



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년11월18일
(11) 등록번호 10-1084502
(24) 등록일자 2011년11월11일

(51) Int. Cl.

B24D 3/00 (2006.01) B24B 37/00 (2006.01)

H01L 21/304 (2006.01) C08G 18/32 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7002019

(22) 출원일자(국제출원일자) 2007년08월22일

심사청구일자 2009년01월30일

(85) 번역문제출일자 2009년01월30일

(65) 공개번호 10-2009-0025378

(43) 공개일자 2009년03월10일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/066288

(87) 국제공개번호 WO 2008/026488

국제공개일자 2008년03월06일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-235978 2006년08월31일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2003224094 A

JP2005068175 A

JP2006111880 A

JP2004001169 A

전체 청구항 수 : 총 4 항

(73) 특허권자

도요 고무 교교 가부시킴가이샤

일본 오사카후 오사카시 니시쿠 에도보리 1초메 17반 18고

(72) 발명자

가즈노 아쓰시

일본 오사카후 오사카시 니시쿠 에도보리 1초메 17반 18고 도요 고무 교교 가부시킴가이샤내

시모무라 데쓰오

일본 오사카후 오사카시 니시쿠 에도보리 1초메 17반 18고 도요 고무 교교 가부시킴가이샤내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

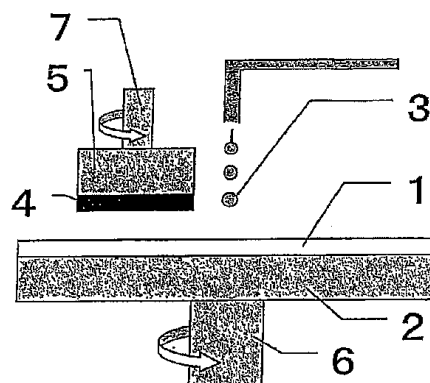
심사관 : 성백두

(54) 연마 패드

(57) 요약

평탄화 특성 및 내마모성이 우수한 연마 패드 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은, 미세 기포를 가지는 폴리우레탄 발포체로 이루어지는 연마층을 포함하는 연마 패드에 있어서, 상기 폴리우레탄 발포체는, (1) 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린)과의 반응에 의해 $\tan \delta$ 의 피크 온도가 100℃ 이상인 무발포 폴리우레탄을 형성하는 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A, (2) 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린)과의 반응에 의해 $\tan \delta$ 의 피크 온도가 40℃ 이하인 무발포 폴리우레탄을 형성하는 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B, 및 (3) 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린)과의 반응 경화제이며, 또한 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A와 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B의 배합비가, A/B=50/50~90/10(중량%)인 것을 특징으로 하는 연마 패드에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

나카이 요시유키

일본 오사카후 오사카시 니시쿠 에도보리 1초메 1
7반 18고 도요 고무 교교 가부시키키가이샤내

오가와 가즈유키

일본 오사카후 오사카시 니시쿠 에도보리 1초메 1
7반 18고 도요 고무 교교 가부시키키가이샤내

기무라 쓰요시

일본 오사카후 오사카시 니시쿠 에도보리 1초메 1
7반 18고 도요 고무 교교 가부시키키가이샤내

특허청구의 범위

청구항 1

미세 기포의 평균 기포 직경이 $20 \sim 80 \mu\text{m}$ 인 폴리우레탄 발포체를 함유하는 연마층을 포함하는 연마 패드에 있어서, 상기 폴리우레탄 발포체는,

- (1) 수평균 분자량 500~800의 고분자량 폴리올을 원료 성분으로서 함유하고, 이소시아네이트 성분이 방향족 디이소시아네이트 및 지환식 디이소시아네이트인 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A,
- (2) 수평균 분자량 1500~3000의 고분자량 폴리올을 원료 성분으로서 함유하고, 이소시아네이트 성분이 방향족 디이소시아네이트인 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B, 및
- (3) 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린)

의 반응 경화체이며, 또한 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A와 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B의 배합비가, $A/B=50/50 \sim 90/10$ (중량%)인 것을 특징으로 하는 연마 패드.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

이소시아네이트 말단 프리폴리머 A의 NCO(우레탄기용 이소시아네이트) 중량%는 9.8~15이며, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B의 NCO 중량%는 1.5~7인 연마 패드.

청구항 5

이소시아네이트 말단 프리폴리머를 포함하는 제1 성분과 사슬 연장제를 포함하는 제2 성분을 혼합하고, 경화해서 폴리우레탄 발포체를 제조하는 공정(1)을 포함하는 연마 패드의 제조 방법에 있어서,

상기 공정(1)은, 이소시아네이트 말단 프리폴리머를 포함하는 제1 성분에 실리콘계 비이온 계면활성제를 폴리우레탄 발포체 내에 0.05~10중량%가 되도록 첨가하고, 추가로 상기 제1 성분을 비반응성 기체와 교반해서 상기 비반응성 기체를 미세 기포로서 분산시킨 기포 분산액을 제조한 후, 상기 기포 분산액에 사슬 연장제를 포함하는 제2 성분을 혼합하고, 경화해서 폴리우레탄 발포체를 제조하는 공정이며,

상기 이소시아네이트 말단 프리폴리머는, 수평균 분자량 500~800의 고분자량 폴리올을 원료 성분으로서 함유하고, 이소시아네이트 성분이 방향족 디이소시아네이트 및 지환식 디이소시아네이트인 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A와, 수평균 분자량 1500~3000의 고분자량 폴리올을 원료 성분으로서 함유하고, 이소시아네이트 성분이 방향족 디이소시아네이트인 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B이며, 또한 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A와 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B의 배합비가, $A/B=50/50 \sim 90/10$ (중량%)인 것을 특징으로 하는 연마 패드의 제조 방법.

청구항 6

제1항 기재의 연마 패드를 반도체 웨이퍼의 표면을 연마하는 데 사용하는 것을 특징으로 하는 반도체 디바이스의 제조 방법.

명세서

기술 분야

본 발명은 렌즈, 반사 거울 등의 광학 재료나 실리콘 웨이퍼, 하드 디스크용의 유리 기판, 알루미늄 기판, 및 일반적인 금속 연마 가공 등의 고도의 표면 평탄성을 요구하는 재료의 평탄화 가공을 안정하고도 높은 연마 효

[0001]

을로 행할 수 있는 연마 패드에 관한 것이다. 본 발명의 연마 패드는, 특히 실리콘 웨이퍼 및 그 위에 산화물층, 금속층 등이 형성된 디바이스를, 추가로 이러한 산화물층이나 금속층을 적층 및 형성하기 전에 평탄화하는 공정에 바람직하게 사용된다.

