

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4884725号
(P4884725)

(45) 発行日 平成24年2月29日 (2012. 2. 29)

(24) 登録日 平成23年12月16日 (2011. 12. 16)

(51) Int. Cl.

F I

B 2 4 B 37/24 (2012. 01)

B 2 4 B 37/00 P

C O 8 G 18/65 (2006. 01)

C O 8 G 18/65 F

H O 1 L 21/304 (2006. 01)

H O 1 L 21/304 6 2 2 F

請求項の数 13 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2005-249046 (P2005-249046)
 (22) 出願日 平成17年8月30日 (2005. 8. 30)
 (65) 公開番号 特開2007-61928 (P2007-61928A)
 (43) 公開日 平成19年3月15日 (2007. 3. 15)
 審査請求日 平成20年7月14日 (2008. 7. 14)

(73) 特許権者 000003148
 東洋ゴム工業株式会社
 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 7 番 1 8 号
 (74) 代理人 110000729
 特許業務法人 ユニ阿斯国際特許事務所
 (74) 代理人 100104422
 弁理士 梶崎 弘一
 (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 小川 一幸
 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する研磨パッドにおいて、前記ポリウレタン樹脂発泡体の原料成分である高分子量ポリオール成分は、数平均分子量 5 5 0 ~ 8 0 0 の疎水性高分子量ポリオール A 及び数平均分子量 9 5 0 ~ 1 3 0 0 の疎水性高分子量ポリオール B を $A / B = 1.5 / 8.5 \sim 3.5 / 6.5$ の重量比で含有し、前記疎水性高分子量ポリオール A 及び前記疎水性高分子量ポリオール B はいずれも水酸基以外の親水性基を含有しないことを特徴とする研磨パッド。

【請求項 2】

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る請求項 1 記載の研磨パッド。

【請求項 3】

ポリウレタン樹脂発泡体は、疎水性高分子量ポリオール A 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 A と、疎水性高分子量ポリオール B 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 B と、鎖延長剤との反応硬化体である請求項 1 記載の研磨パッド。

【請求項 4】

疎水性高分子量ポリオール A 及び B がポリテトラメチレングリコールである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の研磨パッド。

10

20

【請求項 5】

鎖延長剤が、芳香族ジアミンである請求項 2 ~ 4 のいずれかに記載の研磨パッド。

【請求項 6】

芳香族ジアミンが、非ハロゲン系芳香族ジアミンである請求項 5 記載の研磨パッド。

【請求項 7】

ポリウレタン樹脂発泡体は、水酸基を有しないシリコン系ノニオン界面活性剤を 0 . 0 5 重量 % 以上 5 重量 % 未満含有する請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の研磨パッド。

【請求項 8】

ポリウレタン樹脂発泡体は、比重が 0 . 7 ~ 0 . 8 8 である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の研磨パッド。

10

【請求項 9】

ポリウレタン樹脂発泡体は、アスカード硬度が 4 5 ~ 6 0 度である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の研磨パッド。

【請求項 10】

ポリウレタン樹脂発泡体は、引張り強度が 1 5 ~ 2 5 M P a である請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の研磨パッド。

【請求項 11】

ポリウレタン樹脂発泡体は、引張破断伸びが 5 0 ~ 1 5 0 % である請求項 1 ~ 1 0 のいずれかに記載の研磨パッド。

【請求項 12】

ドレス速度が 6 ~ 1 7 $\mu\text{m}/\text{min}$ である請求項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載の研磨パッド。

20

【請求項 13】

請求項 1 ~ 1 2 の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。

30

【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。

40

【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。

50

【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)。

10

【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。

【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。

20

【0007】

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】

また、研磨布自体にドレッシング性を持たせ、研磨寿命を長くすることを目的として、ポリウレタン組成物よりなり、テーパー摩耗試験による摩耗量が150~350mgである研磨布について開示されている(特許文献6)。

30

【0009】

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。また、特許文献6記載の研磨布は摩耗しやすく、硬度が低い(気泡が均一でなく、気泡径が大きいことによる)ため、平坦性及び面内均一性が十分でなく、さらに研磨速度の変化が大きくなることは避けられない。

40

【0010】

さらに、従来の研磨パッドは、センタースロー(ウエハ中心部が研磨され難い現象)の問題があった。

【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】特開2001-277101号公報

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、研磨速度が良好であり、センタースローが発生せず、さらに寿命特性に優れた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。

【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。

10

【0014】

すなわち、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、前記ポリウレタン樹脂発泡体の原料成分である高分子量ポリオール成分は、数平均分子量550～800の疎水性高分子量ポリオールA及び数平均分子量950～1300の疎水性高分子量ポリオールBをA/B=10/90～50/50の重量比で含有することを特徴とする。

