

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 9 月 1 日(01.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/105494 A1

- (51) 国際特許分類:
B24B 37/00 (2006.01) H01L 21/304 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/054157
- (22) 国際出願日: 2011 年 2 月 24 日(24.02.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-040696 2010 年 2 月 25 日(25.02.2010) JP
特願 2011-021994 2011 年 2 月 3 日(03.02.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋ゴム工業株式会社 (TOYO TIRE & RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5508661 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 7 番 1 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 清水 紳司 (SHIMIZU, Shinji) [JP/JP]; 〒5508661 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 7 番 1 8 号 東洋ゴム株式会社内 Osaka (JP). 数野 淳 (KAZUNO, Atsushi) [JP/JP]; 〒5508661 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 7 番 1 8 号 東洋ゴム株式会社内 Osaka (JP).

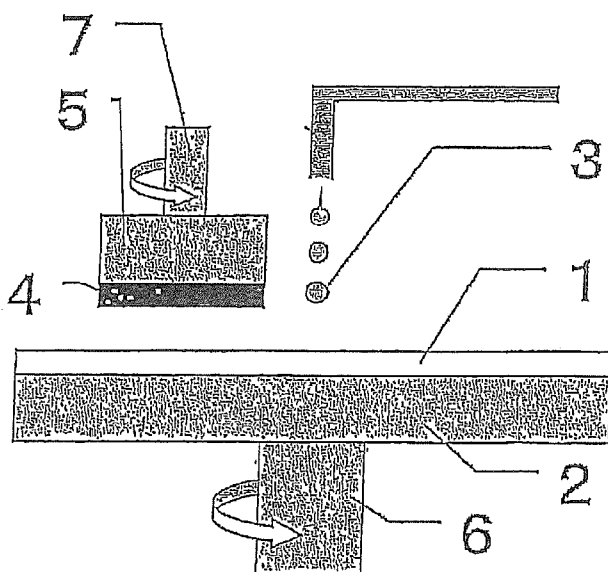
- (74) 代理人: 特許業務法人 ユニウス国際特許事務所 (UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 1 3-9 新大阪MTビル 1 号館 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: ABRASIVE PAD

(54) 発明の名称: 研磨パッド

[図1]



(57) Abstract: Provided is an abrasive pad which comprises an abrasive layer having a phase separation structure, achieves high abrasion speed, excels in planarization properties, and is capable of curbing the occurrence of scratches. The abrasive pad comprises the abrasive layer. The abrasive layer is formed of an isocyanate terminated prepolymer (A), an isocyanate terminated prepolymer (B), and a reaction-hardened body of a polyurethane raw material composition containing a chain extender, said isocyanate terminated prepolymer (A) being obtained by reacting a prepolymer raw material composition (a) containing an isocyanate component and a polyester-based polyol, and said isocyanate terminated prepolymer (B) being obtained by reacting a prepolymer raw material composition (b) containing an isocyanate component and a polyester-based polyol. The abrasive pad is characterized in that the reaction-hardened body has a phase separation structure.

(57) 要約: 本発明は、相分離構造を有する研磨層を有しており、研磨速度が大きく、平坦化特性に優れ、スクラッチの発生を抑制できる研磨パッドを提供することを目的とする。本発明の研磨パッド

は、研磨層を有するものであり、前記研磨層は、イソシアネート成分及びポリエステル系ポリオールを含むプレポリマー原料組成物 (a) 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)、イソシアネート成分及びポリエステル系ポリオールを含むプレポリマー原料組成物 (b) 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)、及び鎖延長剤を含むポリウレタン原料組成物の反応硬化体により形成されており、前記反応硬化体は相分離構造を有することを特徴とする。

WO 2011/105494 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 研磨パッド

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、被研磨材の平坦性（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。被研磨材の平坦性及び面内均一性は、研磨層を高弾性率化することによりある程度改善できる。また、研磨速度は、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] 例えば、特許文献1には、段差を有する被平坦化材を平坦化するために用いる研磨布であって、研磨面が部分的に表面硬度の異なる部分を有し、該部分的に表面硬度の異なる部分は、表面部を構成する樹脂の相分離により形成されるものであることを特徴とする研磨布が開示されている。
- [0005] また、特許文献2には、平坦化するのに有用な研磨パッドであって、エラストマー性ポリマーを中に分散させた、室温を超えるガラス転移温度を有するポリマーマトリックスを含み、前記エラストマー性ポリマーが、少なくとも一つの方向に少なくとも0.1 μm の平均長さを有し、研磨パッドの1～45容量%を構成し、室温未満のガラス転移温度を有するものであることを特徴とする研磨パッドが開示されている。
- [0006] 次世代素子への展開を考慮すると、平坦性をさらに向上できるような高硬度の研磨パッドが必要となる。平坦性を向上させるためには、無発泡系の硬い研磨パッドを用いることも可能である。しかし、このような硬いパッドを用いた場合、被研磨材の被研磨面にスクラッチ（傷）が生じやすいという問題がある。
- [0007] 特許文献3には、スクラッチの発生を抑制することを目的として、ポリウレタン樹脂発泡体からなる研磨層を有するCu膜研磨用研磨パッドであって、前記ポリウレタン樹脂発泡体は、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含有す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物であり、かつ前記高分子量ポリオール成分はポリエステルポリオールを30重量%以上含有することを特徴とするCu膜研磨用研磨パッドが開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開平8-11050号公報
特許文献2：特開2008-173760号公報
特許文献3：特開2007-42923号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は、相分離構造を有する研磨層を有しており、研磨速度が大きく、平坦化特性に優れ、スクラッチの発生を抑制できる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

