

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4943233号
(P4943233)

(45) 発行日 平成24年5月30日(2012.5.30)

(24) 登録日 平成24年3月9日(2012.3.9)

(51) Int.Cl.		F I	
B 2 4 B 37/20	(2012.01)	B 2 4 B 37/00	C
B 2 4 B 37/22	(2012.01)	B 2 4 B 37/00	W
H O 1 L 21/304	(2006.01)	H O 1 L 21/304	6 2 2 F

請求項の数 2 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2007-145583 (P2007-145583)	(73) 特許権者	000003148
(22) 出願日	平成19年5月31日(2007.5.31)		東洋ゴム工業株式会社
(65) 公開番号	特開2008-296333 (P2008-296333A)		大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号
(43) 公開日	平成20年12月11日(2008.12.11)	(74) 代理人	110000729
審査請求日	平成22年1月28日(2010.1.28)		特許業務法人 ユニアス国際特許事務所
		(74) 代理人	100105717
			弁理士 尾崎 雄三
		(74) 代理人	100104422
			弁理士 梶崎 弘一
		(74) 代理人	100104101
			弁理士 谷口 俊彦
		(72) 発明者	佐藤 彰則
			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
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 研磨パッドの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

機械発泡法により気泡分散ウレタン組成物を調製する工程、面材を送り出しつつ又はベルトコンベアを移動させつつ、該面材上又はベルトコンベア上の所定位置に光透過領域を配置する工程、前記光透過領域を配置していない前記面材上又はベルトコンベア上に前記気泡分散ウレタン組成物を連続的に吐出する工程、吐出した前記気泡分散ウレタン組成物上に別の面材又はベルトコンベアを積層する工程、厚さを均一に調整しつつ前記気泡分散ウレタン組成物を硬化させることによりポリウレタン発泡体からなる研磨領域を形成して研磨シートを作製する工程、前記研磨シートの片面に脂肪族及び/又は脂環族ポリイソシアネートを含むポリウレタン樹脂塗料を塗布し、硬化させて不透水性膜を形成する工程、及び前記研磨シートを裁断する工程を含む研磨パッドの製造方法。

【請求項2】

不透水性膜の厚さが20～100µmである請求項1記載の研磨パッドの製造方法。

【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の製造方法に関する

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】

半導体装置を製造する際には、ウエハ表面に導電性膜を形成し、フォトリソグラフィ、エッチング等を行うことにより配線層を形成する工程や、配線層の上に層間絶縁膜を形成する工程等が行われ、これらの工程によってウエハ表面に金属等の導電体や絶縁体からなる凹凸が生じる。近年、半導体集積回路の高密度化を目的として配線の微細化や多層配線化が進んでいるが、これに伴い、ウエハ表面の凹凸を平坦化する技術が重要となってきた。

10

【0003】

ウエハ表面の凹凸を平坦化する方法としては、一般的にケミカルメカニカルポリッシング（以下、CMPという）が採用されている。CMPは、ウエハの被研磨面を研磨パッドの研磨面に押し付けた状態で、砥粒が分散されたスラリー状の研磨剤（以下、スラリーという）を用いて研磨する技術である。CMPで一般的に使用する研磨装置は、例えば、図1に示すように、研磨パッド1を支持する研磨定盤2と、被研磨材（半導体ウエハ）4を支持する支持台（ポリッシングヘッド）5とウエハの均一加圧を行うためのバック材と、研磨剤の供給機構を備えている。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と被研磨材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、被研磨材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。

20

【0004】

従来、このような研磨パッドは、1) 金型に樹脂材料を流し込んで樹脂ブロックを作製し、その樹脂ブロックをスライサーでスライスして製造する方法、2) 金型に樹脂材料を流し込んで押圧することにより、薄いシート状にして製造する方法、3) 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にして製造する方法などのバッチ方式により製造されていた。

