

## 【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発泡体からなる研磨層を有する研磨パッドにおいて、前記ポリウレタン発泡体が、

ジイソシアネート、高分子量ポリオール a、及び低分子量ポリオールを含むプレポリマー原料組成物を反応して得られるイソシアネート末端プレポリマー A、

3 つ以上のジイソシアネートが付加することにより多量化したイソシアネート変成体、及び高分子量ポリオール b を含むプレポリマー原料組成物を反応して得られるイソシアネート末端プレポリマー B、並びに鎖延長剤を含むポリウレタン原料組成物の反応硬化体であり、

前記ジイソシアネートが、芳香族ジイソシアネート及び脂環族ジイソシアネートであり、

前記高分子量ポリオール a が、数平均分子量が 600 ~ 2000 であるポリエチレングリコール、又は数平均分子量が 600 ~ 2000 であるポリエチレングリコール及び数平均分子量が 600 ~ 2000 であるポリテトラメチレングリコールであり、

前記イソシアネート末端プレポリマー A 及び前記イソシアネート末端プレポリマー B の原料成分である全ポリオール成分の平均水酸基価が 500 ~ 590 (mg KOH / g) であり、かつ前記全ポリオール成分中のエチレンオキサイド単位 ( - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - O - ) の含有率が 70 ~ 100 重量%であることを特徴とする研磨パッド。

## 【請求項 2】

多量化した前記イソシアネート変成体が、イソシアヌレートタイプの多量化したヘキサメチレンジイソシアネート及びピュレットタイプの多量化したヘキサメチレンジイソシアネートの少なくとも一つであり、

前記高分子量ポリオール b が、数平均分子量が 200 ~ 500 であるポリエーテルポリオールである請求項 1 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 B の添加量が、前記イソシアネート末端プレポリマー A 100 重量部に対して 5 ~ 30 重量部である請求項 1 又は 2 記載の研磨パッド。

## 【請求項 4】

前記ポリウレタン発泡体の平均気泡径が 20 ~ 70 μm であり、吸水率が 6.0 % 以上であり、かつ吸水時の寸法変化率が 0.8 % 以下である請求項 1 ~ 3 いずれかに記載の研磨パッド。

## 【請求項 5】

前記ポリウレタン発泡体のアスカー D 硬度が 45 ~ 65 度である請求項 1 ~ 4 いずれかに記載の研磨パッド。

## 【請求項 6】

前記ポリウレタン発泡体がシリコン系ノニオン界面活性剤を 0.05 ~ 10 重量% 含有する請求項 1 ~ 5 いずれかに記載の研磨パッド。

## 【請求項 7】

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 成分とを混合し、硬化してポリウレタン発泡体を作製する工程 (1) を含む研磨パッドの製造方法において、

前記工程 (1) は、イソシアネート末端プレポリマーを含む第 1 成分にシリコン系ノニオン界面活性剤をポリウレタン発泡体中に 0.05 ~ 10 重量% となるように添加し、さらに前記第 1 成分を非反応性気体と攪拌して前記非反応性気体を微細気泡として分散させた気泡分散液を調製した後、前記気泡分散液に鎖延長剤を含む第 2 成分を混合し、硬化してポリウレタン発泡体を作製する工程であり、

前記イソシアネート末端プレポリマーは、

ジイソシアネート、高分子量ポリオール a、及び低分子量ポリオールを含むプレポリマー原料組成物を反応して得られるイソシアネート末端プレポリマーであって、前記ジイソ

10

20

30

40

50

シアネートが、芳香族ジイソシアネート及び脂環族ジイソシアネートであり、前記高分子量ポリオール a が、数平均分子量が 600 ~ 2000 であるポリエチレングリコール、又は数平均分子量が 600 ~ 2000 であるポリエチレングリコール及び数平均分子量が 600 ~ 2000 であるポリテトラメチレングリコールであるイソシアネート末端プレポリマー A、並びに

3 つ以上のジイソシアネートが付加することにより多量化したイソシアネート変成体、及び高分子量ポリオール b を含むプレポリマー原料組成物を反応して得られるイソシアネート末端プレポリマー B であり、

前記イソシアネート末端プレポリマー A 及び前記イソシアネート末端プレポリマー B の原料成分である全ポリオール成分の平均水酸基価が 500 ~ 590 (mg KOH / g) であり、かつ前記全ポリオール成分中のエチレンオキサイド単位 ( - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - O - ) の含有率が 70 ~ 100 重量%であることを特徴とする研磨パッドの製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 いずれか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。

【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。

【0003】

研磨パッドの研磨特性としては、研磨対象物の平坦性 (プランarity) 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、研磨パッド自体に親水性を付与し、研磨パッドの吸水率を高める方法が挙げられる。下記特許文献 1 では、疎水性イソシアネート末端プレポリマー、親水性イソシアネート末端プレポリマー、及び鎖延長剤を原料成分としたポリウレタン樹脂発泡体からなる研磨層を有する研磨パッドが記載されている。かかる構成によれば、親水性イソシアネート末端プレポリマーに起因して、研磨パッド自体に親水性が付与されるため、研磨パッドのスラリー保持量を高めることができる。しかし、スラリー保持量をさらに高めるため、より多くの親水性基を有する原料成分を使用したポリウレタン樹脂発泡体からなる研磨層を有する研磨パッドとすると、研磨パッドが吸水時に膨潤し、経時的に研磨特性が変化する場合があった。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 5 】