- [0010] 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。
- [0011] すなわち、本発明は、研磨層を有する研磨パッドにおいて、前記研磨層は、イソシアネート成分及びポリエステル系ポリオールを含むプレポリマー原料組成物（a）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）、イソシアネート成分及びポリエーテル系ポリオールを含むプレポリマー原料組成物（b）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）、及び鎖延長剤を含むポリウレタン原料組成物の反応硬化体により形成されており、前記反応硬化体は相分離構造を有することを特徴とする研磨パッド、に関する。
- [0012] 本発明者らは、ポリエステル系ポリオールとポリエーテル系ポリオールが互いに相溶しない性質に着目して、別々に合成したイソシアネート成分及びポリエステル系ポリオールを含むプレポリマー原料組成物（a）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）と、イソシアネート成分及びポリエーテル系ポリオールを含むプレポリマー原料組成物（b）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）とを原料として用い、これらと鎖延長剤等とを反応させて硬化させることにより、マクロ的な相分離構造を有する反応硬化体が見出された。そして、当該反応硬化体を用いて研磨層を形成することにより、研磨速度が大きく、平坦化特性に優れ、スクラッチの発生を抑制できる研磨パッドが得ることができると見出した。詳しくは、前記研磨層は、コンディショナーを用いたドレス処理

(切削処理)によって表面目立てが良好に行われ、それにより研磨性能が向上するため研磨速度が大きい。また、前記研磨層は、全体としては高硬度であるため平坦化特性に優れており、そして部分的に相分離による低硬度領域を有するためスクラッチの発生を効果的に抑制できる。

[0013] 前記相分離構造は、島部と海部を有しており、島部の平均最大長さが0.5～100 μm であることが好ましい。相分離構造が、島部と海部とを有する海島構造である場合には上記効果がより向上する。島部の平均最大長さが0.5 μm 未満の場合には、一般的なポリウレタン樹脂のハードセグメント及びソフトセグメントからなるミクロ的な相分離構造に近い相分離構造になるため、ドレス処理による研磨層の表面目立て性が低下し、研磨速度の向上効果が不十分になる傾向にある。一方、100 μm を超える場合には、研磨層全体の剛性が低下するため、平坦化特性の向上効果が不十分になる傾向にある。

[0014] 前記島部は、イソシアネート末端プレポリマー(A)を主成分とする反応硬化体により形成されており、前記海部は、イソシアネート末端プレポリマー(B)を主成分とする反応硬化体により形成されていることが好ましい。イソシアネート末端プレポリマー(A)を主成分とする反応硬化体は、その構成成分であるポリエステル系ポリオールのエステル基の加水分解が生じることにより、イソシアネート末端プレポリマー(B)を主成分とする反応硬化体よりも剛性が低下しやすい。そのため、島部よりも大きな領域を占める海部をイソシアネート末端プレポリマー(A)を主成分とする反応硬化体により形成すると、研磨時に研磨層全体の剛性が低下しやすくなり、平坦化特性の向上効果が不十分になる傾向にある。

[0015] 前記プレポリマー原料組成物(a)及び(b)に含まれる高分子量ポリオール全重量に対するポリエステル系ポリオールを構成するオキシカルボニル基の全重量は8～43重量%であることが好ましい。オキシカルボニル基の含有率が8重量%未満の場合には、マクロ的な相分離構造を有する反応硬化体を形成し難くなる傾向にある。一方、43重量%を超える場合には、マク

口的な相分離構造を有する反応硬化体を形成し難くなるだけでなく、エステル基の加水分解が起こりやすくなり、研磨層の剛性が低下するため平坦化特性の向上効果が不十分になる傾向にある。

[0016] 前記ポリエステル系ポリオールは、ポリエチレンアジペートグリコール、ポリブチレンアジペートグリコール、及びポリヘキサメチレンアジペートグリコールからなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。また、前記ポリエーテル系ポリオールは、ポリテトラメチレンエーテルグリコールであることが好ましい。

[0017] 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。

図面の簡単な説明

[0018] [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である。

[図2] 実施例１２で作製した研磨層の表面を走査型プローブ顕微鏡で測定した画像である。

[図3] 比較例８で作製した研磨層の表面を走査型プローブ顕微鏡で測定した画像である。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明の研磨パッドは、ポリウレタン樹脂を含む研磨層を有する。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。

[0020] 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。

[0021] 前記研磨層は、イソシアネート成分及びポリエステル系ポリオールを含むプレポリマー原料組成物（a）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）、イソシアネート成分及びポリエーテル系ポリオールを含むプレポリマー原料組成物（b）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）、及び鎖延長剤を含むポリウレタン原料組成物の反応硬化体

