

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5031236号
(P5031236)

(45) 発行日 平成24年9月19日 (2012. 9. 19)

(24) 登録日 平成24年7月6日 (2012. 7. 6)

(51) Int. Cl.	F 1
B 2 4 B 37/24 (2012. 01)	B 2 4 B 37/00 P
H O 1 L 21/304 (2006. 01)	H O 1 L 21/304 6 2 2 F
C O 8 G 18/00 (2006. 01)	C O 8 G 18/00 G

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2006-6210 (P2006-6210)	(73) 特許権者	000003148
(22) 出願日	平成18年1月13日 (2006. 1. 13)		東洋ゴム工業株式会社
(65) 公開番号	特開2007-214151 (P2007-214151A)		大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 7 番 1 8 号
(43) 公開日	平成19年8月23日 (2007. 8. 23)	(74) 代理人	110000729
審査請求日	平成20年9月29日 (2008. 9. 29)		特許業務法人 ユニアス国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2006-2608 (P2006-2608)	(74) 代理人	100104422
(32) 優先日	平成18年1月10日 (2006. 1. 10)		弁理士 梶崎 弘一
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100105717
			弁理士 尾崎 雄三
		(74) 代理人	100104101
			弁理士 谷口 俊彦
		(72) 発明者	福田 武司
			大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 7 番 1 8 号 東洋ゴム工業株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 研磨パッド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

微細気泡を有するポリウレタン樹脂発泡体からなる研磨層を有し、該研磨層の研磨表面に凹凸構造が形成されている研磨パッドにおいて、前記ポリウレタン樹脂発泡体は、数平均分子量が 5 0 0 ~ 1 5 0 0 である高分子量ポリオール成分とイソシアネート成分とを含有してなるイソシアネート末端プレポリマーと、鎖延長剤との反応硬化体であり、かつ燃焼残分が 8 重量% 以上であるシリコン系界面活性剤を含有し、前記シリコン系界面活性剤は、ポリアルキルシロキサンとポリエーテルの共重合体であり、かつ前記ポリエーテル中のエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのモル比が 6 0 / 4 0 ~ 1 0 0 / 0 (前者 / 後者) であり、前記ポリウレタン樹脂発泡体は、前記シリコン系界面活性剤を 0 . 0 5 重量% 以上 1 0 重量% 未満含有することを特徴とする研磨パッド。

【請求項 2】

前記ポリウレタン樹脂発泡体は、平均気泡径が 5 0 μ m 以下、気泡数が 2 0 0 個 / m m ² 以上である請求項 1 に記載の研磨パッド。

【請求項 3】

前記イソシアネート末端プレポリマーは、分子量が 8 0 0 ~ 5 0 0 0 であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の研磨パッド。

【請求項 4】

前記イソシアネート末端プレポリマーは、さらに低分子量ポリオールを原料成分として含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 いずれか 1 項に記載の研磨パッド。

10

20

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の研磨パッドを用いて半導体ウエハの表面を研磨する工程を含む半導体デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はレンズ、反射ミラー等の光学材料やシリコンウエハ、ハードディスク用のガラス基板、アルミ基板、及び一般的な金属研磨加工等の高度の表面平坦性を要求される材料の平坦化加工を安定、かつ高い研磨効率で行うことが可能な研磨パッドに関するものである。本発明の研磨パッドは、特にシリコンウエハ並びにその上に酸化物層、金属層等が形成されたデバイスを、さらにこれらの酸化物層や金属層を積層・形成する前に平坦化する工程に好適に使用される。

10

【背景技術】

【0002】

高度の表面平坦性を要求される材料の代表的なものとしては、半導体集積回路（IC、LSI）を製造するシリコンウエハと呼ばれる単結晶シリコンの円盤があげられる。シリコンウエハは、IC、LSI等の製造工程において、回路形成に使用する各種薄膜の信頼できる半導体接合を形成するために、酸化物層や金属層を積層・形成する各工程において、表面を高精度に平坦に仕上げることが要求される。このような研磨仕上げ工程においては、一般的に研磨パッドはプラテンと呼ばれる回転可能な支持円盤に固着され、半導体ウエハ等の加工物は研磨ヘッドに固着される。そして双方の運動により、プラテンと研磨ヘッドとの間に相対速度を発生させ、さらに砥粒を含む研磨スラリーを研磨パッド上に連続供給することにより、研磨操作が実行される。

20

【0003】

研磨パッドの研磨特性としては、研磨対象物の平坦性（プラナリティー）及び面内均一性に優れ、研磨速度が大きいことが要求される。研磨対象物の平坦性、面内均一性については研磨層を高弾性率化することによりある程度は改善できる。また、研磨速度については、気泡を含有する発泡体にしてスラリーの保持量を多くすることにより向上できる。

【0004】

スラリーの保持量をより多くする方法としては、研磨パッド自体を親水性にする方法が挙げられ、具体的には（１）水酸基等の親水性基をマトリクス材料に導入する方法、（２）マトリクス材料と親水性物質とを混合する方法が挙げられる。例えば、（Ａ）架橋エラストマーと、（Ｂ）ヒドロキシル基等の官能基を有する物質とを含有する研磨パッド用組成物が開示されている（特許文献１）。また、研磨工具を構成する材料に、更に親水性物質を加えたり、親水性基を付加（変性）した研磨工具が開示されている（特許文献２）。また、親水性であって、かつ実質的に水に不溶のシート状物を含有する熱硬化性高分子マトリクス樹脂からなる研磨パッドが開示されている（特許文献３）。さらに、親水性基を有する化合物が共重合されたウレタン樹脂を含有し、かつ親水剤を含有するポリウレタン組成物よりなる研磨パッドが開示されている（特許文献４）。