【0005】

30

また、バッチ方式の製造方法に起因する硬度や気泡サイズ等のバラツキを防止するために、ポリウレタン・ポリウレア研磨シート材を連続的に製造する方法が提案されている（特許文献1）。詳しくは、ポリウレタン原料と300μm以下の粒子径を有する微粉末や有機発泡剤を混合して、該混合物を一对の無限軌道面ベルト間に吐出し流延させる。その後、加熱手段によって該混合物の重合反応を行い、生成したシート状成形物を面ベルトから分離して研磨シート材を得る方法である。

【0006】

また、CMPを行う上で、ウエハ表面の平坦度の判定の問題がある。すなわち、希望の表面特性や平面状態に到達した時点を検知する必要がある。従来、酸化膜の膜厚や研磨速度等に関しては、テストウエハを定期的に処理し、結果を確認してから製品となるウエハを研磨処理することが行われてきた。

40

【0007】

しかし、この方法では、テストウエハを処理する時間とコストが無駄になり、また、あらかじめ加工が全く施されていないテストウエハと製品ウエハでは、CMP特有のローディング効果により、研磨結果が異なり、製品ウエハを実際に加工してみないと、加工結果の正確な予想が困難である。

【0008】

そのため、最近では上記の問題点を解消するために、CMPプロセス時に、その場で、希望の表面特性や厚さが得られた時点を検出できる方法が望まれている。このような検出については、様々な方法が用いられているが、測定精度や非接触測定における空間分解能

50

の点から、回転定盤内にレーザー光による膜厚モニタ機構を組み込んだ光学的検知方法（特許文献2、特許文献3）が主流となりつつある。

【0009】

前記光学的検知手段とは、具体的には光ビームを窓（光透過領域）を通して研磨パッド越しにウエハに照射して、その反射によって発生する干渉信号をモニタすることによって研磨の終点を検知する方法である。

【0010】

このような方法では、ウエハの表面層の厚さの変化をモニタして、表面凹凸の近似的な深さを知ることによって終点が決定される。このような厚さの変化が凹凸の深さに等しくなった時点で、CMPプロセスを終了させる。また、このような光学的手段による研磨の終点検知法およびその方法に用いられる研磨パッドについては様々なものが提案されてきた。

10

【0011】

例えば、固体で均質な190nmから3500nmの波長光を透過する透明なポリマーシートを少なくとも一部分に有する研磨パッドが開示されている（特許文献4）。また、段付の透明プラグが挿入された研磨パッドが開示されている（特許文献5）。また、ポリシング面と同一面である透明プラグを有する研磨パッドが開示されている（特許文献6）。

【0012】

一方、スラリーが研磨領域と光透過領域との境界（継ぎ目）から漏れ出さないための提案（特許文献7、8）もなされている。しかし、特許文献7、8では、透明シート又は流体不浸透性層を両面テープで研磨層に貼り合わせているため、研磨時にスラリーが浸入して剥がれやすいという問題があった。

20

【0013】

また、第一の樹脂の棒又はプラグを液状の第二の樹脂の中に配置し、前記第二の樹脂を硬化させて成形物を作製し、該成形物をスライスして光透過領域と研磨領域が一体化した研磨パッドを製造する方法が開示されている（特許文献9）。該製造方法によれば、光透過領域と研磨領域は一体化するため、スラリー漏れをある程度防止することができる。

【0014】

しかし、特許文献9の製造方法の場合、第一の樹脂の棒又はプラグを液状の第二の樹脂の中に配置する際に、両樹脂の界面にボイド（孔）が生じ、該ボイドからスラリー漏れが起こることがあった。また、特許文献9の方法は、長尺状の研磨パッドを作製する場合には採用することができない。

30

【0015】

【特許文献1】特開2004-169038号公報

【特許文献2】米国特許第5069002号明細書

【特許文献3】米国特許第5081421号明細書

【特許文献4】特表平11-512977号公報

【特許文献5】特開平9-7985号公報

【特許文献6】特開平10-83977号公報

40

【特許文献7】特開2001-291686号公報

【特許文献8】特表2003-510826号公報

【特許文献9】特開2005-210143号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明は、研磨領域と光透過領域との間からのスラリー漏れを防止することができ、光学的検知精度に優れる研磨パッドを製造する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】