により形成されており、前記反応硬化体は相分離構造を有している。

[0022] 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。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、イソホロレ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。これらのうち、イソシアネート末端プレポリマー（A）を作製する場合には、芳香族ジイソシアネートを用いることが好ましく、特にトルエンジイソシアネートを用いることが好ましい。イソシアネート末端プレポリマー（B）を作製する場合には、芳香族ジイソシアネートと脂環式ジイソシアネートとを併用することが好ましく、特にトルエンジイソシアネートとジシクロヘキシルメタンジイソシアネートとを併用することが好ましい。

[0023] 上記ジイソシアネートの他に、3官能以上の多官能イソシアネートを用いてもよい。

[0024] ポリエステル系ポリオールとしては、ポリエチレンアジペートグリコール、ポリプロピレンアジペートグリコール、ポリブチレンアジペートグリコール、ポリヘキサメチレンアジペートグリコール、及びポリカプロラクトンポリオールなどの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、及び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のポリエステル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1種で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのうち、ポリエチレンアジペートグリコール、ポリブチレンアジペートグリコール、及びポリヘキサメチレンアジペートグリコールからなる群より選択される少なくとも1種のポリエステルポリオールを用いることが好ましい。

[0025] ポリエステル系ポリオールの数平均分子量は特に限定されるものではないが、得られるポリウレタン樹脂の相分離構造及び粘弾性特性の観点から200～5000であることが好ましく、より好ましくは500～2000である。数平均分子量が200未満であると、相分離構造を形成し難くなる傾向にある。一方、数平均分子量が5000を超えると、得られるポリウレタン樹脂が軟らかくなり、平坦化特性が悪化する傾向にある。

[0026] プレポリマー原料組成物（a）中には、高分子量ポリオールとして前記ポリエステル系ポリオールのみを添加することが好ましいが、本発明の目的を損なわない範囲で他の公知の高分子量ポリオール（数平均分子量が200～5000程度のもの）を添加してもよい。ただし、他の高分子量ポリオールを併用する場合には、マクロ的な相分離構造を形成するために、前記ポリエステル系ポリオールは、プレポリマー原料組成物（a）及び（b）に含まれる高分子量ポリオール全体に対してポリエステル系ポリオールを構成するオキシカルボニル基の全重量が8～43重量%になるように配合することが好ましい。

[0027] ポリエーテル系ポリオールとしては、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリプロピレングリコール（PPG）、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMG）及びポリヘキサメチレンエーテルグリコール（PHMG）などのポリエーテルポリオール；1，3-プロパンジオール、1，4-ブタンジオール、1，6-ヘキサンジオール、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などのジオールと、ホスゲン又は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）との反応生成物などのポリエーテル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１種で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。これらのうち、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。

[0028] ポリエーテル系ポリオールの数平均分子量は特に限定されるものではないが、得られるポリウレタン樹脂の粘弾性特性の観点から２００～５０００であることが好ましく、より好ましくは５００～２０００である。数平均分子量が２００未満であると、得られるポリウレタン樹脂が硬く、脆くなるため、スクラッチの発生を抑制することが難しくなったり、パッド寿命が短くなる傾向にある。一方、数平均分子量が５０００を超えると、得られるポリウレタン樹脂が軟らかくなり、平坦化特性が悪化する傾向にある。

[0029] プレポリマー原料組成物（ｂ）中には、高分子量ポリオールとして前記ポリエーテル系ポリオールのみを添加することが好ましいが、本発明の目的を損なわない範囲で他の公知の高分子量ポリオール（数平均分子量が２００～５０００程度のもの）を添加してもよい。

[0030] プレポリマー原料組成物（ａ）及び（ｂ）中には、低分子量ポリオール、低分子量ポリアミン、及びアルコールアミンなどの低分子量成分を添加してもよい。特に、プレポリマー原料組成物（ｂ）中に低分子量成分を添加することが好ましい。

[0031] 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、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。

[0032] 低分子量ポリアミンとしては、例えば、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。

[0033] アルコールアミンとしては、例えば、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。

[0034] プレポリマー原料組成物（b）中の低分子量成分の配合量は特に限定されず、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、プレポリマー原料組成物（b）中の活性水素基含有化合物全体に対して10～70モル%であることが好ましい。

[0035] また、プレポリマー原料組成物（a）及び（b）に含まれる高分子量ポリオール全重量に対するポリエステル系ポリオールを構成するオキシカルボニル基の全重量が8～43重量%になるように各成分を配合することが好ましい。

[0036] ポリウレタン樹脂をプレポリマー法で製造する場合には、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、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、ポリテトラメチレンオキ

シドージー 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又は低分子量ポリアミンなど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。

[0037] 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(A)の添加量は、イソシアネート末端プレポリマー(B) 100重量部に対して15~570重量部であることが好ましい。また、所望する研磨特性を有する研磨パッドを得るためには、鎖延長剤の活性水素基(水酸基、アミノ基)数に対する前記プレポリマーのイソシアネート基数(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。イソシアネート基数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。

[0038] ポリウレタン樹脂(反応硬化体)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。

[0039] 本発明のポリウレタン樹脂は、プレポリマー法により製造する。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。