30

【0005】

しかし、（１）の方法ではマトリクス材料がポリウレタンの場合、水酸基等の活性水素を含む親水性基がポリウレタン合成の際にイソシアネート基と反応し、その結果未反応のポリオール成分が材料中に残存する恐れがある。そして、この残存ポリオール成分が可塑的效果をもたらすため研磨パッドの物性低下が起こる傾向にある。また、（２）の方法では親水性物質をマトリクス材料中に均一に混合させることが困難であり、物性の均一な研磨パッドを得ることができない。

40

【0006】

一方、研磨速度が、使用直後から使用を終了するまでの間に変動すると、研磨条件を調整しなくてはならず、研磨効率が悪いという問題もあった。

【0007】

50

例えば、半導体ウエハを効率よく研磨でき、かつ平坦性に優れる非発泡ウレタン研磨材を提供することを目的として、イソシアネート末端ウレタンプレポリマーと活性水素含有化合物とからなり、イソシアネート末端ウレタンプレポリマーがポリイソシアネートとして芳香族系ジイソシアネートを用い、かつ高分子ポリオールと低分子ポリオールからなるポリオール成分中の低分子ポリオールが、ジエチレングリコール、1,3-ブチレングリコール等を用いて得られる研磨材組成物からなる研磨材について開示されている（特許文献5）。

【0008】

しかし、特許文献5記載の研磨材は非発泡ウレタンからなり、このような非発泡系研磨材は、研磨速度が低いいため研磨面に溝が形成されるが、スラリー中の砥粒や研磨屑等が局所的に存在等することにより、研磨速度を安定化することが非常に困難である。

10

【0009】

また、従来の溝付き研磨パッドは、研磨中に砥粒や研磨屑が溝に詰まり、使用するにつれて研磨速度が低下するという問題があった。

【0010】

研磨レートを高くすることを目的として、独立気泡の気泡数が200～600個/mm²、平均気泡径が30～60μmであり、ポリアルキルシロキサンとポリエーテルの共重合体であるシリコン系界面活性剤を含有する研磨パッドが開示されている（特許文献6）。しかし、特許文献6記載の研磨パッドは、研磨レートは高いが、研磨中に砥粒や研磨屑が溝に詰まりやすく研磨レートの安定化にやや問題があった。

20

【0011】

【特許文献1】特開2002-134445号公報

【特許文献2】特開2003-11066号公報

【特許文献3】特開2002-59358号公報

【特許文献4】特開2003-128910号公報

【特許文献5】特開2000-17252号公報

【特許文献6】特許第3455208号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、研磨中に砥粒や研磨屑が溝に詰まり難く、長時間連続使用した場合でも研磨速度が低下し難い研磨パッドを提供することを目的とする。また、該研磨パッドを用いた半導体デバイスの製造方法を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、以下に示す研磨パッドにより上記目的を達成できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0014】

すなわち、本発明は、微細気泡を有するポリウレタン樹脂発泡体からなる研磨層を有し、該研磨層の研磨表面に凹凸構造が形成されている研磨パッドにおいて、前記ポリウレタン樹脂発泡体は、高分子量ポリオール成分とイソシアネート成分とを含有してなるイソシアネート末端プレポリマーと、鎖延長剤との反応硬化体であり、かつ燃焼残分が8重量%以上であるシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする研磨パッド、に関する。

40

【0015】

従来の溝付き研磨パッドを用いた場合において、研磨操作を行うにつれて研磨速度が次第に低下する理由としては以下の理由が考えられる。溝付き研磨パッドの表面には、研磨スラリーの保持・更新を行うため、及び発生した研磨屑を除去するために溝が設けられている。しかし、従来の研磨パッドは、研磨スラリー中の砥粒や研磨屑が溝に目詰まりしやすい。そのため、ドレッシングにより研磨パッド表面を頻繁に研削して新しい表面に更新する必要がある。従来の研磨パッドが目詰まりしやすい理由としては、1) 研磨層の比重

50

が高い、2) 研磨層の材料自体に「ねばり」があることが挙げられる。特に、研磨層の材料自体に「ねばり」があると、研磨時に発生する研磨層の研磨屑が大きくなり、その研磨屑が溝に詰まって目詰まりが発生しやすくなると考えられる。

【0016】

本発明者らは、研磨層の形成材料であるポリウレタン樹脂発泡体中に、燃焼残分(SiO、SiO₂、及びSiCなど)が8重量%以上であるシリコン系界面活性剤を添加することにより、独立気泡の気泡径を小さくかつ気泡数を多くすることができ、研磨時に発生する研磨層の研磨屑を小さくすることができることを見出した。そして、研磨屑が小さくなったことにより、研磨屑が溝に詰まりにくくなったと考えられる。

【0017】

前記シリコン系界面活性剤は、ポリアルキルシロキサンとポリエーテルの共重合体であり、かつ前記ポリエーテル中のエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのモル比が60/40~100/0(前者/後者)であることが好ましい。該シリコン系界面活性剤を用いると、ポリウレタン樹脂発泡体中の独立気泡の気泡径をより小さくかつ気泡数をより多くすることができ、その結果、研磨屑をより小さくすることができる。

【0018】

また、本発明のポリウレタン樹脂発泡体は、前記シリコン系界面活性剤を0.05重量%以上10重量%未満含有することが好ましく、より好ましくは0.5~5重量%である。シリコン系界面活性剤の量が0.05重量%未満の場合には、微細気泡の発泡体が得られない傾向にある。一方、10重量%以上の場合には、シリコン系界面活性剤の可塑効果により高硬度のポリウレタン樹脂発泡体を得にくい傾向にある。