【0017】

50

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の製造方法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。

【0018】

すなわち、本発明は、機械発泡法により気泡分散ウレタン組成物を調製する工程、面材を送り出しつつ又はベルトコンベアを移動させつつ、該面材上又はベルトコンベア上の所定位置に光透過領域を配置する工程、前記光透過領域を配置していない前記面材上又はベルトコンベア上に前記気泡分散ウレタン組成物を連続的に吐出する工程、吐出した前記気泡分散ウレタン組成物上に別の面材又はベルトコンベアを積層する工程、厚さを均一に調整しつつ前記気泡分散ウレタン組成物を硬化させることによりポリウレタン発泡体からなる研磨領域を形成して研磨シートを作製する工程、前記研磨シートの片面に脂肪族及びノ 10
又は脂環族ポリイソシアネートを含むポリウレタン樹脂塗料を塗布し、硬化させて不透水性膜を形成する工程、及び前記研磨シートを裁断する工程を含む研磨パッドの製造方法、に関する。

【0019】

上記製造方法によると、光透過領域を有する研磨シートを連続的に製造することができ、生産性よく研磨パッドを製造することができる。また、光透過領域と研磨領域とが一体成形されているため、研磨時にスラリーが光透過領域と研磨領域との隙間から漏れにくい。さらに、研磨シートの片面（研磨裏面）に不透水性膜を設けているためスラリー漏れを完全に防止することができる。該不透水性膜は、脂肪族及びノ又は脂環族ポリイソシアネートを含むポリウレタン樹脂で形成されており、光透過性及び柔軟性に優れるものである 20
。そのため、光学的検知精度に悪影響を及ぼさず、また長尺状の研磨パッドにした際に巻きやすいという利点がある。得られた研磨シートは、それ単独で研磨パッドとしてもよく、その片面にクッション層を積層して積層研磨パッドとしてもよい。

【0020】

前記不透水性膜の厚さは20～100 μm であることが好ましい。不透水性膜の厚さが20 μm 未満の場合にはスラリー漏れ防止効果が小さくなり、100 μm を超える場合には光透過性が悪くなったり、剛性が高くなって巻き取りにくくなる傾向にある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明における研磨領域は、微細気泡を有するポリウレタン発泡体からなり、気泡分散ウレタン組成物を硬化させることにより形成することができる。ポリウレタンは耐摩耗性に優れ、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、研磨領域の形成材料として好ましい材料である。 30

【0022】

前記ポリウレタンは、イソシアネート成分、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）、及び鎖延長剤等を原料とする。

【0023】

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-フェレンジイソシアネート、m-フェ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。 40

【0024】

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。

【0025】

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、ポリブチレンアジベ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、ポリカプロラクトン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。

10

【0026】

ポリオール成分として上述した高分子量ポリオールの他に、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)ベンゼン等の低分子量ポリオールを併用することが好ましい。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、ジエレントリアミン等の低分子量ポリアミンを用いてもよい。

20

【0027】

ポリオール成分中の高分子量ポリオールと低分子量ポリオールの比は、これらから製造される研磨領域に要求される特性により決められる。

【0028】

ポリウレタン発泡体をプレポリマー法により製造する場合において、プレポリマーの硬化には鎖延長剤を使用する。鎖延長剤は、少なくとも2個以上の活性水素基を有する有機化合物であり、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や低分子量ポリアミンを挙げることができる。これらは1種で用いても、2種以上を混合しても差し支えない。

30

40

【0029】

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領域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領域を得るためには、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。

【0030】

50

ポリウレタン発泡体の製造は、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 3 1 】

ポリウレタン発泡体は、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成分を混合して得られる気泡分散ウレタン組成物を硬化させることにより製造される。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 3 2 】

