

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008年3月6日 (06.03.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/026488 A1

- (51) 国際特許分類:
B24B 37/00 (2006.01) H01L 21/304 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/066288
- (22) 国際出願日: 2007年8月22日 (22.08.2007)
- (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2006-235978 2006年8月31日 (31.08.2006) 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17番18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): 数野 淳 (KAZUNO, Atsushi) [JP/JP]; 〒5508661 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内 Osaka (JP). 下村 哲生 (SHIMOMURA, Tetsuo)

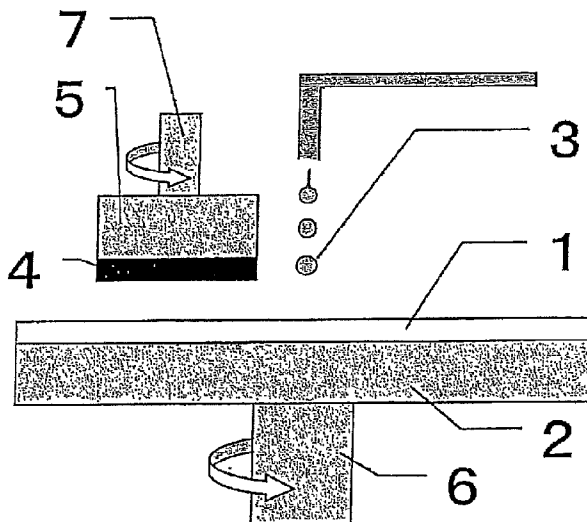
[JP/JP]; 〒5508661 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内 Osaka (JP). 中井 良之 (NAKAI, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒5508661 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内 Osaka (JP). 小川 一幸 (OGAWA, Kazuyuki) [JP/JP]; 〒5508661 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内 Osaka (JP). 木村 毅 (KIMURA, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒5508661 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内 Osaka (JP).

- (74) 代理人: 尾崎 雄三, 外(OZAKI, Yuzo et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13-9 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

(54) Title: POLISHING PAD

(54) 発明の名称: 研磨パッド



(57) Abstract: The invention aims at providing a polishing pad excellent in planarization characteristics and wear resistance and a process for production of the pad. The invention relates to a polishing pad having a polishing layer made of a micro-cellular polyurethane foam which is characterized in that the polyurethane foam is a cured body formed by reacting (1) an isocyanate-terminated prepolymer (A) capable of reacting with 4,4'-methylenebis(o-chloroaniline) to form a non-cellular polyurethane having a peak temperature of $\tan \delta$ of 100°C or above and (2) an isocyanate-terminated prepolymer (B) capable of reacting with 4,4'-methylenebis(o-chloroaniline) to form a non-cellular polyurethane having a peak temperature of $\tan \delta$ of 40°C or below with (3) 4,4'-methylenebis(o-chloroaniline) at a prepolymer (A)/prepolymer (B) ratio (A/B ratio) of 50/50 to 90/10 (% by weight).

(57) 要約: 平坦化特性及び耐摩耗性に優れた研磨パッド及びその製造方法を提供することを目的とする。本発明は、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含む研磨パッドにおいて、前記ポリウレタン発泡体は、(1) 4,4'-メチレンビス(オクロロアニリン)との反応により $\tan \delta$ のピーク温度が100°C以上である無発泡ポリウレタンを形成するイソシアネート末端プレポリマーA、(2) 4,4'-メチレンビス(オクロロアニリン)との反応により $\tan \delta$ のピーク温度が40°C以下である無発泡ポリウレタンを形成するイソシアネート末端プレポリマーB、及び(3) 4,4'-メチレンビス(オクロロアニリン)との反応硬化体であり、かつイソシアネート末端プレポリマーAとイソシアネート末端プレポリマーBの配合比が、A/B=50/50~90/10 (重量%)であることを特徴とする研磨パッド、に関する。

WO 2008/026488 A1



SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, 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 (AT, BE, BG,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

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、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。

[0004] 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、研磨対象物の被研磨面にスクラッチ(傷)を付けるという問題が生じる。また、無発泡系の研磨パッドは、研磨操作時にパッド表面にスラリー中の砥粒を十分に保持することができないため