【0015】

上記研磨パッドは、研磨速度が良好であり、さらに寿命特性に優れたものである。そして、特にセンタースローの問題を解決したことに特徴がある。従来の研磨パッドを用いた場合にセンタースローが発生する理由としては、以下の理由が考えられる。通常、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、発生した研磨屑を除去するために溝や微細孔が設けられている。そして、研磨操作を行うにつれて研磨スラリー中の砥粒や研磨屑が溝や微細孔に目詰まりするため、ドレッシングにより研磨パッド表面を研削して新しい表面に更新する必要がある。しかし、従来の研磨パッドは、ドレッシングにより研磨パッド表面が研削されにくいため目詰まりが完全に除去されず、パッド表面での研磨スラリーの保持性が悪くなるためセンタースローが発生すると考えられる。従来の研磨パッドがドレッシングされにくい理由としては、1) 研磨層の比重が高い、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、ドレッシングしたときのドレス屑が大きくなり、そのドレス屑が溝や微細孔に詰まって目詰まりが再発すると考えられる。研磨層表面をドレッシングしやすくするためには比重を下げればよいと考えられるが、単に比重を下げると研磨パッド全体の硬度が低下して平坦化特性が悪化するため好ましくない。また、比重を小さくしつつ硬度を維持するためには高分子量ポリオールの分子量を小さくすることが考えられるが、その場合には、研磨層の表面摩耗が必要以上に大きくなって研磨パッドの寿命が短くなったり、ドレッシング後の研磨層表面の毛羽立ちがウエハ研磨時にすぐに除去され研磨速度が小さくなる傾向にある。

20

30

【0016】

本発明者らは、ポリウレタン樹脂発泡体の原料成分である高分子量ポリオール成分として、数平均分子量550～800の疎水性高分子量ポリオールA（以下、「ポリオールA」ともいう）と数平均分子量950～1300の疎水性高分子量ポリオールB（以下、「ポリオールB」ともいう）とをA/B=10/90～50/50の重量比で併用することにより、研磨層の比重を小さくしつつ高硬度を維持でき、かつ材料自体の「ねばり」を適度に低減することができることを見出した。

40

【0017】

ポリオールAとポリオールBは、それぞれ分子量ピーク値を有しており、両ポリオール成分を混合した場合には少なくとも2つのピーク値を有する。

【0018】

ポリオールAの数平均分子量が550未満の場合及び/又はポリオールBの数平均分子量が950未満の場合には、研磨層の表面摩耗が必要以上に大きくなって研磨パッドの寿命が短くなったり、ドレッシング後の研磨層表面の毛羽立ちがウエハ研磨時にすぐに除去

50

され研磨速度が小さくなる。

【0019】

一方、ポリオールAの数平均分子量が800を超える場合及び/又はポリオールBの数平均分子量が1300を超える場合には、研磨層の材料自体の「ねばり」が大きくなりすぎるため、ドレッシングしたときのドレス屑が大きくなり、そのドレス屑が溝や微細孔に詰まって目詰まりが起こり、センタースローが発生する。

【0020】

ポリオールAの数平均分子量は、600～800であることが好ましい。一方、ポリオールBの数平均分子量は、1000～1200であることが好ましい。

【0021】

また本発明において、ポリオールAとポリオールBとの重量比は、 $A/B = 10/90 \sim 50/50$ であることが必要であり、好ましくは $A/B = 15/85 \sim 35/65$ である。ポリオールAの重量比が10未満の場合には、研磨層の材料自体の「ねばり」が大きくなりすぎるため、ドレッシングしたときのドレス屑が大きくなり、そのドレス屑が溝や微細孔に詰まって目詰まりが起こり、センタースローが発生する。一方、ポリオールAの重量比が50を超える場合には、研磨層の硬度が高くなりすぎ、表面摩耗が必要以上に大きくなって研磨パッドの寿命が短くなったり、ドレッシング後の研磨層表面の毛羽立ちがウエハ研磨時にすぐに除去され研磨速度が小さくなる。

【0022】

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ることが好ましい。

【0023】

また、前記ポリウレタン樹脂発泡体は、ポリオールA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Aと、ポリオールB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Bと、鎖延長剤との反応硬化体であることが好ましい。プレポリマー法によって得られるポリウレタン樹脂発泡体は研磨特性に優れるため好ましい。