- [0040] 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３００～５０００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。
- [0041] 本発明のポリウレタン樹脂は、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）、及び鎖延長剤を含むポリウレタン原料組成物を反応硬化させて製造する。
- [0042] ポリウレタン樹脂は発泡体であってもよく、無発泡体であってもよい。ポリウレタン樹脂の製造は、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よく、または攪拌装置に各成分を連続供給して攪拌し、混合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、イソシアネート末端プレポリマー（Ａ）及び（Ｂ）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んでポリウレタン樹脂ブロックを作製し、そのブロックをスライサーを用いてスライスして研磨層を製造してもよく、又は前述の注型の段階で、薄いシート状に加工して研磨層を製造してもよい。また、原料となるポリウレタン樹脂を溶解し、Ｔダイから押し出し成形して直接シート状の研磨層を得てもよい。
- [0044] 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（メカニカルフロス法を含む）、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界面活性剤を使用した機械的発泡法が好ましい。シリコン系界面活性剤としては、ＳＨ－１９２及びＬ－５３４０（東レダウコーニングシリコーン社製）、Ｂ８４４３、Ｂ８４６５（ゴールドシュミット社製）等が好適な化合物として例示される。シリコン系界面活性剤は、ポリウレタン原料組成物中に０．０５～１０重量％添加することが好ましく、より好ましくは０．１～５重量％である。
- [0045] 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。
- [0046] 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、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。

[0047] 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。

[0048] 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。目的とするポリウレタン発泡体を得るためには、攪拌翼の回転数は 500 ~ 2000 rpm であることが好ましく、より好ましくは 800 ~ 1500 rpm である。また、攪拌時間は目的とする密度に応じて適宜調整する。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] なお、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。

[0052] 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。

[0053] ポリウレタン発泡体の場合、アスカード硬度は $35 \sim 65$ 度であることが好ましく、より好ましくは $40 \sim 65$ 度である。

[0054] ポリウレタン無発泡体の場合、アスカード硬度は $45 \sim 75$ 度であることが好ましく、より好ましくは $45 \sim 65$ 度である。

[0055] ポリウレタン発泡体の比重は $0.4 \sim 1.0$ であることが好ましい。

[0056] 上記ポリウレタン樹脂からなる研磨層は相分離構造を有しており、特に平均最大長さが $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ である島部と、海部とを有する海島構造を有することが好ましい。島部の平均最大長さは $20 \sim 70 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。また、島部の表面形状は円形であることが好ましい。

[0057] また、海島構造の場合、島部は、イソシアネート末端プレポリマー（A）

を主成分とする反応硬化体により形成されており、海部は、イソシアネート末端プレポリマー（B）を主成分とする反応硬化体により形成されていることが好ましい。

[0058] 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、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。

[0059] 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。

[0060] 研磨層の厚みは特に限定されるものではないが、通常0.8～4mm程度であり、1.5～2.5mm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。

[0061] また、研磨層の厚みバラツキは100μm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。

[0062] 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。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] 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。

[0066] 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。

[0067] 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。

[0068] 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。

[0069] 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。

[0070] 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

[0071] 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。

[0072] [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、 $5\mu\text{m}$ 、 $500\text{\AA}$)、(PLgel、 $5\mu\text{m}$ 、 $100\text{\AA}$)、及び(PLgel、 $5\mu\text{m}$ 、 $50\text{\AA}$)の3つのカラムを連結して使用

流量：1.0ml/min

濃度：1.0g/l

注入量：40 μl

カラム温度：40℃

溶離液：テトラヒドロフラン

[0073] (オキシカルボニル基の含有率の算出方法)

オキシカルボニル基の含有率は下記式により算出する。

オキシカルボニル基の含有率（重量％）＝{（ポリエステル系ポリオール（a）の重量部）×（ポリエステル系ポリオール（a）の繰り返し単位中のオキシカルボニル基の重量比）×100}／（プレポリマー原料組成物（a）及び（b）に含まれる高分子量ポリオール（b）の全重量部）

[0074] (島部の平均最大長さの測定)

作製したポリウレタン発泡体又は無発泡体を切り出し（大きさ任意）、 -80°C の環境下において、ウルトラミクロトーム（ライカ社製、LEICA EM UC6）を用いて、ダイヤモンドナイフにて平滑面を切り出した。その後、走査型プローブ顕微鏡（島津製作所製、SPM-9500）及びカンチレバー（オリンパス社製、OMCL-AC200TS-R3、ばね定数： 9 N/m 、共振周波数： 150 Hz ）を用い、カンチレバーの走査速度 1 Hz 、測定温度 23°C の条件下で、粘弾性測定システムの位相検出モードにて当該平滑面（測定範囲： $30\text{ }\mu\text{m} \times 30\text{ }\mu\text{m}$ ）を測定した。得られた画像の濃淡範囲を 2 V とした際に、濃淡により島部が明確に判断できる画像を画像解析ソフト（WinRoof、三谷商事（株））を用いて表示し、測定範囲 $30\text{ }\mu\text{m} \times 30\text{ }\mu\text{m}$ における島部 10 個の最大長さをそれぞれ測定し、それらの値から平均最大長さを算出した。

[0075] (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ミクロト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（ μm ）を算出した。

[0076] (硬度の測定)

JIS K6253-1997に準拠して行った。作製したポリウレタン発泡体又は無発泡体を $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ （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 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、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、アスカード型硬度計）を用い、任意の 10 箇所における硬度を測定し、その平均値を求めた。

[0077] (比重の測定)

