

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7196146号
(P7196146)

(45)発行日 令和4年12月26日(2022.12.26)

(24)登録日 令和4年12月16日(2022.12.16)

(51)国際特許分類

F I

B 2 4 B 37/24 (2012.01)

B 2 4 B

37/24

C

B 2 4 B 37/26 (2012.01)

B 2 4 B

37/26

H 0 1 L 21/304(2006.01)

H 0 1 L

21/304

6 2 2 F

C 0 8 J 5/14 (2006.01)

C 0 8 J

5/14

C F F

請求項の数 8 (全21頁)

(21)出願番号 特願2020-193698(P2020-193698)
 (22)出願日 令和2年11月20日(2020.11.20)
 (65)公開番号 特開2021-79541(P2021-79541A)
 (43)公開日 令和3年5月27日(2021.5.27)
 審査請求日 令和2年11月20日(2020.11.20)
 (31)優先権主張番号 10-2019-0150561
 (32)優先日 令和1年11月21日(2019.11.21)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 韓国(KR)

(73)特許権者 505232852
 エスケシー ソルミックス カンパニー
 , リミテッド
 SKC solmics Co., Ltd.
 大韓民国、ギョングード、ピョンテクー
 シ、ギョングーデロ、1043.
 1043, Gyeonggi-daer
 o, Pyeongtaek-si, Gy
 eonggi-do 17784, Re
 public of Korea
 (74)代理人 110001139
 SK弁理士法人
 (74)代理人 100130328
 弁理士 奥野 彰彦
 (74)代理人 100130672

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 研磨パッド、その製造方法およびこれを用いる半導体素子の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

複数の気孔を有する研磨層を含み、
 前記複数の気孔は、数平均径(Da)が16μm以上～30μm未満であり、
 前記研磨層が、ウレタン系プレポリマー、硬化剤、および固相発泡剤を含む組成物の硬
 化物を含み、
 前記固相発泡剤が、前記組成物100重量部を基準として0.7重量部～2重量部の量
 で含まれ、
 前記固相発泡剤が16μm～50μmの平均粒径を有し、
 前記平均粒径の標準偏差が12以下であり、
 下記数式1で表示されるEd値が0より大きい、研磨パッド：

[数1]

$$Ed = [3 \times (Da - Dm)] / STDEV$$

前記数式1において、

Daは、研磨面1mm²内の前記複数の気孔の数平均径(number mean diameter)
 であり、

Dmは、研磨面1mm²内の前記複数の気孔の中央値直径(number median diamete
 r)であり、

STDEVは、研磨面1mm²内の前記複数の気孔の数平均径に対する標準偏差(stand
 ard deviation)である。

【請求項 2】

前記数学式 1 で表示される E_d 値が 0 超～2 未満であり、

前記 D_m が $12\ \mu\text{m}$ ～ $28\ \mu\text{m}$ であり、

前記 $STDEV$ が 5～15 である、請求項 1 に記載の研磨パッド。

【請求項 3】

前記数学式 1 において D_a が D_m より $0.3\ \mu\text{m}$ ～ $3\ \mu\text{m}$ 大きい、請求項 1 に記載の研磨パッド。

【請求項 4】

前記数学式 1 において、 D_a が $16\ \mu\text{m}$ 以上～ $21\ \mu\text{m}$ 未満のとき、 E_d 値が 0.5 超～2 未満であり、

前記数学式 1 において、 D_a が $21\ \mu\text{m}$ 以上～ $30\ \mu\text{m}$ 未満のとき、 E_d 値が 0.1 以上～0.5 以下である、請求項 1 に記載の研磨パッド。

【請求項 5】

前記組成物が、反応速度調整剤を、前記組成物 100 重量部を基準として 0.05 重量部～2 重量部の量でさらに含み、

前記反応速度調整剤は、トリエチレンジアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルブタンジアミン、2-メチルトリエチレンジアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロパノールアミン、1,4-ジアザビシクロ(2,2,2)オクタン、ビス(2-メチルアミノエチル)エーテル、トリメチルアミノエチルエタノールアミン、N,N,N,N,N'-ペンタメチルジエチレントリアミン、ジメチルアミノエチルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ベンジルジメチルアミン、N-エチルモルホリン、N,N-ジメチルアミノエチルモルホリン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、2-メチル-2-アザノルボルネン、ジラウリン酸ジブチルスズ、スタナスオクトエート、ジブチルスズジアセテート、ジオクチルスズジアセテート、ジブチルスズマレート、ジブチルスズジ-2-エチルヘキサノエート、およびジブチルスズジメルカプチドからなる群より選択された 1 種以上を含む、請求項 1 に記載の研磨パッド。

【請求項 6】

前記研磨パッドが、タングステン膜に対して $700\ \text{\AA}/\text{分}$ ～ $900\ \text{\AA}/\text{分}$ の研磨率を有し、

前記研磨パッドがオキサイド膜に対して $2750\ \text{\AA}/\text{分}$ ～ $3200\ \text{\AA}/\text{分}$ の研磨率を有する、請求項 1 に記載の研磨パッド。

【請求項 7】

ウレタン系プレポリマー、硬化剤、および固相発泡剤を含む組成物を混合する段階と、前記混合された組成物を減圧下モールドに吐出注入して研磨層を形成する段階とを含み、前記研磨層は複数の気孔を含み、

前記複数の気孔は、数平均径 (D_a) が $16\ \mu\text{m}$ 以上～ $30\ \mu\text{m}$ 未満であり、

前記固相発泡剤が、前記組成物 100 重量部を基準として 0.7 重量部～2 重量部の量で含まれ、

前記固相発泡剤が $16\ \mu\text{m}$ ～ $50\ \mu\text{m}$ の平均粒径を有し、

前記平均粒径の標準偏差が 12 以下であり、

下記数学式 1 で表示される E_d 値が 0 よりも大きい、研磨パッドの製造方法：

〔数 1〕

$$E_d = [3 \times (D_a - D_m)] / STDEV$$

前記数学式 1 において、

D_a は、研磨面 1mm^2 内前記複数の気孔の数平均径であり、

D_m は、研磨面 1mm^2 内前記複数の気孔の中央値直径であり、

$STDEV$ は、研磨面 1mm^2 内前記複数の気孔の数平均径に対する標準偏差である。

【請求項 8】

前記混合の際に、気相発泡剤を前記組成物の総体積を基準に 6%～25% 未満の量で投入する、請求項 7 に記載の研磨パッドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

実現例は、半導体の化学機械的平坦化(CMP)工程に用いられる研磨パッド、その製造方法およびこれを用いる半導体素子の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

半導体製造工程の中で、化学機械的平坦化(CMP)工程は、ウェーハ(wafer)などの半導体基板をヘッドに付着してプラテン(platen)上に形成された研磨パッドの表面に接触するようにした状態で、スラリーを供給して半導体基板表面を化学的に反応させながらプラテンとヘッドを相対運動させて、機械的に半導体基板表面の凹凸部分を平坦化する工程である。

【0003】

研磨パッドは、このようなCMP工程で重要な役割を担う必須の材料として、通常、ポリウレタン系の樹脂からなり、表面にスラリーの大きな流動を担う溝(groove)と微細な流動をサポートする気孔(pore)とを備える。

【0004】

研磨パッド内の気孔は、空隙を有する固相発泡剤、揮発性の液体が満たされている液相発泡剤、不活性ガス、繊維質などを用いて形成するか、または化学的反応によりガスを発生させて形成し得る。

【0005】

前記固相発泡剤としては、熱膨張されてサイズが調節されたマイクロカプセル(熱膨張されたマイクロカプセル)が使用される。前記熱膨張されたマイクロカプセルは、すでに膨張したマイクロバルーンの構造体として均一な大きさの粒径を有することにより、気孔の粒径サイズを均一に調整可能である。しかし、前記熱膨張されたマイクロカプセルは、100℃以上の高温の反応条件で、その形状が変化し気孔の調節が難しいという短所があった。

【0006】

特許文献1は、不活性ガスと気孔誘導ポリマーとを使用する低密度研磨パッドの製造方法、および低密度研磨パッドを開示している。しかし、前記公開特許は、気孔の大きさおよび分布を調節するのに限界があり、研磨パッドの研磨率については全く開示していない。