【0024】

ポリオールA及びポリオールBは疎水性のものを用いる。これにより、研磨パッド表面がスラリーに接触した際に、膨潤や分解による表面硬度の低下を抑制することができる。また、本発明においては、耐加水分解性を有し、機械的強度が優れるという観点から、特にポリオールA及びポリオールBがポリテトラメチレングリコールであることが好ましい。

【0025】

また本発明においては、鎖延長剤が、芳香族ジアミンであることが好ましい。鎖延長剤として芳香族ジアミンを用いることにより、研磨層の比重や硬度等を調整しやすくなる。また前記芳香族ジアミンは、環境面等を考慮して非ハロゲン系芳香族ジアミンであることが好ましい。

【0026】

また本発明においては、前記ポリウレタン樹脂発泡体が、水酸基を有しないシリコン系ノニオン界面活性剤を0.05重量%以上5重量%未満含有することが好ましく、より好ましくは0.5～4重量%である。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、微細気泡の発泡体得られない傾向にある。一方、5重量%以上の場合には発泡体中の気泡数が多くなりすぎ、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。

【0027】

前記ポリウレタン樹脂発泡体は、比重が0.7～0.88であることが好ましく、より好ましくは0.73～0.85である。比重が0.7未満の場合には、研磨層の表面硬度が低下して被研磨材(ウエハ)の平坦性が低下したり、寿命特性が悪くなる傾向にある。

10

20

30

40

50

一方、比重が0.88を越える場合には、ドレッシングしたときのドレス屑が大きくなり、そのドレス屑が溝や微細孔に詰まって目詰まりが起こり、センタースローが発生しやすくなる。

【0028】

前記ポリウレタン樹脂発泡体は、アスカーD硬度が45～60度であることが好ましく、より好ましくは50～55度である。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し、60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。

【0029】

前記ポリウレタン樹脂発泡体は、引張り強度が15～25MPaであることが好ましく、より好ましくは20～25MPaである。引張り強度が15MPa未満の場合には、研磨パッドの平坦化特性が低下する傾向にあり、25MPaを超える場合には、被研磨材の表面にスクラッチが発生しやすくなる傾向にある。

10

【0030】

前記ポリウレタン樹脂発泡体は、引張破断伸びが50～150%であることが好ましく、より好ましくは80～130%である。引張破断伸びが50%未満の場合には、表面摩耗が必要以上に大きくなって研磨パッドの寿命が短くなったり、ドレッシング後の研磨層表面の毛羽立ちがウエハ研磨時にすぐに除去され研磨速度が小さくなる傾向にある。一方、150%を超える場合には、ポリウレタン樹脂の「ねばり」が大きくなりすぎて研磨屑が大きくなり、目詰まりが発生しやすくなる。

20

【0031】

また本発明の研磨パッドのドレス速度は、寿命特性や目詰まり防止等の観点から6～17μm/minであることが好ましく、より好ましくは6～10μm/minである。

【0032】

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】

【0033】

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る研磨層を有する。本発明の研磨パッドは、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。

30

【0034】

前記ポリウレタン樹脂発泡体は、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を原料成分とし、前記高分子量ポリオール成分は、数平均分子量550～800の疎水性高分子量ポリオールA及び数平均分子量950～1300の疎水性高分子量ポリオールBを含有する。

【0035】

前記ポリオールAは、イソシアネート基と反応する水酸基以外の親水性基を含有しない数平均分子量550～800のポリオールであれば特に制限されない。また、ポリオールBは、イソシアネート基と反応する水酸基以外の親水性基を含有しない数平均分子量950～1300のポリオールであれば特に制限されない。

40

【0036】

水酸基以外の親水性基とは、一般的に酸素、窒素、硫黄などの元素を含む官能基や塩であり、例えば、 $-NH_2$ 、 $-CONH_2$ 、 $-NHCONH_2$ 、 $-SH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n-$ 、 $-COOH$ などの官能基、 $-SO_3M$ （M：アルカリ金属）、 $-OSO_3M$ 、 $-COOM$ 、 $-NR_3X$ （R：アルキル基、X：ハロゲン）などの塩が挙げられる。

【0037】

ポリオールA及びポリオールBとしては、例えばヒドロキシ末端ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリエー

50

テルポリオール、ポリエーテルポリカーボネートポリオール、ポリエステルアミド、フェノールレジンポリオール、エポキシポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリイソブレンポリオール等が挙げられる。

【0038】

前記ポリエステルポリオールとしては、ポリプロピレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリカプロラクトンポリオール等が挙げられる。

【0039】

前記ポリエーテルポリオールとしては、ポリヘキサメチレングリコール（PHMG）、ポリテトラメチレングリコール（PTMG）、ポリプロピレングリコール（PPG）等が挙げられる。