、研磨速度の観点からも望ましくない。さらに、高硬度の研磨パッドほど耐摩耗性が低下する傾向にあるため、これら研磨パッドでは長寿命化の要求に対して問題が生じる。

[0005] また、非水溶性の熱可塑性重合体に水溶性物質を分散させた研磨パッドが提案されている(特許文献1)。この研磨パッドは、無発泡体であるが、研磨パッド中に分散させた水溶性物質が研磨時に溶解して研磨パッド表面に発泡体のような孔ができ、また研磨パッドが膨潤して研磨パッド表面の硬度が低下するため、スクラッチの低減と研磨速度の向上には有効である。しかしながら、該研磨パッドはパッド表面が膨潤して硬度が低下するため平坦化特性に関しては不十分である。

[0006] また、プラナリティー向上とスクラッチ低減を両立することを目的として、有機ポリイソシアネート、水溶性高分子ポリオールを含有する高分子量ポリオール、及び低分子量ポリオールを反応させ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重合体からなる研磨パッドが開示されている(特許文献2)。しかしながら、該研磨パッドもパッド表面が膨潤して硬度が低下するため、今後要求される平坦化特性を十分満足できるものではない。

特許文献1:特開2001-47355号公報

特許文献2:特許第3571334号明細書

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、平坦化特性及び耐摩耗性に優れる研磨パッド及びそ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

[0008] 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。

[0009] すなわち、本発明は、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含む研磨パッドにおいて、前記ポリウレタン発泡体は、

(1) 4, 4'-メチレンビス(o-クロロアニリン)との反応により $\tan \delta$ のピーク温度が10

0°C以上である無発泡ポリウレタンを形成するイソシアネート末端プレポリマーA、
(2) 4, 4'-メチレンビス(o-クロロアニリン)との反応により $\tan \delta$ のピーク温度が40°C以下である無発泡ポリウレタンを形成するイソシアネート末端プレポリマーB、及び
(3) 4, 4'-メチレンビス(o-クロロアニリン)
との反応硬化体であり、かつイソシアネート末端プレポリマーAとイソシアネート末端プレポリマーBの配合比が、A/B=50/50~90/10(重量%)であることを特徴とする研磨パッド、に関する。

- [0010] 本発明者らは、前記2種のイソシアネート末端プレポリマーを特定の配合比で用いることにより、平坦化特性及び耐摩耗性の向上を両立することができることを見出した。
- [0011] イソシアネート末端プレポリマーA又はBを単独で使用した場合や、 $\tan \delta$ のピーク温度が前記範囲外である無発泡ポリウレタンを形成するイソシアネート末端プレポリマーを単独で使用又は併用した場合には、平坦化特性又は耐摩耗性のいずれかが劣り、両特性を共に向上させることはできない。
- [0012] また、イソシアネート末端プレポリマーAの配合比が50重量%未満の場合には、ポリウレタンの貯蔵弾性率が小さくなるため、研磨パッドの平坦化特性を向上させることができない。一方、イソシアネート末端プレポリマーAの配合比が90重量%を超える場合には、耐摩耗性が低下する。
- [0013] 前記イソシアネート末端プレポリマーAは、数平均分子量500~800の高分子量ポリオールを原料成分として含有し、前記イソシアネート末端プレポリマーBは、数平均分子量1500~3000の高分子量ポリオールを原料成分として含有することが好ましい。
- [0014] また、前記イソシアネート末端プレポリマーAの原料であるイソシアネート成分が、芳香族ジイソシアネート及び脂環式ジイソシアネートであり、前記イソシアネート末端プレポリマーBの原料であるイソシアネート成分が、芳香族ジイソシアネートであることが好ましい。前記高分子量ポリオールやイソシアネート成分を用いることにより、無発泡ポリウレタンの $\tan \delta$ のピーク温度を上記範囲に調整しやすくなる。
- [0015] また、前記イソシアネート末端プレポリマーAのNCO重量%は9.8~15であり、前

記イソシアネート末端プレポリマーBのNCO重量%は1.5～7であることが好ましい。プレポリマーA及びBのNCO重量%を上記範囲に調整することにより、無発泡ポリウレタンの $\tan \delta$ のピーク温度を上記範囲に調整しやすくなる。

[0016] また、本発明は、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%になるように添加し、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、鎖延長剤との反応により $\tan \delta$ のピーク温度が100℃以上であるポリウレタンを形成するイソシアネート末端プレポリマーAと、鎖延長剤との反応により $\tan \delta$ のピーク温度が40℃以下であるポリウレタンを形成するイソシアネート末端プレポリマーBとであり、かつイソシアネート末端プレポリマーAとイソシアネート末端プレポリマーBの配合比が、A/B=50/50～90/10(重量%)であることを特徴とする研磨パッドの製造方法、に関する。