下記特許文献 2 では、親水性基を有する化合物が共重合されたポリ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樹脂よりなる研磨パッドが記載されている。しかし、かかる研磨パッドの親水性を高めるために親水剤を多く使用すると、吸水時に研磨パッドが膨潤し、経時的に研磨特性が変化する場合がある。加えて、かかる研磨パッドでは、ポリウレタン樹脂のポリマー構造上、吸水時の膨潤を抑制することは困難である。また、下記特許文献 3 では、少なくとも 1 つの親水性繰り返し単位と少なくとも 1 つの疎水性繰り返し単位とを有するコポリマーを含み、表面エネルギーが  $34 \text{ mN/m}$  以下である研磨パッドが記載されている。しかし、かかる研磨パッドにおいては、低表面エネルギーとするために、研磨パッド中に導入できる親水性繰り返し単位量に限界がある。その結果、かかる研磨パッドの吸水率を高めるにも限界がある。加えて、かかる研磨パッドでは、ポリウレタン樹脂のポリマー構造上、吸水時の膨潤を抑制することは困難である。したがって、従来の研磨パッドにおいては、吸水時の膨潤を抑制しつつ、吸水率を高めることでスラリーの保持量を多くするのには自ずと限界があった。

10

【特許文献 1】特開 2 0 0 5 - 6 8 1 7 5 号公報

【特許文献 2】特許第 3 8 5 1 1 3 5 号

【特許文献 3】特表 2 0 0 7 - 5 3 1 2 7 5 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

## 【 0 0 0 6 】

本発明は、吸水時の寸法安定性を良好に確保することにより安定的な研磨特性を発現しつつ、吸水率を高めることにより、研磨速度を向上し、かつ研磨後の被研磨材でのディフュージョン発生を低減するとともに、耐摩耗性を向上した研磨パッド及び該研磨パッドの製造方法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。

【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 7 】

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。

30

## 【 0 0 0 8 】

即ち、本発明に係る研磨パッドは、微細気泡を有するポリウレタン発泡体からなる研磨層を有する研磨パッドにおいて、前記ポリウレタン発泡体が、ジイソシアネート、高分子量ポリオール a、及び低分子量ポリオールを含むプレポリマー原料組成物を反応して得られるイソシアネート末端プレポリマー A、3 つ以上のジイソシアネートが付加することにより多量化したイソシアネート変成体、及び高分子量ポリオール b を含むプレポリマー原料組成物を反応して得られるイソシアネート末端プレポリマー B、並びに鎖延長剤を含むポリウレタン原料組成物の反応硬化体であり、前記ジイソシアネートが、芳香族ジイソシアネート及び脂環族ジイソシアネートであり、前記高分子量ポリオール a が、数平均分子量が  $600 \sim 2000$  であるポリエチレングリコール、又は数平均分子量が  $600 \sim 2000$  であるポリエチレングリコール及び数平均分子量が  $600 \sim 2000$  であるポリテトラメチレングリコールであり、前記イソシアネート末端プレポリマー A 及び前記イソシアネート末端プレポリマー B の原料成分である全ポリオール成分の平均水酸基価が  $500 \sim 590 (\text{mg KOH/g})$  であり、かつ前記全ポリオール成分中のエチレンオキサイド単位 ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ) の含有率が  $70 \sim 100$  重量%であることを特徴とする。

40

## 【 0 0 0 9 】

従来の研磨層は、物理架橋のみにより形成されたハードセグメントを有するポリウレタン発泡体であるため、吸湿又は吸水時にハードセグメントの凝集力が容易に低下すると考えられる。そのため、研磨層が吸湿又は吸水するほど伸びや反り等により寸法変化が大きくなると考えられる。

## 【 0 0 1 0 】

50

本発明者らは、ポリウレタン発泡体の原料として、ジイソシアネート、高分子量ポリオール a、及び低分子量ポリオールを含むプレポリマー原料組成物を反応して得られるイソシアネート末端プレポリマー A、並びに 3 つ以上のジイソシアネートが付加することにより多量化したイソシアネート変成体、及び高分子量ポリオール b を含むプレポリマー原料組成物を反応して得られるイソシアネート末端プレポリマー B とを併用し、これらと鎖延長剤との反応によりポリマー中に化学架橋を規則的に導入する（三次元架橋構造を規則的に形成する）ことにより、吸湿又は吸水時におけるハードセグメントの凝集力を高め、研磨層の寸法安定性を高く維持することができることを見出した。

#### 【0011】

また、ジイソシアネートが、芳香族ジイソシアネート及び脂環族ジイソシアネートであり、高分子量ポリオール a が、数平均分子量が 600 ~ 2000 であるポリエチレングリコール、又は数平均分子量が 600 ~ 2000 であるポリテトラメチレングリコールであることにより、高吸水性のポリウレタン発泡体を得ることができる。その結果、スラリーの保持性が向上し、研磨速度を向上することができる。

#### 【0012】

ここで、上記芳香族ジイソシアネートとしては、トルエンジイソシアネートが特に好ましい。また、上記脂環族ジイソシアネートとしては、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートが特に好ましい。なお、高分子量ポリオール a としては、2 種類以上のポリエチレングリコールを併用して使用しても良く、高分子量ポリオール a がポリエチレングリコールのみで構成される場合は、研磨パッドの吸水性をより向上することができる。