배경 기술

- [0002] 고도의 표면 평탄성이 요구되는 재료의 대표적인 것으로서는, 반도체 집적 회로(IC, LSI)를 제조하는 실리콘 웨이퍼라고 지칭되는 단결정 실리콘의 원반을 들 수 있다. 실리콘 웨이퍼는, IC, LSI 등의 제조 공정에 있어서, 회로 형성에 사용하는 각종 박막의 신뢰할 수 있는 반도체 접합을 형성하기 위해서, 산화물층이나 금속층을 적층·형성하는 각 공정에서, 표면을 고정밀도로 평탄하게 마감 처리하는 것이 요구된다. 이러한 연마 마감 처리 공정에 있어서는, 일반적으로 연마 패드는 플래튼이라고 불리는 회전 가능한 지지 원반에 고정 장착되고, 반도체 웨이퍼 등의 가공물은 연마 헤드에 고정 장착된다. 그리고 쌍방의 운동에 의해, 플래튼과 연마 헤드의 사이에 상대속도를 발생시키고, 추가로 연마 입자를 포함하는 연마 슬러리를 연마 패드 상에 연속 공급함으로써, 연마 조작이 실행된다.
- [0003] 연마 패드의 연마 특성으로서는, 연마 대상물의 평탄성(planarity) 및 면 내의 균일성이 우수하고, 연마 속도가 큰 것이 요구된다. 연마 대상물의 평탄성, 면 내 균일성에 대해서는 연마층의 탄성률을 높임으로써 어느 정도는 개선할 수 있다.
- [0004] 차세대 소자에 적용시키는 것까지 고려하면, 평탄성을 더욱 향상시킬 수 있는 고경도의 연마 패드가 필요해진다. 평탄성을 향상시키기 위해서는, 무발포(無發泡)계의 단단한 연마 패드를 사용하는 것도 가능하다. 그러나, 이러한 단단한 패드를 사용한 경우, 연마 대상물의 피연마면에 스크래치(손상)를 일으킨다고 하는 문제가 생긴다. 또, 무발포계의 연마 패드는, 연마 조작시에 패드 표면에 슬러리 중의 연마입자를 충분히 유지할 수 없기 때문에, 연마 속도의 관점에서도 바람직하지 않다. 또한, 고경도의 연마 패드일수록 내마모성이 저하되는 경향이 있기 때문에, 이러한 연마 패드에서는 수명의 장기화 요구에 대하여 문제가 생긴다.
- [0005] 또, 비수용성의 열가소성 중합체에 수용성 물질을 분산시킨 연마 패드가 제안되어 있다(특허 문헌 1). 이 연마 패드는, 무발포체이지만, 연마 패드 중에 분산시킨 수용성 물질이 연마시에 용해되어 연마 패드 표면에 발포체와 같은 구멍이 생기고, 또 연마 패드가 팽윤되어 연마 패드 표면의 경도가 저하되므로, 스크래치의 저감과 연마 속도의 향상에는 유효하다. 그러나, 상기 연마 패드는 패드 표면이 팽윤되어 경도가 저하되므로 평탄화 특성에 관해서는 불충분하다.
- [0006] 또, 평탄성 향상과 스크래치 저감을 양립시키는 것을 목적으로 하여, 유기 폴리이소시아네이트, 수용성 고분자 폴리올을 함유하는 고분자량 폴리올, 및 저분자량 폴리올을 반응시켜서 만들어지는 이소시아네이트 말단 프리폴리머와 사슬 연장제의 중합체로부터 이루어지는 연마 패드가 공개되어 있다(특허 문헌 2). 그러나, 상기 연마 패드도 패드 표면이 팽윤되어 경도가 저하되므로, 향후 요구되는 평탄화 특성을 충분히 만족시킬 수 있는 것이 아니다.
- [0007] 특허 문헌 1: 일본 특개 2001-47355호 공보
- [0008] 특허 문헌 2: 일본 특허 제3571334호 명세서

발명의 상세한 설명

- [0009] 발명이 해결하고자 하는 과제
- [0010] 본 발명은, 평탄화 특성 및 내마모성이 우수한 연마 패드 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또, 상기 연마 패드를 사용한 반도체 디바이스의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0011] 과제를 해결하기 위한 수단
- [0012] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 연구 검토를 거듭한 결과, 이하에 나타내는 연마 패드에 의해 상기 목적을 달성할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0013] 즉, 본 발명은, 미세 기포를 가지는 폴리우레탄 발포체를 함유하는 연마층을 포함하는 연마 패드에 있어서, 상기 폴리우레탄 발포체는,
- [0014] (1) 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린)과의 반응에 의해 $\tan \delta$ 의 피크 온도가 100℃ 이상인 무발포 폴리우레탄을

형성하는 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A,

- [0015] (2) 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린)과의 반응에 의해 $\tan \delta$ 의 피크 온도가 40°C 이하인 무발포 폴리우레탄을 형성하는 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B, 및
- [0016] (3) 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린)
- [0017] 의 반응 경화체이며, 또한 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A와 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B의 배합비가, $A/B=50/50\sim 90/10$ (중량%)인 것을 특징으로 하는 연마 패드에 관한 것이다.
- [0018] 본 발명자들은, 상기 2종의 이소시아네이트 말단 프리폴리머를 특정한 배합비로 사용함으로써, 평탄화 특성 및 내마모성의 향상을 양립시킬 수 있다는 것을 발견했다.
- [0019] 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A 또는 B를 단독으로 사용한 경우나, $\tan \delta$ 의 피크 온도가 상기 범위를 벗어난 무발포 폴리우레탄을 형성하는 이소시아네이트 말단 프리폴리머를 단독으로 사용하거나 또는 병용한 경우에는, 평탄화 특성 또는 내마모성 중 어느 하나가 뒤떨어지고, 두 가지 특성을 함께 향상시킬 수는 없다.
- [0020] 또, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A의 배합비가 50중량% 미만인 경우에는, 폴리우레탄의 저장 탄성률이 작아지기 때문에, 연마 패드의 평탄화 특성을 향상시킬 수 없다. 한편, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A의 배합비가 90중량%를 초과하는 경우에는, 내마모성이 저하된다.
- [0021] 상기 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A는, 수평균 분자량 500~800의 고분자량 폴리올을 원료 성분으로서 함유하고, 상기 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B는, 수평균 분자량 1500~3000의 고분자량 폴리올을 원료 성분으로서 함유하는 것이 바람직하다.
- [0022] 또, 상기 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A의 원료인 이소시아네이트 성분이 방향족 디이소시아네이트 및 지환식 디이소시아네이트이며, 상기 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B의 원료인 이소시아네이트 성분이 방향족 디이소시아네이트인 것이 바람직하다. 상기 고분자량 폴리올이나 이소시아네이트 성분을 사용함으로써, 무발포 폴리우레탄의 $\tan \delta$ 의 피크 온도를 상기 범위로 조정하기 쉬워진다.
- [0023] 또, 상기 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A의 NCO 중량%는 9.8~15이며, 상기 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B의 NCO 중량%는 1.5~7인 것이 바람직하다. 프리폴리머 A 및 B의 NCO 중량%를 상기 범위로 조정함으로써, 무발포 폴리우레탄의 $\tan \delta$ 의 피크 온도를 상기 범위로 조정하기 쉬워진다.
- [0024] 또, 본 발명은, 이소시아네이트 말단 프리폴리머를 포함하는 제1 성분과 사슬 연장제를 포함하는 제2 성분을 혼합하고, 경화해서 폴리우레탄 발포체를 제조하는 공정(1)을 포함하는 연마 패드의 제조 방법에 있어서,
- [0025] 상기 공정(1)은, 이소시아네이트 말단 프리폴리머를 포함하는 제1 성분에 실리콘계 비이온 계면활성제를 폴리우레탄 발포체 내에 0.05~10중량%가 되도록 첨가하고, 추가로 상기 제1 성분을 비반응성 기체와 교반해서 상기 비반응성 기체를 미세 기포로서 분산시킨 기포 분산액을 제조한 후, 상기 기포 분산액에 사슬 연장제를 포함하는 제2 성분을 혼합하고, 경화해서 폴리우레탄 발포체를 제조하는 공정이며,
- [0026] 상기 이소시아네이트 말단 프리폴리머는, 사슬 연장제와의 반응에 의해 $\tan \delta$ 의 피크 온도가 100°C 이상인 폴리우레탄을 형성하는 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A와, 사슬 연장제와의 반응에 의해 $\tan \delta$ 의 피크 온도가 40°C 이하인 폴리우레탄을 형성하는 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B이며, 또한 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A와 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B의 배합비가, $A/B=50/50\sim 90/10$ (중량%)인 것을 특징으로 하는 연마 패드의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0027] 또한, 본 발명은 상기 연마 패드를 사용해서 반도체 웨이퍼의 표면을 연마하는 공정을 포함하는 반도체 디바이스의 제조 방법에 관한 것이다.

