸렌-비스(3-클로로-2,6-디에틸아닐린) 경화제로 경화되고;

비-다공성 상태에서 측정할 때, 경화된 중합체가 비틀림 측정도구로 20 내지 100 °C에서 0.04 내지 0.10의 탄젠트 델타 (ASTM 5279), 실온에서 180 내지 240 MPa의 영탄성율 (ASTM-D412) 및 실온에서 46 내지 54의 쇼어 D 경도 (ASTM-D2240)를 가지는,

반도체, 광학 및 자기 기재 중 하나 이상을 평탄화하는데 적합한 연마 패드.

청구항 7

제6항에 있어서, 비-다공성인 연마 패드.

청구항 8

제6항에 있어서, 이소시아네이트-중결 반응 생성물 및 4,4'-메틸렌-비스(3-클로로-2,6-디에틸아닐린)이 100 내

지 112 %의 NH₂ 대 NCO 화학양론 비율을 가지는 연마 패드.

청구항 9

제6항에 있어서, 평균 직경이 5 내지 100 μm인 기공을 포함하는 연마 패드.

청구항 10

제9항에 있어서, 기공을 형성하는 중합체 미소구를 포함하는 연마 패드.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서는 기재의 연마 및 평탄화에 유용한 연마 패드 및 특히 결점 수준이 낮은 평탄화 연마 패드에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리우레탄 연마 패드는 정밀도를 요구하는 다양한 연마 용도에 사용되는 기본적인 패드-형이다. 이러한 폴리우레탄 연마 패드는 실리콘 웨이퍼, 패턴화된 웨이퍼, 평판 디스플레이 및 자기 저장 디스크를 연마하는 데 효과적이다. 특히, 폴리우레탄 연마 패드는 집적 회로를 제작하는데 사용되는 대부분의 연마 공정에서 기계적 보전성 및 화학적 저항성을 제공한다. 예를 들어, 폴리우레탄 연마 패드는 파열 저항성 고 강도; 연마 중 마모 문제의 방지를 위한 내마모성; 및 강산성 및 강 부식성 연마 용액의 공격에 저항하는 안정성을 가진다.

[0003] 반도체의 제조는 보통 여러 화학적 기계적 평탄화 (Chemical Mechanical Planarization, CMP) 공정에 관련된다. 각 CMP 공정에서, 후속 층을 받아들이기 위해 평탄화 또는 편평도를 유지하는 방식으로, 연마 패드는 연마 용액, 예컨대 연마제-함유 연마 슬러리 또는 연마제-무함유 반응성 액체와 함께 여분의 물질의 제거한다. 이러한 층들의 적층은 집적 회로를 형성하는 방식으로 결합한다. 보다 높은 작동 속도, 보다 낮은 누수 전류 및 감소된 전력 소비를 갖춘 소자에 대한 요구 때문에 이러한 반도체 소자의 제작은 계속하여 보다 복잡해지고 있다. 소자 구조의 면에서, 이는 보다 정밀한 형상부 기하학 및 증가된 금속화 수준을 의미한다. 이러한 증가된 엄격한 소자 설계 필요사항은 보다 낮은 유전 상수를 가진 신규한 유전체 물질과 더불어 구리 금속화의 적용을 유도하고 있다. 흔히 낮은 k 및 극히 낮은 k 물질과 결부되는 물성의 감소는 소자의 복잡성의 증가와 함께 CMP 소모품, 예컨대 연마 패드 및 연마 용액에 대해 보다 높은 요구사항으로 이어지고 있다.

[0004] 특히, 낮은 k 및 극히 낮은 k 유전체는 기존 유전체에 비해 기계적 강도가 더 낮고, 부착이 더 열악하여, 평탄화를 보다 어렵게 만든다. 추가로, 집적 소자의 형상부 크기가 감소함에 따라, CMP-유래 결함, 예컨대 스크래칭이 보다 큰 문제가 된다. 또한, 집적 회로의 필름 두께 감소는, 웨이퍼 기재에 용인되는 수준의 토포그래피 (topography)를 제공하는 반면(이러한 토포그래피는 점점 더 엄격한 평탄성, 디싱(dishing) 및 부식 사양을 요구한다), 동시에 결함의 향상을 필요로 한다.