[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

符号の説明

- [0019] 1:研磨パッド(研磨層)
2:研磨定盤
3:研磨剤(スラリー)
4:研磨対象物(半導体ウエハ)
5:支持台(ポリシングヘッド)
6、7:回転軸

発明を実施するための最良の形態

- [0020] 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。
- [0021] 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。
- [0022] 前記ポリウレタン樹脂は、(1) 4, 4'-メチレンビス(o-クロロアニリン)との反応により $\tan \delta$ のピーク温度が 100°C 以上である無発泡ポリウレタンを形成するイソシアネート末端プレポリマーA、(2) 4, 4'-メチレンビス(o-クロロアニリン)との反応により $\tan \delta$ のピーク温度が 40°C 以下である無発泡ポリウレタンを形成するイソシアネート末端プレポリマーB、及び(3) 4, 4'-メチレンビス(o-クロロアニリン)との反応硬化体を含むものである。
- [0023] 前記イソシアネート末端プレポリマーA及びBは、イソシアネート成分、及びポリオール成分（高分子量ポリオール、低分子量ポリオール等）を用いて調製することができる。
- [0024] イソシアネート成分としては、ポリウレタンの分野において公知の化合物を特に限定なく使用できる。イソシアネート成分としては、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロ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。
- [0025] 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。

[0026] 前記イソシアネート末端プレポリマーAを調製する場合には、芳香族ジイソシアネート及び脂環式ジイソシアネート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を併用することが好ましい。

[0027] 前記イソシアネート末端プレポリマーBを調製する場合には、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。

[0028] 高分子量ポリオールとしては、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ル化合物とアリアルカーボネートとのエステル交換反応により得られるポリカーボネートポリオールなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0029] 前記イソシアネート末端プレポリマーAを調製する場合には、数平均分子量500～800の高分子量ポリオールを用いることが好ましく、より好ましくは数平均分子量550～750の高分子量ポリオールである。

[0030] 前記イソシアネート末端プレポリマーBを調製する場合には、数平均分子量1500～3000の高分子量ポリオールを用いることが好ましく、より好ましくは数平均分子量1700～2500の高分子量ポリオールである。

[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] 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。

[0033] 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ないが、前記 $\tan \delta$ のピーク温度を目的とする範囲内に調整するために、イソシアネート末端プレポリマーA又はBの原料である全活性水素基含有化合物の5～55モル%であることが好ましく、より好ましくは5～40モル%である。

[0034] イソシアネート末端プレポリマーAを作製する際には、NCO重量%が9.8～15になるように前記原料を配合することが好ましく、より好ましくはNCO重量%が11～14.5である。一方、イソシアネート末端プレポリマーBを作製する際には、NCO重量%が1.5～7になるように前記原料を配合することが好ましく、より好ましくはNCO重量%が2～6.5である。

[0035] 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A及びBの硬化には鎖延長剤として4, 4'-メチレンビス(o-クロロアニリン) (MOCA)を使用する。MOCAを使用することにより反応性及び得られるポリウレタン発泡体の物性が優れたものとなる。

[0036] 本発明において、イソシアネート末端プレポリマーAとイソシアネート末端プレポリマーBの配合比は、A/B=50/50～90/10(重量%)であることが必要であり、好ましくはA/B=55/45～85/15(重量%)である。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、MOCAの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、0.8～1.2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。

[0037] また、前記イソシアネート末端プレポリマーA及びBとMOCAを反応して得られる無発泡ポリウレタンの40℃における貯蔵弾性率(E')は800～2500MPaであることが好ましく、より好ましくは900～2000MPaである。貯蔵弾性率が800MPa未満の場合には平坦化特性が悪くなる傾向にあり、2500MPaを超える場合には ウエハ表面にスクラッチが発生しやすくなる傾向にある。また、40℃における $\tan \delta$ は0.07～0.3であることが好ましく、より好ましくは0.1～0.2である。 $\tan \delta$ が0.07未満の場合には耐摩耗性が低下する傾向にあり、0.3を超える場合には ドレス性が低下して研磨速度が小さくなる傾向にある。なお、40℃における貯蔵弾性率及び $\tan \delta$ を評価する理由は、通常研磨時には研磨パッド表面の温度が40℃程度まで上昇するため、該温度でのポリウレタン樹脂の物性を評価する必要があるからである。