실시예

- [0032] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태
- [0033] 본 발명의 연마 패드는, 미세 기포를 가지는 폴리우레탄 발포체로 이루어지는 연마층을 가진다. 본 발명의 연마 패드는, 상기 연마층 단독일 수도 있고, 연마층과 다른 층(예를 들면 쿠션층 등)의 적층체일 수도 있다.
- [0034] 폴리우레탄 수지는 내마모성이 우수하고, 원료 조성을 여러 가지로 변경함으로써 원하는 물성을 가지는 폴리머를 용이하게 얻을 수 있기 때문에, 연마층의 형성 재료로서 특히 바람직한 재료이다.

- [0035] 상기 폴리우레탄 수지는, (1) 4,4'-메틸렌비스(*o*-클로로아닐린)과의 반응에 의해 $\tan \delta$ 의 피크 온도가 100℃ 이상인 무발포 폴리우레탄을 형성하는 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A, (2) 4,4'-메틸렌비스(*o*-클로로아닐린)과의 반응에 의해 $\tan \delta$ 의 피크 온도가 40℃ 이하인 무발포 폴리우레탄을 형성하는 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B, 및 (3) 4,4'-메틸렌비스(*o*-클로로아닐린)과의 반응 경화체를 포함하는 것이다.
- [0036] 상기 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A 및 B는, 이소시아네이트 성분, 및 폴리올 성분(고분자량 폴리올, 저분자량 폴리올 등)을 사용해서 제조할 수 있다.
- [0037] 이소시아네이트 성분으로서는, 폴리우레탄의 분야에 있어서 공지된 화합물을 특별히 한정됨이 없이 사용할 수 있다. 이소시아네이트 성분으로서는, 2,4-톨루엔 디이소시아네이트, 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, *p*-페닐렌 디이소시아네이트, *m*-페닐렌 디이소시아네이트, *p*-크실릴렌 디이소시아네이트, *m*-크실릴렌 디이소시아네이트 등의 방향족 디이소시아네이트, 에틸렌 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 등의 지방족 디이소시아네이트, 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 노르보르난 디이소시아네이트 등의 지환식 디이소시아네이트를 들 수 있다. 이것들은 1종으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합할 수도 있다.
- [0038] 이소시아네이트 성분으로서는, 상기 디이소시아네이트 화합물 이외에, 3관능 이상의 다관능 폴리 이소시아네이트 화합물도 사용할 수 있다. 다관능의 이소시아네이트 화합물로서는, 테스모듈-N(바이엘사 제조)이나 상품명 듀라네이트(旭化成工業社 제조)로서 일련의 디이소시아네이트 부가생성물 화합물이 시판되고 있다.
- [0039] 상기 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A를 제조할 경우에는, 방향족 디이소시아네이트 및 지환식 디이소시아네이트를 병용하는 것이 바람직하고, 특히 톨루엔 디이소시아네이트와 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트를 병용하는 것이 바람직하다.
- [0040] 상기 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B를 제조할 경우에는, 방향족 디이소시아네이트를 사용하는 것이 바람직하고, 특히 톨루엔 디이소시아네이트를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0041] 고분자량 폴리올로서는, 폴리테트라메틸렌에테르 글리콜로 대표되는 폴리에테르 폴리올, 폴리부틸렌 아디페이트로 대표되는 폴리에스테르 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올, 폴리카프로락톤과 같은 폴리에스테르 글리콜과 알킬렌 카보네이트의 반응물 등으로 예시되는 폴리에스테르 폴리카보네이트 폴리올, 에틸렌 카보네이트를 다가 알코올과 반응시키고, 이어서 얻어진 반응 혼합물을 유기 디카르복시산과 반응시킨 폴리에스테르 폴리카보네이트 폴리올, 및 폴리하이드록시 화합물과 아릴 카보네이트의 에스테르 교환 반응에 의해 얻어지는 폴리카보네이트 폴리올 등을 들 수 있다. 이것들은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0042] 상기 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A를 제조할 경우에는, 수평균 분자량 500~800의 고분자량 폴리올을 사용하는 것이 바람직하고, 보다 바람직한 것은 수평균 분자량 550~750의 고분자량 폴리올이다.
- [0043] 상기 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B를 제조할 경우에는, 수평균 분자량 1500~3000의 고분자량 폴리올을 사용하는 것이 바람직하고, 보다 바람직한 것은 수평균 분자량 1700~2500의 고분자량 폴리올이다.
- [0044] 저분자량 폴리올로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸글리콜, 1,4-시클로헥산디메탄올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,4-비스(2-하이드록시에톡시)벤젠, 트리메틸올프로판, 글리세린, 1,2,6-헥산트리올, 펜타에리스리톨, 테트라메틸올시클로헥산, 메틸글루코사이드, 소르비톨, 만니톨, 즈루시톨, 슈크로스, 2,2,6,6-테트라키스(하이드록시메틸)시클로헥산올, 디에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, 및 트리에탄올아민 등을 들 수 있다. 이것들은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0045] 또, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A 및 B의 원료로서, 에틸렌디아민, 트릴렌 디아민, 디페닐메탄 디아민, 및 디에틸렌 트리아민 등의 저분자량 폴리아민을 병용할 수도 있다. 또, 모노에탄올아민, 2-(2-아미노에틸아미노)에탄올, 및 모노프로판올아민 등의 알코올아민을 병용할 수도 있다. 이것들은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0046] 저분자량 폴리올이나 저분자량 폴리 아민 등의 배합량은 특별히 한정되지 않지만, 상기 $\tan \delta$ 의 피크 온도를, 목적으로 하는 범위 내로 조정하기 위해서, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A 또는 B의 원료인 전활성수소(全活性水素)기 함유 화합물의 5~55몰%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~40몰%이다.