[0005] 폴리우레탄을 케이크(cake)로 주조하고, 상기 케이크를 여러 개의 얇은 연마 패드로 절단하는 것이 지속적으로 재현가능한 연마 특성을 가진 연마 패드의 효과적인 생산 방법임이 증명되었다. 미국 특허 제7,414,080호의 엠.제이. 쿨프(M.J. Kulp)는 낮은 유리(free) 톨루엔 디이소시아네이트계 연마 패드를 사용하는 것이 생성물의 균일성을 향상시킨다는 것을 개시한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 불행히도, 이러한 제형에서 생산된 폴리우레탄 패드는, 가장 어려운 저결점 연마 용도에 필요한, 평탄화 및 구리 디싱 특성이 부족하다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 양태는 이소시아네이트-중결 반응 생성물을 생성하기 위한 폴리프로필렌 글리콜과 톨루엔 디이소시아네이트의 예비중합체 반응으로부터 형성된 주조 폴리우레탄 중합체 물질을 포함하고, 여기서, 톨루엔 디이소시아네이트는 5 중량% 미만의 지방족 이소시아네이트를 가지고; 이소시아네이트-중결 반응 생성물은 5.55 내

지 5.85 중량%의 미반응 NCO를 가지고, 이소시아네이트-종결 반응 생성물은 4,4'-메틸렌-비스(3-클로로-2,6-디에틸아닐린) 경화제로 경화되고; 비-다공성 상태에서 측정할 때, 경화된 중합체가 비틀림 측정도구(torsion fixture)로 20 내지 100 °C에서 0.04 내지 0.10의 탄젠트 델타 (ASTM 5279), 실온에서 140 내지 240 MPa의 영탄성율 (ASTM-D412) 및 실온에서 44 내지 56의 쇼어 D 경도 (ASTM-D2240)를 가지는, 반도체, 광학 및 자기 기재 중 하나 이상을 평탄화하는데 적합한 연마 패드를 제공한다.

[0008] 본 발명의 또다른 양태는 이소시아네이트-종결 반응 생성물을 생성하기 위한 폴리프로필렌 글리콜과 톨루엔 디이소시아네이트의 예비중합체 반응으로부터 형성된 주조 폴리우레탄 중합체 물질을 포함하고, 여기서, 톨루엔 디이소시아네이트는 5 중량% 미만의 지방족 이소시아네이트를 가지고; 이소시아네이트-종결 반응 생성물은 5.55 내지 5.85 중량%의 미반응 NCO를 가지고, 이소시아네이트-종결 반응 생성물은 4,4'-메틸렌-비스(3-클로로-2,6-디에틸아닐린) 경화제로 경화되고; 비-다공성 상태에서 측정할 때, 경화된 중합체가 비틀림 측정도구로 20 내지 100 °C에서 0.04 내지 0.10의 탄젠트 델타 (ASTM 5279), 실온에서 180 내지 240 MPa의 영탄성율 (ASTM-D412) 및 실온에서 46 내지 54의 쇼어 D 경도 (ASTM-D2240)를 가지는, 반도체, 광학 및 자기 기재 중 하나 이상을 평탄화하는데 적합한 연마 패드를 제공한다.

발명의 효과

[0009] NCO 폴리프로필렌 글리콜 5.55 내지 5.85 중량%와 MCDEA 경화제의 특별한 조합은 구리 연마 용도에 대해 평탄화, 낮은 결함 및 낮은 구리 디싱이라는 우수한 조합을 제공한다. 또한, 상기 제형은 온도 편차가 적은 지속적인 연마에 대해 20 내지 100 °C의 안정된 탄젠트 델타를 가진다. 마지막으로, 상기 제형은 낮은 TEOS 결합과 함께 우수한 텅스텐 제거 속도를 가진 비-다공성 패드를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 상이한 경화제로 경화된 패드 물질의 영탄성률 대 경도의 플롯을 나타낸다.

도 2는 상이한 경화제로 제조된 패드 중합체를 비교하는 0 내지 100 °C의 탄젠트 델타의 플롯이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 연마 패드는 반도체, 광학 및 자기 기재 중 하나 이상의 평탄화에 적합하다. 보다 바람직하게는, 패드는 반도체 기재를 연마하는데 유용하다. 연마 패드는 이소시아네이트-기재 반응 생성물을 형성하는 폴리프로필렌 글리콜, 톨루엔 디이소시아네이트의 예비중합체 반응물로부터 형성된 주조 폴리우레탄 중합체 물질을 포함한다. 톨루엔 디이소시아네이트는 4,4'-메틸렌-비스(3-클로로-2,6-디에틸아닐린) 경화제로 경화된다. 비-다공성 경화 생성물은 고온에까지의 일관된 연마 거동을 위해 20 내지 100 °C에서 측정할 때 0.04 내지 0.10의 탄젠트 델타를 가진다. 추가로, 비-다공성 경화 생성물은 140 내지 240 MPa의 영탄성률을 가진다. 이러한 탄성률은 평탄화, TEOS 부식 및 구리 디싱 성능의 뛰어난 조합을 제공한다. 바람직하게는, 비-다공성 경화 생성물은 180 내지 240 MPa의 영탄성율을 가진다. 낮은 결함의 경우, 비-다공성 경화 생성물은 44 내지 56의 쇼어 D 경도를 가진다. 가장 바람직하게는, 비-다공성 경화 생성물은 46 내지 54의 쇼어 D 경도를 가진다.