【0019】

前記ポリウレタン樹脂発泡体は、平均気泡径が50μm以下、気泡数が200個/mm²以上であることが好ましく、より好ましくは平均気泡径が45μm以下、気泡数が250個/mm²以上である。

【0020】

さらに本発明は、前記研磨パッドを用いて半導体ウエハの表面を研磨する工程を含む半導体デバイスの製造方法、に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明の研磨パッドは、微細気泡を有するポリウレタン樹脂発泡体からなり、研磨表面に凹凸構造を有する研磨層を有する。本発明の研磨パッドは、前記研磨層のみであってもよく、研磨層と他の層(例えばクッション層など)との積層体であってもよい。

【0022】

本発明において使用するイソシアネート末端プレポリマーは、少なくともイソシアネート成分と高分子量ポリオール成分とを原料成分としている。イソシアネート末端プレポリマーを使用することにより、得られるポリウレタン樹脂発泡体の物理的特性が優れたものとなる。

【0023】

イソシアネート成分としては、ポリウレタンの分野において公知の化合物を特に限定なく使用できる。イソシアネート成分としては、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、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタ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、1,5-ナフタレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、1,4-シクロヘキサ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、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネートが挙げられる。これらは1種で用いても、2種以上を混

10

20

30

40

50

合しても差し支えない。また、前記ジイソシアネートは、ウレタン変性、アロファネート変性、ピウレット変性、及びイソシアヌレート変性等の変性化したものであってもよい。

【 0 0 2 4 】

高分子量ポリオール成分としては、ポリウレタンの技術分野において、通常用いられるものを挙げることができる。例えば、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリエチレングリコール等に代表されるポリエーテルポリオール、ポリブチレンアジペートに代表される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、ポリカプロラクトンのようなポリエステルグリコールとアルキレンカーボネートとの反応物などで例示されるポリエステルポリカーボネートポリオール、エチレンカーボネートを多価アルコールと反応させ、次いでえられた反応混合物を有機ジカルボン酸と反応させたポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリヒドロキシ化合物とアリアルカーボネートとのエステル交換反応により得られるポリカーボネートポリオールなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのなかで、特にポリテトラメチレンエーテルグリコールを用いることが好ましい。

10

【 0 0 2 5 】

これら高分子量ポリオール成分の数平均分子量は特に限定されないが、得られるポリウレタン樹脂の弾性特性等の観点から、500～1500であることが好ましい。数平均分子量が500未満であると、これを用いて得られるポリウレタン樹脂は十分な弾性特性を有さず、脆いポリマーとなり易く、このポリウレタン樹脂からなる研磨パッドが硬くなりすぎ、研磨対象物表面のスクラッチの発生原因となる場合がある。また、摩耗しやすくなるため、研磨パッドの寿命の観点からも好ましくない。一方、数平均分子量が1500を超えると、これを用いて得られるポリウレタン樹脂からなる研磨パッドが軟らかくなり、十分に満足できるプラナリティが得られにくいため好ましくない。

20

【 0 0 2 6 】

ポリオール成分として上述した高分子量ポリオール成分の他に、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、トリメチロールプロパン、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、テトラメチロールシクロヘキサン、メチルグルコシド、ソルビトール、マンニトール、ズルシトール、スクロース、2,2,6,6-テトラキス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサノール、及びトリエタノールアミン等の低分子量ポリオール成分を併用することが好ましい。エチレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、ジエチレントリアミン等の低分子量ポリアミン成分を用いてもよい。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。低分子量ポリオール成分及び低分子量ポリアミン成分の分子量は500未満であり、好ましくは250以下である。

30

【 0 0 2 7 】

前記イソシアネート末端プレポリマーは、イソシアネート成分、高分子量ポリオール成分、低分子量ポリオール成分等を用い、イソシアネート基(NCO)と活性水素(H^{*})の当量比(NCO/H^{*})が1.2～5.0、好ましくは1.6～2.6となる範囲で加熱反応して製造される。1.2未満の場合には、合成時にプレポリマーが高分子量化して固化又はゲル化する傾向にある。一方、5.0を超える場合には、未反応のイソシアネートが多く残存するため鎖延長剤との反応が速くなり、ポリウレタン樹脂発泡体の成型加工性や研磨パッドの平坦化特性が悪くなる傾向にある。

40

【 0 0 2 8 】

なお、イソシアネート末端プレポリマーは、分子量が800～5000程度のものが加工性、物理的特性等が優れており好適である。

【 0 0 2 9 】

鎖延長剤は、少なくとも2個以上の活性水素基を有する有機化合物であり、活性水素基

50

としては、水酸基、第1級もしくは第2級アミノ基、チオール基(SH)等が例示できる。具体的には、4,4'-メチレンビス(o-クロロアニリン)(MOCA)、2,6-ジクロロ-p-フェニレンジアミン、4,4'-メチレンビス(2,3-ジクロロアニリン)、3,5-ビス(メチルチオ)-2,4-トルエンジアミン、3,5-ビス(メチルチオ)-2,6-トルエンジアミン、3,5-ジエチルトルエン-2,4-ジアミン、3,5-ジエチルトルエン-2,6-ジアミン、トリメチレングリコール-ジ-p-アミノベンゾエート、ポリテトラメチレンオキシド-ジ-p-アミノベンゾエート、1,2-ビス(2-アミノフェニルチオ)エタン、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、N,N'-ジ-sec-ブチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチルジフェニルメタン、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、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジイソプロピル-5,5'-ジメチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトラエチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトライソプロピルジフェニルメタン、m-キシリレンジアミン、N,N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、及びp-キシリレンジアミン等に例示されるポリアミン類、あるいは、上述した低分子量ポリオール成分を挙げることができる。これらは1種で用いても、2種以上を混合しても差し支えない。