【0007】

同様に、特許文献2は、粒径の異なる2種類の固相発泡剤を使用して研磨パッドを製造する方法を開示しているが、前記登録特許も気孔の大きさおよび分布を調節して研磨性能を向上させるには限界がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】韓国公開特許第10-2016-0027075号

韓国登録特許第10-0418648号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

したがって、実現例の目的は、気孔の大きさおよび分布を調節して研磨率および平坦度を向上させ得る研磨パッド、その製造方法およびこれを用いた半導体素子の製造方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

前記目的を達成するために一実現例は、複数の気孔を含む研磨層を含み、前記複数の気孔は、数平均径(Da)が16μm以上~30μm未満であり、下記数学式1で表示され

10

20

30

40

50

る E_d 値が 0 よりも大きい、研磨パッドを提供する。

【0011】

〔数 1〕

$$E_d = [3 \times (D_a - D_m)] / STDEV$$

前記数学式 1 において、

D_a は、研磨面 1 mm^2 内の前記複数の気孔の数平均径 (number mean diameter) であり、

D_m は、研磨面 1 mm^2 内の前記複数の気孔の中央値直径 (number median diameter) であり、

$STDEV$ は、研磨面 1 mm^2 内の前記複数の気孔の数平均径に対する標準偏差 (standard deviation) である。

10

【0012】

他の実現例は、ウレタン系プレポリマー、硬化剤、および固相発泡剤を含む組成物を混合する段階と、前記混合された組成物を減圧下でモールドに吐出注入して研磨層を成形する段階とを含み、前記研磨層は複数の気孔を含み、前記複数の気孔は、数平均径 (D_a) が $16\text{ }\mu\text{m}$ 以上～ $30\text{ }\mu\text{m}$ 未満であり、前記数学式 1 で表示される E_d 値が 0 よりも大きい、研磨パッドの製造方法を提供する。

【0013】

また他の実現例は、複数の気孔を含む研磨層を含む研磨パッドを定盤に装着する段階と、前記研磨層の研磨面と半導体基板との表面が当接するよう互いに相対回転させて前記半導体基板の表面を研磨する段階とを含み、前記複数の気孔は、数平均径 (D_a) が $16\text{ }\mu\text{m}$ 以上～ $30\text{ }\mu\text{m}$ 未満であり、前記数学式 1 で表示される E_d 値が 0 よりも大きい、半導体素子の製造方法を提供する。

20

【発明の効果】

【0014】

前記実現例によると、研磨パッドに含まれる複数の気孔の大きさおよび分布が調節され得、これにより、前記研磨パッドは、前記複数の気孔が特定範囲の数平均径 (D_a) および E_d 値を示す気孔分布を有することにより、研磨率および平坦度をさらに向上させ得る。

【0015】

また、前記研磨パッドを利用して、優れた品質の半導体素子を効率的に製造することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図 1】図 1 は、一実現例による半導体素子製造工程の概略的工程図を示すものである。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下の実現例の説明において、各層またはパッド等が、各層またはパッド等の「上 (on)」または「下 (under)」に形成されるものとして記載される場合において、「上 (on)」および「下 (under)」は、「直接 (directly)」または「他の構成要素を介して (indirectly)」形成されるものをすべて含む。

40

【0018】

各構成要素の上/下に対する基準は、図面を基準に説明する。なお、図面における各構成要素の大きさは、説明のために誇張されることがあり、実際に適用される大きさを意味するものではない。

【0019】

本明細書において、用語「複数の」とは、一超えのことを指す。

【0020】

本明細書において、ある部分がある構成要素を「含む」ということは、特に反する記載がない限り、他の構成要素を除外するのではなく、他の構成要素をさらに含み得ることを意味する。

50

【0021】

また、本明細書に記載された構成成分の物性値、寸法等を表すすべての数値範囲は、特別な記載がない限り、すべての場合に「約」という用語で修飾されるものと理解すべきである。

【0022】

以下、本発明を實現例により詳細に説明する。實現例は、発明の要旨が変更しない限り、様々な形態に変形され得る。

【0023】

〔研磨パッド〕

一實現例による研磨パッドは、複数の気孔を含む研磨層を含み、前記複数の気孔は、数平均径（ D_a ）が $16\text{ }\mu\text{m}$ 以上～ $30\text{ }\mu\text{m}$ 未満であり、下記数学式1で表示される E_d 値が0より大きい。

【0024】

〔数1〕

$$E_d = [3 \times (D_a - D_m)] / STDEV$$

前記数学式1において、

D_a は、研磨面 1 mm^2 内の前記複数の気孔の数平均径（number mean diameter）であり、

D_m は、研磨面 1 mm^2 内の前記複数の気孔の中央値直径（number median diameter）であり、

$STDEV$ は、研磨面 1 mm^2 内の前記複数の気孔の数平均径に対する標準偏差（standard deviation）である。

【0025】

前記数学式1において E_d は、複数の気孔の数平均径（ D_a ）、複数の気孔の中央値直径（ D_m ）、および複数の気孔の数平均径に対する標準偏差（ $STDEV$ ）から算出され得る。また、前記 D_a 、 D_m 、および $STDEV$ のそれぞれは研磨パッドの単位面積、すなわち研磨面 1 mm^2 を基準にして走査型電子顕微鏡（SEM）および画像解析ソフトウェアを使用して観測される各々の気孔径を測定して算出され得る。

【0026】

一實現例による研磨パッドは、その表面上に現れた気孔径によって研磨スラリーの流動性および研磨効率が異なり得る。すなわち、前記研磨パッドの表面上に現れた気孔径により、研磨スラリーの流動性が影響を受けるようになり、これらの気孔径の分布により、研磨される対象の表面にスクラッチなどの発生有無と研磨率が決定され得る。一實現例による前記研磨パッドは、複数の気孔の数平均径および中央値直径を調節して、特定範囲の E_d 値を達成し得るように製造されることで表面構造を適切に設計することができ、その結果、優れた研磨率および平坦度を実現し得る。

【0027】

前記数学式1で表示される E_d 値は、0超で正の数を有し、具体的に0超～2未満、0超～1.5未満、0超～1.2未満、0超～1.0未満、0超～0.8未満、0超～0.7未満、0.1超～0.6未満、0.6～1.8、または0.6～1.5であり得る。

【0028】

前記 E_d 値が正の数であることは、前記 D_a が D_m に比べて大きいことを意味し得る。前記 D_a が D_m に比べて大きい場合、前記研磨層が相対的にサイズの小さい気孔を多く含有するようになり、これによって、前記研磨層の研磨面上においてスラリーの流動性および含有性能が適切なレベルに確保され、研磨パッドの研磨率および平坦度などが適正レベルで実現され得る。もし、前記 E_d 値が正の数ではない場合、すなわち、 D_a が D_m に比べて小さく負の数を有する場合、前記研磨面上に現れた気孔構造が、スラリーの流動性を過剰に増加させたり減少させたりし得るので、研磨率および平坦度などの研磨性能を目的とするレベルに実現するのが難しくなり得る。

【0029】

前記数学式 1 において、 D_a は複数の気孔の数平均径であって、複数の気孔径の和を複数の気孔数で除した平均値と定義し得る。

【0030】

一実現例によると、前記 D_a は $16\ \mu\text{m}$ 以上～ $30\ \mu\text{m}$ 未満、 $16\ \mu\text{m}$ ～ $26\ \mu\text{m}$ 、 $19.8\ \mu\text{m}$ ～ $26\ \mu\text{m}$ 、 $20\ \mu\text{m}$ ～ $25\ \mu\text{m}$ 、または $20\ \mu\text{m}$ ～ $23\ \mu\text{m}$ であり得る。

【0031】

一実現例による本発明の研磨パッドが前記範囲の D_a を満足する場合、研磨率および平坦度を向上させ得る。もし、 D_a が $16\ \mu\text{m}$ 未満の場合オキサイド膜に対する研磨率が過剰に高くなるか、タングステン膜に対する研磨率が低く、平坦度が悪化し得る。逆に D_a が $30\ \mu\text{m}$ 以上の場合、タングステン膜に対する研磨率が過剰に高くなり、タングステン膜に対する平坦度が悪化し得る。

10

【0032】

また、前記数学式 1 において、 D_m は複数の気孔の中央値直径であって、複数の気孔径全体をサイズ順に整列したとき、最も中央にある直径の中央値と定義し得る。すなわち、前記中央値は、複数の気孔径全体の中で中央に位置する値、あるいはそれ以下が気孔径値全体の半分を占める値のことを意味する。