[0038] 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。

[0039] 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。

[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。

[0041] 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MOCAを含む第2成分を混合して硬化させるものである。

[0042] 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)、B8465(ゴールドシュミット製)等が好適な化合物として例示される。

[0043] 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。

[0044] 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、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MOCA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。

[0045] 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。

[0046] 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。

[0047] 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。

- [0048] 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。
- [0049] 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。
- [0050] 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。
- [0051] 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。
- [0052] 前記ポリウレタン発泡体の平均気泡径は、20～80 μm であることが好ましく、より好ましくは30～60 μm である。
- [0053] 前記ポリウレタン発泡体のアスカーD硬度は、45～65度であることが好ましく、より好ましくは55～65度である。
- [0054] 前記ポリウレタン発泡体の比重は、0.6～0.87であることが好ましく、より好ましくは0.75～0.85である。
- [0055] 本発明の研磨パッド(研磨層)の被研磨材と接触する研磨表面は、スラリーを保持・

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

[0056] 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。

[0057] 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。

[0058] また、前記研磨層の厚みバラツキは100 μ m以下であることが好ましい。厚みバラツキが100 μ 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。

[0059] 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。

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] 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。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] 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。

[0066] 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キング材と、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。

[0067] 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

[0068] 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。

[0069] [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 Å)、及び(PLgel、5 μ m、50 Å)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°C

溶離液:テトラヒドロフラン

[0070] (tan δ ピーク温度の測定)

作製したイソシアネート末端プレポリマー(a)、(b)、(c)、又は(d)と、MOCAとをISO Index=105になるように混合し、100°Cで20時間キュアを行って無発泡ポリウレタンをそれぞれ作製した。動的粘弾性測定装置(METTLER TOLEDO社製、DMA861e)を用いて下記測定条件で該無発泡ポリウレタンのtan δ ピーク温度を測定した。

測定条件

周波数:1 Hz

温度:−60~150°C

昇温速度:2.5°C/min

制御荷重:3 N

[0071] (無発泡ポリウレタンの40°Cにおける貯蔵弾性率及びtan δ の測定)

作製したイソシアネート末端プレポリマー(a)~(d)とMOCAとを表1記載の割合でそれぞれ混合し、100°Cで20時間キュアを行って無発泡ポリウレタンをそれぞれ作製した。動的粘弾性測定装置(METTLER TOLEDO社製、DMA861e)を用いて下記測定条件で各無発泡ポリウレタンの40°Cにおける貯蔵弾性率(MPa)及びtan δ を測定した。

測定条件

周波数:1 Hz

温度:−60~150°C

昇温速度:2.5°C/min

制御荷重:3 N

[0072] (平均気泡径測定)

作製したポリウレタン発泡体を厚み1mm以下になるべく薄くカミソリ刃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。

[0073] (比重測定)

JIS Z8807-1976に準拠して行った。作製したポリウレタン発泡体を4cm×8.5cm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。

[0074] (硬度測定)

JIS K6253-1997に準拠して行った。作製したポリウレタン発泡体を2cm×2cm(厚み:任意)の大きさに切り出したものを硬度測定用試料とし、温度23℃±2℃、湿度50%±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6mm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。

[0075] (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、研磨速度の評価を行った。研磨速度は、8インチのシリコンウエハに熱酸化膜を1μm製膜したものを約0.5μm研磨して、このときの時間から算出した。この操作を繰り返し、8時間連続研磨後の研磨速度を表1に示す。酸化膜の膜厚測定には、干渉式膜厚測定装置(大塚電子社製)を用いた。研磨条件としては、スラリーとして、シリカスラリー(SS12 キャボット社製)を研磨中に流量150ml/min添加した。研磨荷重としては350g/cm²、研磨定盤回転数35rpm、ウエハ回転数30rpmとした。

また、平坦性の評価は、8インチシリコンウエハに熱酸化膜を0.5μm堆積させた後、L/S(ライン・アンド・スペース)=25μm/5μm及び、L/S=5μm/25μmのパターンニングを行い、さらに酸化膜(TEOS)を1μm堆積させて、初期段差0.5