- [0047] 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A를 제조할 때에는, NCO 중량%가 9.8~15가 되도록 상기 원료를 배합하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 NCO 중량%가 11~14.5이다. 한편, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B를 제조할 때에는, NCO 중량%가 1.5~7이 되도록 상기 원료를 배합하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 NCO 중량%가 2~6.5이다.
- [0048] 폴리우레탄 발포체를 프리폴리머법에 의해 제조할 경우에 있어서, 프리폴리머 A 및 B의 경화에는 사슬 연장제로서 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린)(MOCA)을 사용한다. MOCA를 사용함으로써 반응성 및 얻어지는 폴리우레탄 발포체의 물성이 우수한 것으로 된다.
- [0049] 본 발명에 있어서, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A와 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B의 배합비는, A/B=50/50~90/10(중량%)일 필요가 있고, 바람직하게는 A/B=55/45~85/15(중량%)이다. 또, 원하는 연마 특성을 가지는 연마 패드를 얻기 위해서는, MOCA의 아미노기 수에 대한 이소시아네이트 성분의 이소시아네이트기 수는, 0.8~1.2인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.99~1.15이다. 이소시아네이트기 수가 상기 범위를 벗어난 경우에는, 경화 불량이 생겨서 요구되는 비중 및 경도를 얻을 수 없고, 연마 특성이 저하되는 경향이 있다.
- [0050] 또, 상기 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A 및 B와 MOCA를 반응시켜 얻어지는 무발포 폴리우레탄의 40℃에서의 저장 탄성률(E')은 800~2500MPa인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 900~2000MPa다. 저장 탄성률이 800MPa 미만인 경우에는 평탄화 특성이 나빠지는 경향이 있고, 2500MPa를 넘을 경우에는 웨이퍼 표면에 스크래치가 발생하기 쉬운 경향이 있다. 또, 40℃에서의 $\tan \delta$ 는 0.07~0.3인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~0.2이다. $\tan \delta$ 가 0.07 미만인 경우에는 내마모성이 저하되는 경향이 있고, 0.3을 넘을 경우에는 드레싱성이 저하되어 연마 속도가 떨어지는 경향이 있다. 한편, 40℃에서의 저장 탄성률 및 $\tan \delta$ 를 평가하는 이유는, 통상적인 연마 시에는 연마 패드 표면의 온도가 40℃ 정도까지 상승하기 때문에, 상기 온도에서의 폴리우레탄 수지의 물성을 평가할 필요가 있기 때문이다.
- [0051] 폴리우레탄 발포체는, 용융법, 용액법 등 공지된 우레탄화 기술을 응용해서 제조할 수 있지만, 비용, 작업 환경 등을 고려하면, 용융법으로 제조하는 것이 바람직하다.
- [0052] 본 발명의 폴리우레탄 발포체의 제조는, 프리폴리머법에 의해 수행된다. 프리폴리머법으로 얻어지는 폴리우레탄 수지는, 물리적 특성이 우수하므로 바람직하다.
- [0053] 한편, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A 및 B는, 분자량이 800~5000 정도인 것이 가공성, 물리적 특성 등이 우수하므로 바람직하다.
- [0054] 상기 폴리우레탄 발포체의 제조는, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A와 B를 포함하는 제1 성분, 및 MOCA를 포함하는 제2 성분을 혼합해서 경화시키는 것이다.
- [0055] 폴리우레탄 발포체의 제조 방법으로서, 중공(中空) 비즈를 첨가시키는 방법, 기계적 발포법, 화학적 발포법 등을 들 수 있다. 한편, 각 방법을 병용해도 되지만, 특히 폴리알킬실록산과 폴리에테르의 공중합체인 실리콘계 비이온 계면활성제를 사용한 기계적 발포법이 바람직하다. 상기 실리콘계 비이온 계면활성제로서는, SH-192, L-5340(토레이 다우코닝 실리콘사 제조), B8465(골드 슈미트사 제조) 등이 적합한 화합물로서 예시할 수 있다.
- [0056] 한편, 필요에 따라서, 산화 방지제 등의 안정화제, 윤활제, 안료, 충전제, 대전방지제, 그 밖의 첨가제를 가할 수도 있다.
- [0057] 연마 패드(연마층)를 구성하는 미세 기포 타입의 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법의 예에 대해서 이하에 설명한다. 이러한 폴리우레탄 발포체의 제조 방법은 이하의 공정을 가진다.
- [0058] 1) 기포 분산액을 제조하는 발포 공정
- [0059] 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A 및 B를 포함하는 제1 성분에 실리콘계 비이온 계면활성제를 폴리우레탄 발포체 내에 0.05~10중량%가 되도록 첨가하고, 비반응성 기체의 존재 하에서 교반하여, 비반응성 기체를 미세 기포로서 분산시켜 기포 분산액으로 만든다. 상기 프리폴리머가 상온에서 고체인 경우에는 적당한 온도로 예열하고, 용융해서 사용한다.
- [0060] 2) 경화제(사슬 연장제) 혼합 공정

- [0061] 상기 기포 분산액에 MOCA를 포함하는 제2 성분을 첨가, 혼합, 교반해서 발포 반응액으로 만든다.
- [0062] 3) 주형 공정
- [0063] 상기 발포 반응액을 금형에 주입한다.
- [0064] 4) 경화 공정
- [0065] 금형에 주입된 발포 반응액을 가열하고, 반응 경화시킨다.
- [0066] 상기 미세 기포를 형성하기 위해서 사용되는 비반응성 기체로서는, 가연성이 아닌 것이 바람직하고, 구체적으로는 질소, 산소, 탄산 가스, 헬륨이나 아르곤 등의 희가스나 이것들의 혼합 기체를 예시할 수 있고, 건조해서 수분을 제거한 공기의 사용이 비용 측면에서도 가장 바람직하다.
- [0067] 비반응성 기체를 미세 기포형으로 해서 실리콘계 비이온 계면활성제를 포함하는 제1 성분에 분산시키는 교반 장치로서는, 공지된 교반 장치는 특별히 한정되지 않고 사용가능하며, 구체적으로는 균질화기(homogenizer), 용해기(dissolver), 2축 유성형 믹서(planetary mixer) 등을 들 수 있다. 교반 장치의 교반 날개의 형상도 특별히 한정되지 않지만, 휘퍼형의 교반 날개의 사용으로 미세 기포를 얻을 수 있으므로 바람직하다.
- [0068] 한편, 발포 공정에서 기포 분산액을 제조하는 교반과, 혼합 공정에서의 사슬 연장제를 첨가해서 혼합하는 교반은, 다른 교반 장치를 사용하는 것도 바람직한 태양이다. 특히 혼합 공정에서의 교반은 기포를 형성하는 교반이 아닐 수도 있고, 큰 기포를 말려들게 하지 않는 교반 장치의 사용이 바람직하다. 이러한 교반 장치로서는, 유성형 믹서가 바람직하다. 발포 공정과 혼합 공정의 교반 장치로서 동일한 교반 장치를 사용해도 지장은 없고, 필요에 따라서 교반 날개의 회전 속도를 조정하는 등의 교반 조건을 조정하여 사용하는 것도 바람직하다.
- [0069] 폴리우레탄 발포체의 제조 방법에 있어서는, 발포 반응액을 몰드에 주입하여 유동되지 않게 될 때까지 반응한 발포체에 대해, 가열, 포스트큐어(post-cure)를 수행하는 것은, 발포체의 물리적 특성을 향상시키는 효과가 있어, 매우 바람직하다. 금형에 발포 반응액을 주입하는 즉시 가열 오븐에 넣어서 포스트큐어를 행하는 조건으로 해도 되고, 그러한 조건 하에서도 곧 반응 성분에 열이 전달되지 않으므로, 거품 직경이 커지지 않는다. 경화 반응은, 상압에서 행하는 것이 기포 형상을 안정화하기 위해서 바람직하다.
- [0070] 폴리우레탄 발포체에 있어서, 제3급 아민계 등의 공지된 폴리우레탄 반응을 촉진하는 촉매를 사용해도 무관하다. 촉매의 종류, 첨가량은, 혼합 공정 후, 소정 형상의 몰드에 주입하는 유동 시간을 고려해서 선택한다.
- [0071] 폴리우레탄 발포체의 제조는, 각 성분을 계량해서 용기에 투입하고, 교반하는 배치(batch) 방식일 수도 있고, 교반 장치에 각 성분과 비반응성 기체를 연속해서 공급하여 교반하고, 기포 분산액을 송출해서 형성품을 제조하는 연속 생산 방식일 수도 있다.
- [0072] 또, 폴리우레탄 발포체 원료가 되는 프리폴리머를 반응 용기에 넣은 후, 사슬 연장제를 투입, 교반 후, 소정 크기의 주형에 주입하여 블록을 제조하고, 그 블록을 버튼 모양, 혹은 밴드 쏘 모양의 슬라이서를 사용해서 슬라이스하는 방법, 또는 전술한 주형의 단계에서, 얇은 시트 모양으로 할 수도 있다. 또, 원료가 되는 수지를 용해하고, T 다이로부터 압출 성형하여 직접 시트 모양의 폴리우레탄 발포체를 얻을 수도 있다.
- [0073] 상기 폴리우레탄 발포체의 평균 기포 직경은, 20~80 μ m인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30~60 μ m이다.
- [0074] 상기 폴리우레탄 발포체의 아스카 D 경도는, 45~65도인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 55~65도다.
- [0075] 상기 폴리우레탄 발포체의 비중은, 0.6~0.87인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.75~0.85이다.
- [0076] 본 발명의 연마 패드(연마층)의 피연마 재료와 접촉하는 연마 표면은, 슬러리를 유지·갱신하기 위한 요철 구조를 가진다. 발포체로 이루어지는 연마층은, 연마 표면에 많은 개구를 가지고, 슬러리를 유지·갱신하는 작용을 가지고 있지만, 연마 표면에 요철 구조를 형성함으로써, 슬러리의 유지와 갱신을 더욱 효율적으로 행할 수 있고, 또 피연마 재료와의 흡착에 의한 피연마 재료의 파괴를 막을 수 있다. 요철 구조는, 슬러리를 유지·갱신하는 형상이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, XY 격자 홈, 동심원형 홈, 관통공, 관통되지 않은 구멍, 다각기둥, 원기둥, 나선형 홈, 편심원형 홈, 방사상 홈, 및 이러한 홈을 조합한 것을 들 수 있다. 또, 이러한 요철 구조는 규칙성이 있는 것이 일반적이지만, 슬러리의 유지·갱신성을 바람직한 것으로 하기 위해서, 어느 범위마다 홈 피치, 홈 폭, 홈 깊이 등을 변화시키는 것도 가능하다.
- [0077] 상기 요철 구조의 제조 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 소정 크기의 바이트와 같은 지그를 사용해