[0012] 중합체는 비-다공성; 및 다공성 또는 충전된 연마 패드를 형성하기에 효과적이다. 본 명세서의 목적상, 연마 패드의 충전제는 연마 중에 이탈하거나 용해되는 고체 입자 및 액체-충전 입자 또는 구체를 포함한다. 본 명세서의 목적상, 다공성은 기체-충전 입자, 기체-충전 구체 및 기타 수단, 예컨대 기체를 점성계로 기계적으로 포말화, 기체를 폴리우레탄 용융물 내로 주입, 현장에서 기체를 기상 생성물과의 화학 반응을 사용하여 도입, 또는 용해 기체가 기포를 형성하도록 압력 감소로 형성된 공극을 포함한다. 다공성 연마 패드는 0.1 부피% 이상의 다공성 또는 충전제 농도를 함유한다. 이러한 다공성 또는 충전제는 연마 패드가 연마 중 연마 유체를 전달하는 능력에 기여한다. 바람직하게는, 연마 패드는 0.2 내지 70 부피%의 다공성 또는 충전제 농도를 가진다. 가장 바람직하게는, 연마 패드는 0.25 내지 60 부피%의 다공성 또는 충전제 농도를 가진다. 임의적으로, 기공은 200 μm 미만의 평균 직경을 가진다. 바람직하게는, 기공 또는 충전제 입자는 10 내지 100 μm의 중량 평균 직경을 가진다. 가장 바람직하게는, 기공 또는 충전제 입자는 15 내지 90 μm의 중량 평균 직경을 가진다. 확장된 중공-중합체 미소구의 중량 평균 직경의 공칭 범위는 15 내지 50 μm이다.

[0013] 임의적으로, 패드는 비-다공성이다. 비-다공성 패드는 뛰어난 패드 수명 및 평탄화를 요하는 용도에 특히 유용하다. 특히, 다이아몬드 컨디셔너로부터의 거대홈(macrogroove)과 조도화(roughened) 표면을 가진 비-다공성 패드는 구리 및 텅스텐 용도에 효과적이다. 일반적으로, 거대조직(macrotecture) 또는 미소조직(microtextur

e)은 비-다공성 패드의 경우 제거 속도를 증가시킨다.