μm のパターン付きウエハを製作した。このウエハを上述研磨条件にて研磨を行って、グローバル段差が $2000\text{\AA}$ 以下になる時の、 $25\mu\text{m}$ スペースの底部分の削れ量を測定することで評価した。8時間連続研磨後の削れ量を表1に示す。平坦性は削れ量の値が小さいほど優れていると言える。

[0076] (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、 $20\text{cm}\phi$ 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 $450\text{g}/\text{cm}^2$ 、研磨定盤回転数は 30rpm 、ドレッサー回転数は 15rpm 、ドレス時間は 100min 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($\mu\text{m}/\text{min}$)を算出した。ドレス速度は4.5以下であることが好ましい。

[0077] 製造例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)37.4重量部、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート16.8重量部、数平均分子量650のポリテトラメチレンエーテルグリコール41.6重量部、1,3-ブタンジオール4.2重量部を入れ、 100°C 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)(NCO重量%:14%)を得た。該プレポリマー(a)を原料とした無発泡ポリウレタンの $\tan\delta$ ピーク温度は 133°C であった。

[0078] 製造例2

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)18.4重量部、数平均分子量2000のポリテトラメチレンエーテルグリコール80.4重量部、1,4-ブタンジオール1.1重量部を入れ、 100°C で5時間反応させてイソシアネート末端プレポリマー(b)(NCO重量%:4.4%)を得た。該プレポリマー(b)を原料とした無発泡ポリウレタンの $\tan\delta$ ピーク温度は -38°C であった。

[0079] 製造例3

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)39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56重量部、1,4-ブタンジオール5重量部を入れ、 100°C で5時間反応させてイソシアネート末端プレポリマー(c)(NCO重量%:9.4%)を得た。該プレポリマー(c)を原料とした無発

泡ポリウレタンの $\tan \delta$ ピーク温度は76°Cであった。

[0080] 製造例4

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)22.2重量部、数平均分子量2000のポリエチレンアジペート(日本ポリウレタン製、N-4040)76.6重量部、1, 4-ブタンジオール1.1重量部を入れ、100°Cで5時間反応させてイソシアネート末端プレポリマー(d) (NCO重量%:6.4%)を得た。該プレポリマー(d)を原料とした無発泡ポリウレタンの $\tan \delta$ ピーク温度は3.5°Cであった。

[0081] 実施例1

反応容器にイソシアネート末端プレポリマー(a)85重量部、イソシアネート末端プレポリマー(b)15重量部、及びシリコン系ノニオン界面活性剤(ゴールドシュミット製、B8465)3重量部を入れ、温度を80°Cに調整した。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約4分間激しく攪拌を行った。そこへ予め120°Cで溶融した4, 4'-メチレンビス(o-クロロアニリン)(イハラケミカル社製、イハラキュアミンMT)38重量部を添加した。NCO重量%は12.56%である。約1分間攪拌を続けた後に、パン型のオープンモールドへ反応溶液を流し込んだ。この反応溶液の流動性がなくなった時点でオープン内に入れ、110°Cで6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。このポリウレタン発泡体ブロックをバンドソータイプのスライサー(フェッケン社製)を用いてスライスし、ポリウレタン発泡体シートを得た。次にこのシートをバフ機(アミテック社製)を使用して、所定厚さになるように表面バフをし、厚み精度を整えたシートとした(シート厚み:1.27mm)。このバフ処理をしたシートを所定の直径(60cm)に打ち抜き、溝加工機(東邦鋼機社製)を用いてシート表面に溝幅0.25mm、溝ピッチ1.50mm、溝深さ0.40mmの同心円状の溝加工を行って研磨層を作製した。その後、該研磨層の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。

[0082] 実施例2

反応容器にイソシアネート末端プレポリマー(a)60重量部、イソシアネート末端プレポリマー(b)40重量部、及び前記シリコン系ノニオン界面活性剤3重量部を入れ、温度を80°Cに調整した。その後、攪拌翼を用いて、回転数900rpmで反応系内に気泡

を取り込むように約4分間激しく攪拌を行った。そこへ予め120℃で溶融した前記4, 4'-メチレンビス(o-クロロアニリン)30.7重量部を添加した。NCO重量%は10.16%である。その後、実施例1と同様の方法で研磨パッドを作製した。