10

【0040】

前記ポリエーテルポリカーボネートポリオールとしては、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ポリプロピレングリコール及び/又はポリテトラメチレングリコール等のジオールとホスゲン、ジアルキルカーボネート（例えばジフェニルカーボネート）もしくは環式カーボネート（例えばプロピレンカーボネート）との反応生成物が挙げられる。

【0041】

前記ポリエステルポリカーボネートポリオールとしては、ポリカプロラクトンポリオール等の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生成物、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てなる生成物などが例示される。

20

【0042】

前記ポリオールAは、上記ポリオールの1種単独であってもよく、2種以上を併用したものであってもよい。同様に、前記ポリオールBは、上記ポリオールの1種単独であってもよく、2種以上を併用したものであってもよい。

【0043】

前記高分子量ポリオール成分は、ポリオールA及びポリオールBのみであることが好ましいが、ポリウレタンの技術分野において、通常ポリオール化合物として用いられている上記以外のポリオール成分を含有していてもよい。上記以外のポリオール成分を用いる場合には、全高分子量ポリオール成分中に20重量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは10重量%以下である。

30

【0044】

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類、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類、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類等が挙げられる。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。

40

【0045】

イソシアネート成分としては、上記ジイソシアネート化合物の他に、3官能以上の多官能ポリイソシアネート化合物も使用可能である。多官能のイソシアネート化合物としては、デスモジュール-N（バイエル社製）や商品名デュラネート（旭化成工業社製）として一連のジイソシアネートアダクト体化合物が市販されている。

50

【 0 0 4 6 】

また、上述した高分子量ポリオール成分に加えて、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-ヘキサンジオール、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、トリエタノールアミン等の低分子量ポリオール成分、エチレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルメタレンジアミン、ジエチレントリアミン等の低分子量ポリアミン成分等を併用することができる。これら低分子量ポリオール成分や低分子量ポリアミン成分は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や低分子量ポリアミン成分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。前記低分子量ポリオール成分や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。

10

【 0 0 4 7 】

前記ポリウレタン樹脂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、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成分や低分子量ポリアミン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。特に、3,5-ビス(メチルチオ)-2,4-トルエンジアミンや3,5-ビス(メチルチオ)-2,6-トルエンジアミンなどの非ハロゲン系芳香族ジアミンを用いることが好ましい。

20

30

【 0 0 4 8 】

本発明におけるイソシアネート成分、ポリオール成分、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。所望する研磨特性を有する研磨パッドを得るためには、ポリオール成分と鎖延長剤の合計活性水素基(水酸基+アミノ基)数に対するイソシアネート成分のイソシアネート基数は、0.80~1.20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。イソシアネート基数が0.80未満の場合には、要求される硬度が得られない傾向にある。一方、1.20を超える場合には、未反応のイソシアネートによる硬化不良が生じ、研磨特性が低下する傾向にあるため好ましくない。

40

【 0 0 4 9 】

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。

【 0 0 5 0 】

ポリウレタン樹脂発泡体の製造は、プレポリマー法、ワンショット法のどちらでも可能

50

であるが、事前にイソシアネート成分とポリオール成分からイソシアネート末端プレポリマーを合成しておき、これに鎖延長剤を反応させるプレポリマー法が、得られるポリウレタンの物理的特性が優れており好適である。

【 0 0 5 1 】

なお、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 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 5 2 】

前記ポリウレタン樹脂発泡体の製造は、イソシアネート基含有化合物を含む第 1 成分、及び活性水素基含有化合物を含む第 2 成分を混合して硬化させるものである。プレポリマー法では、イソシアネート末端プレポリマーがイソシアネート基含有化合物となり、鎖延長剤が活性水素基含有化合物となる。ワンショット法では、イソシアネート成分がイソシアネート基含有化合物となり、鎖延長剤及びポリオール成分が活性水素基含有化合物となる。

10

【 0 0 5 3 】

ポリウレタン樹脂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。

【 0 0 5 4 】

特に、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って活性水素基を有しないシリコン系界面活性剤を使用した機械的発泡法が好ましい。かかるシリコン系界面活性剤としては、L 5 3 4 0 (日本ユニカ製)、S H - 1 9 2 (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。

20

【 0 0 5 5 】

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。

【 0 0 5 6 】

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(第 1 成分)に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、溶融して使用する。

30

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(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 5 7 】

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。

40

【 0 0 5 8 】

非反応性気体を微細気泡状にしてシリコン系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 5 9 】

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

50

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。

【0060】

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、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。

10

【0061】

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。

【0062】

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。

20

【0063】

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ダイから押し出し成形し直接シート状のポリウレタン樹脂発泡体を得ても良い。