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発泡体又は無発泡体を $4\text{ cm} \times 8.5\text{ cm}$ 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 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、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。

[0078] （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上に熱酸化膜 $2000\text{ \AA}$ 、 $\text{Ta } 100\text{ \AA}$ 、 $\text{Ta N } 100\text{ \AA}$ 、及び $\text{Cu-seed } 800\text{ \AA}$ をこの順で堆積させ、その上に Cu メッキ $25000\text{ \AA}$ を製膜したものを 1 枚につき 60 秒研磨し、このときの研磨量から算出した。平均研磨速度は 4 枚目、8 枚目、及び 12 枚目の研磨速度から算出した。Cu 膜の膜厚測定には、非接触抵抗測定システム（ナプソン社製、Model-NC-80M）を用いた。研磨条件としては、スラリーとして、Cu 用中性スラリー（フジミインコーポレット社製、PL7101）に過酸化水素を 1 重量% 添加したものを研磨中に流量 200 ml/min にて添加した。研磨荷重としては 2 psi 、研磨定盤回転数 70 rpm 、ウエハ回転数 70 rpm とした。なお、研磨前に、ダイヤモンド砥粒ディスク（旭ダイヤ社製、M#100）を用いて研磨パッド表面を 30 分間ドレス処理した。ドレス処理条件は、ディスク荷重 0.6 psi 、研磨定盤回転数 30 rpm 、ディスク回転数 15 rpm とした。

[0079] 平坦化特性（ディッシング）の評価は、8 インチパターンウエハ（SEMATECH 社製、854 パターンウエハ）を用いて、前述条件にて研磨を行って Cu 膜を完全に除去した。Cu 膜の完全除去の測定は、研磨中、研磨温度をモニターし研磨温度が低下した瞬間を研磨終点とし、研磨終点から 10 秒のオーバーポリッシュを実施した後に研磨を停止した。その後、段差形状測定装置（KLA テンコール社製、P-15）を用いて $L/S = 100\text{ }\mu\text{m} / 100\text{ }\mu\text{m}$ における段差（ $\text{\AA}$ ）を測定した。

[0080] スクラッチの評価は、前述条件にて研磨した後にウエハ洗浄装置（MAT 社製、MATZAB-8W2MC）を用いてアルカリ洗浄液（三洋化成工業 社製、ジャспен）でウエハを洗浄し、洗浄したウエハを表面欠陥検査装置 （KLAテンコール社製、サーフスキャンSP1TBI）を用いて、EE（ Edge Exclusion）5mm領域のCu膜上に0.24~2.0 μm の条痕がいくつあるかを測定した。

[0081] 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）934重量部、数平均分子量1000のポリエチレンアジペート グリコール2666重量部を入れ、70℃で4時間反応させてイソシアネート 末端プレポリマー（A）を得た。

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）1229重量部、4，4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシア ネート272重量部、数平均分子量1000のポリテトラメチレンエーテル グリコール1901重量部、ジエチレングリコール198重量部を入れ、7 0℃で4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）15重量部、前記プレポリマー（B）85重量部 、及びシリコン系界面活性剤（ゴールドシュミット社製、B8465）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（ α -クロロアニリン）25.1重量部を添加した（NCO I ndex：1.1）。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。

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、VGW-125）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1.27 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（テクノ社製）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層を得た。研磨層表面は、島部と海部とを有する海島構造であり、島部の形状は円形であった。この研磨層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。

[0082] 実施例2～11、比較例1～3、7

表1及び2に記載の配合を採用した以外は実施例1と同様の方法で研磨パッドを作製した。実施例2～11の研磨層は島部と海部とを有する海島構造であり、島部の形状は円形であった。比較例1～3、7の研磨層は相分離構造を有していなかった。

[0083] 実施例12

実施例1と同様の方法でイソシアネート末端プレポリマー（A）及び（B）を得た。前記プレポリマー（A）25重量部、及び前記プレポリマー（B）75重量部を遊星式攪拌脱泡装置で混合し、脱泡した。その後、120℃に溶融した4,4'-メチレンビス（o-クロロアニリン）20.4重量を混合液に加え（NCO Index：1.1）、遊星式攪拌脱泡装置で混合し、脱泡してポリウレタン原料組成物を調製した。該組成物を縦横800 mm、深さ2.5 mmのオープンモールド（注型容器）に流し込み、100℃で16時間ポストキュアを行い、無発泡ポリウレタンシートを得た。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 の大きさで打ち抜き、溝加工機（テクノ社製）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層を得た。研磨層表面は、島部と海部とを有する海島構造であり、島部の形状は円形であった。その後、実施例 1 と同様の方法で研磨パッドを作製した。

[0084] 比較例 4～6

表 2 に記載の配合を採用した以外は実施例 12 と同様の方法で研磨パッドを作製した。比較例 4～6 の研磨層は相分離構造を有していなかった。

[0085] 比較例 8

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）1081 重量部、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 136 重量部、数平均分子量 1000 のポリエチレンアジペートグリコール 1333 重量部、数平均分子量 1000 のポリテトラメチレンエーテルグリコール 950 重量部、ジエチレングリコール 99 重量部を入れ、70℃で 4 時間反応させてイソシアネート末端プレポリマー（C）を得た。