- [0014] 충전제 기체를 사용하여 직접적으로 또는 간접적으로 형성된 기공의 경우 기공 균일성을 조절하는데 있어, 미반응 NCO 농도를 조절하는 것이 특히 효과적이다. 고체 및 액체에 비해 기체가 훨씬 더 높은 속도와 더 큰 정도로 열적 팽창을 하는 경향이 있기 때문이다. 예를 들어, 상기 방법은 중공 미소구를 예비-팽창 또는 현장에서 팽창하여 주조하여; 화학적 발포제를 사용하여; 기체 내에서 기계적으로 포말화하여; 및 용해 기체, 예컨대 아르곤, 이산화탄소, 헬륨, 질소 및 공기, 또는 초임계 유체, 예컨대 초임계 이산화탄소 또는 반응 생성물로서 현장에서 형성된 기체를 사용하여 형성된 다공성에 특히 효과적이다.
- [0015] 중합체 물질은 폴리프로필렌 에테르 글리콜(PPG) 및 4,4'-메틸렌-비스-(3-클로로-2,6-디에틸아닐린)(MCDEA)을 사용해 형성된 폴리우레탄이다. 본 명세서의 목적상, "폴리우레탄"은 이관능성 또는 다관능성 이소시아네이트로부터 유래한 생성물, 예컨대 폴리에테르우레아, 폴리에스테르우레아, 폴리이소시아누레이트, 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리에탄우레아, 이들의 공중합체 및 이들의 혼합물이다. 패드의 연마 특성을 조절하기 위한 하나의 접근 방법은 그것의 화학적 조성을 변경하는 것이다. 추가로, 원재료 및 제조 공정의 선택이 중합체 형태 및 연마 패드의 제조에 사용되는 물질의 최종 특성에 영향을 준다.
- [0016] 바람직하게는, 우레탄 제조는 다관능성 방향족 이소시아네이트와 예비중합체 폴리올로부터의 이소시아네이트-종결 우레탄 예비중합체의 제조와 관련된다. 본 명세서의 목적상, 용어 예비중합체 폴리올은 폴리프로필렌 에테르 글리콜(PPG), 이의 공중합체 및 이의 혼합물이다. 바람직하게는, 다관능성 방향족 이소시아네이트는 5 중량% 미만의 지방족 이소시아네이트를, 보다 바람직하게는 1 중량% 미만의 지방족 이소시아네이트를 함유하는 톨루엔 디이소시아네이트이다.
- [0017] 보통, 예비중합체 반응 생성물은 4,4'-메틸렌-비스-(3-클로로-2,6-디에틸아닐린) 또는 이의 혼합물, 예컨대 기타 폴리아민과의 혼합물과 반응하거나 경화된다. 본 명세서의 목적상, 폴리아민은 디아민 및 기타 다관능성 아민을 포함한다. 기타 경화성 폴리아민의 예는 방향족 디아민 또는 폴리아민, 예컨대 4,4'-메틸렌-비스-o-클로로아닐린(MOCA); 디메틸티오톨루엔디아민; 트리메틸렌글리콜 디-p-아미노벤조에이트; 폴리테트라메틸렌옥시드 디-p-아미노벤조에이트; 폴리테트라메틸렌옥시드 모노-p-아미노벤조에이트; 폴리프로필렌옥시드 디-p-아미노벤조에이트; 폴리프로필렌옥시드 모노-p-아미노벤조에이트; 1,2-비스(2-아미노페닐티오)에탄; 4,4'-메틸렌-비스-아닐린; 디에틸톨루엔디아민; 5-tert-부틸-2,4- 및 3-tert-부틸-2,6-톨루엔디아민; 5-tert-아밀-2,4- 및 3-tert-아밀-2,6-톨루엔디아민 및 클로로톨루엔디아민을 포함한다. 바람직하게는, 예비중합체 반응 생성물은 단일 4,4'-메틸렌-비스-(3-클로로-2,6-디에틸아닐린) 경화제와 반응하거나 경화된다. 임의적으로, 예비중합체의 사용을 방지하는 단일 혼합 단계를 사용하여 연마 패드용 우레탄 중합체를 제조하는 것이 가능하다.
- [0018] 폴리우레탄 중합체 물질은 바람직하게는 톨루엔 디이소시아네이트와 폴리프로필렌 에테르 글리콜의 예비중합체 반응 생성물과 4,4'-메틸렌-비스-(3-클로로-2,6-디에틸아닐린)을 사용하여 형성된다. 바람직하게는, 예비중합체 반응 생성물은 5.55 내지 5.85 중량%의 미반응 NCO를 가진다. 바람직하게는, 예비중합체는 0.1 중량% 미만의 유리 TDI 단량체를 가지고, 기존의 예비중합체보다 일관된 예비중합체 분자량 분포를 가져서, 뛰어난 연마 특성을 가지는 연마 패드를 형성하는 것을 촉진한다. 이러한 향상된 예비중합체 분자량 일관성과 낮은 유리 이소시아네이트 단량체는 보다 신속하게 겔화하는 경향이 있는 보다 낮은 점도의 예비중합체를 초기에 생성하여, 다공성 분포와 연마 패드의 일관성을 더욱 향상시킬 수 있는 점도 조절을 촉진한다. 추가로, 저분자량 폴리올 첨가제, 예컨대 디에틸렌 글리콜, 부탄디올 및 트리프로필렌 글리콜은 예비중합체 반응 생성물의 미반응 NCO의 중량%의 조절을 촉진한다.
- [0019] 미반응 NCO의 중량%를 조절하는 것 외에, 경화제 및 예비중합체 반응 생성물은 바람직하게는 80 내지 120 %의 OH 또는 NH₂ 대 미반응 NCO 화학양론 비를 가지고; 가장 바람직하게는, 100 내지 112 %의 OH 또는 NH₂ 대 미반응 NCO 화학양론 비를 가진다.
- [0020] 연마 패드가 폴리우레탄 물질인 경우, 연마 패드는 바람직하게는 0.5 내지 1.25 g/cm³의 밀도를 가진다. 가장 바람직하게는, 폴리우레탄 연마 패드는 0.6 내지 1.15 g/cm³의 밀도를 가진다.
- [0021] 비-다공성 패드의 경우, 통상적인 원형 또는 원형이면서 급격한 홈 패턴이 효과적이다. 바람직하게는 홈 패턴은 파편을 제거하기 위한 보다 큰 제1 패턴과 제거 속도를 증가시키기 위한 보다 작은 제2 채널의 두 개의 홈 패턴의 중첩이다. 예를 들어, 깊이 30 밀(mi) (0.760 mm), 폭 20 밀 (0.508 mm) 및 피치(pitch) 120 밀 (3.05 mm)인 원형 홈이 보다 큰 제1 채널을 대표하고, 깊이 15 밀 (0.381 mm), 폭 10 밀 (0.254 mm) 및 피치