기계 절삭하는 방법, 소정의 표면 형상을 가진 금형에 수지를 주입하고, 경화시킴으로써 제조하는 방법, 소정의 표면 형상을 가진 프레스판으로 수지를 프레스하여 제조하는 방법, 포토리소그래피를 사용해서 제조하는 방법, 인쇄 방법을 사용해서 제조하는 방법, 탄산 가스 레이저 등을 사용한 레이저광에 의한 제조 방법 등을 들 수 있다.

[0078] 연마층의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 보통 0.8~4mm 정도이며, 1.5~2.5mm인 것이 바람직하다. 상기 두께의 연마층을 제조하는 방법으로서, 상기 미세 발포체의 블록을 밴드 쏘 방식이나 칸나 방식의 슬라이서를 사용해서 소정 두께로 하는 방법, 소정 두께의 캐비티를 가진 금형에 수지를 주입하여 경화시키는 방법, 및 코팅 기술이나 시트 성형 기술을 사용한 방법 등을 들 수 있다.

[0079] 또, 상기 연마층의 두께 불균일은 100 μ m 이하인 것이 바람직하다. 두께 불균일이 100 μ m를 넘는 것은, 연마층에 큰 파동(서어지)을 가진 것이 되고, 피연마 재료에 대한 접촉 상태가 다른 부분이 생길 수 있고, 연마 특성에 악영향을 준다. 또, 연마층의 두께 불균일을 해소하기 위해서, 일반적으로는, 연마 초기에 연마층 표면을 다이아몬드 연마 입자를 전착, 용착시킨 드레서를 사용해서 드레싱하지만, 상기 범위를 넘는 것은, 드레싱 시간이 길어져, 생산 효율을 저하시키게 된다.

[0080] 연마층의 두께의 불균일을 억제하는 방법으로서, 소정 두께로 슬라이싱한 연마 시트 표면을 버핑하는 방법을 들 수 있다. 또, 버핑할 때에는, 입도 등이 다른 연마 재료로 단계적으로 실시하는 것이 바람직하다.

[0081] 본 발명의 연마 패드는, 상기 연마층과 쿠션 시트를 붙인 것일 수도 있다.

[0082] 상기 쿠션 시트(쿠션층)는, 연마층의 특성을 보충하는 것이다. 쿠션 시트는, CMP에 있어서, 트레이드 오프(trade off)의 관계에 있는 평탄성과 균일성(uniformity)의 양자를 양립시키기 위해서 필요한 것이다. 평탄성이란, 패턴 형성 시에 발생하는 미소 요철이 있는 피연마 재료를 연마했을 때의 패턴부의 평탄성을 말하고, 균일성이란, 피연마 재료 전체의 균일성을 말한다. 연마층의 특성에 따라서 평탄성을 개선하고, 쿠션 시트의 특성에 따라서 균일성을 개선한다. 본 발명의 연마 패드에 있어서는, 쿠션 시트는 연마층보다 부드러운 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0083] 상기 쿠션 시트로서는, 예를 들면, 폴리에스테르 부직포, 나일론 부직포, 아크릴 부직포 등의 섬유 부직포나 폴리우레탄을 함침한 폴리에스테르 부직포와 같은 수지 함침 부직포, 폴리우레탄 폼, 폴리에틸렌 폼 등의 고분자 수지 발포체, 부타디엔 고무, 이소프렌 고무 등의 고무성 수지, 감광성 수지 등을 들 수 있다.

[0084] 연마층과 쿠션 시트를 붙이는 수단으로서, 예를 들면, 연마층과 쿠션 시트 사이에 양면 테이프를 삽입하여 가압하는 방법을 들 수 있다.

[0085] 상기 양면 테이프는, 부직포나 필름 등의 기재의 양면에 접착층이 형성된 일반적인 구성을 가지는 것이다. 쿠션 시트로의 슬러리의 침투 방지 등을 고려하면, 기재에 필름을 사용하는 것이 바람직하다. 또, 접착층의 조성으로서, 예를 들면, 고무계 접착제나 아크릴계 접착제 등을 들 수 있다. 금속 이온의 함유량을 고려하면, 아크릴계 접착제는, 금속 이온 함유량이 적기 때문에 바람직하다. 또, 연마층과 쿠션 시트는 조성이 다른 것도 있기 때문에, 양면 테이프의 각 접착층의 조성을 다른 것으로 하고 각층의 접착력을 적정화하는 것도 가능하다.

[0086] 본 발명의 연마 패드는, 플레튼과 접착하는 면에 양면 테이프가 마련되어 있을 수도 있다. 상기 양면 테이프로서는, 전술한 바와 같이 기재의 양면에 접착층이 형성된 일반적인 구성을 가지는 것을 사용할 수 있다. 기재로서는, 예를 들면 부직포나 필름 등을 들 수 있다. 연마 패드의 사용 후 플레튼으로부터의 박리를 고려하면, 기재에 필름을 사용하는 것이 바람직하다. 또, 접착층의 조성으로서, 예를 들면, 고무계 접착제나 아크릴계 접착제 등을 들 수 있다. 금속 이온의 함유량을 고려하면, 아크릴계 접착제는, 금속 이온 함유량이 적기 때문에 바람직하다.