[0083] 実施例3

反応容器にイソシアネート末端プレポリマー(a)70重量部、イソシアネート末端プレポリマー(b)30重量部、及び前記シリコン系ノニオン界面活性剤3重量部を入れ、温度を80℃に調整した。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約4分間激しく攪拌を行った。そこへ予め120℃で溶融した前記4, 4'-メチレンビス(o-クロロアニリン)33.6重量部を添加した。NCO重量%は11.12%である。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] 実施例4

反応容器にイソシアネート末端プレポリマー(a)85重量部、イソシアネート末端プレポリマー(d)15重量部、及び前記シリコン系ノニオン界面活性剤3重量部を入れ、温度を80℃に調整した。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約4分間激しく攪拌を行った。そこへ予め120℃で溶融した前記4, 4'-メチレンビス(o-クロロアニリン)38.9重量部を添加した。NCO重量%は12.86%である。その後、実施例1と同様の方法で研磨パッドを作製した。

[0085] 実施例5

反応容器にイソシアネート末端プレポリマー(a)70重量部、イソシアネート末端プレポリマー(d)30重量部、及び前記シリコン系ノニオン界面活性剤3重量部を入れ、温度を80℃に調整した。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約4分間激しく攪拌を行った。そこへ予め120℃で溶融した前記4, 4'-メチレンビス(o-クロロアニリン)35.4重量部を添加した。NCO重量%は11.72%である。その後、実施例1と同様の方法で研磨パッドを作製した。

[0086] 実施例6

反応容器にイソシアネート末端プレポリマー(a)60重量部、イソシアネート末端プレポリマー(d)40重量部、及び前記シリコン系ノニオン界面活性剤3重量部を入れ、温度を80℃に調整した。その後、攪拌翼を用いて、回転数900rpmで反応系内に気泡

を取り込むように約4分間激しく攪拌を行った。そこへ予め120℃で溶融した前記4, 4'-メチレンビス(4-クロロアニリン) 33.1重量部を添加した。NCO重量%は10.96%である。その後、実施例1と同様の方法で研磨パッドを作製した。

[0087] 比較例1

反応容器にイソシアネート末端プレポリマー(a) 100重量部、及び前記シリコン系ノニオン界面活性剤3重量部を入れ、温度を80℃に調整した。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約4分間激しく攪拌を行った。そこへ予め120℃で溶融した前記4, 4'-メチレンビス(4-クロロアニリン) 42.3重量部を添加した。NCO重量%は14%である。その後、実施例1と同様の方法で研磨パッドを作製した。

[0088] 比較例2

反応容器にイソシアネート末端プレポリマー(a) 30重量部、イソシアネート末端プレポリマー(b) 70重量部、及び前記シリコン系ノニオン界面活性剤3重量部を入れ、温度を80℃に調整した。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約4分間激しく攪拌を行った。そこへ予め120℃で溶融した前記4, 4'-メチレンビス(4-クロロアニリン) 22重量部を添加した。NCO重量%は7.28%である。その後、実施例1と同様の方法で研磨パッドを作製した。

[0089] 比較例3

反応容器にイソシアネート末端プレポリマー(a) 30重量部、イソシアネート末端プレポリマー(c) 70重量部、及び前記シリコン系ノニオン界面活性剤3重量部を入れ、温度を80℃に調整した。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約4分間激しく攪拌を行った。そこへ予め120℃で溶融した前記4, 4'-メチレンビス(4-クロロアニリン) 32.6重量部を添加した。NCO重量%は10.78%である。その後、実施例1と同様の方法で研磨パッドを作製した。

[0090] 比較例4

反応容器にイソシアネート末端プレポリマー(b) 100重量部、及び前記シリコン系ノニオン界面活性剤3重量部を入れ、温度を80℃に調整した。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約4分間激しく攪拌を行った。

。そこへ予め120℃で溶融した前記4, 4'-メチレンビス(o-クロロアニリン)13.3重量部を添加した。NCO重量%は4.4%である。その後、実施例1と同様の方法で研磨パッドを作製した。

[0091] 比較例5

反応容器にイソシアネート末端プレポリマー(c)100重量部、及び前記シリコン系ノニオン界面活性剤3重量部を入れ、温度を80℃に調整した。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約4分間激しく攪拌を行った。そこへ予め120℃で溶融した前記4, 4'-メチレンビス(o-クロロアニリン)28.4重量部を添加した。NCO重量%は9.4%である。その後、実施例1と同様の方法で研磨パッドを作製した。