前記プレポリマー（C）100 重量部、及びシリコン系界面活性剤（ゴールドシュミット社製、B8465）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 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℃に溶融した 4, 4'-メチレンビス（o-クロロアニリン）25.1 重量部を添加した（NCO Index : 1.1）。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。その後、実施例 1 と同様の方法で研磨パッドを作製した。研磨層は相分離構造を有していなかった。

[0086]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
プレポリマー(A)	トルエンジイソシアネート(重量部)	934	934	934	934	934	934	934	934	934	934	934
	ポリエチレンジサベートグリコール(重量部)	2666	2666	2666	2666	2666	2666	—	1333	—	—	2666
	ポリプロピレンジサベートグリコール(重量部)	—	—	—	—	—	—	2666	1333	—	1333	—
	ポリヘキサメチレンジサベートグリコール(重量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	2666	1333	—
プレポリマー(B)	トルエンジイソシアネート(重量部)	1229	1229	1229	1229	1229	1229	1229	1229	1229	1229	1229
	4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(重量部)	272	272	272	272	272	272	272	272	272	272	272
	ポリトリメチレンエーテルグリコール(重量部)	1901	1901	1901	1901	1901	1901	1901	1901	1901	1901	1901
	ジエチレングリコール(重量部)	198	198	198	198	198	198	198	198	198	198	198
研査層	プレポリマー(A)(重量部)	15	25	30	70	75	85	50	40	50	40	25
	プレポリマー(B)(重量部)	85	75	70	30	25	15	50	60	50	50	75
	4, 4'-メチレンビス(o-クロロアニリン)(重量部)	25.1	24.2	23.7	20.2	19.7	18.8	21.9	24.2	22.4	24.2	20.4
	NGO Index	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	シリコン系界面活性剤(重量部)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	—
	オキカルポニル基の含有率(重量%)	9.3	14.9	17.6	35.3	37.8	41.6	27.3	19.9	21.3	16.3	14.9
	発泡体又は無発泡体	発泡体	発泡体	発泡体	発泡体	発泡体	発泡体	発泡体	発泡体	発泡体	発泡体	無発泡体
物性	相分離構造の有無	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
	層部の平均最大長さ(μm)	30	35	38	56	55	59	48	45	48	45	35
	平均気泡径(μm)	45	46	44	42	40	40	45	43	44	45	—
	D硬度(度)	48	47	46	43	44	44	45	43	45	41	65
	比重	0.811	0.810	0.800	0.809	0.812	0.807	0.809	0.807	0.815	0.800	1.210
	平均研摩速度($\text{\AA}/\text{min}$)	13500	13000	10500	10025	10056	10098	10250	13500	13700	12850	11500
	デュッシング(段差)($\text{\AA}$)	950	975	1750	1830	1800	1820	1800	1200	1200	1200	750
	スクラッチ(個/ウエハ)	206	208	198	179	187	165	184	160	205	145	245

[0087]

[表2]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
プレポリマー(A)								
トリエンジインシアネート(重量部)	—	934	934	—	934	934	934	—
ポリエチレンシアネートグリコール(重量部)	—	2666	2666	—	2666	2666	2666	—
ポリブチレンシアネートグリコール(重量部)	—	—	—	—	—	—	—	—
ポリヘキサメチレンシアネートグリコール(重量部)	—	—	—	—	—	—	—	—
プレポリマー(B)								
トリエンジインシアネート(重量部)	1229	1229	1229	1229	1229	1229	—	—
4, 4'-ジメチロヘキシルメタンジインシアネート(重量部)	272	272	272	272	272	272	—	—
ポリテトラメチレンエーテルグリコール(重量部)	1901	1901	1901	1901	1901	1901	—	—
ジエチレングリコール(重量部)	198	198	198	198	198	198	—	—
プレポリマー(C)								
トリエンジインシアネート(重量部)	—	—	—	—	—	—	—	1081
4, 4'-ジメチロヘキシルメタンジインシアネート(重量部)	—	—	—	—	—	—	—	135
ポリエチレンシアネートグリコール(重量部)	—	—	—	—	—	—	—	1333
ポリテトラメチレンエーテルグリコール(重量部)	—	—	—	—	—	—	—	950
ジエチレングリコール(重量部)	—	—	—	—	—	—	—	99
研磨層								
プレポリマー(A)(重量部)	—	10	90	—	10	90	100	—
プレポリマー(B)(重量部)	100	90	10	100	90	10	—	—
プレポリマー(C)(重量部)	—	—	—	—	—	—	—	100
4, 4'-メチレンビス(オ-クロロアニリン)(重量部)	26.4	25.4	19.2	26.4	25.4	19.2	18.4	25.1
NCO Index	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
シリコン系界面活性剤(重量部)	3	3	3	—	—	—	3	3
オキカルボニル基の含有率(重量%)	—	6.3	43.4	—	6.3	43.4	46.8	27.3
発泡体又は無発泡体	発泡体	発泡体	発泡体	無発泡体	無発泡体	無発泡体	発泡体	発泡体
物性								
相分離構造の有無	無	無	無	無	無	無	無	無
島部の平均最大長さ(μm)	—	—	—	—	—	—	—	—
平均島径(μm)	45	46	46	—	—	—	48	47
D硬度(度)	55	50	38	70	66	54	54	48
比重	0.810	0.809	0.807	1.210	1.200	1.119	0.800	0.803
平均研磨速度($\text{Å}/\text{min}$)	9450	9200	9400	8630	8500	8360	8360	9500
ディッシング(段差)(Å)	2000	2000	2500	900	1000	1000	2000	1500
スクラッチ(個/ウエハ)	345	320	315	560	550	540	156	206