30 밀 (0.760 mm)을 가지는 세 개의 원형 홈의 제2 세트가 보다 작은 채널을 제공한다. 이러한 크고 작은 채널의 조합은 낮은 결합, 공정 안정성 및 높은 속도의 효과적인 조합에 기여할 수 있다.

[0022] 실시예

[0023] (a) 다관능성 이소시아네이트 (즉, 톨루엔 디이소시아네이트) 및 폴리에테르 계 폴리올 (예컨대, 챔투라 사 (Chemtura Corporation)에서 시판되는 아디프렌(Adiprene)® LF750D 및 표에 나열된 기타의 것)의 반응에 의해 취득된 51 °C (또는 다양한 제형에 기초한 바람직한 온도)의 이소시아네이트 종결 예비중합체; (b) 116 °C의 경화제 및 임의로, (c) 중공 코어 충전제 (즉, 악조 노벨(Akzo Nobel)에서 취득할 수 있는 익스판셀(Expancel)® 551DE40d42, 551DE20d60, 461DE20d70 또는 920DE80d30)의 조절된 혼합물로 주조 폴리우레탄 케이크를 제조하였다. 이소시아네이트 종결 예비중합체 및 경화제의 비율은 경화제 내의 활성 수소 기 (즉, -OH 기 및 -NH₂ 기의 합)에 대한 이소시아네이트 종결 예비중합체 내의 미반응 이소시아네이트 (NCO) 기의 비율에 의해 정의되는 바와 같이, 화학양론이 표에 나열된 각 제형에 따라 정해지도록 정하였다. 경화제 첨가 전에 중공 코어 충전제를 이소시아네이트 종결 예비중합체 내로 혼합하였다. 이어서 혼합된 중공 코어 충전제와 이소시아네이트 종결 예비중합체를 고 전단력 믹스 헤드를 사용하여 함께 혼합하였다. 믹스 헤드를 꺼낸 후에, 조합물을 5 분 기간에 걸쳐 86.4 cm (34 인치) 직경 원형 몰드 내로 담아서 대략 8 cm (3 인치)의 총 주입(pour) 두께가 되게 하였다. 담겨진 조합물을 15분 동안 겔화하도록 둔 후 몰드를 경화 오븐 내에 위치하였다. 이어서 몰드를 다음 주기를 이용하여 경화 오븐 내에서 경화시켰다: 상온에서 104 °C까지의 오븐 설정점 온도 30 분 경사, 이어서 104 °C에서 오븐 설정점 온도 15.5 시간 동안 유지, 및 이어서 104 °C에서 21 °C 아래까지 오븐 설정점 온도 2 시간의 경사.

[0024] 이어서 경화된 폴리우레탄 케이크를 몰드로부터 제거하고 30 내지 80 °C의 온도에서 평균 두께 2.0 mm (80 밀)의 복수의 연마 층으로 얇게 깎았다 (이동 날을 사용하여 절단). 얇게 절단은 각 케이크의 상부로부터 시작하였다.

[0025] 실시예 1

[0026] 표 1은 다양한 예비중합체, 이소시아네이트 함량 및 경화제를 사용하여 상기 방법으로 제조된 일련의 패드에 대한 제형을 포함한다.

[0027] <표 1>

아디프렌® 및 비브라탄(Vibrathane)®은 캡투라 사의 우레탄 예비중합체 제품으로, 모든 NCO 값은 공칭 양을 나타낸다.