[0087] 반도체 디바이스는, 상기 연마 패드를 사용해서 반도체 웨이퍼의 표면을 연마하는 공정을 거쳐 제조된다. 반도체 웨이퍼란, 일반적으로 실리콘 웨이퍼 상에 배선 금속 및 산화막을 적층한 것이다. 반도체 웨이퍼의 연마 방법, 연마 장치는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 도 1에 도시한 바와 같이 연마 패드(연마층)(1)을 지지하는 연마 정반(2)과, 반도체 웨이퍼(4)를 지지하는 지지대(폴리싱 헤드)(5)와 웨이퍼에 대해 균일한 가압을 수행하기 위한 백킹(backing)재와, 연마제(3)의 공급 기구를 구비한 연마 장치 등을 사용해서 수행된다. 연마 패드(1)는, 예를 들면, 양면 테이프를 접합시킴으로써, 연마 정반(2)에 장착된다. 연마 정반(2)과 지지대(5)는, 각각 지지된 연마 패드(1)와 반도체 웨이퍼(4)가 대향하도록 배치되고, 각각 회전축(6, 7)을 구비하고 있다. 또, 지지대(5)측에는, 반도체 웨이퍼(4)를 연마 패드(1)에 누르기 위한 가압 기구가 설치되어 있다. 연마시에는, 연마 정반(2)과 지지대(5)를 회전시키면서 반도체 웨이퍼(4)를 연마 패드(1)에 누르고, 슬러리를 공급하면서 연

마를 수행한다. 슬러리의 유량, 연마 하중, 연마 정반 회전수, 및 웨이퍼 회전수는 특별히 제한되지 않고, 적절하게 조정해서 실시한다.

[0088] 이렇게 해서 반도체 웨이퍼(4)의 표면의 돌출된 부분이 제거되어서 평탄한 상태로 연마된다. 그 후, 다이싱, 본딩(bonding), 패키징(packaging) 등을 실행함으로써 반도체 디바이스가 제조된다. 반도체 디바이스는, 연산 처리 장치나 메모리 등에 사용할 수 있다.

[0089] 실시예

[0090] 이하, 본 발명을 실시예를 제시하여 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0091] [측정, 평가 방법]

[0092] 수평균 분자량은, GPC(겔 투과 크로마토그래피)로 측정하고, 표준 폴리스티렌에 의해 환산했다.

[0093] GPC 장치: 島津製作所 제조, LC-10A

[0094] 컬럼: Polymer Laboratories사 제조, (PLgel, 5 μ m, 500Å), (PLgel, 5 μ m, 100Å), 및 (PLgel, 5 μ m, 50Å)의 3개의 컬럼을 연결하여 사용

[0095] 유량: 1.0ml/분

[0096] 농도: 1.0g/L

[0097] 주입량: 40 μ l

[0098] 컬럼 온도: 40℃

[0099] 용리액: 테트라하이드로퓨란

[0100] (tan δ 피크 온도의 측정)

[0101] 제조한 이소시아네이트 말단 프리폴리머 (a), (b), (c) 또는 (d)와, MOCA를 ISO Index=105가 되도록 혼합하고, 100℃에서 20시간 경화를 행하여 무발포 폴리우레탄을 각각 제조했다. 동적 점탄성 측정 장치(METTLER TOLEDO사 제조, DMA861e)를 사용하여 하기 측정 조건에서 상기 무발포 폴리우레탄의 tan δ 피크 온도를 측정했다.

[0102] 측정 조건

[0103] 주파수: 1Hz

[0104] 온도: -60~150℃

[0105] 승온 속도: 2.5℃/분

[0106] 제어 하중: 3N

[0107] (무발포 폴리우레탄의 40℃에서의 저장 탄성률 및 tan δ 의 측정)

[0108] 제조한 이소시아네이트 말단 프리폴리머 (a)~(d)와 MOCA를 표 1에 기재된 비율로 각각 혼합하고, 100℃에서 20시간 경화를 행하여 무발포 폴리우레탄을 각각 제조했다. 동적 점탄성 측정 장치(METTLER TOLEDO사 제조, DMA861e)를 사용하여 하기 측정 조건에서 각 무발포 폴리우레탄의 40℃에서의 저장 탄성률 및 tan δ 를 측정했다.

[0109] 측정 조건

[0110] 주파수: 1Hz

[0111] 온도: -60~150℃

[0112] 승온 속도: 2.5℃/분

[0113] 제어 하중: 3N

[0114] (평균 기포 직경 측정)

[0115] 제조한 폴리우레탄 발포체를 두께 1mm 이하로 가능한 한 얇게 면도칼로 평행으로 잘라낸 것을 평균 기포 직경 측정용 시료로 했다. 시료를 슬라이드 유리 상에 고정하고, SEM(S-3500N, 日立사이언스시스템즈(株))을 사용하

여 100배로 관찰했다. 얻어진 화상을 화상 해석 소프트웨어(WinRoof, 三谷商事(株))를 사용하여 임의 범위의 전 기포 직경을 측정하고, 평균 기포 직경을 산출했다.

[0116] (비중 측정)

[0117] JIS Z8807-1976에 준거하여 수행했다. 제조한 폴리우레탄 발포체를 4cmx8.5cm의 작은 책모양(두께: 임의)으로 잘라낸 것을 비중 측정용 시료로 하고, 온도 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, 습도 $50\% \pm 5\%$ 의 환경에서 16시간 정치(靜置)시켰다. 측정에는 비중계(자르토리우스사 제조)를 사용하여 비중을 측정했다.

[0118] (경도 측정)

[0119] JIS K6253-1997에 준거하여 수행했다. 제조한 폴리우레탄 발포체를 2cmx2cm의 크기(두께: 임의)로 잘라낸 것을 경도 측정용 시료로 하고, 온도 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, 습도 $50\% \pm 5\%$ 의 환경에서 16시간 정치시켰다. 측정시에는 시료를 중첩하여 두께 6mm 이상이 되도록 했다. 경도계(高分子計器社, 아스카 D형 경도계)를 사용하여 경도를 측정했다.

[0120] (연마 특성의 평가)

[0121] 연마 장치로서 SPP600S(岡本工作機械社 제조)를 사용하고, 제조한 연마 패드를 사용하고, 연마 속도의 평가를 행했다. 연마 속도는, 8인치의 실리콘 웨이퍼에 열산화막을 $1\mu\text{m}$ 제 막 한 것을 약 $0.5\mu\text{m}$ 연마하고, 이 때의 시간으로부터 산출했다. 이 조작을 반복하고, 8시간 연속 연마 후의 연마 속도를 표 1에 나타낸다. 산화막의 막 두께 측정에는, 간섭식 막 두께 측정장치(大塚電子社 제조)를 사용했다. 연마 조건으로서는, 슬러리로서, 실리콘 슬러리(SS12, 캐봇사 제조)를 연마중에 150ml/분의 유량으로 첨가했다. 연마 하중으로는 $350\text{g}/\text{cm}^2$, 연마 정반 회전수 35rpm, 웨이퍼 회전수 30rpm으로 했다.

[0122] 또, 평탄성의 평가는, 8인치 실리콘 웨이퍼에 열 산화막을 $0.5\mu\text{m}$ 퇴적시킨 후, L/S(line and space)= $25\mu\text{m}/5\mu\text{m}$ 및, L/S= $5\mu\text{m}/25\mu\text{m}$ 의 패터닝을 행하고, 추가로 산화막(TEOS)을 $1\mu\text{m}$ 퇴적시켜서, 초기 단차 $0.5\mu\text{m}$ 의 패턴 설치 웨이퍼를 제조했다. 이 웨이퍼를 전술한 연마 조건에서 연마를 행하고, 글로벌 단차가 2000Å 이하가 될 때의, $25\mu\text{m}$ 스페이스의 바닥 부분의 절삭량을 측정함으로써 평가했다. 8시간 연속 연마 후의 절삭량을 표 1에 나타낸다. 평탄성은 절삭량의 값이 작을수록 우수하다고 할 수 있다.