前記気泡分散ウレタン組成物は機械発泡法（メカニカルフロス法を含む）により調製する。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、SH-192、L-5340（東レダウコーニングシリコン社製）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の添加量は、ポリウレタン発泡体中に0.05～5重量%であることが好ましい。シリコン系界面活性剤の量が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%を超える場合には、シリコン系界面活性剤の可塑効果により高硬度のポリウレタン発泡体を得にくい傾向にある。

20

【 0 0 3 3 】

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 3 4 】

気泡分散ウレタン組成物を調製する方法の例について以下に説明する。かかる気泡分散ウレタン組成物の調製方法は、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。

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、攪拌して気泡分散ウレタン組成物を調製する。

【 0 0 3 5 】

前記微細気泡を形成するために使用される非反応性気体としては、可燃性でないものが好ましく、具体的には窒素、酸素、炭酸ガス、ヘリウムやアルゴン等の希ガスやこれらの混合気体が例示され、乾燥して水分を除去した空気の使用がコスト的にも最も好ましい。

【 0 0 3 6 】

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。

40

【 0 0 3 7 】

気泡分散ウレタン組成物には、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添加してもかまわない。触媒の種類及び添加量は、混合工程後、気泡分散ウレタン組成物をモールドに流し込む流動時間又は面材上等に吐出した後の硬化時間を考慮して選択する。

【 0 0 3 8 】

50

光透過領域は、研磨を行っている状態で高精度の光学終点検知を可能とし、波長300～800nmの全範囲で光透過率が40%以上であることが好ましく、より好ましくは光透過率が50%以上である。

【0039】

光透過領域の材料としては、例えば、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、及びアクリル樹脂などの熱硬化性樹脂；ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース系樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ハロゲン系樹脂（ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなど）、ポリスチレン、及びオレフィン系樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレンなど）などの熱可塑性樹脂；紫外線や電子線などの光により硬化する光硬化性樹脂、及び感光性樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0040】

前記光透過領域は、例えば、押出成形法や注型成形法により作製することができる。また、前記材料から形成された円筒状樹脂ブロック又は円柱状樹脂ブロックを所定形状の切削刃を用いて切断することにより目的とする形状の光透過領域を作製することができる。螺旋状に切断することにより長尺状の光透過領域を作製することができる。

【0041】

光透過領域は、長尺状であってもよく、短冊状であってもよく、目的とする研磨パッドの形状（長尺状、円形状など）に応じて作製する。長尺状の場合、長さは通常5m程度であり、好ましくは8m以上である。また、光透過領域の高さは研磨領域との関係で適宜調整可能であるが、通常0.5～3mm程度であり、好ましくは0.8～2mmである。

20

【0042】

光透過領域の硬度は特に制限されないが、アスカード硬度で30～60度であることが好ましく、より好ましくは30～50度である。30度未満の場合には光透過領域が変形しやすくなるため安定した光学的終点検出が困難となり、60度を超える場合には被研磨材表面にスクラッチが発生しやすくなる傾向にある。

【0043】

本発明で使用する面材は特に制限されず、例えば、紙、布、不織布、及び樹脂フィルムなどが挙げられるが、特に耐熱性を有すると共に可とう性を有する樹脂フィルムであることが好ましい。

30

【0044】

面材を形成する樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイミド、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリフルオロエチレンなどの含フッ素樹脂、ナイロン、セルロースなどを挙げることができる。

【0045】

面材の厚さは特に制限されないが、強度や巻き取り等の観点から20～200μm程度であることが好ましい。また、面材の幅も特に制限されないが、要求される研磨パッドの大きさを考慮すると60～250cm程度であることが好ましい。

40

【0046】

なお、面材の表面には離型処理が施されていることが好ましい。これにより、研磨シートを作製した後に面材の剥離操作を容易に行うことができる。

【0047】

以下、本発明の研磨パッドを製造する方法について説明する。図2は、本発明の研磨パッドの製造工程の例を示す概略図である。

【0048】

ロールから送り出された面材8はベルトコンベア9上を移動している。なお、面材8を用いずに、離型処理を施したベルトコンベア9を用いてもよい。まず、面材8又はベルトコンベア9の所定位置に光透過領域10をロール等から送り出すことにより配置する。光