【0064】

本発明において、前記ポリウレタン樹脂発泡体の平均気泡径は、70 μm 以下であることが好ましく、さらに好ましくは30 ~ 60 μm である。この範囲から逸脱する場合は、研磨後の被研磨材のプラナリティ（平坦性）が低下する傾向にある。

30

【0065】

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には、スラリーを保持・更新する表面形状を有することが好ましい。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、更なるスラリーの保持性とスラリーの更新を効率よく行うため、また被研磨材との吸着による被研磨材の破壊を防ぐためにも、研磨表面に凹凸構造を有することが好ましい。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。

40

【0066】

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。

【0067】

また、前記研磨層の厚みバラツキは100 μm 以下であることが好ましい。厚みバラツキが100 μm 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

50

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。

【 0 0 6 8 】

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 6 9 】

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
10 もよい。

【 0 0 7 0 】

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 7 1 】

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 7 2 】

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 7 3 】

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 7 4 】

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 7 5 】

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
50

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。

【0076】

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。

10

【実施例】

【0077】

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。

【0078】

[測定、評価方法]

(数平均分子量の測定)

ポリオール成分の数平均分子量は、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。

20

GPC 装置：島津製作所製、LC-10A

カラム：Polymer Laboratories 社製、(PLgel、5 μ m、500)、(PLgel、5 μ m、100)、及び (PLgel、5 μ m、50) 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 μ l

カラム温度：40

溶離液：テトラヒドロフラン

【0079】

30

(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樹脂発泡体を 4 cm \times 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 \pm 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。

【0080】

(硬度の測定)

JIS K 6253 - 1997 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 cm \times 2 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 \pm 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、硬度を測定した。

40

【0081】

(引張破断伸び及び引張り強度の測定)

作製したポリウレタン樹脂発泡体を JIS K 7312 - 1996 に準拠してダンベル 3 号の形状で打ち抜いてサンプルを得た。該サンプルを 22、66% RH の条件下で 24 時間養成し、その後引張り試験を行った。引張破断伸び及び引張り強度を計測した。引張り試験機としてはインストロン万能試験機 (4300 型、インストロン社製) を用い、ソフトはシリーズ IX で制御されるビデオ伸び計を用いた。

【0082】

50

(ドレス速度の測定)

作製した研磨パッドの表面をダイヤモンドドレッサー（旭ダイヤモンド社製、Mタイプ #100、20cm 円形）を用いて回転させながら均一にドレッシングした。この時のドレッサー荷重は 450 g/cm^2 、研磨定盤回転数は 30 rpm 、ドレッサー回転数は 15 rpm 、ドレス時間は 100 min とした。そして、ドレス前後の研磨パッドの厚さからドレス速度を算出した。

【0083】

(研磨特性の評価)

研磨装置として SPP600S（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 $1 \mu\text{m}$ 製膜したものを1枚につき $0.5 \mu\text{m}$ 研磨し、このときの時間から算出した。ウエハ10枚目、50枚目、100枚目、300枚目及び500枚目における研磨速度を表2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（SS12 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。

【0084】

センタースローの評価は、面内均一性を測定することにより行った。面内均一性は、8インチシリコンウエハに熱酸化膜が $1 \mu\text{m}$ 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10枚目、50枚目、100枚目、300枚目及び500枚目における面内均一性を表2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

【0085】

実施例1

セパラブルフラスコにポリテトラメチレングリコール（PTMG、三菱化学社製、数平均分子量650）350重量部、ジエチレングリコール（DEG、三菱化学社製）57重量部を入れ、攪拌しながら減圧脱水を2時間行った。次に、セパラブルフラスコ内に窒素を導入し、窒素置換した後にトルエンジイソシアネート（三井武田ケミカル社製、2,4-体/2,6-体 = 80/20の混合物：以下、TDI-80と略す）300重量部、及び4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（以下、HMDIと略す）114重量部を添加した。反応系内の温度を70℃程度に保持しながら反応が終了するまで攪拌した。反応の終了はNCO%がほぼ一定になった時点とした（NCO% = 11.0）。その後、減圧脱泡を約2時間行い、イソシアネート末端プレポリマー（A）を得た。

【0086】

また、セパラブルフラスコにポリテトラメチレングリコール（PTMG、三菱化学社製、数平均分子量1000）650重量部、ジエチレングリコール（DEG、三菱化学社製）69重量部を入れ、攪拌しながら減圧脱水を2時間行った。次に、セパラブルフラスコ内に窒素を導入し、窒素置換した後にTDI-80（362重量部）、及びHMDI（137重量部）を添加した。反応系内の温度を70℃程度に保持しながら反応が終了するまで攪拌した。反応の終了はNCO%がほぼ一定になった時点とした（NCO% = 8.9）。その後、減圧脱泡を約2時間行い、イソシアネート末端プレポリマー（B）を得た。