【0033】

一実現例によると、前記 D_m は、 $12\ \mu\text{m}$ ～ $28\ \mu\text{m}$ 、 $13\ \mu\text{m}$ ～ $26\ \mu\text{m}$ 、 $15\ \mu\text{m}$ ～ $25\ \mu\text{m}$ 、 $17\ \mu\text{m}$ ～ $25\ \mu\text{m}$ 、 $17\ \mu\text{m}$ ～ $23\ \mu\text{m}$ 、 $19\ \mu\text{m}$ ～ $26\ \mu\text{m}$ 、 $19\ \mu\text{m}$ ～ $23\ \mu\text{m}$ 、または $15\ \mu\text{m}$ ～ $20\ \mu\text{m}$ であり得る。

20

【0034】

一実現例による本発明の研磨パッドが前記範囲の D_m を満足する場合、研磨率および平坦度を向上させ得る。もし、 D_m が前記範囲から外れる場合、タングステン膜またはオキサイド膜に対する研磨率が過剰に低くなるか、平坦度が悪化し得る。

【0035】

また、前記正の数 E_d を有する E_d を満足するためには、 D_a は D_m よりも大きい値を有すべきであり、具体的に D_a は D_m よりも、 $0.3\ \mu\text{m}$ ～ $3\ \mu\text{m}$ 、 $0.4\ \mu\text{m}$ ～ $2.5\ \mu\text{m}$ 未満、 $0.4\ \mu\text{m}$ ～ $2.3\ \mu\text{m}$ 、 $0.5\ \mu\text{m}$ ～ $2\ \mu\text{m}$ 、 $0.7\ \mu\text{m}$ ～ $2\ \mu\text{m}$ 、 $0.8\ \mu\text{m}$ ～ $1.9\ \mu\text{m}$ 、 $0.5\ \mu\text{m}$ ～ $1\ \mu\text{m}$ 、または $1.1\ \mu\text{m}$ ～ $2\ \mu\text{m}$ さらに大きい値であり得る。

30

【0036】

一方、前記数学式 1 において、 $STDEV$ は、複数の気孔の数平均径に対する標準偏差と定義し得る。

【0037】

一実現例によると、前記 $STDEV$ は、 $5\sim15$ 、 $6\sim13$ 、 $6\sim12$ 、 $8\sim15$ 、 $7\sim12$ 、 $8\sim14$ 、または $8\sim11$ であり得る。

【0038】

一実現例による本発明の研磨パッドが前記範囲の $STDEV$ を満足する場合、研磨率および平坦度を向上させ得る。もし、 $STDEV$ が 5 未満の場合、タングステン膜またはオキサイド膜に対する研磨平坦度が過剰に低下するか、研磨パッドの物性が低下する問題があり得、15 を超える場合は、タングステン膜またはオキサイド膜に対する研磨率が過剰に高くなり、研磨平坦度も悪化する問題があり得る。

40

【0039】

一実現例によると、前記 D_a が $16\ \mu\text{m}$ 以上～ $21\ \mu\text{m}$ 未満のとき、 E_d 値が 0.5 超～ 2 未満であり得、前記 D_a が $21\ \mu\text{m}$ 以上～ $30\ \mu\text{m}$ 未満のとき、 E_d 値が 0.1 以上～ 0.5 以下であり得る。

【0040】

前記研磨パッドの総断面積 100% を基準に、気孔の面積率は $30\%\sim70\%$ 、または $30\%\sim60\%$ であり得る。

【0041】

50

前記実現例により、研磨パッドに含まれる複数の気孔径および分布が調節されることにより、前記特定範囲の E_d 、 D_a 、および D_m などのパラメータを有することによって研磨率および平坦度をさらに向上させることができ、具体的に前記研磨パッドは、タングステン膜に対して $700 \text{ \AA} / \text{分} \sim 900 \text{ \AA} / \text{分}$ 、 $760 \text{ \AA} / \text{分} \sim 900 \text{ \AA} / \text{分}$ 、 $760 \text{ \AA} / \text{分} \sim 800 \text{ \AA} / \text{分}$ 、または $700 \text{ \AA} / \text{分} \sim 795 \text{ \AA} / \text{分}$ の研磨率を有し得る。

【0042】

また、前記研磨パッドは、オキサイド膜に対して $2750 \text{ \AA} / \text{分} \sim 3200 \text{ \AA} / \text{分}$ 、 $2750 \text{ \AA} / \text{分} \sim 3100 \text{ \AA} / \text{分}$ 、 $2850 \text{ \AA} / \text{分} \sim 3200 \text{ \AA} / \text{分}$ 、 $2800 \text{ \AA} / \text{分} \sim 3100 \text{ \AA} / \text{分}$ 、または $2890 \text{ \AA} / \text{分} \sim 3100 \text{ \AA} / \text{分}$ の研磨率を有し得る。さらには、半導体基板面内の研磨均一性を示す研磨平坦度 (WIWN: within wafer non uniformity) の場合、タングステン膜に対して 10% 未満の平坦度、9% 未満、4.5% 以下、または 4.3% 未満の平坦度を達成し得る。また、オキサイド膜に対して 12% 未満、10% 未満、9% 未満、8% 未満、6% 未満、5% 未満、または 4% 未満の平坦度を達成し得る。

【0043】

一方、前記研磨パッドはポリウレタン樹脂からなり、前記ポリウレタン樹脂は、イソシアネート末端を有するウレタン系プレポリマーから誘導されたものであり得る。この場合、前記ポリウレタン樹脂は、前記プレポリマーを構成するモノマー単位を含む。

【0044】

プレポリマー (prepolymer) とは、一般的に一種の最終成形品を製造するにおいて、成形しやすいように重合度を中間段階で中止させた比較的低い分子量を有する高分子のことを意味する。プレポリマーは、それ自体で、または他の重合性化合物と反応させてから成形することができ、例えば、イソシアネート化合物とポリオールとを反応させてプレポリマーを調製し得る。

【0045】

前記ウレタン系プレポリマーの調製に用いられるイソシアネート化合物は、例えば、トルエンジイソシアネート (toluene diisocyanate、TDI)、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート (naphthalene-1,5-diisocyanate)、パラフェニレンジイソシアネート (p-phenylene diisocyanate)、トリジンジイソシアネート (tolidine diisocyanate)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (4,4'-diphenyl methane diisocyanate)、ヘキサメチレンジイソシアネート (hexamethylene diisocyanate)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (dicyclohexylmethane diisocyanate)、およびイソホロンジイソシアネート (isoporone diisocyanate) からなる群より選択される1種以上のイソシアネートであり得る。

【0046】

前記ウレタン系プレポリマーの調製に使用され得るポリオールは、例えば、ポリエーテルポリオール (polyether polyol)、ポリエステルポリオール (polyester polyol)、ポリカーボネートポリオール (polycarbonate polyol)、およびアクリルポリオール (acryl polyol) からなる群より選択される1種以上のポリオールであり得る。前記ポリオールは、 $300 \text{ g/mol} \sim 3000 \text{ g/mol}$ の重量平均分子量 (Mw) を有し得る。

【0047】

〔研磨パッドの製造方法〕

一実現例による研磨パッドの製造方法は、ウレタン系プレポリマー、硬化剤および固相発泡剤を含む組成物を混合する段階と、前記混合された組成物を減圧下でモールドに吐出注入して研磨層を成形する段階とを含み、前記研磨層は複数の気孔を含み、前記複数の気孔は数平均径 (D_a) が $16 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 未満であり、前記数式 1 で表示される E_d 値が 0 より大きくて良い。

【0048】

具体的に見てみると、一実現例による前記研磨パッドの製造方法は、ウレタン系プレポリマー、硬化剤、および固相発泡剤を含む組成物を混合する段階を含み得る (段階 1)。

【0049】

前記段階1は、各成分を混合する段階であって、これにより、ウレタン系プレポリマー、固相発泡剤、および硬化剤の混合物が得られる。前記硬化剤は、前記ウレタン系プレポリマーおよび前記固相発泡剤と一緒に添加するか、前記ウレタン系プレポリマーおよび前記固相発泡剤を1次混合し、次いで前記硬化剤が2次混合され得る。