50

透過領域10は、面材8又はベルトコンベア9の略中央に1つ設けてもよく、所定間隔で2つ以上設けてもよい。ただし、光透過領域10の数が多くなりすぎると研磨に關与する研磨領域の面積が相対的に小さくなるため研磨特性の観点から好ましくない。したがって、例えば、幅が60～100cm程度の面材8又はベルトコンベア9を使用する場合、光透過領域10の数は1～3つであることが好ましい。また、長尺状の光透過領域10は、図2に示すように連続的に配置され、短冊状の光透過領域を用いる場合は、間欠的に配置される。

【0049】

その後、光透過領域10を配置していない面材8上又はベルトコンベア9上に前記気泡分散ウレタン組成物11をミキシングヘッド12の吐出ノズルから連続的に吐出する。面材8又はベルトコンベア9の移動速度や気泡分散ウレタン組成物11の吐出量は、研磨層の厚さを考慮して適宜調整する。

10

【0050】

その後、吐出した前記気泡分散ウレタン組成物11上に面材13又はベルトコンベア(図示せず)を積層し、厚さを均一に調整しつつ気泡分散ウレタン組成物11を硬化させることによりポリウレタン発泡体からなる研磨領域を形成して長尺状の研磨シートを得る。厚さを均一に調整する手段としては、例えば、ニップロール、コーターロールなどのロール14、ドクターブレードなどが挙げられる。また、気泡分散ウレタン組成物11の硬化は、例えば、厚さを均一に調整した後に、ベルトコンベア上に設けられた加熱オーブン(図示せず)内を通過させることにより行われる。加熱温度は40～100程度であり、加熱時間は5～10分程度である。流動しなくなるまで反応した気泡分散ウレタン組成物11を加熱、ポストキュアすることは、ポリウレタン発泡体の物理的特性を向上させる効果がある。

20

【0051】

得られた長尺状の研磨シートは、例えば、裁断機により数メートルの反物状に裁断される。長さは使用する研磨装置に応じて適宜調整されるが、通常5～10m程度である。通常、裁断した後にポストキュア及び面材を剥離する工程が行われるが、裁断する前にポストキュア及び面材を剥離する工程を行ってもよい。なお、面材を剥離する前にポストキュアしてもよく、面材を剥離した後にポストキュアしてもよいが、通常面材と研磨シートとは熱収縮率が異なるため、研磨シートの変形を防止する観点から面材を剥離した後にポストキュアすることが好ましい。ポストキュア後、長さを調整するため及び厚みを均一にするために研磨シートの端部を裁断除去してもよい。

30

【0052】

また、得られた長尺状の研磨シートを、例えば、裁断機により所望の形状(例えば、円形、正方形、矩形など)よりやや大きい形状で1次裁断し、その後、ポストキュア及び面材を剥離する工程などを行ってもよい。通常、裁断した後にポストキュア及び面材を剥離する工程が行われるが、裁断する前にポストキュア及び面材を剥離する工程を行ってもよい。裁断する際には、光透過領域が研磨シートの所定位置に配置されるように裁断する。なお、面材を剥離する前にポストキュアしてもよく、面材を剥離した後にポストキュアしてもよいが、通常面材と研磨シートとは熱収縮率が異なるため、研磨シートの変形を防止する観点から面材を剥離した後にポストキュアすることが好ましい。ポストキュア後、研磨シートは、所望の形状に合わせて2次裁断される。円形に裁断する場合、直径は50～200cm程度であり、好ましくは50～100cmである。

40

【0053】

前記ポリウレタン発泡体の平均気泡径は、30～80 μ mであることが好ましく、より好ましくは30～60 μ mである。この範囲から逸脱する場合は、研磨速度が低下したり、研磨後の被研磨材(ウエハ)のプラナリティ(平坦性)が低下する傾向にある。