#### 【0013】

さらに、イソシアネート末端プレポリマー A 及びイソシアネート末端プレポリマー B の原料成分である全ポリオール成分の平均水酸基価が 500 ~ 590 (mg KOH / g) であり、かつ全ポリオール成分中のエチレンオキサイド単位 ( $-CH_2-CH_2-O-$ ) の含有率が 70 ~ 100 重量% であることにより、ポリウレタン発泡体の強度等の物性を良好に確保しつつ、高吸水性のポリウレタン発泡体を得ることができる。イソシアネート末端プレポリマー A 及びイソシアネート末端プレポリマー B の原料成分である全ポリオール成分の平均水酸基価が 500 (mg KOH / g) 未満の場合にはポリウレタン樹脂発泡体の物性が低下する傾向にあり、590 を超える場合には鎖延長剤との反応性が高くなりすぎため成型性が悪くなる傾向にある。また、エチレンオキサイド単位の含有率が 70 重量% 未満の場合には、研磨パッドの吸水性が十分でないため研磨速度が低下するとともに、研磨後の被研磨材でのディフェクトが多く発生する傾向にある。研磨パッドの吸水性をより向上するためには、エチレンオキサイド単位の含有率が 75 重量% 以上であることがより好ましく、80 重量% 以上であることがさらに好ましい。

#### 【0014】

一方、研磨層を構成するポリマー中に三次元架橋構造を導入した場合、研磨層が硬くなることで研磨時の耐摩耗性が悪化する傾向にある。しかし、本発明によれば、3 つ以上のジイソシアネートが付加することにより多量化したイソシアネート変成体を、高分子量ポリオール b と反応させることによりプレポリマー化する（イソシアネート末端プレポリマー B）。したがって、本発明によれば、研磨層を構成するポリマー中に、かかるプレポリマーに起因する三次元架橋構造を導入するものであるため、吸湿又は吸水時に寸法安定性を高く維持しつつ、研磨層の耐摩耗性を向上することができる。

#### 【0015】

上記において、多量化した前記イソシアネート変成体が、イソシアヌレートタイプの多量化したヘキサメチレンジイソシアネート及びピュレットタイプの多量化したヘキサメチレンジイソシアネートの少なくとも一つであり、前記高分子量ポリオール b が、数平均分子量が 200 ~ 500 であるポリエーテルポリオールであることが好ましい。これらのイソシアネート変成体及び高分子量ポリオールを用いることにより、ハンドリング性よくボ

10

20

30

40

50

リウレタン発泡体を製造することができ、研磨層の耐摩耗性をさらに向上することができるとともに、本発明の効果がより優れたものとなる。

【0016】

上記において、前記イソシアネート末端プレポリマーBの添加量が、前記イソシアネート末端プレポリマーA 100重量部に対して5～30重量部であることが好ましい。イソシアネート末端プレポリマーBの添加量が5重量部未満の場合には、ポリマー中の化学架橋の割合が不十分になるため、吸湿又は吸水時におけるハードセグメントの凝集力が不足し、研磨層の寸法安定性を高く維持することが困難になる傾向にある。また、高吸水性のポリウレタン発泡体を得にくくなる傾向にある。一方、30重量部を超える場合には、ポリマー中の化学架橋の割合が過剰になり、研磨層の硬度が高くなりすぎるため、被研磨材の面内均一性が低下する傾向にある。また、被研磨材の表面にディフェクトが発生しやすくなる。

10

【0017】

上記において、前記ポリウレタン発泡体の平均気泡径が20～70 $\mu$ mであり、吸水率が6.0%以上であり、かつ吸水時の寸法変化率が0.8%以下であることが好ましい。平均気泡径が上記範囲から逸脱する場合は、研磨速度が低下したり、研磨後の被研磨材のプランリティ（平坦性）が低下する傾向にある。また、吸水率が6.0%未満であると、研磨パッドの吸水性が十分でないため研磨速度が低下するとともに、研磨後の被研磨材でのディフェクトが多く発生する傾向にある。研磨パッドの研磨速度をさらに向上し、かつ研磨後の被研磨材でのディフェクト発生を低減するためには、ポリウレタン発泡体の吸水率は8.0%以上が好ましく、10.0%以上がより好ましい。さらに、吸水時の寸法変化率が0.8%を超える場合には、研磨層が吸湿又は吸水した際に寸法変化が大きくなる傾向にある。

20

【0018】

上記において、前記ポリウレタン発泡体のアスカーD硬度が45～65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、被研磨材の平坦性が低下する傾向にある。一方、65度より大きい場合は、平坦性は良好であるが、被研磨材の面内均一性が低下する傾向にある。また、被研磨材の表面にディフェクトが発生しやすくなる。

【0019】

上記において、前記ポリウレタン発泡体がシリコン系ノニオン界面活性剤を0.05～10重量%含有することが好ましい。シリコン系ノニオン界面活性剤の量が0.05重量%未満の場合には、微細気泡の発泡体を得られない傾向にある。一方、10重量%を超える場合には、該界面活性剤の可塑効果により高硬度のポリウレタン発泡体を得にくい傾向にある。

30

【0020】

別の本発明に係る研磨パッドの製造方法は、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成分とを混合し、硬化してポリウレタン発泡体を作製する工程(1)を含む研磨パッドの製造方法において、前記工程(1)は、イソシアネート末端プレポリマーを含む第1成分にシリコン系ノニオン界面活性剤をポリウレタン発泡体中に0.05～10重量%となるように添加し、さらに前記第1成分を非反応性気体と攪拌して前記非反応性気体を微細気泡として分散させた気泡分散液を調製した後、前記気泡分散液に鎖延長剤を含む第2成分を混合し、硬化してポリウレタン発泡体を作製する工程であり、前記イソシアネート末端プレポリマーは、ジイソシアネート、高分子量ポリオールa、及び低分子量ポリオールを含むプレポリマー原料組成物を反応して得られるイソシアネート末端プレポリマーであって、前記ジイソシアネートが、芳香族ジイソシアネート及び脂環族ジイソシアネートであり、前記高分子量ポリオールaが、数平均分子量が600～2000であるポリエチレングリコール、又は数平均分子量が600～2000であるポリエチレングリコール及び数平均分子量が600～2000であるポリテトラメチレングリコールであるイソシアネート末端プレポリマーA、並びに3つ以上のジイソシアネートが付加することにより多量化したイソシアネート変成体、及び高分子量ポリオールbを含