[0123] (드레스 속도의 측정)

[0124] 제조한 연마 패드의 표면을 다이아몬드 드레서(旭다이아몬드사 제조, M 타입 #100, 20cmφ 원형)를 사용해서 회전시키면서 균일하게 드레싱했다. 이 때의 드레서 하중은 $450\text{g}/\text{cm}^2$, 연마 정반 회전수는 30rpm, 드레서 회전수는 15rpm, 드레스 시간은 100분으로 했다. 그리고, 드레스 전후의 연마 패드의 두께로부터 드레스 속도($\mu\text{m}/\text{분}$)를 산출했다. 드레스 속도는 4.5 이하인 것이 바람직하다.

[0125] 제조예 1

[0126] 용기에 톨루엔 디이소시아네이트(2,4-체/2,6-체=80/20의 혼합물) 37.4중량부, 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트 16.8중량부, 수평균 분자량 650의 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜 41.6중량부, 1,3-부탄디올 4.2중량부를 넣고, 100°C 에서 3시간 반응시켜서 이소시아네이트 말단 프리폴리머 (a)(NCO 중량%: 4%)를 얻었다. 상기 프리폴리머 (a)를 원료로 한 무발포 폴리우레탄의 $\tan \delta$ 피크 온도는 133°C 였다.

[0127] 제조예 2

[0128] 용기에 톨루엔 디이소시아네이트(2,4-체/2,6-체=80/20의 혼합물) 18.4중량부, 수평균 분자량 2000의 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜 80.4중량부, 1,4-부탄디올 1.1중량부를 넣고, 100°C 에서 5시간 반응시켜서 이소시아네이트 말단 프리폴리머 (b)(NCO 중량%: 4.4%)를 얻었다. 상기 프리폴리머 (b)를 원료로 한 무발포 폴리우레탄의 $\tan \delta$ 피크 온도는 -38°C 였다.

[0129] 제조예 3

[0130] 용기에 톨루엔 디이소시아네이트(2,4-체/2,6-체=80/20의 혼합물) 39중량부, 수평균 분자량 1000의 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜 56중량부, 1,4-부탄디올 5중량부를 넣고, 100°C 에서 5시간 반응시켜서 이소시아네이트 말단 프리폴리머 (c)(NCO 중량%: 9.4%)를 얻었다. 상기 프리폴리머 (c)를 원료로 한 무발포 폴리우레탄의 $\tan \delta$ 피크 온도는 76°C 였다.

[0131] 제조예 4

- [0132] 용기에 톨루엔 디이소시아네이트(2,4-체/2,6-체=80/20의 혼합물) 22.2중량부, 수평균 분자량 2000의 폴리에틸렌 아디페이트(日本폴리우레탄사 제조, N-4040) 76.6중량부, 1,4-부탄디올 1.1중량부를 넣고, 100℃에서 5시간 반응시켜서 이소시아네이트 말단 프리폴리머 (d)(NCO 중량%: 6.4%)를 얻었다. 상기 프리폴리머 (d)를 원료로 한 무발포 폴리우레탄의 $\tan \delta$ 피크 온도는 3.5℃였다.
- [0133] 실시예 1
- [0134] 반응 용기에 이소시아네이트 말단 프리폴리머 (a) 85중량부, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 (b) 15중량부, 및 실리콘계 비이온 계면활성제(골드슈미트사 제조, B 8465) 3중량부를 넣고, 온도를 80℃로 조정했다. 그 후, 교반 날개를 사용하여, 회전수 900rpm으로 반응계 내에 기포를 받아들이도록 약 4분간 격렬하게 교반했다. 여기에 미리 120℃에서 용융한 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린)(이하라케미칼사 제조, 이하라큐아민 MT) 38중량부를 첨가했다. NCO 중량%는 12.56%이다. 약 1분간 교반을 계속한 후에, 팬형의 오픈 몰드에 반응 용액을 주입했다. 이 반응 용액의 유동성이 없어진 시점에서 오븐 내에 넣고, 110℃에서 6시간 포스트 큐어(post-cure)를 행하여, 폴리우레탄 발포체 블록을 얻었다. 이 폴리우레탄 발포체 블록을 밴드 쏘 타입의 슬라이서(페켄사 제조)를 사용해서 슬라이스하여, 폴리우레탄 발포체 시트를 얻었다. 다음으로 이 시트를 버핑기(아미텍사 제조)를 사용하여, 소정 두께가 되도록 표면을 버핑 처리하여, 두께 정밀도를 갖춘 시트를 만들었다(시트 두께: 1.27mm). 이 버핑 처리한 시트를 소정의 지름(60cm)으로 구멍을 뚫고, 홈 가공기(東邦鋼機社 제조)를 사용해서 시트 표면에 홈 폭 0.25mm, 홈 피치 1.50mm, 홈 깊이 0.40mm의 동심원형의 홈을 가공해서 연마층을 제조했다. 그 후, 상기 연마층의 이면에 시판되는 부직포에 폴리우레탄을 함침시킨 쿠션 재료(쿠션층)를 적층해서 연마 패드를 제조했다.
- [0135] 실시예 2
- [0136] 반응 용기에 이소시아네이트 말단 프리폴리머 (a) 60중량부, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 (b) 40중량부, 및 상기 실리콘계 비이온 계면활성제 3중량부를 넣고, 온도를 80℃로 조정했다. 그 후, 교반 날개를 사용하여, 회전수 900rpm으로 반응계 내에 기포를 받아들이도록 약 4분간 격렬하게 교반했다. 여기에 미리 120℃에서 용융한 상기 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린) 30.7중량부를 첨가했다. NCO 중량%는 10.16%이다. 그 후, 실시예 1과 같은 방법으로 연마 패드를 제조했다.
- [0137] 실시예 3
- [0138] 반응 용기에 이소시아네이트 말단 프리폴리머 (a) 70중량부, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 (b) 30중량부, 및 상기 실리콘계 비이온 계면활성제 3중량부를 넣고, 온도를 80℃로 조정했다. 그 후, 교반 날개를 사용하여, 회전수 900rpm으로 반응계 내에 기포를 받아들이도록 약 4분간 격렬하게 교반했다. 여기에 미리 120℃에서 용융한 상기 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린) 33.6중량부를 첨가했다. NCO 중량%는 11.12%이다. 그 후, 실시예 1과 같은 방법으로 연마 패드를 제조했다.
- [0139] 실시예 4
- [0140] 반응 용기에 이소시아네이트 말단 프리폴리머 (a) 85중량부, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 (d) 15중량부, 및 상기 실리콘계 비이온 계면활성제 3중량부를 넣고, 온도를 80℃로 조정했다. 그 후, 교반 날개를 사용하여, 회전수 900rpm으로 반응계 내에 기포를 받아들이도록 약 4분간 격렬하게 교반했다. 여기에 미리 120℃에서 용융한 상기 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린) 38.9중량부를 첨가했다. NCO 중량%는 12.86%이다. 그 후, 실시예 1과 같은 방법으로 연마 패드를 제조했다.
- [0141] 실시예 5
- [0142] 반응 용기에 이소시아네이트 말단 프리폴리머 (a) 70중량부, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 (d) 30중량부, 및 상기 실리콘계 비이온 계면활성제 3중량부를 넣고, 온도를 80℃로 조정했다. 그 후, 교반 날개를 사용하여, 회전수 900rpm으로 반응계 내에 기포를 받아들이도록 약 4분간 격렬하게 교반했다. 여기에 미리 120℃에서 용융한 상기 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린) 35.4중량부를 첨가했다. NCO 중량%는 11.72%이다. 그 후, 실시예 1과 같은 방법으로 연마 패드를 제조했다.
- [0143] 실시예 6
- [0144] 반응 용기에 이소시아네이트 말단 프리폴리머 (a) 60중량부, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 (d) 40중량부, 및 상기 실리콘계 비이온 계면활성제 3중량부를 넣고, 온도를 80℃로 조정했다. 그 후, 교반 날개를 사용하여, 회전수 900rpm으로 반응계 내에 기포를 받아들이도록 약 4분간 격렬하게 교반했다. 여기에 미리 120℃에서 용융