【0030】

イソシアネート末端プレポリマーと鎖延長剤との比は、各々の分子量やこれらから製造される研磨パッドの所望物性などにより種々変え得る。所望する研磨特性を有する研磨パッドを得るためには、鎖延長剤の官能基数に対するプレポリマーのイソシアネート基数は、0.95~1.20の範囲が好ましく、さらに好ましくは0.99~1.15である。

【0031】

ポリウレタン樹脂発泡体は、熔融法、溶液法など公知のウレタン化技術を応用して製造することができるが、コスト、作業環境などを考慮した場合、熔融法で製造することが好ましい。

【0032】

ポリウレタン樹脂発泡体の製造は、イソシアネート末端プレポリマーを含む第1成分と、鎖延長剤を含む第2成分を混合して硬化させるものである。

【0033】

本発明のポリウレタン樹脂発泡体は、シリコン系界面活性剤を使用した機械的発泡法により製造される。前記シリコン系界面活性剤は、燃焼残分(SiO、SiO₂、及びSiCなど)が8重量%以上のものを使用することが必要であり、好ましくは10重量%以上のものである。燃焼残分が8重量%未満の場合、シリコン系界面活性剤中の珪素原子の割合が相対的に少なくなり、独立気泡の気泡径を小さくかつ気泡数を多くすることが困難になる。そのため、研磨時に発生する研磨層の研磨屑が大きくなり、研磨屑が溝に詰まりやすくなる。なお、燃焼残分の測定方法は実施例の記載による。

【0034】

また、前記シリコン系界面活性剤は、ポリアルキルシロキサンとポリエーテルの共重合体であり、かつ前記ポリエーテル中のエチレンオキシドとプロピレンオキシドのモル比が60/40~100/0(前者/後者)であることが好ましい。前記シリコン系界面活性剤の末端置換基はアルコキシル基であってもよく水酸基であってもよい。かかるシリコン系界面活性剤としては、SZ-1645、SZ-1718、SF-2937F、SF-2938F(東レダウコーニング・シリコーン社製)、及びB-8465(Goldschmidt社製)等が好適な化合物として例示される。

【0035】

なお、必要に応じて、酸化防止剤等の安定剤、滑剤、顔料、充填剤、帯電防止剤、その他の添加剤を加えてもよい。

【0036】

10

20

30

40

50

研磨パッド（研磨層）を構成する微細気泡タイプのポリウレタン樹脂発泡体を製造する方法の例について以下に説明する。かかるポリウレタン樹脂発泡体の製造方法は、以下の工程を有する。

1) イソシアネート末端プレポリマーの気泡分散液を作製する発泡工程

イソシアネート末端プレポリマーに前記シリコン系界面活性剤を添加し、非反応性気体の存在下で攪拌し、非反応性気体を微細気泡として分散させて気泡分散液とする。前記プレポリマーが常温で固体の場合には適宜の温度に予熱し、熔融して使用する。

2) 硬化剤（鎖延長剤）混合工程

上記の気泡分散液に鎖延長剤を添加、混合、攪拌して発泡反応液とする。

3) 注型工程

上記の発泡反応液を金型に流し込む。

4) 硬化工程

金型に流し込まれた発泡反応液を加熱し、反応硬化させる。

【0037】

前記微細気泡を形成するために使用される非反応性気体としては、可燃性でないものが好ましく、具体的には窒素、酸素、炭酸ガス、ヘリウムやアルゴン等の希ガスやこれらの混合気体が例示され、乾燥して水分を除去した空気の使用がコスト的にも最も好ましい。

【0038】

非反応性気体を微細気泡状にしてイソシアネート末端プレポリマー中に分散させる攪拌装置としては、公知の攪拌装置は特に限定なく使用可能であり、具体的にはホモジナイザー、ディゾルバー、2軸遊星型ミキサー（プラネタリーミキサー）等が例示される。攪拌装置の攪拌翼の形状も特に限定されないが、ホイッパー型の攪拌翼の使用にて微細気泡が得られ好ましい。

【0039】

なお、発泡工程において気泡分散液を作成する攪拌と、混合工程における鎖延長剤を添加して混合する攪拌は、異なる攪拌装置を使用することも好ましい態様である。特に混合工程における攪拌は気泡を形成する攪拌でなくともよく、大きな気泡を巻き込まない攪拌装置の使用が好ましい。このような攪拌装置としては、遊星型ミキサーが好適である。発泡工程と混合工程の攪拌装置を同一の攪拌装置を使用しても支障はなく、必要に応じて攪拌翼の回転速度を調整する等の攪拌条件の調整を行って使用することも好適である。

【0040】

ポリウレタン樹脂発泡体の製造方法においては、発泡反応液を型に流し込んで流動しなくなるまで反応した発泡体を、加熱、ポストキュアすることは、発泡体の物理的特性を向上させる効果があり、極めて好適である。金型に発泡反応液を流し込んで直ちに加熱オープン中に入れてポストキュアを行う条件としてもよく、そのような条件下でもすぐに反応成分に熱が伝達されないので、気泡径が大きくなることはない。硬化反応は、常圧で行うことが気泡形状が安定するために好ましい。

【0041】

ポリウレタン樹脂発泡体において、第3級アミン系等の公知のポリウレタン反応を促進する触媒を使用してもかまわない。触媒の種類、添加量は、混合工程後、所定形状の型に流し込む流動時間を考慮して選択する。

【0042】

ポリウレタン樹脂発泡体の製造は、各成分を計量して容器に投入し、攪拌するバッチ方式であっても、また攪拌装置に各成分と非反応性気体を連続して供給して攪拌し、気泡分散液を送り出して成形品を製造する連続生産方式であってもよい。