【0050】

一例として、ウレタン系プレポリマー、固相発泡剤、および硬化剤は、実質的にほぼ同時に混合過程に投入され得る。

【0051】

他の例として、ウレタン系プレポリマーおよび固相発泡剤は予め混合し、その後硬化剤を投入し得る。すなわち、前記硬化剤は、ウレタン系プレポリマー内に予め混入されなくて良い。もし、前記硬化剤をウレタン系プレポリマーに予め混合する場合、反応速度の調節が難しくなり得、特にイソシアネート末端基を有するプレポリマーの安定性が大きく阻害され得る。

10

【0052】

前記混合物を調製する段階は、前記ウレタン系プレポリマーと前記硬化剤とを混合して反応を開始させ、前記固相発泡剤を均等に分散させる段階である。具体的に、前記混合は、1000rpm~10000rpm、または4000rpm~7000rpmの速度で行われ得る。前記速度範囲にあるとき、固相発泡剤が原料内に均等に分散されるのに、より有利であり得る。

20

【0053】

また、前記混合する際に気相発泡剤を投入して、複数の気孔を形成し得る。

【0054】

また、前記組成物は、反応速度調整剤および／または界面活性剤をさらに含み得る。

【0055】

本発明の一実現例によると、固相発泡剤、気相発泡剤、またはこれらの両方を含み得、それらの含有量、固相発泡剤の平均粒径、固相発泡剤粒径の標準偏差を調節することによって、複数の気孔の数平均径および中央値直径を調節して、特定範囲のEd値を達成し得る研磨パッドを製造することができ、その結果、優れた研磨率および平坦度を実現し得る。

【0056】

30

以下、研磨パッドに含まれるそれぞれの具体的な成分および工程条件を詳細に説明する。

【0057】

[ウレタン系プレポリマー]

前記ウレタン系プレポリマーは、前述のように、イソシアネート化合物とポリオールとを反応させて調製し得る。前記イソシアネート化合物およびポリオールの具体的な種類は、前記研磨パッドにおいて例示した通りである。

【0058】

前記ウレタン系プレポリマーは、500g/mol~3000g/molの重量平均分子量を有し得る。具体的に、前記ウレタン系プレポリマーは、600g/mol~2000g/mol、または800g/mol~1000g/molの重量平均分子量(Mw)を有し得る。

40

【0059】

一例として、前記ウレタン系プレポリマーは、イソシアネート化合物としてトルエンジイソシアネートが使用され、ポリオールとしてポリテトラメチレンエーテルグリコールが使用され重合された500g/mol~3000g/molの重量平均分子量(Mw)を有する高分子であり得る。

【0060】

[硬化剤]

前記硬化剤は、アミン化合物およびアルコール化合物のうちの1種であり得る。具体的に、前記硬化剤は、芳香族アミン、脂肪族アミン、芳香族アルコール、および脂肪族アル

50

コールからなる群より選択される1つ以上の化合物を含み得る。

【0061】

例えば、前記硬化剤は、4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)(MOCA)、ジエチルトルエンジアミン(diethyltoluenediamine)、ジアミノジフェニルメタン(di-aminodiphenylmethane)、ジアミノジフェニルスルホン(diaminodiphenylsulfone)、m-キシリレンジアミン(m-xylylenediamine)、イソホロンジアミン(isophoronediamine)、エチレンジアミン(ethylenediamine)、ジエチレントリアミン(diethylenetriamine)、トリエチレンテトラアミン(triethylenetetramine)、ポリプロピレンジアミン(polypropylenediamine)、ポリプロピレントリアミン(polypropylenetriamine)、エチレングリコール(ethylene glycol)、ジエチレングリコール(diethylene glycol)、ジプロピレングリコール(dipropylene glycol)、ブタンジオール(butanediol)、ヘキサンジオール(hexanediol)、グリセリン(glycerine)、トリメチロールプロパン(trimethylolpropane)、およびビス(4-アミノ-3-クロロフェニル)メタン(4-amino-3-chlorophenyl)methane)からなる群より選択される1種以上であり得る。

【0062】

〔固相発泡剤〕

本発明の一実施例によると、前記固相発泡剤は、前記複数の気孔の数平均径および中央値直径を調節し、本発明のEd値を実現するために非常に重要な要素であり得る。すなわち、前記固相発泡剤の平均粒径(D50)、その標準偏差およびその投入量を制御することにより、前記数学式1で表示されるEd値を0より大きく調節し、複数の気孔の数平均径(Da)を16 μm以上〜30 μm未満に制御し得る。

【0063】

前記固相発泡剤は、熱膨張された(サイズ調節された)マイクロカプセルであり、5 μm〜200 μmの平均粒径を有するマイクロバルーン構造体であり得る。前記熱膨張された(サイズ調節された)マイクロカプセルは、熱膨張性マイクロカプセルを加熱膨張させて得られたものであり得る。

【0064】

前記熱膨張性マイクロカプセルは、熱可塑性樹脂を含む外皮と、前記外皮の内部に封入された発泡剤とを含み得る。前記熱可塑性樹脂は、塩化ビニリデン系共重合体、アクリロニトリル系共重合体、メタクリロニトリル系共重合体、およびアクリル系共重合体からなる群より選択された1種以上であり得る。さらには、前記内部に封入された発泡剤は、炭素数1〜7の炭化水素からなる群より選択された1種以上であり得る。具体的に、前記内部に封入された発泡剤は、エタン(ethane)、エチレン(ethylene)、プロパン(propane)、プロペン(propene)、n-ブタン(n-butane)、イソブタン(isobutene)、ブテン(butene)、イソブテン(isobutene)、n-ペンタン(n-pentane)、イソペンタン(isopentane)、ネオペンタン(neopentane)、n-ヘキサン(n-hexane)、ヘプタン(heptane)、石油エーテル(petroleum ether)などの低分子量炭化水素と、トリクロロフルオロメタン(trichlorofluoromethane、 CCl_3F)、ジクロロジフルオロメタン(dichlorodifluoromethane、 CCl_2F_2)、クロロトリフルオロメタン(chlorotrifluoromethane、 CClF_3)、テトラフルオロエチレン(tetrafluoroethylene、 $\text{CClF}_2-\text{CClF}_2$)などのクロロフルオロ炭化水素と、テトラメチルシラン(tetramethylsilane)、トリメチルエチルシラン(trimethylethylsilane)、トリメチルイソプロピルシラン(trimethylisopropylsilane)、トリメチル-n-プロピルシラン(trimethyl-n-propylsilane)などのテトラアルキルシランと、からなる群より選択され得る。

【0065】

前記固相発泡剤は、16 μm〜50 μmの平均粒径(D50)を有し得る。ここで、D50は、粒子径分布の50番目の百分位数(中間)の体積粒径を指し得る。具体的に、前記固相発泡剤は、16 μm〜48 μmのD50を有し得る。より具体的に、前記固相発泡

剤は、 $18\mu\text{m}\sim 48\mu\text{m}$ 、 $18\mu\text{m}\sim 45\mu\text{m}$ 、 $18\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ 、 $28\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ 、 $18\mu\text{m}\sim 34\mu\text{m}$ 以下、または $30\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ のD50を有し得る。前記固相発泡剤のD50が前記範囲を満足する場合、研磨率および平坦度をさらに向上させ得る。前記固相発泡剤のD50が前記範囲未満の場合、気孔の数平均径が小さくなり、研磨率および平坦度に悪影響を与え、前記範囲を超える場合、気孔の数平均径が過剰に大きくなり、研磨率および平坦度に悪影響を与え得る。

【0066】

また、固相発泡剤の平均粒径に対する標準偏差は12以下、11以下、10以下、9.9以下、5～12、5～11、5～10、または5～9.9であり得る。

【0067】

前記研磨パッド用組成物100重量部を基準に、前記固相発泡剤を0.7重量部～2重量部の量で使用する。具体的には、前記研磨パッド用組成物100重量部を基準に、前記固相発泡剤を0.8重量部～1.2重量部、1重量部～1.5重量部、1重量部～1.25重量部、または1.3重量部～1.5重量部の量に使用し得る。もし、前記固相発泡剤が前記範囲を超える場合、気孔の数平均径が過剰に小さくなるという問題があり得、前記固相発泡剤が前記範囲未満の場合、気孔の数平均径が過剰に大きくなるか、気孔の数平均径であるDaが気孔の中央値直径のDmに比べて小さくなり、Ed値が負の値として出る問題があり得る。