[0092] 比較例6

反応容器にイソシアネート末端プレポリマー(b)40重量部、イソシアネート末端プレポリマー(c)60重量部、及び前記シリコン系ノニオン界面活性剤3重量部を入れ、温度を80℃に調整した。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約4分間激しく攪拌を行った。そこへ予め120℃で溶融した前記4, 4'-メチレンビス(o-クロロアニリン)22.4重量部を添加した。NCO重量%は7.4%である。その後、実施例1と同様の方法で研磨パッドを作製した。

[0093] 比較例7

反応容器にイソシアネート末端プレポリマー(d)100重量部、及び前記シリコン系ノニオン界面活性剤3重量部を入れ、温度を80℃に調整した。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約4分間激しく攪拌を行った。そこへ予め120℃で溶融した前記4, 4'-メチレンビス(o-クロロアニリン)19.3重量部を添加した。NCO重量%は6.4%である。その後、実施例1と同様の方法で研磨パッドを作製した。

[0094] 実施例及び比較例にて得られた研磨パッドを使用して研磨試験を行い、研磨特性を評価した。その結果を表1に示す。

[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	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
ブレポリマーa	85	60	70	85	70	60	100	30	30	—	—	—	—
ブレポリマーb	15	40	30	—	—	—	—	70	—	100	—	40	—
ブレポリマーc	—	—	—	—	—	—	—	—	70	—	100	60	—
ブレポリマーd	—	—	—	15	30	40	—	—	—	—	—	—	100
貯蔵弾性率(MPa)	1390	950	1180	1450	1250	1050	1790	370	890	52	670	420	140
tan δ	0.11	0.13	0.12	0.12	0.13	0.14	0.03	0.15	0.05	0.02	0.09	0.15	0.09
平均気泡径(μm)	46	45	45	45	45	45	48	45	45	45	45	45	45
比重	0.83	0.84	0.81	0.81	0.81	0.83	0.82	0.81	0.82	0.82	0.81	0.82	0.80
D硬度(度)	60	55	57	61	58	57	68	43	54	12	52	44	43
研磨速度($\text{\AA}/\text{min}$)	2430	2520	2480	2350	2380	2420	2310	2170	2150	2050	2250	2100	2100
削れ量($\text{\AA}$)	2050	2130	2080	2070	2100	2150	1950	3730	2200	7700	3100	3450	4800
ドレス速度($\mu\text{m}/\text{min}$)	4.2	3.8	3.9	4.1	3.8	3.5	10.3	2.9	7.6	18.3	4.5	3.3	4.3

[0095] 表1の結果より、本発明の研磨パッドは平坦化特性及び耐摩耗性が共に良好であるが、比較例の研磨パッドは平坦化特性又は耐摩耗性のいずれかが劣っていることがわかる。

請求の範囲

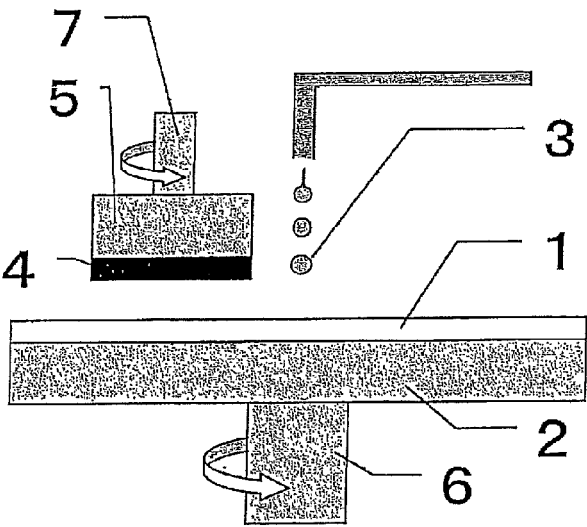
- [1] 微細気泡を有するポリウレタン発泡体からなる研磨層を含む研磨パッドにおいて、前記ポリウレタン発泡体は、
- (1) 4, 4'-メチレンビス(o-クロロアニリン)との反応により $\tan \delta$ のピーク温度が10℃以上である無発泡ポリウレタンを形成するイソシアネート末端プレポリマーA、
- (2) 4, 4'-メチレンビス(o-クロロアニリン)との反応により $\tan \delta$ のピーク温度が40℃以下である無発泡ポリウレタンを形成するイソシアネート末端プレポリマーB、及び
- (3) 4, 4'-メチレンビス(o-クロロアニリン)
- との反応硬化体であり、かつイソシアネート末端プレポリマーAとイソシアネート末端プレポリマーBの配合比が、A/B=50/50~90/10(重量%)であることを特徴とする研磨パッド。
- [2] イソシアネート末端プレポリマーAは、数平均分子量500~800の高分子量ポリオールを原料成分として含有し、イソシアネート末端プレポリマーBは、数平均分子量1500~3000の高分子量ポリオールを原料成分として含有する請求項1記載の研磨パッド。
- [3] イソシアネート末端プレポリマーAの原料であるイソシアネート成分が、芳香族ジイソシアネート及び脂環式ジイソシアネートであり、イソシアネート末端プレポリマーBの原料であるイソシアネート成分が、芳香族ジイソシアネートである請求項1記載の研磨パッド。
- [4] イソシアネート末端プレポリマーAのNCO重量%は9.8~15であり、イソシアネート末端プレポリマーBのNCO重量%は1.5~7である請求項1記載の研磨パッド。
- [5] 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%になるように添加し、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、鎖延長剤との反応により $\tan \delta$ のピーク温度が 100°C 以上であるポリウレタンを形成するイソシアネート末端プレポリマーAと、鎖延長剤との反応により $\tan \delta$ のピーク温度が 40°C 以下であるポリウレタンを形成するイソシアネート末端プレポリマーBとであり、かつイソシアネート末端プレポリマーAとイソシアネート末端プレポリマーBの配合比が、 $A/B=50/50\sim 90/10$ (重量%)であることを特徴とする研磨パッドの製造方法。