【0043】

また、ポリウレタン樹脂発泡体の原料となるプレポリマーを反応容器に入れ、その後鎖延長剤を投入、攪拌後、所定の大きさの注型に流し込みブロックを作製し、そのブロックを鮑状、あるいはバンドソー状のスライサーを用いてスライスする方法、又は前述の注型の段階で、薄いシート状にしても良い。また、原料となる樹脂を溶解し、Tダイから押し

10

20

30

40

50

出し成形して直接シート状のポリウレタン樹脂発泡体を得ても良い。

【0044】

前記ポリウレタン樹脂発泡体は、平均気泡径が $50\mu\text{m}$ 以下、気泡数が $200\text{個}/\text{mm}^2$ 以上であることが好ましく、より好ましくは平均気泡径が $45\mu\text{m}$ 以下、気泡数が $250\text{個}/\text{mm}^2$ 以上である。この範囲から逸脱する場合は、研磨層の研磨屑が大きくなり、該研磨屑が溝に詰まりやすくなる傾向にある。

【0045】

前記ポリウレタン樹脂発泡体の比重は、 $0.5 \sim 1.0$ であることが好ましい。比重が 0.5 未満の場合には、研磨パッド（研磨層）の表面強度が低下し、ウエハのプラナリティが低下する傾向にある。また、 1.0 より大きい場合は、研磨パッド表面の気泡数が少なくなり、プラナリティは良好であるが、研磨速度が低下する傾向にある。

【0046】

前記ポリウレタン樹脂発泡体の硬度は、アスカーD硬度計にて、 $45 \sim 65$ 度であることが好ましい。アスカーD硬度が 45 度未満の場合には、ウエハのプラナリティが低下し、一方、 65 度より大きい場合は、プラナリティは良好であるが、ウエハのユニフォーミティ（均一性）が低下する傾向にある。

【0047】

本発明の研磨パッド（研磨層）の被研磨材と接触する研磨表面は、スラリーを保持・更新するための凹凸構造を有する。発泡体からなる研磨層は、研磨表面に多くの開口を有し、スラリーを保持・更新する働きを持っているが、研磨表面に凹凸構造を形成することにより、スラリーの保持と更新をさらに効率よく行うことができ、また被研磨材との吸着による被研磨材の破壊を防ぐことができる。凹凸構造は、スラリーを保持・更新する形状であれば特に限定されるものではなく、例えば、XY格子溝、同心円状溝、貫通孔、貫通していない穴、多角柱、円柱、螺旋状溝、偏心円状溝、放射状溝、及びこれらの溝を組み合わせたものが挙げられる。また、これらの凹凸構造は規則性のあるものが一般的であるが、スラリーの保持・更新性を望ましいものにするため、ある範囲ごとに溝ピッチ、溝幅、溝深さ等を変化させることも可能である。

【0048】

前記凹凸構造の作製方法は特に限定されるものではないが、例えば、所定サイズのバイトのような治具を用い機械切削する方法、所定の表面形状を有した金型に樹脂を流しこみ、硬化させることにより作製する方法、所定の表面形状を有したプレス板で樹脂をプレスし作製する方法、フォトリソグラフィを用いて作製する方法、印刷手法を用いて作製する方法、炭酸ガスレーザーなどを用いたレーザー光による作製方法などが挙げられる。

【0049】

研磨層の厚みは特に限定されるものではないが、通常 $0.8 \sim 4\text{mm}$ 程度であり、 $1.0 \sim 2.5\text{mm}$ であることが好ましい。前記厚みの研磨層を作製する方法としては、前記微細発泡体のブロックをバンドソー方式やカンナ方式のスライサーを用いて所定厚みにする方法、所定厚みのキャビティーを持った金型に樹脂を流し込み硬化させる方法、及びコーティング技術やシート成形技術を用いた方法などが挙げられる。

【0050】

また、前記研磨層の厚みバラツキは $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。厚みバラツキが $100\mu\text{m}$ を越えるものは、研磨層に大きなうねりを持ったものとなり、被研磨材に対する接触状態が異なる部分ができ、研磨特性に悪影響を与える。また、研磨層の厚みバラツキを解消するため、一般的には、研磨初期に研磨層表面をダイヤモンド砥粒を電着、融着させたドレッサーを用いてドレッシングするが、上記範囲を超えたものは、ドレッシング時間が長くなり、生産効率を低下させるものとなる。

【0051】

研磨層の厚みのバラツキを抑える方法としては、所定厚みにスライスした研磨シート表面をバフイングする方法が挙げられる。また、バフイングする際には、粒度などが異なる研磨材で段階的に行うことが好ましい。

【 0 0 5 2 】

本発明の研磨パッドは、前記研磨層とクッションシートとを貼り合わせたものであって
もよい。

【 0 0 5 3 】

前記クッションシート（クッション層）は、研磨層の特性を補うものである。クッショ
ンシートは、CMPにおいて、トレードオフの関係にあるプラナリティとユニフォーミ
ティの両者を両立させるために必要なものである。プラナリティとは、パターン形成時に発
生する微小凹凸のある被研磨材を研磨した時のパターン部の平坦性をいい、ユニフォーミ
ティとは、被研磨材全体の均一性をいう。研磨層の特性によって、プラナリティを改善し
、クッションシートの特性によってユニフォーミティを改善する。本発明の研磨パッドに
おいては、クッションシートは研磨層より柔らかいものを用いることが好ましい。