【0068】

また、前記固相発泡剤はシェルを有する微細中空粒子であり得る。前記シェルのガラス転移温度(Tg)は、 $70^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ 、 $80^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ 、 $90^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ 、 $100^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ 、 $70^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、 $70^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ または $80^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ であり得る。前記固相発泡剤のシェルのガラス転移温度が好ましい範囲であるとき、前記研磨層の気孔の大きさおよび分布を前述した目的範囲で実現し得る。

【0069】

〔反応速度調整剤〕

前記反応速度調整剤は、反応促進剤または反応遅延剤であり得る。具体的には、前記反応速度調整剤は反応促進剤であり得、例えば、3級アミン系化合物および有機金属系化合物からなる群より選択された1種以上の反応促進剤であり得る。

【0070】

具体的に、前記反応速度調整剤は、トリエチレンジアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルブタンジアミン、2-メチル-トリエチレンジアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロパノールアミン、1,4-ジアザビシクロ(2,2,2)オクタン、ビス(2-メチルアミノエチル)エーテル、トリメチルアミノエチルエタノールアミン、N,N,N,N,N'-ペンタメチルジエチレントルリアミン、ジメチルアミノエチルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ベンジルジメチルアミン、N-エチルモルホリン、N,N-ジメチルアミノエチルモルホリン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、2-メチル-2-アザノルボルナン、ジブチルスズジラウレート、スタナスオクトエート、ジブチルスズジアセテート、ジオクチルスズジアセテート、ジブチルスズマレート、ジブチルスズジ-2-エチルヘキサノエート、およびジブチルスズジメルカプチドからなる群より選択された1種以上を含み得る。具体的に、前記反応速度調整剤は、ベンジルジメチルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、およびトリエチルアミンからなる群より選択された1種以上を含み得る。

【0071】

本発明の実現例によると、前記反応速度調整剤は、複数の気孔の数平均径および中央値直径を調節し、本発明のEd値を実現するために非常に重要な要素であり得る。特に、前記反応速度調整剤の含有量を制御することにより、前記数学式1で表示されるEd値を0より大きく調節し、複数の気孔の数平均径(Da)を $16\mu\text{m}$ 以上～ $30\mu\text{m}$ 未満に制御し得る。

【0072】

具体的に、前記反応速度調整剤は、研磨パッド用組成物100重量部を基準に、0.05重量部～2重量部の量で使用され得る。具体的に、前記反応速度調整剤は、研磨パッド用組成物100重量部を基準に、0.05重量部～1.8重量部、0.05重量部～1.7重量部、0.05重量部～1.6重量部、0.1重量部～1.5重量部、0.1重量部～0.6重量部、0.2重量部～1.8重量部、0.2重量部～1.7重量部、0.2重量部～1.5重量部、0.2重量部～1重量部、0.3重量部～0.6重量部、0.1重量部～0.5重量部、または0.5重量部～1重量部の量で使用し得る。前記範囲内の含有量で反応速度調整剤を含む場合、混合物（ウレタン系プレポリマー、硬化剤、固相発泡剤、反応速度調整剤、およびシリコン系界面活性剤の混合物）の反応速度（混合物が固相化する時間）を適切に調節することにより、本発明において目的とする気孔の大きさおよび分布を実現し得る。もし、前記反応速度調整剤が含まれないか、前記範囲から外れる場合、気孔の数平均径である D_a が気孔の中央値直径である D_m に比べて小さくなり、 E_d 値が負の値として出ることがある。

【0073】

〔界面活性剤〕

前記界面活性剤はシリコン系界面活性剤を含み得、これは形成される気孔の重なりおよびまとまり現象を防止する役割をし、研磨パッドの製造に通常使用されるものであれば、その種類を特に制限しない。

【0074】

前記シリコン系界面活性剤の市販品としては、Evonik社のB8749LF、B8736LF2、およびB8734LF2などが挙げられる。

【0075】

前記シリコン系界面活性剤は、前記研磨パッド用組成物100重量部を基準に、0.2重量部～2重量部の量で含まれ得る。具体的に、前記シリコン系界面活性剤は、前記研磨パッド用組成物100重量部を基準に、0.2重量部～1.9重量部、0.2重量部～1.8重量部、0.2重量部～1.7重量部、0.2重量部～1.6重量部、0.2重量部～1.5重量部、または0.5重量部～1.5重量部の量で含まれ得る。前記範囲内の含有量でシリコン系界面活性剤を含む場合、気相発泡剤由来の気孔がモールド内で安定して形成および維持され得る。

【0076】

〔気相発泡剤〕

前記気相発泡剤は不活性ガスを含み得、前記気相発泡剤は、前記ウレタン系プレポリマー、硬化剤、固相発泡剤、反応速度調整剤、およびシリコン系界面活性剤が混合され反応する過程に投入され、気孔を形成し得る。前記不活性ガスは、プレポリマーと硬化剤との間の反応に関与しないガスであれば、種類は特に限定されない。例えば、前記不活性ガスは、窒素ガス（ N_2 ）、アルゴンガス（Ar）、およびヘリウムガス（He）からなる群より選択される1種以上であり得る。具体的に、前記不活性ガスは、窒素ガス（ N_2 ）またはアルゴンガス（Ar）であり得る。

【0077】

本発明の実施例によると、前記気相発泡剤は、複数の気孔の数平均径および中央値直径を調節し、本発明の E_d 値を実現するために非常に重要な要素であり得る。特に、前記気相発泡剤の含有量を制御することにより、前記数学式1で表示される E_d 値を0より大きく調節し、複数の気孔の数平均径（ D_a ）を16 μm 以上～30 μm 未満に制御し得る。

【0078】

前記気相発泡剤は、研磨パッド用組成物の総体積を基準に、6%～25%未満に相当する体積で投入され得る。具体的に、前記不活性ガスは、6%～20%、8%～20%、10%～15%、13%～20%、または15%～20%に相当する体積で投入され得る。もし、前記不活性ガスの含有量が前記範囲を超える場合、気孔の数平均径の D_a が気孔の中央値直径の D_m に比べて小さくなり、 E_d 値が負の値として出ることがある。

【0079】

他の一例として、ウレタン系プレポリマー、硬化剤、固相発泡剤、反応速度調整剤、シリコーン系界面活性剤および不活性ガスは、実質的にほぼ同時に混合過程に投入され得る。

【0080】

また他の例として、ウレタン系プレポリマー、固相発泡剤、およびシリコーン系界面活性剤は、予め混合し、その後硬化剤、反応速度調整剤、および不活性ガスを投入し得る。すなわち、前記反応速度調整剤は、ウレタン系プレポリマーまたは硬化剤内に予め混入されない。

【0081】

もし、反応速度調整剤をウレタン系プレポリマー、硬化剤などと予め混合する場合、反応速度の調節が難しくなり得、特にイソシアネート末端基を有するプレポリマーの安定性が大きく阻害され得る。

【0082】

前記混合は、ウレタン系プレポリマーと硬化剤とを混合して反応を開始させ、固相発泡剤および不活性ガスを原料内に均等に分散させる。この際、反応速度調整剤は、反応初期からウレタン系プレポリマーと硬化剤との反応に介入して反応の速度を調節し得る。具体的に、前記混合は1000rpm~10000rpm、または4000rpm~7000rpmの速度で行われ得る。前記速度範囲内であるとき、不活性ガスおよび固相発泡剤が原料内に均等に分散されるのに、より有利であり得る。

【0083】

前記ウレタン系プレポリマーおよび硬化剤は、各々の分子内の反応性基 (reactive group) のモル数を基準に、1:0.8~1:1.2のモル当量比、または1:0.9~1:1.1のモル当量比で混合され得る。なお、「各々の反応性基のモル数基準」とは、例えば、ウレタン系プレポリマーのイソシアネート基のモル数と硬化剤の反応性基 (アミン基、アルコール基など) のモル数を基準にすることを意味する。したがって、前記ウレタン系プレポリマーおよび硬化剤は、先に例示されたモル当量比を満足する量で単位時間当たり投入されるよう投入速度が調節され、混合過程に一定の速度で投入され得る。