【0087】

容器に前記イソシアネート末端プレポリマー（A）50重量部、前記イソシアネート末端プレポリマー（B）50重量部、及びシリコン系界面活性剤L5340（日本ユニカ製）5重量部（ポリウレタン樹脂中に3.74重量%）混合し、60℃に調整した。ここに、気泡を取り込むように激しく攪拌しながら、予め120℃で溶融させておいた4,4'-

- メチレンビス(α - クロロアニリン) (以下、M O C A と略す) 2 8 . 7 重量部を添加した。約 1 分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ混合液を入れ、オープンにて 1 0 0 で、1 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。なお、 $P T M G 6 5 0 / P T M G 1 0 0 0 = 3 5 / 6 5$ (重量比) である。

【 0 0 8 8 】

このポリウレタン樹脂発泡体ブロックからスライサーを使用して発泡体シートを切り出し、同心円状の溝加工を行って研磨層を作製し、裏面に市販の不織布にポリウレタンを含浸させたクッション材 (クッション層) を積層して研磨パッドを作製した。

【 0 0 8 9 】

実施例 2

セパラブルフラスコにポリテトラメチレングリコール (P T M G、三菱化学社製、数平均分子量 1 0 0 0) 1 1 1 3 重量部、ポリテトラメチレングリコール (P T M G、三菱化学社製、数平均分子量 6 5 0) 1 9 6 重量部、ジエチレングリコール (D E G、三菱化学社製) 1 5 0 重量部を入れ、攪拌しながら減圧脱水を 2 時間行った。次に、セパラブルフラスコ内に窒素を導入し、窒素置換した後に T D I - 8 0 (9 0 0 重量部)、及び H M D I (1 5 1 重量部) を添加した。反応系内の温度を 7 0 程度に保持しながら反応が終了するまで攪拌した。反応の終了は N C O % がほぼ一定になった時点とした (N C O % = 9 . 1)。その後、減圧脱泡を約 2 時間行い、イソシアネート末端プレポリマー (C) を得た。なお、 $P T M G 6 5 0 / P T M G 1 0 0 0 = 1 5 / 8 5$ (重量比) である。

【 0 0 9 0 】

容器に前記イソシアネート末端プレポリマー (C) 1 0 0 重量部、及びシリコン系界面活性剤 L 5 3 4 0 (日本ユニカ製) 5 重量部 (ポリウレタン樹脂中に 3 . 7 4 重量 %) 混合し、6 0 に調整した。ここに、気泡を取り込むように激しく攪拌しながら、予め 1 2 0 で溶融させておいた M O C A 2 8 . 7 重量部を添加した。約 1 分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ混合液を入れ、オープンにて 1 0 0 で、1 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。その後、実施例 1 と同様の方法で研磨パッドを作製した。

【 0 0 9 1 】

実施例 3

実施例 1 において、M O C A 2 8 . 7 重量部の代わりにエタキュア 3 0 0 (アルベマール社製、3 , 5 - ビス (メチルチオ) - 2 , 6 - トルエンジアミンと 3 , 5 - ビス (メチルチオ) - 2 , 4 - トルエンジアミンとの混合物) 2 5 . 2 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 9 2 】

比較例 1

セパラブルフラスコにポリテトラメチレングリコール (P T M G、三菱化学社製、数平均分子量 1 0 0 0) 1 4 1 5 重量部、ジエチレングリコール (D E G、三菱化学社製) 1 5 0 重量部を入れ、攪拌しながら減圧脱水を 2 時間行った。次に、セパラブルフラスコ内に窒素を導入し、窒素置換した後に T D I - 8 0 (8 9 0 重量部)、及び H M D I (1 5 0 重量部) を添加した。反応系内の温度を 7 0 程度に保持しながら反応が終了するまで攪拌した。反応の終了は N C O % がほぼ一定になった時点とした (N C O % = 9 . 2)。その後、減圧脱泡を約 2 時間行い、イソシアネート末端プレポリマー (D) を得た。

【 0 0 9 3 】

容器に前記イソシアネート末端プレポリマー (D) 1 0 0 重量部、及びシリコン系界面活性剤 L 5 3 4 0 を 3 重量部 (ポリウレタン樹脂中に 2 . 3 2 重量 %) 混合し、6 0 に調整した。ここに、気泡を取り込むように激しく攪拌しながら、予め 1 2 0 で溶融させておいた M O C A 2 6 . 2 重量部を添加した。約 1 分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ混合液を入れ、オープンにて 1 0 0 で、1 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。その後、実施例 1 と同様の方法で研磨パッドを作製した。