10

【 0 0 5 4 】

前記クッションシートとしては、例えば、ポリエステル不織布、ナイロン不織布、アク
リル不織布などの繊維不織布やポリウレタンを含浸したポリエステル不織布のような樹脂
含浸不織布、ポリウレタンフォーム、ポリエチレンフォームなどの高分子樹脂発泡体、ブ
タジエンゴム、イソプレンゴムなどのゴム性樹脂、感光性樹脂などが挙げられる。

【 0 0 5 5 】

研磨層とクッションシートとを貼り合わせる手段としては、例えば、研磨層とクッショ
ンシートとを両面テープで挟みプレスする方法が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

前記両面テープは、不織布やフィルム等の基材の両面に接着層を設けた一般的な構成を
有するものである。クッションシートへのスラリーの浸透等を防ぐことを考慮すると、基
材にフィルムを用いることが好ましい。また、接着層の組成としては、例えば、ゴム系接
着剤やアクリル系接着剤等が挙げられる。金属イオンの含有量を考慮すると、アクリル系
接着剤は、金属イオン含有量が少ないため好ましい。また、研磨層とクッションシートは
組成が異なることもあるため、両面テープの各接着層の組成を異なるものとし、各層の接
着力を適正化することも可能である。

20

【 0 0 5 7 】

本発明の研磨パッドは、プラテンと接着する面に両面テープが設けられていてもよい。
該両面テープとしては、上述と同様に基材の両面に接着層を設けた一般的な構成を有する
ものを用いることができる。基材としては、例えば不織布やフィルム等が挙げられる。研
磨パッドの使用後のプラテンからの剥離を考慮すれば、基材にフィルムを用いることが好
ましい。また、接着層の組成としては、例えば、ゴム系接着剤やアクリル系接着剤等が挙
げられる。金属イオンの含有量を考慮すると、アクリル系接着剤は、金属イオン含有量が
少ないため好ましい。

30

【 0 0 5 8 】

半導体デバイスは、前記研磨パッドを用いて半導体ウエハの表面を研磨する工程を経て
製造される。半導体ウエハとは、一般にシリコンウエハ上に配線金属及び酸化膜を積層し
たものである。半導体ウエハの研磨方法、研磨装置は特に制限されず、例えば、図 1 に示
すように研磨パッド（研磨層）1 を支持する研磨定盤 2 と、半導体ウエハ 4 を支持する支
持台（ポリシングヘッド）5 とウエハへの均一加圧を行うためのバックング材と、研磨剤
3 の供給機構を備えた研磨装置などを用いて行われる。研磨パッド 1 は、例えば、両面テ
ープで貼り付けることにより、研磨定盤 2 に装着される。研磨定盤 2 と支持台 5 とは、そ
れぞれに支持された研磨パッド 1 と半導体ウエハ 4 が対向するように配置され、それぞれ
に回転軸 6、7 を備えている。また、支持台 5 側には、半導体ウエハ 4 を研磨パッド 1 に
押し付けるための加圧機構が設けてある。研磨に際しては、研磨定盤 2 と支持台 5 とを回
転させつつ半導体ウエハ 4 を研磨パッド 1 に押し付け、スラリーを供給しながら研磨を行
う。スラリーの流量、研磨荷重、研磨定盤回転数、及びウエハ回転数は特に制限されず、
適宜調整して行う。

40

【 0 0 5 9 】

50

【实施例】

以下、本発明を実施例を上げて説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

〔測定、評価方法〕

10

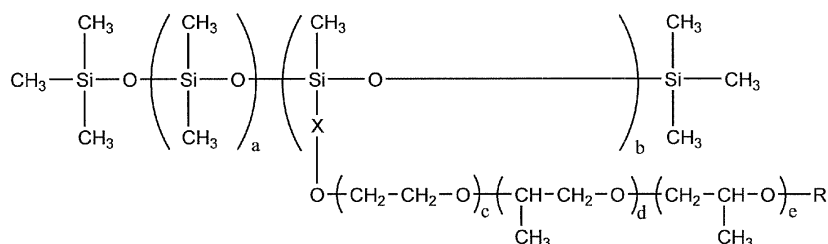
【 0 0 6 2 】

20

$$EO / PO = \{ (P1 - P2 - P5) / 4 \} / (P2 / 3)$$

ここで、P 1、P 2、P 5 は下記構造式における次の H に帰属する。

【化 1】



30

P 1 : - O C H₂ - 基、及び - O C H - 基の H (3 . 0 ~ 4 . 0 p p m) の積分値。

P 2 : C - C H₃ 基の H (1 . 1 p p m 付近) の積分値。

P 5 : S i - X 基における S i - C H ₃ - 基の H (0 . 4 5 p p m 付近) の積分値。

40

【 0 0 6 3 】

(平均気泡径の測定)

作製したポリウレタン樹脂発泡体を厚み 1 mm 以下になるべく薄くマイクロームカッターで平行に切り出したものを測定用試料とした。試料表面を走査型電子顕微鏡（日立サイエンスシステムズ社製、S-3500N）で 100 倍にて撮影した。そして、画像解析ソフト（MITANI コーポレーション社製、WIN-ROOF）を用いて、任意範囲の全気泡の円相当径を測定し、その測定値から平均気泡径を算出した。

【 0 0 6 4 】

(比重測定)

J I S Z 8 8 0 7 - 1 9 7 6 に準拠して行った。作製したポリウレタン樹脂発泡体を $4\text{ cm} \times 8.5\text{ cm}$ の短冊状（厚み：任意）に切り出したものを比重測定用試料とし、温度 23 ± 2 、湿度 $50\% \pm 5\%$ の環境で 16 時間静置した。測定には比重計（ザルトリウス社製）を用い、比重を測定した。