40

50

むブレポリマー原料組成物を反応して得られるイソシアネート末端ブレポリマー B であり、前記イソシアネート末端ブレポリマー A 及び前記イソシアネート末端ブレポリマー B の原料成分である全ポリオール成分の平均水酸基価が 500 ~ 590 (mg KOH / g) であり、かつ前記全ポリオール成分中のエチレンオキサイド単位 ( $-CH_2-CH_2-O-$ ) の含有率が 70 ~ 100 重量%であることを特徴とする。

【0021】

また、別の本発明に係る半導体デバイスの製造方法は、前記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ことを特徴とする。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

本発明の研磨パッドは、微細気泡を有するポリウレタン発泡体からなる研磨層を有する。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。

【0023】

ポリウレタン樹脂は耐摩耗性に優れ、原料組成を種々変えることにより所望の物性を有するポリマーを容易に得ることができるため、研磨層の形成材料として特に好ましい材料である。

【0024】

かかるポリウレタン樹脂は、ジイソシアネート、高分子量ポリオール a、及び低分子量ポリオールを含むブレポリマー原料組成物を反応して得られるイソシアネート末端ブレポリマー A、3 つ以上のジイソシアネートが付加することにより多量化したイソシアネート変成体、及び高分子量ポリオール b を含むブレポリマー原料組成物を反応して得られるイソシアネート末端ブレポリマー B、並びに鎖延長剤含むものである。

【0025】

ジイソシアネートとしては、芳香族ジイソシアネート及び脂環族ジイソシアネートを併用して使用する。芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、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が挙げられる。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。これらの中でも、トルエンジイソシアネートが特に好ましい。また、脂環族ジイソシアネートとしては、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が挙げられる。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。これらの中でも、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートが特に好ましい。また、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリウレタンの分野において公知のジイソシアネートを併用しても良い。かかるジイソシアネートとしては、例えば、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等が挙げられる。

【0026】

一方、本発明における 3 つ以上のジイソシアネートが付加することにより多量化したイソシアネート変成体としては、例えば、1) トリメチロールプロパンアダクトタイプ、2) ビュレットタイプ、3) イソシアヌレートタイプなどが挙げられるが、特にイソシアヌレートタイプやビュレットタイプであることが好ましい。なお、これらイソシアネート変成体は、1 種で用いても、2 種以上を混合しても差し支えない。

【0027】

本発明において、3 つ以上のジイソシアネートが付加することにより多量化したイソシアネート変成体を形成するジイソシアネートとしては、脂肪族ジイソシアネートを用いる

10

20

30

40

50

ことが好ましく、特に 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネートを用いることが好ましい。また、上記多量化したイソシアネート変成体は、ウレタン変性、アロファネート変性、及びビュレット変性等の変性化したものであってもよい。

#### 【0028】

高分子量ポリオール b としては、ポリテトラメチレンエーテルグリコール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톤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、次いで得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、及びポリヒドロキシ化合物とアリー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。

10

#### 【0029】

高分子量ポリオール a の数平均分子量は、得られるポリウレタン樹脂の粘弾性特性の観点から 600 ~ 2000 であり、好ましくは 600 ~ 1000 である。数平均分子量が 600 未満であると、これを用いたポリウレタン樹脂は十分な弾性特性を有さず、脆いポリマーとなる。そのためこのポリウレタン樹脂から製造される研磨パッドは硬くなりすぎ、ウエハ表面のディフェクトの原因となる。また、摩耗しやすくなるため、パッド寿命の観点からも好ましくない。一方、数平均分子量が 2000 を超えると、これを用いたポリウレタン樹脂は軟らかくなりすぎるため、このポリウレタン樹脂から製造される研磨パッドは平坦化特性に劣る傾向にある。

20

#### 【0030】

低分子量ポリオールは、イソシアネート末端プレポリマー A の必須原料である。低分子量ポリオールとしては、例えば、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, 2 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、2, 3 - 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、ジエタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、及びトリエタノールアミン等が挙げられる。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。なお、イソシアネート末端プレポリマー B の原料として低分子量ポリオールを適宜用いてもよい。

30

#### 【0031】

また、イソシアネート末端プレポリマー A 及び B の原料として、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、及びジエチレントリアミン等の低分子量ポリアミンを併用することもできる。また、モノエタノールアミン、2 - (2 - アミノエチルアミノ)エタノール、及びモノプロパノールアミン等のアルコールアミンを併用することもできる。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。

40

#### 【0032】

低分子量ポリオールや低分子量ポリアミン等の配合量は特に限定されず、製造される研磨パッド(研磨層)に要求される特性により適宜決定されるが、イソシアネート末端プレポリマー A の原料である全活性水素基含有化合物の 10 ~ 25 モル%であることが好ましい。

#### 【0033】

ポリウレタン発泡体をプレポリマー法により製造する場合において、プレポリマーの硬化には鎖延長剤を使用する。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

50



化合物であり、活性水素基としては、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、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' - 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' - テトライソプロピルジフェニルメタン、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、3, 3' - ジエチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、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や低分子量ポリアミン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。