제형	폴리올 주쇄	이소시아네이트 예비중합체	미반응 NCO 중량%	경화제	화학양론 (%)
A-1	PTMEG	아디프렌 LF750D	8.9	MOCA	85
B-1	PTMEG	아디프렌 LF750D	8.9	MOCA	105
C-1	PTMEG	아디프렌 LF750D	8.9	MOCA	115
D-1	PTMEG/PPG	아디프렌 LF750D/ LFG740D	8.8	MOCA	95
E-1	PTMEG/PPG	아디프렌 LF750D/ LFG963A	7.3	MOCA	97
F-1	PPG	비브라탄 B628	4.2	MOCA	95
F-2	PPG	비브라탄 B628	4.2	MOCA	105
G-1	PTMEG	아디프렌 LF900A	3.8	MOCA	95
G-2	PTMEG	아디프렌 LF900A	3.8	MOCA	105
H-1	PTMEG	아디프렌 LF800A	2.9	MOCA	95
H-2	PTMEG	아디프렌 LF800A	2.9	MOCA	105
I-1	PPG	아디프렌LFG963A	5.75	MOCA	90
I-2	PPG	아디프렌LFG963A	5.75	MOCA	102.5
1	PPG	아디프렌LFG963A	5.75	MCDEA	102.5
2	PPG	아디프렌LFG963A	5.75	MCDEA	110
E-2	PTMEG/PPG	아디프렌 LF750D/ LFG963A	7.3	MCDEA	110
E-3	PTMEG/PPG	아디프렌 LF750D/ LFG963A	7.3	MCDEA	110
J-1	PPG	아디프렌LFG963A/ H12MDI	8.47	MCDEA	110
F-5	PPG	비브라탄 B628	4.2	MCDEA	85
F-4	PPG	비브라탄 B628	4.2	MCDEA	95
G-3	PTMEG	아디프렌LF900A	3.8	MCDEA	85
G-4	PTMEG	아디프렌LF900A	3.8	MCDEA	95
H-3	PTMEG	아디프렌LF800A	2.9	MCDEA	85
H-4	PTMEG	아디프렌LF800A	2.9	MCDEA	95
K-1	PTMEG	아디프렌 LF667	6.67	MCDEA	110

LFG963A는 5.75 중량% 및 5.55 내지 5.85 중량% 범위의 공칭 미반응 NCO를 가지는 TDI-PPG 예비중합체이다.

[0028]

[0029]

상기와 같이 제조된 표 1로부터의 몇 가지의 샘플을 초기 스크린과 함께 물성을 시험하였다. 영탄성을 시험 방법 (ASTM-D412) 시료 형상은 다음과 같다: 총 길이 4.5 인치 (11.4 cm), 총 폭 0.75 인치 (0.19 cm), 넥 길이 1.5 인치 (3.8 cm) 및 넥 폭 0.25 인치 (0.6 cm)의 덤벨 형태. 그립 분리는 20 인치/분 (50.8 cm/분)의 속도 이었다. 경도 측정은 ASTM-D2240에 따라 D 팁을 장착한 쇼어 S1, 모델 902 측정 기기를 사용하여 쇼어 D 경도를 측정하였다. NCO 및 경화제의 함수에 대한 예비중합체의 경도 및 탄성율을 이하 표 2에서 비교한다.

[0030] <표 2>

제형	에비중합체 NCO 중량%	경화제	화학양론 %	경도 (쇼어 D)	탄성율 (MPa)
A-1	8.9	MOCA	85	67.0	431
B-1	8.9	MOCA	105	66.0	380
C-1	8.9	MOCA	115	71.0	503
D-1	8.8	MOCA	95	65.4	372
E-1	7.3	MOCA	97	58.0	215
F-1	4.2	MOCA	105	45.5	41.7
F-2	4.2	MOCA	95	34.0	28.0
F-3	4.2	MOCA	104	30.6	24.4
G-1	3.8	MOCA	95	40.0	33.9
G-2	3.8	MOCA	105	36.6	28.2
H-1	2.9	MOCA	95	29.0	18.9
H-2	2.9	MOCA	105	25.6	17.1
I-1	5.75	MOCA	90	50.0	119
1	5.75	MCDEA	102.5	51.5	222
2	5.75	MCDEA	110	48.0	190
E-2	7.3	MCDEA	110	56.0	294
E-3	7.3	MCDEA	110	61.0	348
J-1	8.47	MCDEA	110	68.0	416
F-4	4.2	MCDEA	95	46.0	45.6
F-5	4.2	MCDEA	85	43.4	41.0
G-4	3.8	MCDEA	95	45.0	51.0
G-3	3.8	MCDEA	85	43.8	45.8
H-4	2.9	MCDEA	95	35.0	26.0
H-3	2.9	MCDEA	85	33.6	25.5

[0031]

[0032] 도 1에 도시한 바와 같이, NCO 5.75 중량% (5.55 내지 5.85 중량%)의 샘플 1 및 2는 쇼어 D 경도 및 영탄성율의 예상치 못한 조합을 제공하였다.