【 0 0 9 4 】

比較例 2

セパラブルフラスコにポリテトラメチレングリコール (P T M G、三菱化学社製、数平均分子量 1 0 0 0) 3 0 8 重量部、ポリテトラメチレングリコール (P T M G、三菱化学社製、数平均分子量 6 5 0) 7 1 9 重量部、ジエチレングリコール (D E G、三菱化学社製) 1 5 0 重量部を入れ、攪拌しながら減圧脱水を 2 時間行った。次に、セパラブルフラスコ内に窒素を導入し、窒素置換した後に T D I - 8 0 (8 4 0 重量部)、及び H M D I (1 4 1 重量部) を添加した。反応系内の温度を 7 0 程度に保持しながら反応が終了するまで攪拌した。反応の終了は N C O % がほぼ一定になった時点とした (N C O % = 9 . 1)。その後、減圧脱泡を約 2 時間行い、イソシアネート末端プレポリマー (E) を得た。なお、 $P T M G 6 5 0 / P T M G 1 0 0 0 = 7 0 / 3 0$ (重量比) である。

10

【 0 0 9 5 】

容器に前記イソシアネート末端プレポリマー (E) 1 0 0 重量部、及びシリコン系界面活性剤 L 5 3 4 0 を 1 0 重量部 (ポリウレタン樹脂中に 7 . 4 重量%) 混合し、6 0 に調整した。ここに、気泡を取り込むように激しく攪拌しながら、予め 1 2 0 で溶融させておいた M O C A 2 5 . 8 重量部を添加した。約 1 分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ混合液を入れ、オープンにて 1 0 0 で、1 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。その後、実施例 1 と同様の方法で研磨パッドを作製した。

【 0 0 9 6 】

比較例 3

セパラブルフラスコにポリテトラメチレングリコール (P T M G、三菱化学社製、数平均分子量 1 0 0 0) 1 3 0 9 重量部、ポリテトラメチレングリコール (P T M G、三菱化学社製、数平均分子量 6 5 0) 7 0 重量部、ジエチレングリコール (D E G、三菱化学社製) 1 5 0 重量部を入れ、攪拌しながら減圧脱水を 2 時間行った。次に、セパラブルフラスコ内に窒素を導入し、窒素置換した後に T D I - 8 0 (8 8 0 重量部)、及び H M D I (1 4 8 重量部) を添加した。反応系内の温度を 7 0 程度に保持しながら反応が終了するまで攪拌した。反応の終了は N C O % がほぼ一定になった時点とした (N C O % = 9 . 2)。その後、減圧脱泡を約 2 時間行い、イソシアネート末端プレポリマー (F) を得た。なお、 $P T M G 6 5 0 / P T M G 1 0 0 0 = 5 / 9 5$ (重量比) である。

20

30

【 0 0 9 7 】

容器に前記イソシアネート末端プレポリマー (F) 1 0 0 重量部、及びシリコン系界面活性剤 L 5 3 4 0 を 4 重量部 (ポリウレタン樹脂中に 3 . 1 重量%) 混合し、6 0 に調整した。ここに、気泡を取り込むように激しく攪拌しながら、予め 1 2 0 で溶融させておいた M O C A 2 6 . 2 重量部を添加した。約 1 分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ混合液を入れ、オープンにて 1 0 0 で、1 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。その後、実施例 1 と同様の方法で研磨パッドを作製した。

【 0 0 9 8 】

比較例 4

セパラブルフラスコにポリテトラメチレングリコール (P T M G、三菱化学社製、数平均分子量 8 0 0) 1 1 3 2 重量部、ジエチレングリコール (D E G、三菱化学社製) 1 5 0 重量部を入れ、攪拌しながら減圧脱水を 2 時間行った。次に、セパラブルフラスコ内に窒素を導入し、窒素置換した後に T D I - 8 0 (8 2 0 重量部)、及び H M D I (1 3 8 重量部) を添加した。反応系内の温度を 7 0 程度に保持しながら反応が終了するまで攪拌した。反応の終了は N C O % がほぼ一定になった時点とした (N C O % = 9 . 1)。その後、減圧脱泡を約 2 時間行い、イソシアネート末端プレポリマー (G) を得た。