#### 【0034】

本発明におけるイソシアネート末端プレポリマー A、イソシアネート末端プレポリマー B、及び鎖延長剤の比は、各々の分子量や研磨パッドの所望物性などにより種々変え得る。イソシアネート末端プレポリマー B の添加量は、イソシアネート末端プレポリマー A 100 重量部に対して 5 ~ 30 重量部であることが好ましく、より好ましくは 10 ~ 25 重量部である。また、所望の研磨特性を有する研磨パッドを得るためには、鎖延長剤の活性水素基数に対する前記プレポリマーのイソシアネート基数の当量比 (ウレタン原料組成物中の NCO index) は、0.8 ~ 1.2 であることが好ましく、さらに好ましくは 0.99 ~ 1.15 である。ウレタン原料組成物中の NCO index が前記範囲外の場合には、硬化不良が生じて要求される比重及び硬度が得られず、研磨特性が低下する傾向にある。

#### 【0035】

ポリウレタン発泡体は、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。

#### 【0036】

本発明のポリウレタン発泡体の製造は、プレポリマー法により行われる。プレポリマー法にて得られるポリウレタン樹脂は、物理的特性が優れており好適である。

#### 【0037】

なお、イソシアネート末端プレポリマー A 及び B 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。

#### 【0038】

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

#### 【0039】

ポリウレタン発泡体の製造方法としては、中空ビーズを添加させる方法、機械的発泡法、化学的発泡法などが挙げられる。なお、各方法を併用してもよいが、特にポリアルキルシロキサンとポリエーテルとの共重合体であるシリコン系ノニオン界面活性剤を使用した機械的発泡法が好ましい。該シリコン系ノニオン界面活性剤としては、SH-192、L-5340 (東レダウコーニングシリコン製) 等が好適な化合物として例示される。

#### 【0040】

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。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 1 】

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発泡体の製造方法は、以下の工程を有する。

## 1) 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 A 及び B を含む第 1 成分にシリコン系ノニオン界面活性剤をポリウレタン発泡体中に 0.05 ~ 10 重量% になるように添加し、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、溶融して使用する。

## 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含む第 2 成分を添加、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。

## 【 0 0 4 2 】

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。

## 【 0 0 4 3 】

非反応性気体を微細気泡状にしてシリコン系ノニオン界面活性剤を含む第 1 成分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。

## 【 0 0 4 4 】

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てもよく、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。

## 【 0 0 4 5 】

ポリウレタン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、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。

## 【 0 0 4 6 】

ポリウレタン発泡体において、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。

## 【 0 0 4 7 】

ポリウレタン発泡体の製造は、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。

## 【 0 0 4 8 】

また、ポリウレタン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

10

20

30

40

50

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、そのブロックを鉋状、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ダイから押し出し成形して直接シート状のポリウレタン発泡体を得ても良い。

#### 【 0 0 4 9 】

本発明におけるポリウレタン発泡体の平均気泡径は、 $20 \sim 70 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $30 \sim 60 \mu\text{m}$ である。また、吸水率が $6.0\%$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $8.0\%$ 以上であり、さらに好ましくは $10.0\%$ 以上である。また、吸水時の寸法変化率が $0.8\%$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.6\%$ 以下である。なお、寸法変化率の測定方法は実施例の記載による。

10

#### 【 0 0 5 0 】

本発明におけるポリウレタン発泡体は、アスカ－Ｄ硬度が $45 \sim 65$ 度であることが好ましく、より好ましくは $55 \sim 65$ 度である。

#### 【 0 0 5 1 】

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。

20

#### 【 0 0 5 2 】

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。

30

#### 【 0 0 5 3 】

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、 $1.5 \sim 2.5 \text{ mm}$ 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、所定厚みのキャピ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。

#### 【 0 0 5 4 】

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 $100 \mu\text{m}$ を超えるものは、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。

40

#### 【 0 0 5 5 】

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パフイングする方法が挙げられる。また、パ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 6 】

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。

50

## 【 0 0 5 7 】

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。

## 【 0 0 5 8 】

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 9 】

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 6 0 】

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。

## 【 0 0 6 1 】

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。

## 【 0 0 6 2 】

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。

## 【 0 0 6 3 】

これにより半導体ウエハ4の表面の突出した部分が除去されて平坦状に研磨される。その後、ダイシング、ボンディング、パッケージング等することにより半導体デバイスが製造される。半導体デバイスは、演算処理装置やメモリー等に用いられる。

## 【実施例】

## 【0064】

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

## 【0065】

[測定、評価方法]

(数平均分子量の測定)

数平均分子量は、GPC (ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ) にて測定し、標準ポリスチレンにより換算した。

GPC装置：島津製作所製、LC-10A

カラム：Polymer Laboratories社製、(PLgel、5 $\mu$ m、500)、(PLgel、5 $\mu$ m、1000)、及び(PLgel、5 $\mu$ m、500)の3つのカラムを連結して使用

流量：1.0 ml/min

濃度：1.0 g/l

注入量：40  $\mu$ l

カラム温度：40

溶離液：テトラヒドロフラン

## 【0066】

(平均水酸基価)

平均水酸基価 (mg KOH / g) は、使用する各ポリオールの水酸基価を算出し、その各水酸基価と使用するポリオールのモル比から算出する。

水酸基価 (mg KOH / g) = (f × [KOH] × 1000) / Mw

f：水酸基の数

[KOH]：KOHの分子量

Mw：ポリオールの分子量 (数平均分子量)