【0084】

〔反応および気孔形成〕

前記ウレタン系プレポリマーと硬化剤とは、混合した後反応し、固相のポリウレタンを形成して、シート等に製造される。具体的に、前記ウレタン系プレポリマーのイソシアネート末端基は、前記硬化剤のアミン基、アルコール基等と反応し得る。この際、不活性ガスを含む気相発泡剤および固相発泡剤は、ウレタン系プレポリマーと硬化剤との反応に関与せず、かつ、原料内にむらなく分散され気孔を形成する。

【0085】

また、前記反応速度調整剤は、ウレタン系プレポリマーと硬化剤との間の反応を促進したり、遅延させたりすることによって気孔径を調節する。例えば、前記反応速度調整剤が、反応を遅延させる反応遅延剤である場合、前記原料内に微細に分散されている不活性ガスが互いに合わさる時間が増え、気孔径を増大させ得る。逆に、前記反応速度調整剤が反応を促進させる反応促進剤である場合、前記原料内に微細に分散されている不活性ガスが互いに合わさる時間が減り、気孔径を減少させ得る。

【0086】

〔成形〕

前記成形は、モールドを利用して行われ得る。具体的に、ミキシングヘッドなどで十分に攪拌された原料 (ウレタン系プレポリマー、硬化剤、固相発泡剤、反応速度調整剤、シリコーン系界面活性剤、および不活性ガス) は、モールドに吐出されてモールドの内部を満たし得る。ウレタン系プレポリマーと硬化剤との間の反応はモールド内で完了され、モールドの形状通りに固相化したケーキ状の成形体が得られる。

【0087】

その後、得られた成形体を適切にスライスまたは切削して、研磨パッドの製造のための研磨層に加工し得る。一例として、最終的に製造される研磨パッドの厚さの5倍~50倍

10

20

30

40

50

高さのモールドで成形した後、成形体を同じ厚さの間隔でスライスして多数の研磨パッド用シートを一度に製造し得る。この場合、十分な固相化時間を確保するために、反応速度調整剤として反応遅延剤を用いることができ、これにより、モールドの高さを最終的に製造される研磨パッドの厚さの5倍～50倍に設けてから成形しても、シートの製造が可能である。ただ、前記研磨層または前記スライスされたシートは、モールド内の成形された位置によって、異なる直径の気孔を有し得る。すなわち、モールドの下部で成形された研磨層の場合は微細な直径の気孔を有するのに対し、モールドの上部で成形された研磨層は、下部で成形された研磨層に比べて、より直径の大きい気孔を有し得る。

【0088】

したがって、好ましくは、各シート別にも均一な直径の気孔を有するようにするために、1回の成形で1枚のシート製造が可能なモールドを使用し得る。このために、前記モールドの高さは、最終的に製造される研磨パッドの厚さと大きく差のないものであり得る。例えば、前記成形は、最終的に製造される研磨パッドの厚さの1倍～3倍に相当する高さを有するモールドを使用して行われ得る。より具体的に、前記モールドは、最終的に製造される研磨パッドの厚さの1.1倍～2.5倍、または1.2倍～2.0倍の高さを有し得る。この際、より均一な粒径の気孔を形成するために、反応速度調整剤として反応促進剤を使用し得る。

【0089】

以降、前記モールドから得られた成形体の上端および下端のそれぞれを切削し得る。例えば、前記成形体の上端および下端のそれぞれを成形体の総厚さの $1/3$ 以下の分ずつ切削するか、 $1/22 \sim 3/10$ の分ずつ切削するか、または $1/12 \sim 1/4$ の分ずつ切削し得る。

【0090】

具体的な一例として、前記成形が、最終的に製造される研磨パッドの厚さの1.2倍～2倍に相当する高さを有するモールドを利用して行われ、前記成形後に前記モールドから得られる成形体の上端および下端のそれぞれを成形体の総厚さの $1/12 \sim 1/4$ の分ずつ切削する工程をさらに含み得る。

【0091】

前記製造方法は、前記表面切削後、表面に溝を加工する工程、下層部との接着工程、検査工程、包装工程等をさらに含み得る。これらの工程は、通常の研磨パッドの製造方法の通りに行われ得る。

【0092】

〔研磨パッドの物性〕

前述のように、実現例による研磨パッドは、 E_d 値および D_a が前記範囲内のとき、研磨パッドの研磨率および平坦度等の研磨パッドの研磨性能が著しく向上され得る。

【0093】

前記研磨パッドは、研磨パッドの単位面積(mm^2)当りの気孔の合計数が600個以上であり得る。より具体的に、研磨パッドの単位面積(mm^2)当りの気孔の合計数が700個以上であり得る。さらに具体的に、研磨パッドの単位面積(mm^2)当りの気孔の合計数が800個以上であり得る。さらに具体的に、研磨パッドの単位面積(mm^2)当りの気孔の合計数が900個以上であり得るが、これに限定されるものではない。また、前記研磨パッドの単位面積(mm^2)当りの気孔の合計数が1500個以下、具体的には1200個以下であり得るが、これに限定されるものではない。したがって、前記研磨パッドの単位面積(mm^2)当りの気孔の合計数は、800個～1500個、例えば、800個～1200個まで含まれ得るが、これに限定されるものではない。

【0094】

具体的に、前記研磨パッドは、その弾性モジュラスが 60 kg f/cm^2 以上であり得る。より具体的に、前記研磨パッドの弾性モジュラスは 100 kg f/cm^2 以上であり得るが、これに限定されるものではない。前記研磨パッドの弾性モジュラスの上限は 150 kg f/cm^2 であり得るが、これに限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【0095】

また、実現例による研磨パッドは、研磨性能に優れるとともに、研磨パッドとしての基本物性、例えば、耐電圧、比重、表面硬度、引張強度、および伸び率に優れる。

【0096】

前記研磨パッドの比重および硬度などの物理的性質は、イソシアネートとポリオールとの反応によって重合されたウレタン系プレポリマーの分子構造により調節し得る。

【0097】

具体的に、前記研磨パッドは、30ショアD～80ショアDの硬度を有し得る。より具体的に、前記研磨パッドは、40ショアD～70ショアDの硬度を有し得るが、これに限定されるものではない。

【0098】

具体的に、前記研磨パッドは、 $0.6\text{ g/cm}^3 \sim 0.9\text{ g/cm}^3$ の比重を有し得る。より具体的に、前記研磨パッドは、 $0.7\text{ g/cm}^3 \sim 0.85\text{ g/cm}^3$ の比重を有し得るが、これに限定されるものではない。

【0099】

具体的に、前記研磨パッドは、 $10\text{ N/mm}^2 \sim 100\text{ N/mm}^2$ の引張強度を有し得る。より具体的に、前記研磨パッドは、 $15\text{ N/mm}^2 \sim 70\text{ N/mm}^2$ の引張強度を有し得る。さらに具体的に、前記研磨パッドは、 $20\text{ N/mm}^2 \sim 70\text{ N/mm}^2$ の引張強度を有し得るが、これに限定されるものではない。

【0100】

具体的に、前記研磨パッドは、30%～300%の伸び率を有し得る。より具体的に、前記研磨パッドは、50%～200%の伸び率を有し得る。

【0101】

前記研磨パッドは、その耐電圧が14kV～23kVであり、厚さが1.5mm～2.5mmであり、比重が $0.7\text{ g/cm}^3 \sim 0.9\text{ g/cm}^3$ であり、25℃にて表面硬度が50ショアD～65ショアDであり、引張強度が $15\text{ N/mm}^2 \sim 25\text{ N/mm}^2$ であり、伸び率が80%～250%であり得るが、これに限定されるものではない。

【0102】

前記研磨パッドは、1mm～5mmの厚さを有し得る。具体的に、前記研磨パッドは、1mm～3mm、1mm～2.5mm、1.5mm～5mm、1.5mm～3mm、1.5mm～2.5mm、1.8mm～5mm、1.8mm～3mm、または1.8mm～2.5mmの厚さを有し得る。研磨パッドの厚さが前記範囲内のとき、研磨パッドとしての基本物性を十分に発揮し得る。