40

【 0 0 9 9 】

容器に前記イソシアネート末端プレポリマー (G) 1 0 0 重量部、及びシリコン系界面活性剤 L 5 3 4 0 を 6 重量部 (ポリウレタン樹脂中に 4 . 6 重量%) 混合し、6 0 に調整した。ここに、気泡を取り込むように激しく攪拌しながら、予め 1 2 0 で溶融させて

50

おいたM O C A 2 5 . 5 重量部を添加した。約 1 分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ混合液を入れ、オープンにて 1 0 0 で、1 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。その後、実施例 1 と同様の方法で研磨パッドを作製した。

【 0 1 0 0 】

【表 1】

	比重	アスカード硬度 (度)	引張り強度 (MPa)	引張破断伸び (%)	ドレス速度 (μ m/min)
実施例1	0.73	53	21.2	83	9.3
実施例2	0.80	55	22.3	110	7.6
実施例3	0.81	50	19.0	123	8.2
比較例1	0.87	54	18.5	152	4.4
比較例2	0.74	54	22.3	41	20.8
比較例3	0.82	53	19.7	140	4.8
比較例4	0.70	55	23.8	45	22.5

【表 2】

ウエハ処理枚数	10枚目		50枚目		100枚目		300枚目		500枚目	
	研磨速度 (Å/min)	面内均一性 (%)	研磨速度 (Å/min)	面内均一性 (%)	研磨速度 (Å/min)	面内均一性 (%)	研磨速度 (Å/min)	面内均一性 (%)	研磨速度 (Å/min)	面内均一性 (%)
実施例1	2450	5.6	2420	5.9	2370	6.4	2300	7.9	2280	8.8
実施例2	2400	6.5	2360	6.0	2330	7.1	2240	8.1	2250	8.5
実施例3	2370	6.0	2330	6.0	2270	6.8	2200	7.5	2140	8.3
比較例1	2300	6.3	2270	6.4	2220	7.8	2090	12.5	1970	17.7
比較例2	2360	5.5	2340	6.4	2300	7.2	2240	9.1	1680	19.9
比較例3	2400	5.3	2370	5.9	2350	8.4	2230	10.1	2050	15.3
比較例4	2370	6.5	2290	6.6	2240	8.6	2100	14.5	1500	24.9

10

20

30

40

表 2 の結果より、本発明の研磨パッドは、ドレッシングにより目詰まりを効果的に除去

50

することができるため、センタースローの発生を抑制することができる。また、研磨層の表面摩耗が適度であるため、研磨パッドの寿命特性がよく、研磨速度が低下することもない。一方、比較例 1 の研磨パッドは、ドレッシングされにくいため目詰まりを十分除去することができない。その結果、センタースローが発生したり、研磨速度が次第に低下する。比較例 2 の研磨パッドは、ドレッシングされやすいため、ウエハを 500 枚研磨した時点で溝深さが不十分になり、センタースローが発生したり、研磨速度が顕著に低下する。比較例 3 の研磨パッドは、ドレッシングされにくいため目詰まりを十分除去することができない。その結果、センタースローが発生したり、研磨速度が次第に低下する。比較例 4 の研磨パッドは、非常にドレッシングされやすいため、ウエハを 300 枚研磨した時点で溝深さが不十分になり、その後センタースローが顕著に発生したり、研磨速度が顕著に低下する。

10

【図面の簡単な説明】

【0101】

【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

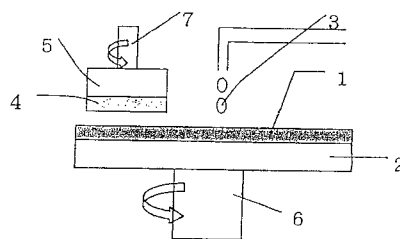
【符号の説明】

【0102】

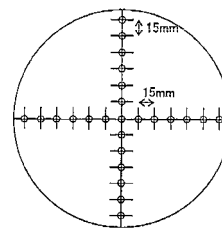
- 1：研磨パッド（研磨層）
- 2：研磨定盤
- 3：研磨剤（スラリー）
- 4：被研磨材（半導体ウエハ）
- 5：支持台（ポリシングヘッド）
- 6、7：回転軸

20

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 中井 良之
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 下村 哲生
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 中森 雅彦
滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内
- (72)発明者 山田 孝敏
滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内

審査官 上田 真誠

- (56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 1 6 7 6 8 0 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 2 1 1 0 7 6 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 0 8 9 0 5 1 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 3 9 9 0 5 (J P , A)
特表 2 0 0 5 - 5 1 7 0 6 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 2 4 B 3 7 / 0 0
C 0 8 G 1 8 / 6 5 - 1 8 / 6 6
H 0 1 L 2 1 / 3 0 4