例えば、3種のポリオール (a、b、c) を用いた場合の平均水酸基価の算出方法を示す。

[平均水酸基価 (mg KOH / g)] = (Va × Ma + Vb × Mb + Vc × Mc) / (Ma + Mb + Mc)

Va：ポリオールaの水酸基価

Vb：ポリオールbの水酸基価

Vc：ポリオールcの水酸基価

Ma：ポリオールaのモル比

Mb：ポリオールbのモル比

Mc：ポリオールcのモル比

## 【0067】

(平均気泡径の測定)

作製したポリウレタン発泡体を厚み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平均気泡径測定用試料とした。試料をスライドガラス上に固定し、SEM (S-3500N、日立サイエンスシステムズ(株)) を用いて100倍で観察した。得られた画像を画像解析ソフト (WinRoof、三谷商事(株)) を用いて、任意範囲の全気泡径を測定し、平均気泡径を算出した。

## 【0068】

(比重の測定)

JIS Z 8807 - 1976 に準拠して行った。作製したポリウレタン発泡体を4 cm × 8.5 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% ± 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。

## 【0069】

## ( 硬度の測定 )

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発泡体を 2 c m × 2 c m ( 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 2 3 ± 2 、湿度 5 0 % ± 5 % の環境で 1 6 時間静置した。測定時には、試料を重ね合わせ、厚み 6 m m 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、硬度を測定した。

## 【 0 0 7 0 】

## ( 吸水時の寸法変化率の測定 )

J I S K 7 3 1 2 に準拠して行った。作製したポリウレタン発泡体を幅 2 0 m m × 長さ 5 0 m m × 厚み 1 . 2 7 m m の大きさに切り出したものをサンプルとした。該サンプルを 2 5 の蒸留水中に 4 8 時間浸漬し、浸漬前後の長さを下記式に代入して寸法変化率を算出した。

$$\text{寸法変化率}(\%) = [ ( \text{浸漬後の長さ} - \text{浸漬前の長さ} ) / \text{浸漬前の長さ} ] \times 1 0 0$$

## 【 0 0 7 1 】

## ( 吸水率の測定 )

J I S K 7 3 1 2 に準拠して行った。作製したポリウレタン発泡体を幅 2 0 m m × 長さ 5 0 m m × 厚み 1 . 2 7 m m の大きさに切り出したものをサンプルとした。該サンプルを 2 5 の蒸留水中に 4 8 時間浸漬し、浸漬前後の重さを下記式に代入して吸水率を算出した。

$$\text{吸水率}(\%) = [ ( \text{浸漬後の重さ} - \text{浸漬前の重さ} ) / \text{浸漬前の重さ} ] \times 1 0 0$$

## 【 0 0 7 2 】

## ( カットレート )

測定装置 : ( 株 ) M A T 製 M A T - B C 1 5

測定条件 :

( 評価サンプル ) : 3 8 0 m m 、厚み 1 . 2 5 m m t 、裏面に両面テープをラミネートし、研磨機のプラテンに貼り合せたものを使用。

( ドレス条件 ) : ドレッサー : 三菱マテリアル製スポットタイプ、強制ドライブ回転数 1 1 5 r p m 、プラテン回転数 7 0 r p m 、ドレス荷重 7 1 b ( 7 ポンド ) 、吸水量 2 0 0 m l / m i n 、ドレス時間 1 . 5 時間

測定方法 :

1 ) ドレス終了後、パッドを幅 1 0 m m × 長さ 3 8 0 m m の短冊状に裁断し、裏面の両面テープを剥がす。

2 ) パッドの中心から 2 0 m m 間隔でドレス後の研磨層の厚みをマイクロメーターで測定し、ドレスされていない中心部との差を求め、各位置での磨耗量を求める ( 片側 9 点、計 1 8 点測定 ) 。

3 ) サンプル 1 8 点の磨耗量の平均値を求め、測定時間で割ることで 1 分当りの磨耗量を算出した ( 下記式 ) 。結果を表 2 に示す。

$$(\text{カットレート}(\mu\text{m}/\text{min})) = (\text{サンプル 1 8 点の磨耗量の平均値}) / (1.5 \times 60)$$

## 【 0 0 7 3 】

## ( 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 μ m 製膜したものを 1 枚につき 0 . 5 μ m 研磨し、このときの時間から算出した。ウエハ 1 0 0 枚目、3 0 0 枚目及び 5 0 0 枚目における研磨速度を表 4 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 1 5 0 m l / m i n 添加した。研磨荷重としては 3 5 0 g / c m <sup>2</sup> 、研磨定盤回転数 3 5 r p m 、ウエハ回転数 3 0 r p m とした。

## 【 0 0 7 4 】

平坦化特性の評価では、8インチシリコンウエハに熱酸化膜を0.5 μm堆積させた後、所定のパターニングを行った後、p-TEOSにて酸化膜を1 μm堆積させ、初期段差0.5 μmのパターン付きウエハを作製し、このウエハを前述条件にて研磨を行った。

#### 【0075】

平坦化特性としては削れ量を測定した。幅270 μmのラインが30 μmのスペースで並んだパターンと幅30 μmのラインが270 μmのスペースで並んだパターンにおいて、上記の2種のパターンのライン上部の段差が2000以下になるときの270 μmのスペースの削れ量を測定した。スペースの削れ量が少なく削れて欲しくない部分の削れ量が少なく平坦性が高いことを示す。ウエハ100枚目、300枚目及び500枚目における削れ量を表4に示す。

10

#### 【0076】

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 μm堆積したものをを用いて上記研磨条件にて2分間研磨を行い、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、300枚目及び500枚目における面内均一性を表4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。