【0103】

前記研磨パッドは、表面に機械的研磨のための溝(groove)を有し得る。前記溝は、機械的研磨のための適切な深さ、幅および間隔を有し得、特に限定されない。

【0104】

実現例による研磨パッドは、前述の研磨パッドの物性を同時に示し得る。

【0105】

〔半導体素子の製造方法〕

一実現例による半導体素子の製造方法は、前記一実現例による研磨パッドを用いて半導体基板の表面を研磨する段階を含む。

【0106】

すなわち、一実現例による半導体素子の製造方法は、複数の気孔を有する研磨層を含む研磨パッドを定盤に装着する段階と、前記研磨層の研磨面と半導体基板の表面が当接するよう互いに相対回転させて前記半導体基板の表面を研磨する段階とを含み、前記複数気孔の数平均径(Da)が $16\text{ }\mu\text{m}$ 以上～ $30\text{ }\mu\text{m}$ 未満であり、前記数式1で表示されるEd値が0より大きい。

【0107】

図1は、一実現例による半導体素子製造工程の概略的な工程を示したものである。図1

10

20

30

40

50

を参照すると、前記一実現例による研磨パッド110を定盤120上に装着した後、半導体基板130を前記研磨パッド110上に配置する。この際、前記半導体基板130の表面は、前記研磨パッド110の研磨面に直接接触される。研磨のために、前記研磨パッド上にノズル140を介して研磨スラリー150が噴射され得る。前記ノズル140を介して供給される研磨スラリー150の流量は、約 $10\text{ cm}^3/\text{分}$ ～約 $1000\text{ cm}^3/\text{分}$ の範囲内で、目的に応じて選択することができ、例えば、約 $50\text{ cm}^3/\text{分}$ ～約 $500\text{ cm}^3/\text{分}$ であり得るが、これに限定されるものではない。

【0108】

その後、前記半導体基板130と前記研磨パッド110とは互いに相対回転して、前記半導体基板130の表面が研磨され得る。この際、前記半導体基板130の回転方向および前記研磨パッド110の回転方向は同じ方向であっても良く、反対方向であっても良い。前記半導体基板130と前記研磨パッド110との回転速度は、約 10 rpm ～約 500 rpm の範囲で目的に応じて選択することができ、例えば、約 30 rpm ～約 200 rpm であり得るが、これに制限されるものではない。

10

【0109】

前記半導体基板130は、研磨ヘッド160に装着された状態で、前記研磨パッド110の研磨面に所定の荷重で加圧され当接するようにした後、その表面が研磨され得る。前記研磨ヘッド160によって、前記半導体基板130の表面に当接する前記研磨パッド110の研磨面に加わる荷重は、約 $1\text{ gf}/\text{cm}^2$ ～約 $1000\text{ gf}/\text{cm}^2$ の範囲で目的に応じて選択することができ、例えば、約 $10\text{ gf}/\text{cm}^2$ ～約 $800\text{ gf}/\text{cm}^2$ であり得るが、これに限定されるものではない。

20

【0110】

一実現例において、前記半導体素子の製造方法は、前記研磨パッド110の研磨面を研磨に適した状態に維持させるために、前記半導体基板130の研磨と同時にコンディショナー170により前記研磨パッド110の研磨面を加工する段階をさらに含み得る。

【0111】

本発明の一実現例によると、複数の気孔の数平均径(Da)および中央値直径(Dm)を調節して、特定範囲のEd値(数学式1)を達成することにより、優れた研磨率および平坦度を実現し得るので、前記研磨パッドを用いて優れた品質の半導体素子を効率的に製造することができる。

30

【0112】

(実施例)

以下、本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明する。但し、下記実施例は、本発明を例示するためのものであるのみ、本発明の範囲がこれらに限定されるものではない。

【0113】

(実施例1：研磨パッドの製造)

[1-1：装置の構成]

ウレタン系プレポリマー、硬化剤、不活性ガス注入ラインおよび反応速度調整剤注入ラインが備えられたキャスティング装置において、プレポリマータンクに未反応NCOを9.1重量%で有するPUGL-550D(SK C社製)を充填し、硬化剤タンクにビス(4-アミノ-3-クロロニル)メタン(bis(4-amino-3-chlorophenyl)methane、ISHIHARA社製)を充填し、不活性ガスとして窒素(N₂)を、反応速度調整剤として反応促進剤(Air product社、製品名：A1、3級アミン系化合物)を用意して研磨パッド用組成物を準備した。また、前記研磨パッド用組成物100重量部に対して1.5重量部の固相発泡剤(AkzoNobel社、製品名：Expancel(登録商標)461 DET 20 d40、平均粒径：33.8 μm)および1重量部のシリコン系界面活性剤(Evonik社、製品名：B8462)を予め混合した後、プレポリマータンクに注入した。

40

【0114】

[1-2：研磨パッドの製造]

それぞれの投入ラインを介してウレタン系プレポリマー、硬化剤、固相発泡剤、反応速

50

度調整剤および不活性ガスをミキシングヘッドに一定の速度で投入しながら攪拌した。この際、ウレタン系プレポリマーのNCO基のモル当量と硬化剤の反応性基のモル当量を1:1で合わせ、合計投入量を10kg/分の速度で維持した。また、不活性ガスは、研磨パッド用組成物の総体積の10%の体積で一定に投入し、反応速度調整剤は、研磨パッド用組成物100重量部を基準に0.5重量部の量で投入した。

【0115】

攪拌された原料をモールド（縦1000mm、横1000mm、高さ3mm）に注入し、固相化してシートを得た。その後、製造された多孔質ポリウレタン層は、表面が研削盤により研削され、チップにより溝を加工する過程を経て、平均厚さが2mmに調節された。

【0116】

前記多孔質ポリウレタン層と基材層（平均厚さ：1.1mm）とをホットメルトフィルム（SKC社、製品名：TF-00）を用いて120℃にて熱融着して研磨パッドを製造した。

【0117】

（実施例2～4）

下記表1のように、固相発泡剤の平均粒径、固相発泡剤の平均粒径に対する標準偏差、反応速度調整剤、不活性ガス、および固相発泡剤の投入量を調節して気孔の数平均径および前記数学式1で表示されるEd値を調節したことを除いては、実施例1と同様の方法により研磨パッドを製造した。

【0118】

（比較例1～4）

下記表1のように、固相発泡剤の平均粒径、固相発泡剤の平均粒径に対する標準偏差、反応速度調整剤、不活性ガス、および固相発泡剤の投入量を調節して気孔の数平均径および前記数学式1で表示されるEd値を調節したことを除いては、実施例1と同様の方法により研磨パッドを製造した。

【0119】

（試験例）

前記実施例1～4で製造した研磨パッドについて、下記のような条件および手順により、それぞれの物性を測定し、下記表1に示した。

【0120】

（1）複数の気孔の数平均径（Da）

研磨パッドを1mm角の正方形に切った1mm²の研磨面を走査型電子顕微鏡（SEM）により100倍に拡大した画像から断面を観察した。

【0121】

－数平均径（number mean diameter）（Da）：研磨面1mm²内の複数の気孔径の和を複数の気孔本数で除した平均値

－中央値直径（number median diameter）（Dm）：研磨面1mm²内の複数の気孔径全体をサイズ順に整列したとき、最も中央にある直径の中央値

－標準偏差（STDEV）：研磨面1mm²内の前記複数の気孔の数平均径に対する標準偏差（standard deviation）

－Ed：前記Da、DmおよびSTDEVをもって下記数学式1に代入して計算した。

〔数1〕

$$Ed = [3 \times (Da - Dm)] / STDEV$$

【0122】

（2）タングステン膜およびオキサイド膜の研磨率

CMP研磨装置を使用して、CVD工程によりタングステン（W）膜が形成された直径300mmのシリコンウェーハを設置した。その後、前記研磨パッドを貼り付けた定盤上にシリコンウェーハのタングステン膜を下にしてセットした。その後、研磨荷重が2.8psiになるように調整し、研磨パッド上にか焼シリカスラリーを190ml/分の速度で投入しながら定盤を115rpmで30秒間回転させ、タングステン膜を研磨した。研

10

20

30

40

50

磨後、シリコンウェーハをキャリアから外して、回転式脱水機 (spin dryer) に装着し、精製水 (DIW) により洗浄した後、空気により 15 秒間乾燥した。乾燥されたシリコンウェーハを接触式面抵抗測定装置 (4 point probe) により研磨前後の厚さの差を測定した。その後、下記数学式 2 により研磨率を計算した。

【数 2】

研磨率 ($\text{\AA}/\text{分}$) = 研磨前後の厚さの差 ($\text{\AA}$) / 研磨時間 (分)