- [6] 請求項1記載の研磨パッドを用いて半導体ウェ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]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/066288

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B24B37/00(2006.01) i, C08G18/32(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, C08G18/32, 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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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	JP 2003-224094 A (Ebara Corp.), 08 August, 2003 (08.08.03), Claim 2; Par. Nos. [0021], [0030] to [0032] & US 2003/0143931 A1	1-6
Y	JP 2005-68175 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 17 March, 2005 (17.03.05), Claim 1; Par. Nos. [0055], [0099] (Family: none)	1-6
Y	JP 2006-111880 A (Rohm and Haas Co.), 27 April, 2006 (27.04.06), Par. No. [0151] & US 2006/0078742 A1 & EP 1647588 A2	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
14 November, 2007 (14.11.07)

Date of mailing of the international search report
27 November, 2007 (27.11.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/066288

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-1169 A (Toyobo Co., Ltd.), 08 January, 2004 (08.01.04), Par. Nos. [0040], [0067] & US 2005/0064709 A1 & US 2006/0280929 A1 & US 2006/0280930 A1 & WO 2003/043071 A1	5
A	JP 2004-235446 A (Toyobo Co., Ltd.), 19 August, 2004 (19.08.04), Claim 1; Par. Nos. [0007], [0025] to [0031] (Family: none)	1-6
P,A	JP 2006-231429 A (Inoac Corp.), 07 September, 2006 (07.09.06), Full text; all drawings (Family: none)	1-6

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, C08G18/32(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, C08G18/32, 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 0 7 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 7 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 7 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 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-224094 A（株式会社荏原製作所）2003.08.08, 請求項2, 段落【0021】、【0030】～【0032】 & US 2003/0143931 A1		1-6
Y	JP 2005-68175 A（東洋ゴム工業株式会社）2005.03.17, 請求項1, 段落【0055】、【0099】（ファミリーなし）		1-6
Y	JP 2006-111880 A（ローム アンド ハース カンパニー） 2006.04.27, 段落【0151】 & US 2006/0078742 A1 & EP 1647588 A2		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 4 . 1 1 . 2 0 0 7		国際調査報告の発送日 2 7 . 1 1 . 2 0 0 7	
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） 筑波 茂樹 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 2 4	3 C 9 5 2 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 請求の範囲の番号
Y	JP 2004-1169 A (東洋紡績株式会社) 2004. 01. 08, 段落【0040】、【0067】 & US 2005/0064709 A1 & US 2006/0280929 A1 & US 2006/0280930 A1 & WO 2003/043071 A1	5
A	JP 2004-235446 A (東洋紡績株式会社) 2004. 08. 19, 請求項 1, 段落【0007】、【0025】～【0031】 (ファミリーなし)	1-6
P, A	JP 2006-231429 A (株式会社イノアックコーポレーション) 2006. 09. 07, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-6