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

20

#### 【0077】

(ディフェクト数の評価)

上記研磨特性の評価試験終了後、ウエハを洗浄し、KLA Tencor社製Surfscan SP1 TBIにてEE5mmでの総欠陥数(ディフェクト数)を測定した。ウエハ100枚目、300枚目及び500枚目におけるディフェクト数を表4に示す。

#### 【0078】

##### 実施例1

容器にトルエンジイソシアネート(2,4-体/2,6-体=80/20の混合物)1238重量部、イソホロンジイソシアネート279重量部、数平均分子量1000のポリエチレングリコール1414重量部、数平均分子量600のポリエチレングリコール457重量部、ジエチレングリコール213重量部を入れ、80で3時間反応させてイソシアネート末端プレポリマーA(1)を得た。

30

また、3つ以上のジイソシアネートが付加することにより多量化したイソシアネート変成体である多量化1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(住化バイエルウレタン社製、スミジュールN-3300、イソシアヌレートタイプ)100重量部、及び数平均分子量250のポリテトラメチレンエーテルグリコール14重量部を容器に入れ(NCOindex:4.0)、100で3時間反応させてイソシアネート末端プレポリマーBを得た。

前記プレポリマーA(1)100重量部、前記プレポリマーB11.6重量部、及びシリコン系ノニオン界面活性剤(東レダウコーニングシリコン製、L5340)3.3重量部を重合容器内に加えて混合し、70に調整して減圧脱泡した。その後、攪拌翼を用いて、回転数900rpm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に溶融した4,4'-メチレンビス(o-クロロアニリン)33.1重量部(NCOindex:1.1)を添加した。該混合液を約70秒間攪拌した後、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、100で16時間ポストキュアを行い、ポリウレタン発泡体ブロックを得た。なお、イソシアネート末端プレポリマーA(1)の配合、イソシアネート末端プレポリマーA(1)の原料成分である全ポリオール成分の平均水酸基価及び全ポリオール成分中のエチレンオキサイド単位の含有率、NCO%並びにNCOindexを表1に示す。また、ポリウレタン原料組成物の配合及びイソシアネート末端プレポリマーA及びBの原料成分である全ポリオール成分の平均水酸基価及び全ポリオール成分中のエ

40

50

チレンオキサイド単位の含有率、並びに  $\text{NCO index}$  を表 2 に示す。

【0079】

約 80 に加熱した前記ポリウレタン発泡体ブロックをスライサー（アミテック社製、V G W - 1 2 5）を使用してスライスし、ポリウレタン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 . 2 7 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 6 1 c m の大きさで打ち抜き、溝加工機（テクノ社製）を用いて表面に溝幅 0 . 2 5 mm、溝ピッチ 1 . 5 0 mm、溝深さ 0 . 4 0 mm の同心円状の溝加工を行い研磨シート（研磨層）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、それを前記両面テープにラミ機を使用して貼り合わせた。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。

10

【0080】

実施例 2 ~ 4、比較例 1 ~ 3

表 1 に示す配合にて作成したイソシアネート末端プレポリマー A（2）~（6）を使用し、表 2 に示す配合にてイソシアネート末端プレポリマー B と混合した以外は、実施例 1 と同様の方法により研磨パッドを作製した（実施例 2 ~ 4、比較例 1 ~ 2）。また、表 1 に示す配合にて作成したイソシアネート末端プレポリマー A（7）を使用し、表 2 に示す配合にて、3 つ以上のジイソシアネートが付加することにより多量化したイソシアネート変成体である多量化 1 , 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート（住化バイエルウレタン社製、スミジュール N - 3 3 0 0、イソシアヌレートタイプ）と混合した以外は、実施例 1 と同様の方法により研磨パッドを作製した（比較例 3）。なお、イソシアネート末端プレポリマー A（2）~（7）の原料成分である全ポリオール成分の平均水酸基価及び全ポリオール成分中のエチレンオキサイド単位の含有率、 $\text{NCO}\%$ 並びに  $\text{NCO index}$  を表 1 に示す。また、ポリウレタン原料組成物の配合及びイソシアネート末端プレポリマー A 及び B の原料成分である全ポリオール成分の平均水酸基価及び全ポリオール成分中のエチレンオキサイド単位の含有率、並びに  $\text{NCO index}$  を表 2 に示す。実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 3 の評価結果を表 3 及び表 4 に示す。

20

【0081】

30



【表 1】

	ポリオール成分					イソシアネート成分				
	高分子量ポリオール <sup>a</sup>			低分子量 ポリオール	全ポリオール 成分の平均 OHV (mgKOH/g)	エチレンオキ サイド単位の 含有率 (重量%)	TDI-80 (重量部)	IPDI (重量部)	NCO%	NCO index
	PEG(Mn=1000) (重量部)	PEG(Mn=600) (重量部)	PTMG(Mn=1000) (重量部)							
実施例1 (プレポリマーA(1))	1414	457	-	213	580.2	100	1238	279	9.77	2.0
実施例2 (プレポリマーA(2))	2006	-	-	196	566.1	100	1141	257	9.00	2.0
実施例3 (プレポリマーA(3))	1131	366	401	210	577.5	81	1219	275	9.61	2.0
実施例4 (プレポリマーA(4))	1605	-	401	196	566.1	82	1141	257	9.00	2.0
比較例1 (プレポリマーA(5))	-	-	2006	196	566.1	9	1141	257	9.00	2.0
比較例2 (プレポリマーA(6))	2006	-	-	196	566.1	100	1141	257	9.00	2.0
比較例3 (プレポリマーA(7))	707	229	1003	205	573.4	53	1190	268	9.38	2.0