[0088] 表1の結果から明らかなように、本発明の研磨パッドは、研磨速度、及び平坦化特性に優れており、ウエハ表面のスクラッチの発生も抑制されていることがわかる。

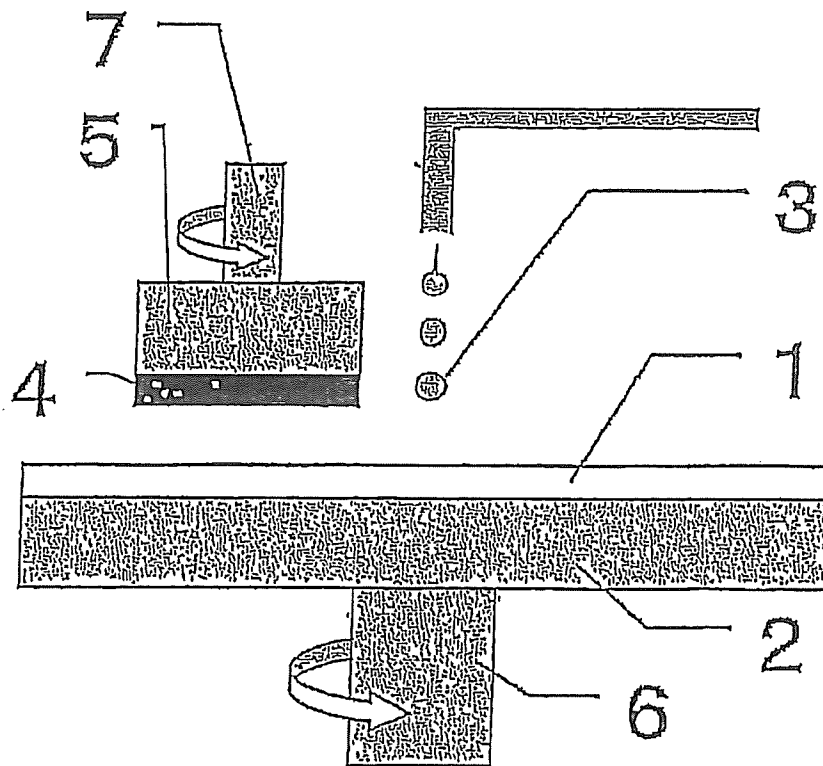
符号の説明

- [0089] 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

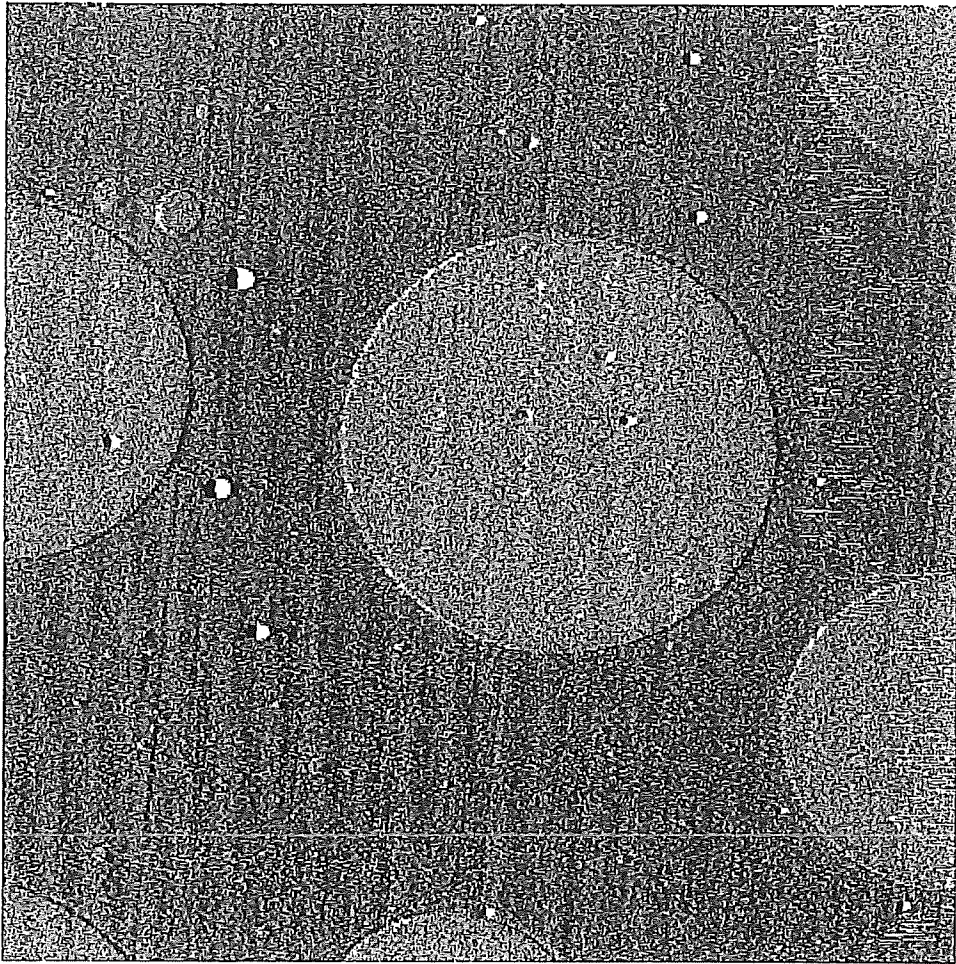
請求の範囲

- [請求項1] 研磨層を有する研磨パッドにおいて、前記研磨層は、イソシアネート成分及びポリエステル系ポリオールを含むプレポリマー原料組成物（a）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）、イソシアネート成分及びポリエーテル系ポリオールを含むプレポリマー原料組成物（b）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）、及び鎖延長剤を含むポリウレタン原料組成物の反応硬化体により形成されており、前記反応硬化体は相分離構造を有することを特徴とする研磨パッド。
- [請求項2] 相分離構造は、島部と海部を有しており、島部の平均最大長さが0.5～100 μm である請求項1記載の研磨パッド。
- [請求項3] プレポリマー原料組成物（a）及び（b）に含まれる高分子量ポリオール全重量に対するポリエステル系ポリオールを構成するオキシカルボニル基の全重量が8～43重量％である請求項1記載の研磨パッド。
- [請求項4] ポリエステル系ポリオールは、ポリエチレンアジペートグリコール、ポリブチレンアジペートグリコール、及びポリヘキサメチレンアジペートグリコールからなる群より選択される少なくとも1種である請求項1記載の研磨パッド。
- [請求項5] ポリエーテル系ポリオールは、ポリテトラメチレンエーテルグリコールである請求項1記載の研磨パッド。
- [請求項6] 請求項1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。

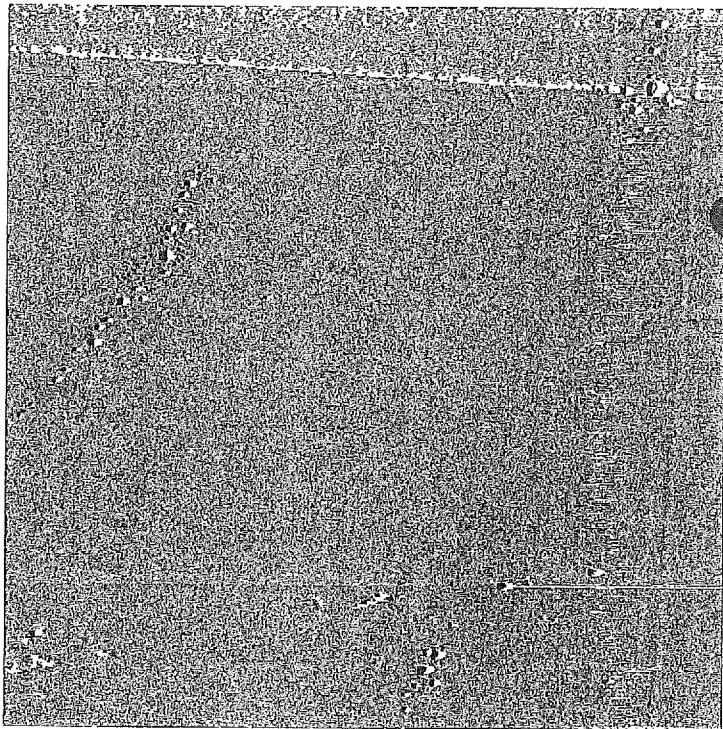
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054157

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B24B37/00(2006.01)i, C08G18/10(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B24B37/00, C08G18/10, H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2007/026569 A1 (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 08 March 2007 (08.03.2007), paragraphs [0033] to [0058] & US 2009/0104850 A1 & JP 2007-61928 A & KR 10-2008-0031486 A & CN 101253022 A	1-6
Y	JP 2001-518852 A (Rodel Holdings, Inc.), 16 October 2001 (16.10.2001), claims; page 13, line 5 to page 18, line 5 & US 6217434 B & WO 98/045087 A1	1-6
Y	JP 2000-232082 A (Toray Industries, Inc.), 22 August 2000 (22.08.2000), claims; paragraph [0051] (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 April, 2011 (11.04.11)

Date of mailing of the international search report
31 May, 2011 (31.05.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B24B37/00(2006.01)i, C08G18/10(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B24B37/00, C08G18/10, H01L21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2007/026569 A1 (東洋ゴム工業株式会社) 2007.03.08, 【0033】 - 【0058】 & US 2009/0104850 A1 & JP 2007-61928 A & KR 10-2008-0031486 A & CN 101253022 A	1-6
Y	JP 2001-518852 A (ローデル ホールディングス インコー ポレイテッド) 2001.10.16, 特許請求の範囲, 第13 ページ第5 行 - 第18 ページ第5 行 & US 6217434 B & WO 98/045087 A1	1-6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 1 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

橋本 卓行

3 C

3 7 4 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 2 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2000-232082 A (東レ株式会社) 2000.08.22, 特許請求の範囲, 【0051】 (ファミリーなし)	1-6