【0123】

また、同じ装置を使用して、タングステン膜が形成されたシリコンウェーハの代わりに、TEOS-プラズマCVD工程により酸化ケイ素 (SiO_x) 膜が形成された直径 300 mm のシリコンウェーハを設置した。その後、前記研磨パッドを貼り付けた定盤上にシリコンウェーハの酸化ケイ素膜を下にしてセットした。その後、研磨荷重が 1.4 psi になるように調整し、研磨パッド上にか焼シリカスラリーを 190 ml / 分の速度で投入しながら定盤を 115 rpm で 60 秒間回転させ、酸化ケイ素膜を研磨した。研磨後、シリコンウェーハをキャリアから外して、回転式脱水機に装着し、精製水 (DIW) により洗浄した後、空気により 15 秒間乾燥した。乾燥されたシリコンウェーハを分光干渉式ウェーハ厚み計 (SIF80R、Keyence 社) により研磨前後の厚さの差を測定した。その後、前記数学式 2 により研磨率を計算した。

【0124】

(3) タングステン膜およびオキサイド膜の平坦度

前記実験例 (2) と同様の方法により得られたタングステン膜が形成されたシリコンウェーハおよび酸化ケイ素 (SiO_x) 膜が形成されたシリコンウェーハのそれぞれについて、熱酸化膜が 1 μm (10000 $\text{\AA}$) 塗布されたものを利用して、前述の研磨条件で 1 分間研磨した後、98ヶ所のウェーハの面内膜厚さを測定し、下記数学式 3 によりウェーハ面内の研磨平坦度 (WIWNU: Within Wafer Non Uniformity) を測定した。

【数 3】

研磨平坦度 (WIWNU) (%) = (研磨された厚さの標準偏差 / 平均研磨厚さ) $\times$ 100 (%)

【0125】

10

20

30

40

50

【表 1】

含有量 (研磨パッド用 組成物基準)		実施例				比較例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
固相発泡剤 平均粒径 (μm)		33.8	35.1	27.4	40.0	60.8	25.3	24.3	25.3
固相発泡剤 平均粒径に対する 標準偏差		9.86	8.95	9.13	10.15	10.6	10.6	11.5	10.6
反応速度調整剤 投入量 (重量部)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	2.0	0.0	0.5
不活性ガス投入量 (体積%)		10.0	15.0	15.0	15.0	15.0	5.0	30	25.0
固相発泡剤投入量 (重量部)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.5	0.5	0.5
パッド の気孔 分布 パラ メータ	気孔の 数平均径 (D_a) (μm)	20.7	21.5	16.6	25.8	38.0	15.7	25.4	33.4
	気孔の 中央値直径 (D_m) (μm)	18.8	20.7	15.0	24.9	35.5	12.4	32.3	18.6
	標準偏差 (STDEV)	11.0	8.62	8.83	10.35	4.58	10.21	17.6	18.21
	E d	0.518	0.277	0.543	0.261	1.637	0.965	-1.176	2.438
パッド の研磨 特性	タングステン 膜に対する 研磨率 ($\text{\AA}/\text{分}$)	790	795	780	795	880	750	690	840
	タングステン 膜に対する 平坦度 (%)	4.2 %	2.9%	3.5%	3.6%	5.5%	4.3%	11.5%	5.0%
	オキサイド膜 に対する 研磨率 ($\text{\AA}/\text{分}$)	2931	2950	3050	2890	2734	3300	3530	3234
	オキサイド膜 に対する 平坦度 (%)	3.7%	3.8%	3.5%	3.7%	4.8%	4.9%	10.5%	8.2%

【0126】

表 1 に示すように、実施例 1 ～ 4 のように、複数の気孔の数平均径 (D_a) が $16\mu\text{m}$ 以上～ $30\mu\text{m}$ 未満の範囲内にあり、E d 値が 0 よりも大きい研磨パッドの場合、タングステン膜およびオキサイド膜に対する研磨率および平坦度が比較例 1 ～ 4 に比べて著しく優れることを示した。

【0127】

具体的に見てみると、実施例 1 ～ 4 の研磨パッドは、タングステン膜およびオキサイド膜に対する研磨率がそれぞれ $780\text{\AA}/\text{min}$ ～ $790\text{\AA}/\text{min}$ 、 $2890\text{\AA}/\text{min}$ ～ $3050\text{\AA}/\text{min}$ の範囲内であり、タングステン膜およびオキサイド膜に対する平坦

度がそれぞれ4.2%以下および3.8%以下と、優れていた。

【0128】

これに対し、複数の気孔の数平均径(Da)が30μm以上である比較例1の研磨パッドの場合、タングステン膜に対する研磨率および平坦度がそれぞれ880Å/minおよび5.5%と、過剰に高く、オキサイド膜に対する研磨率が2734Å/minと、実施例に比べて著しく低下することを確認した。

【0129】

一方、数平均径(Da)が16μm未満である比較例2の研磨パッドの場合、タングステン膜に対する研磨率が750Å/minと、非常に低く、オキサイド膜に対する研磨率が3300Å/minと、過剰に高いことが分かる。

10

【0130】

また、Ed値が0未満で負の数を有する比較例3の研磨パッドの場合、タングステン膜に対する研磨率が690Å/minと、実施例の研磨パッドに比べて著しく低く、タングステン膜およびオキサイド膜に対する平坦度がいずれも10%以上と、実施例2に比べて約2倍～4倍近く低下することが分かる。

【0131】

また、複数の気孔の数平均径(Da)が30μm以上で、かつ、Ed値が2以上と高い比較例4の研磨パッドの場合、タングステン膜に対する研磨率および平坦度がそれぞれ840Å/minおよび5%と、過剰に高く、オキサイド膜に対する研磨率および平坦度がそれぞれ3234Å/minおよび8.2%と、オキサイド膜、タングステン膜に対する研磨率および平坦度のいずれも実施例の研磨パッドに比べて著しく高いことを確認した。

20

【符号の説明】

【0132】

- 110：研磨パッド
- 120：定盤
- 130：半導体基板
- 140：ノズル
- 150：研磨スラリー
- 160：研磨ヘッド
- 170：コンディショナー

30

40

50

【図面】

【図 1】

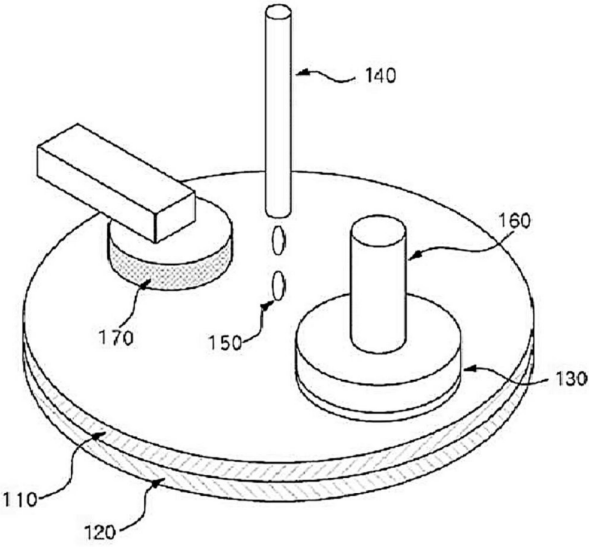


図 1

10

20

30

40

50

フロントページの続き

弁理士 伊藤 寛之

(72)発明者 ホ、ヘヨン

大韓民国、ギョングード、スウォンーシ、ジャンアンーグ、ジョンジャー口、102

(72)発明者 ユン、ソンフン

大韓民国、ギョングード、スウォンーシ、ジャンアンーグ、ジョンジャー口、102

(72)発明者 ソ、ジャンウォン

大韓民国、ギョングード、スウォンーシ、ジャンアンーグ、ジョンジャー口、102

(72)発明者 ユン、ジョンウク

大韓民国、ギョングード、スウォンーシ、ジャンアンーグ、ジョンジャー口、102

(72)発明者 アン、ジェイン

大韓民国、ギョングード、スウォンーシ、ジャンアンーグ、ジョンジャー口、102

審査官 山村 和人

(56)参考文献 特開2016-128204 (JP, A)

特開2019-069507 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B24B 37/00 - 37/34

H01L 21/304

C08J 5/14