【0065】

（硬度測定）

J I S K 6 2 5 3 - 1 9 9 7 に準拠して行った。作製したポリウレタン樹脂発泡体を $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ （厚み：任意）の大きさに切り出したものを硬度測定用試料とし、温度 23 ± 2 、湿度 $50\% \pm 5\%$ の環境で 16 時間静置した。測定時には、試料を重ね合わせ、厚み 6 mm 以上とした。硬度計（高分子計器社製、アスカー D 型硬度計）を用い、硬

10

【0066】

（研磨特性の評価）

研磨装置として S P P 6 0 0 S（岡本工作機械社製）を用い、作製した研磨パッドを用いて、研磨特性の評価を行った。研磨速度は、8 インチのシリコンウエハに熱酸化膜を $1\text{ }\mu\text{m}$ 製膜したものを 1 枚につき $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 研磨し、このときの時間から算出した。ウエハ 10 枚目、100 枚目、300 枚目及び 500 枚目における研磨速度を表 1 に示す。酸化膜の膜厚測定には、干渉式膜厚測定装置（大塚電子社製）を用いた。研磨条件としては、スラリーとして、シリカスラリー（S S 1 2 キャボット社製）を研磨中に流量 150 ml/min 添加した。研磨荷重としては 350 g/cm^2 、研磨定盤回転数 35 rpm 、ウエハ回転数 30 rpm とした。

20

【0067】

また、平坦性の評価は、8 インチシリコンウエハに熱酸化膜を $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 堆積させた後、 L/S （ライン・アンド・スペース） $= 25\text{ }\mu\text{m}/5\text{ }\mu\text{m}$ 及び、 $L/S = 5\text{ }\mu\text{m}/25\text{ }\mu\text{m}$ のパターンニングを行い、さらに酸化膜（T E O S）を $1\text{ }\mu\text{m}$ 堆積させて、初期段差 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ のパターン付きウエハを製作した。このウエハを上述研磨条件にて研磨を行って、グローバル段差が 2000 以下になる時の、 $25\text{ }\mu\text{m}$ スペースの底部分の削れ量を測定することで評価した。平坦性は削れ量の値が小さいほど優れていると言える。

【0068】

面内均一性の評価は、8 インチシリコンウエハに熱酸化膜が $1\text{ }\mu\text{m}$ 堆積したものをを用いて上記研磨条件にて熱酸化膜が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ になるまで研磨を行い、図 2 に示すようにウエハ上の特定位置 25 点の研磨前後の膜厚測定値から研磨速度最大値と研磨速度最小値を求め、その値を下記式に代入することにより算出した。ウエハ 100 枚目における面内均一性を表 1 に示す。なお、面内均一性の値が小さいほどウエハ表面の均一性が高いことを表す。

30

面内均一性（％） $= \{ (\text{研磨速度最大値} - \text{研磨速度最小値}) / (\text{研磨速度最大値} + \text{研磨速度最小値}) \} \times 100$

【0069】

（目詰まりの評価）

上記 500 枚研磨後の研磨パッド表面の溝に目詰まりがあるか否かを目視にて確認し、下記基準で評価した。

40

：目詰まりの割合が、全溝の 10％未満である。

：目詰まりの割合が、全溝の 10％以上 20％未満である。

×：目詰まりの割合が、全溝の 20％以上である。

【0070】

実施例 1

反応容器にポリエーテル系イソシアネート末端プレポリマー（ユニロイヤル社製、アジブレン L - 3 2 5、N C O 濃度： 2.22 meq/g ）100 重量部及びシリコン系界面活性剤（東レ・ダウコーニング・シリコン社製、S Z - 1 6 4 5、燃焼残分： $17.2\text{ 重量}\%$ ）3 重量部を加えて混合し、80 に調整して減圧脱泡した。その後、攪拌翼を用

50

いて、回転数 900 rpm で反応系内に気泡を取り込むように激しく約 4 分間攪拌を行った。そこへ予め 120 で溶融した 4,4'-メチレンビス(o-クロロアニリン)(イハラケミカル社製、イハラキュアミンMT) 26 重量部を添加した。該混合液を約 1 分間攪拌した後、パン型のオープンモールド(注型容器)へ流し込んだ。この混合液の流動性がなくなった時点でオープン内に入れ、110 で 6 時間ポストキュアを行い、ポリウレタン樹脂発泡体ブロックを得た。

バンドソータイプのスライサー(フェッケン社製)を使用して該ポリウレタン樹脂発泡体ブロックをスライスし、ポリウレタン樹脂発泡体シートを得た。次に、バフ機(アミテック社製)を使用して、厚さ 1.27 mm になるまで該シートの表面バフ処理をし、厚み精度を整えたシートとした。このバフ処理をしたシートを直径 61 cm の大きさに打ち抜き、溝加工機を用いて表面に溝幅 0.25 mm、溝ピッチ 1.50 mm、溝深さ 0.40 mm の同心円状の溝加工を行い、研磨シートを得た。この研磨シートの溝加工面と反対側の面にラミ機を使用して、両面テープ(積水化学工業社製、ダブルタックテープ)を貼りつけた。更に、コロナ処理をしたクッションシート(東レ社製、ポリエチレンフォーム、トーレペフ、厚み 0.8 mm)の表面をバフ処理し、それをラミ機を使用して前記両面テープに貼り合わせた。さらに、クッションシートの他面にラミ機を使用して両面テープを貼り合わせて研磨パッドを作製した。

【0071】

実施例 2

実施例 1 において、SZ-1645 (3 重量部)の代わりにシリコン系界面活性剤(Goldschmidt 社製、B-8465、燃焼残分: 17.0 重量%) 3 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で研磨パッドを作製した。