[0033] 40 mm x 6.5 mm x 1.27 mm 시료 치수를 가지는 비-다공성 샘플을 레오메트릭 사이언티픽(Rheometric Scientific) RDA3 DMA 기기의 사각형 비틀림 측정도구(Torsion Rectangular fixture)를 사용하여 50 % 습도 챔버 내에서 실온에서 5 일 컨디셔닝한 후 10 라디안/초의 속도 및 3 °C/분의 가열 속도에서 ASTM 5279에 따라 샘플 1과 I-2의 DMA 비교를 하였다. 도 2에서 나타나는 바와 같이, NCO 5.75 중량% (5.55 내지 5.85 중량%)의 MCDEA-경화 제형은 MOCA-경화 제형에 비교할 때 예상치 못하게 평평한 탄젠트 텔타를 제공했다. 특히, 상기 조합은 20 내지 100 °C에서 측정할 때 0.04 내지 0.10의 탄젠트 텔타를 제공했다. NCO 5.55 중량% 미만 및 5.85 중량% 초과 MOCA-경화 패드로 연마하는 것은 유사한 MCDEA-경화 제형이 달성하는, 평탄화와 낮은 디싱의 향상된 조합을 나타내지 않는다.

[0034] 실시예 2

[0035] 벌크 구리 연마 시험에 사용한 패드 샘플의 다공성 제형은 표 3에 나타내는 바와 같이 수정하였다.

[0036] <표 3>

제형	미반응 NCO 중량%	경화제	화학양론 %	엑스판셀 중합체 미소구 (직경)	미소구 중량%	미소구 밀도 예상치 (g/cc)
I-A	5.75	MCDEA	102.5	461DE20d70 (20 μm)	1.92	0.070
I-1	5.75	MOCA	90	551DE40d42 (40 μm)	1.12	0.042
E-4	7.3	MOCA	97	551DE20d60 (20 μm)	2.06	0.060
L-1	8.8	MOCA	95	551DE20d60 (20 μm)	1.35	0.060

[0037]

[0038] 이어서 제형 1A 및 비교 제형 E-4 간의 연마 결점 비교를 완료하였다. 패드 연마 조건은 어플라이드 머티리얼스 리플렉션(Applied Materials Reflection) LK 기기 상의 깊이 30 밀 (0.760 mm), 폭 18 밀 (0.457 mm) 및 피치 70 밀 (1.778 mm)을 가진 홈을 웨이퍼 속도 87 rpm 및 연마판(platen) 속도 93 rpm에서 플라나 솔루션(Planar Solution) CSL9044C 슬러리를 사용하여 키닉(Kinik) AD3BG-150855 다이아몬드 컨디셔너로 현장에서 컨디셔닝하였다. KLA-텐코 서프스캔(Tencor Surfscan) SP1TBI를 사용하여 0.07 마이크로미터에서 역치로 하여 구

리 블랭킷 웨이퍼를 검사하였고, 결점 지도를 KLARF v1.2로 출력하고, 이후 결점 분류를 위해 KLA-텐코 eDR5210 리뷰(Review) SEM을 사용하여 분석하였다.

[0039] <표 4>

도 3에 대한, E-4 대 1-A의 결점 비교

제형	예비중합체	경화제	화학양론 (%)	다공성 (부피%)	임의 결점 (수)	미소 스크래치 (수)
E-4	LF750D/LFG963A	MOCA	97	32	2249	306
1-A	LFG963A	MCDEA	102.5	24	1884	34

[0040]

상기 데이터는 유사한 탄성율에도 불구하고, 제형 1-A는 낮은 결함을 제공하였음을 나타낸다. 특히, MOCA-함유 비교 E-4에 비해 제형 1-A는 미소 스크래치가 현저히 감소하였다.

[0042] 실시예 3

이어서 표 3의 패드를 어플라이드 머티리얼 리플렉시온(Reflexion) LK 기기 상에서 디싱을 시험하였다. 이하 표 5 및 6은 연마 60 초 후의 다양한 밀도에서의 디싱을 제공한다.