한 상기 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린) 33.1중량부를 첨가했다. NCO 중량%는 10.96%이다. 그 후, 실시예 1과 같은 방법으로 연마 패드를 제조했다.

[0145] 비교예 1

[0146] 반응 용기에 이소시아네이트 말단 프리폴리머 (a) 100중량부, 및 상기 실리콘계 비이온 계면활성제 3중량부를 넣고, 온도를 80℃로 조정했다. 그 후, 교반 날개를 사용하여, 회전수 900rpm으로 반응계 내에 기포를 받아들이도록 약 4분간 격렬하게 교반했다. 여기에 미리 120℃에서 용융한 상기 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린) 42.3중량부를 첨가했다. NCO 중량%는 14%이다. 그 후, 실시예 1과 같은 방법으로 연마 패드를 제조했다.

[0147] 비교예 2

[0148] 반응 용기에 이소시아네이트 말단 프리폴리머 (a) 30중량부, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 (b) 70중량부, 및 상기 실리콘계 비이온 계면활성제 3중량부를 넣고, 온도를 80℃로 조정했다. 그 후, 교반 날개를 사용하여, 회전수 900rpm으로 반응계 내에 기포를 받아들이도록 약 4분간 격렬하게 교반했다. 여기에 미리 120℃에서 용융한 상기 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린) 22중량부를 첨가했다. NCO 중량%는 7.28%이다. 그 후, 실시예 1과 같은 방법으로 연마 패드를 제조했다.

[0149] 비교예 3

[0150] 반응 용기에 이소시아네이트 말단 프리폴리머 (a) 30중량부, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 (c) 70중량부, 및 상기 실리콘계 비이온 계면활성제 3중량부를 넣고, 온도를 80℃로 조정했다. 그 후, 교반 날개를 사용하여, 회전수 900rpm으로 반응계 내에 기포를 받아들이도록 약 4분간 격렬하게 교반했다. 여기에 미리 120℃에서 용융한 상기 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린) 32.6중량부를 첨가했다. NCO 중량%는 10.78%이다. 그 후, 실시예 1과 같은 방법으로 연마 패드를 제조했다.

[0151] 비교예 4

[0152] 반응 용기에 이소시아네이트 말단 프리폴리머 (b) 100중량부, 및 상기 실리콘계 비이온 계면활성제 3중량부를 넣고, 온도를 80℃로 조정했다. 그 후, 교반 날개를 사용하여, 회전수 900rpm으로 반응계 내에 기포를 받아들이도록 약 4분간 격렬하게 교반했다. 여기에 미리 120℃에서 용융한 상기 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린) 13.3중량부를 첨가했다. NCO 중량%는 4.4%이다. 그 후, 실시예 1과 같은 방법으로 연마 패드를 제조했다.

[0153] 비교예 5

[0154] 반응 용기에 이소시아네이트 말단 프리폴리머 (c) 100중량부, 및 상기 실리콘계 비이온 계면활성제 3중량부를 넣고, 온도를 80℃로 조정했다. 그 후, 교반 날개를 사용하여, 회전수 900rpm으로 반응계 내에 기포를 받아들이도록 약 4분간 격렬하게 교반했다. 여기에 미리 120℃에서 용융한 상기 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린) 28.4중량부를 첨가했다. NCO 중량%는 9.4%이다. 그 후, 실시예 1과 같은 방법으로 연마 패드를 제조했다.

[0155] 비교예 6

[0156] 반응 용기에 이소시아네이트 말단 프리폴리머 (b) 40중량부, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 (c) 60중량부, 및 상기 실리콘계 비이온 계면활성제 3중량부를 넣고, 온도를 80℃로 조정했다. 그 후, 교반 날개를 사용하여, 회전수 900rpm으로 반응계 내에 기포를 받아들이도록 약 4분간 격렬하게 교반했다. 여기에 미리 120℃에서 용융한 상기 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린) 22.4중량부를 첨가했다. NCO 중량%는 7.4%이다. 그 후, 실시예 1과 같은 방법으로 연마 패드를 제조했다.

[0157] 비교예 7

[0158] 반응 용기에 이소시아네이트 말단 프리폴리머 (d) 100중량부, 및 상기 실리콘계 비이온 계면활성제 3중량부를 넣고, 온도를 80℃로 조정했다. 그 후, 교반 날개를 사용하여, 회전수 900rpm으로 반응계 내에 기포를 받아들이도록 약 4분간 격렬하게 교반했다. 여기에 미리 120℃에서 용융한 상기 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린) 19.3중량부를 첨가했다. NCO 중량%는 6.4%이다. 그 후, 실시예 1과 같은 방법으로 연마 패드를 제조했다.

[0159] 실시예 및 비교예에서 얻어진 연마 패드를 사용해서 연마 시험을 행하고, 연마 특성을 평가했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0160] [표 1]

	실시에1	실시에2	실시에3	실시에4	실시에5	실시에6	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	비교예6	비교예7
포리율리머 a	85	60	70	85	70	60	100	30	30	—	—	—	—
포리율리머 b	15	40	30	—	—	—	—	70	—	100	—	40	—
포리율리머 c	—	—	—	—	—	—	—	—	70	—	100	60	—
포리율리머 d	—	—	—	15	30	40	—	—	—	—	—	—	100
저장탄성률(MPa)	1390	960	1180	1450	1250	1050	1790	370	890	52	670	420	140
$\tan \delta$	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
평균기포직경 (μm)	46	45	45	45	45	45	48	45	45	45	45	45	45
비중	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
D값도(도)	60	55	57	61	58	57	68	43	54	12	52	44	43
연마속도(A/min)	2430	2520	2480	2350	2380	2420	2310	2170	2150	2050	2250	2100	2100
생산량(A)	2050	2130	2080	2070	2100	2150	1950	3730	2200	7700	3100	3450	4800
드레스속도($\mu\text{m}/\text{min}$)	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

[0161]

[0162] 표 1의 결과로부터, 본 발명의 연마 패드는 평탄화 특성 및 내마모성이 모두 양호하지만, 비교예의 연마 패드는 평탄화 특성 또는 내마모성 중 어느 하나가 뒤떨어진다는 사실을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 CMP 연마에서 사용하는 연마 장치의 일례를 나타내는 개략적인 구성도이다.

[0029] 부호의 설명

[0030] 1: 연마 패드(연마층) 2: 연마 정반(定盤) 3: 연마제(슬러리)

[0031] 4: 연마 대상물(반도체 웨이퍼) 5: 지지대(폴리싱 헤드) 6, 7: 회전축

도면

도면1