【 表 2 】

	プレポリマーA (重量部)	プレポリマーB (重量部)	多量化したインシニアネート 変成体 (重量部)	界面活性剤 (重量部)	鎖延長剤		全ポリオール成分の平均OHV (mgKOH/g)	全ポリオール成分のエチレン オキサイド単位の含有率 (重量%)
					MOCA (重量部)	NCOindex		
実施例1	100	11.6	0	3.3	33.1	1.1	573.2	100
実施例2	100	11.6	0	3.3	30.9	1.1	559.4	100
実施例3	100	11.6	0	3.3	32.6	1.1	570.6	81
実施例4	100	11.6	0	3.3	30.9	1.1	559.4	82
比較例1	100	0	0	3.0	26.1	1.1	559.4	9
比較例2	100	0	0	3.0	26.1	1.1	559.4	100
比較例3	100	0	10.0	3.3	33.6	1.1	573.4	53

【表 3】

	平均気泡径 ( $\mu\text{m}$ )	比重 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	D硬度	寸法変化率 (%)	吸水率 (%)	カットレート ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )
実施例1	52	0.803	54	0.48	23.0	1.6
実施例2	53	0.801	53	0.51	25.0	1.5
実施例3	52	0.800	53	0.43	11.0	1.5
実施例4	51	0.802	52	0.45	13.0	1.5
比較例1	51	0.800	50	0.83	3.5	1.0
比較例2	52	0.801	51	7.72	38.0	1.2
比較例3	52	0.810	53	0.42	4.9	2.5

【 0 0 8 4 】

【表 4】

	研磨速度 (Å/min)			削れ量 (Å)			面内均一性 (%)			デフレクト (SP1)		
	100枚	300枚	500枚	100枚	300枚	500枚	100枚	300枚	500枚	100枚	300枚	500枚
実施例1	2700	2700	2700	2950	3000	3050	5.5	8.0	9.0	23	24	23
実施例2	2750	2750	2750	2970	3050	3100	5.5	9.0	9.5	18	16	17
実施例3	2550	2550	2550	2900	2950	3000	5.5	7.5	8.5	41	45	42
実施例4	2600	2600	2600	2920	2970	3020	5.5	7.7	9.2	35	38	36
比較例1	2000	2000	2000	3200	3350	3550	7.5	10.0	20.0	110	112	111
比較例2	3000	2500	2000	4000	4800	6000	25.0	35.0	50.0	21	18	20
比較例3	2300	2300	2300	2800	2850	2950	5.3	6.8	7.8	141	140	138

10

20

30

40

## 【0085】

表 3 及び表 4 の結果から、実施例 1 ~ 4 の研磨パッドは、吸水時の寸法変化率が低く、寸法安定性に優れることから、安定的な研磨特性を示すことがわかる。また、実施例 1 ~ 4 の研磨パッドは高い吸水率を示すことから、研磨速度が向上し、かつ研磨後の被研磨材

50

でのディフェクト発生が低減されていることがわかる。さらに、実施例 1 ～ 4 の研磨パッドは、三次元架橋成分がプレポリマー B により構成されるため、耐摩耗性に優れていることがわかる。

【 0 0 8 6 】

一方、比較例 1 の研磨パッドは、吸水時の寸法変化率が悪化し、研磨特性が安定しない。また、吸水率が低いため研磨速度が低く、さらに研磨後の被研磨材でのディフェクトが多く発生することがわかる。また、比較例 2 の研磨パッドは、吸水時の寸法変化率が著しく悪化し、研磨特性が安定しない。一方、比較例 3 の研磨パッドは、吸水率が低いため研磨速度が低く、研磨後の被研磨材でのディフェクトが多く発生することがわかる。さらに、比較例 3 の研磨パッドは、三次元架橋成分が多量化したイソシアネート変成体のみからなるため、耐摩耗性が悪くなる。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 8 7 】

【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

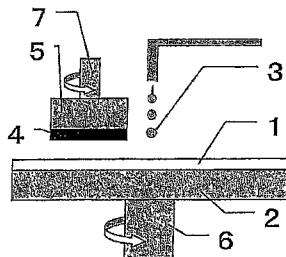
【符号の説明】

【 0 0 8 8 】

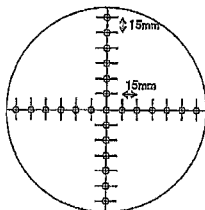
- 1：研磨パッド（研磨層）
- 2：研磨定盤
- 3：研磨剤（スラリー）
- 4：被研磨材（半導体ウエハ）
- 5：支持台（ポリシングヘッド）
- 6、7：回転軸

20

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 数野 淳

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 木村 毅

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

F ターム(参考) 3C058 AA07 AA09 CB02 CB03 DA12 DA17

4J034 AA04 AA05 BA03 BA08 CA03 CA04 CA05 CA15 CA16 CA17  
CB03 CB04 CB05 CB08 CC03 CC05 CC12 CC23 CC26 CC45  
CC52 CC61 CC62 CC65 CC67 CD01 CD04 CD08 CD13 DF01  
DF02 DF03 DF12 DF16 DG03 DG06 HA01 HA07 HC03 HC06  
HC12 HC13 HC17 HC22 HC35 HC46 HC52 HC53 HC61 HC64  
HC65 HC67 HC71 HC73 JA42 NA01 NA08 QA02 QA05 QC01  
QD03 QD04 QD06 RA14