[0044] <표 5>

제형	예비중합체	경화제	화학양론 (%)	다공성 (부피%)	10x10 μm (수)	50x50 μm (수)	100x100 μm (수)
E-4	LF750D/LFG963A	MOCA	97	32	534	756	850
1-A	LFG963A	MCDEA	102.5	24	447	484	538
L-1	LFG740D	MOCA	95	32	585	905	1050

[0045]

[0046] <표 6>

제형	예비중합체	경화제	화학양론 (%)	다공성 (부피%)	7x3 μm (수)	9x1 μm (수)	100x1 μm (수)
E-4	LF750D/LFG963A	MOCA	97	32	547	780	1406
1-A	LFG963A	MCDEA	102.5	24	481	605	676
L-1	LFG740D	MOCA	95	32	540	830	1650

[0047]

표 5 및 6은 본 발명의 MCDEA 패드가 시험한 밀도에서 가장 좋은 디싱 성능을 가짐을 나타낸다. 결점이 적은 패드는 대개 디싱이 더 높기 때문에, 이는 본 발명의 예상치 못한 특징을 나타낸다. 추가의 실험 결과 화학양론 100 내지 112 %가 가장 좋은 디싱 성능을 제공하고, 가장 좋은 토포그래피 성능을 나타냄을 보여주었다.

[0049] 실시예 4

추가로, 비-다공성 유형의 제형은 텅스텐 연마에 특별한 친화도를 가진다. 연마 조건은 어플라이드 머티리얼스 미라(Mirra) 기기 상의 깊이 30 밀 (0.760 mm), 폭 20 밀 (0.508 mm) 및 피치 120 밀 (3.05 mm)을 가진 흡을 웨이퍼 속도 111 rpm 및 연마판 속도 113 rpm에서 캐봇(Cabot) SS2000 텅스텐 슬러리를 사용하여 새솔(Saesol) AM02BSL8031C1-PM 다이아몬드 컨디셔너로 현장 외에서 컨디셔닝하였다. 특히, 아래와 같이 직접 비교할 때 산업 표준인 IC1010을 초과하여 성능을 나타냈다.

[0051] <표 7>

	IC1010 폴리우레탄 패드	제형 1
시트 데이터		
텅스텐 제거 속도 (Å/분)	3000	3565
범위	1000	1171
TEOS 제거 속도 (Å/분)	50	50
평균 Ra (μm)	5.5	2.7
패턴화된 데이터		
총 금속 손실 (Cu + TEOS μm)	856	810
클리어 타임(Clear Time) (초)	83	91
최고 온도 (°C)	58	46

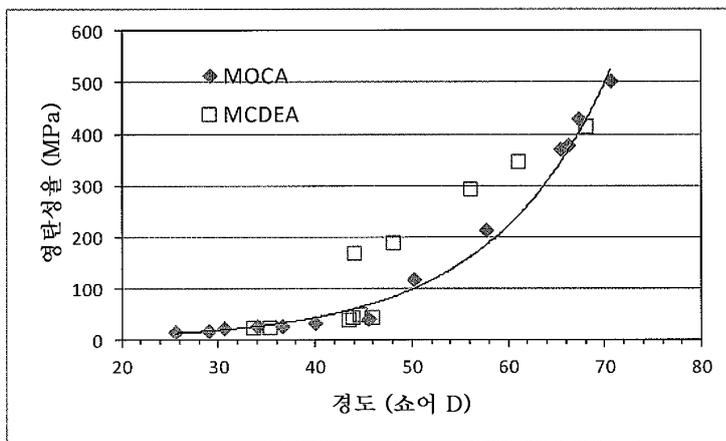
[0052]

[0053] 표 7은 본 발명의 MCDEA 제형의 경우 텅스텐 제거에서 현저한 개선을 보임을 나타낸다. 또한, 표 4의 낮은 TEOS 결합과 증가된 텅스텐 제거 속도를 결합하는 것은 기존의 연마 패드가 달성하지 못한 우수한 연마 조합을 제공한다.

[0054] 요약하면, 5.55 내지 5.85 중량% NCO 폴리프로필렌 글리콜과 MCDEA 경화제의 특별한 조합은 구리 연마 용도에 대해 평탄화, 낮은 결점 및 낮은 구리 디싱이라는 우수한 조합을 제공한다. 또한, 상기 제형은 온도 편차가 적은 지속적인 연마에 대해 20 내지 100 °C의 안정된 탄젠트 델타를 가진다. 마지막으로, 상기 제형은 낮은 TEOS 결합과 함께 우수한 텅스텐 제거 속도를 가진 비-다공성 패드를 제공한다.

도면

도면1



도면2