【0072】

実施例 3

実施例 1 において、SZ-1645 (3 重量部)の代わりにシリコン系界面活性剤(東レ・ダウコーニング・シリコーン社製、SZ-1718、燃焼残分: 15.9 重量%) 3 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で研磨パッドを作製した。

【0073】

実施例 4

実施例 1 において、SZ-1645 (3 重量部)の代わりにシリコン系界面活性剤(東レ・ダウコーニング・シリコーン社製、SF-2938F、燃焼残分: 14.0 重量%) 3 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で研磨パッドを作製した。

【0074】

実施例 5

実施例 1 において、SZ-1645 (3 重量部)の代わりにシリコン系界面活性剤(東レ・ダウコーニング・シリコーン社製、SF-2937F、燃焼残分: 13.4 重量%) 3 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で研磨パッドを作製した。

【0075】

比較例 1

実施例 1 において、SZ-1645 (3 重量部)の代わりにシリコン系界面活性剤(東レ・ダウコーニング・シリコーン社製、SH-193、燃焼残分: 7.9 重量%) 3 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で研磨パッドを作製した。

【0076】

比較例 2

実施例 1 において、SZ-1645 (3 重量部)の代わりにシリコン系界面活性剤(東レ・ダウコーニング・シリコーン社製、SH-192、燃焼残分: 7.3 重量%) 3 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で研磨パッドを作製した。

【0077】

比較例 3

実施例 1 において、SZ-1645 (3 重量部)の代わりにシリコン系界面活性剤(日

10

20

30

40

50

本ユニカー社製、L - 5 3 4 0、燃焼残分：7 . 0 重量%) 3 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で研磨パッドを作製した。

【 0 0 7 8 】

比較例 4

実施例 1 において、S Z - 1 6 4 5 (3 重量部) の代わりにシリコン系界面活性剤 (東レ・ダウコーニング・シリコン社製、B Y 1 0 - 5 4 0、燃焼残分：4 . 5 重量%) 3 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で研磨パッドを作製した。

【 0 0 7 9 】

比較例 5

実施例 1 において、S Z - 1 6 4 5 (3 重量部) の代わりにシリコン系界面活性剤 (東レ・ダウコーニング・シリコン社製、S F - 2 9 6 2、燃焼残分：2 . 1 重量%) 3 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で研磨パッドを作製した。

【 0 0 8 0 】

【表 1】

	燃焼残分 (重量%)	EO/PO	平均気泡径 (μm)	気泡数 (個/ mm^2)	比重	D硬度 (度)	研磨速度 ($\text{\AA}/\text{min}$)				平坦性 (\AA)	面内均一性 (%)	目詰まり
							10枚目	100枚目	300枚目	500枚目			
実施例1	17.2	80/20	40.2	320	0.86	53	2450	2370	2270	2200	2150	7	○
実施例2	17.0	74/26	40.1	280	0.86	53	2260	2180	2090	2010	2210	6	○
実施例3	15.9	77/23	41.1	300	0.87	54	2310	2250	2150	2050	2250	6	○
実施例4	14.0	76/24	44.5	270	0.86	53	2210	2150	2050	1950	2200	7	○
実施例5	13.4	75/25	44.8	260	0.86	54	2300	2210	2130	2060	2250	6	○
比較例1	7.9	100/0	51.7	210	0.86	52	2100	2010	1860	1620	2540	9	△
比較例2	7.3	60/40	52.2	230	0.86	53	2150	2030	1940	1700	2620	9	△
比較例3	7.0	81/19	50.2	225	0.86	53	2200	2080	1970	1730	2500	9	△
比較例4	4.5	70/30	58.7	147	0.87	53	1600	1460	1300	1120	2760	10	×
比較例5	2.1	20/80	67	89	0.86	52	1300	1160	1050	940	3000	12	×

表1の結果より、本発明の研磨パッドは、研磨中に砥粒や研磨屑が溝に詰まり難く、長時間連続使用した場合でも研磨速度が低下し難いことがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0081】

10

20

30

40

50

【図 1】CMP 研磨で使用する研磨装置の一例を示す概略構成図

【図 2】ウエハ上の膜厚測定位置 25 点を示す概略図

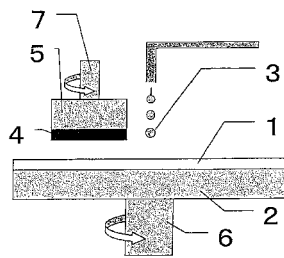
【符号の説明】

【 0 0 8 2 】

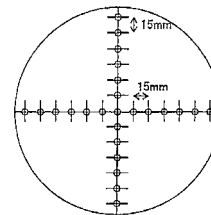
- 1：研磨パッド（研磨層）
- 2：研磨定盤
- 3：研磨剤（スラリー）
- 4：被研磨材（半導体ウエハ）
- 5：支持台（ポリシングヘッド）
- 6、7：回転軸

10

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 廣瀬 純司

大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 7 番 1 8 号 東洋ゴム工業株式会社内

(72)発明者 堂浦 真人

大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 7 番 1 8 号 東洋ゴム工業株式会社内

審査官 金本 誠夫

(56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 2 1 8 0 7 4 (J P , A)

特開 2 0 0 5 - 1 2 0 2 7 5 (J P , A)

監修：松永勝治，最新ポリウレタン材料と応用技術 - ポリウレタン創製への道 - ，日本，株式会社シーエムシー出版，2 0 0 5 年 9 月 3 0 日，第 1 刷，1 0 7

(58)調査した分野(Int.Cl.，D B 名)

B 2 4 B 3 7 / 2 0 , 3 7 / 2 4

C 0 8 G 1 8 / 0 0 , 1 8 / 1 0

H 0 1 L 2 1 / 3 0 4