【0054】

研磨領域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、1.2～2.5mmであることが好ましい。

50

【0055】

また、研磨領域の比重は、0.5～1.0であることが好ましい。比重が0.5未満の場合、研磨領域の表面の強度が低下し、被研磨材のプラナリティ（平坦性）が悪化する傾向にある。一方、1.0より大きい場合は、研磨領域表面での微細気泡の数が少なくなり、平坦化特性は良好であるが、研磨速度が悪化する傾向にある。

【0056】

また、研磨領域の硬度は、アスカーD硬度計にて、45～65度であることが好ましい。D硬度が45度未満の場合、被研磨材のプラナリティ（平坦性）が悪化する傾向にある。一方、65度より大きい場合は、プラナリティは良好であるが、被研磨材のユニフォームリティ（均一性）が悪化する傾向にある。

10

【0057】

また、研磨シートの厚みバラツキは100μm以下であることが好ましい。厚みバラツキが100μmを越えるものは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。

【0058】

研磨シートの厚みバラツキを抑える方法としては、研磨シートの表面をバフ機でバフイングする方法が挙げられる。なお、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。

20

【0059】

本発明の研磨シートにおいて、被研磨材（ウエハ）と接触する研磨領域表面は、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領域は、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。

30

【0060】

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て機械切削する方法、所定の表面形状を有したプレス板で樹脂をプレスする方法、及び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。

【0061】

本発明においては、前記研磨シートの片面（研磨裏面）に脂肪族及び/又は脂環族ポリイソシアネートを含むポリウレタン樹脂塗料を塗布し、硬化させて不透水性膜を形成して研磨層を作製する。不透水性膜の形成は、長尺状の研磨シートを裁断する前に行ってもよく、裁断した後に行ってもよい。

40

【0062】

前記ポリウレタン樹脂塗料としては、イソシアネート成分として脂肪族及び/又は脂環族ポリイソシアネートを含有する一液型又は二液型のポリウレタン樹脂塗料を特に制限なく使用できる。脂肪族及び/又は脂環族ポリイソシアネートを用いることにより、光透過性及び柔軟性に優れた不透水性膜を形成することができる。

【0063】

脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、エチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、及び1,6-ヘキサメチレンジイソシア

50

ネット（HDI）などが挙げられる。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。

【0064】

脂環族ポリイソシアネートとしては、例えば、1,4-シクロヘキサ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、及びノルボルナンジイソシアネートなどが挙げられる。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。

【0065】

前記脂肪族又は脂環族ポリイソシアネートは、ビウレット型、アダクト型、又はイソシアヌレート型などに変性されていてもよく、プレポリマーであってもよい。

10

【0066】

不透水性膜は、研磨領域と光透過領域との接触部分を少なくとも覆うように形成することが必要であり、スラリー漏れを完全に防止するために研磨シートの片面全面に形成することが好ましい。

【0067】

不透水性膜の厚さは、20～100 μm であることが好ましく、より好ましくは20～60 μm である。

【0068】

不透水性膜の硬度は、長尺研磨パッドの巻き取り性の観点から光透過領域の硬度よりも小さくすることが好ましく、アスカード硬度で20～50度であることが好ましく、より好ましくは20～40度である。

20

【0069】

また、不透水性膜は、高精度の光学終点検知を可能にするために、波長300～800nmの全範囲で光透過率が30%以上であることが好ましく、より好ましくは40%以上である。

【0070】

研磨層は、曲げ弾性率が120MPa以下であることが好ましく、より好ましくは100MPa以下である。曲げ弾性率が120MPaを超えると長尺状の研磨パッドにした際に巻き取りにくくなる傾向にある。

【0071】

本発明の研磨パッドは、前記研磨層のみであってもよく、前記研磨層と他の層（例えばクッション層、接着層など）との積層体であってもよい。

30

【0072】

前記クッション層は、研磨層の特性を補うものである。クッション層は、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ウエハ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、ウエハ全体の均一性をいう。発泡体シートの特性によって、プラナリティを改善し、クッション層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、クッション層は研磨領域より柔らかいものを用いることが好ましい。

40

【0073】

クッション層としては、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。

【0074】

前記研磨層とクッション層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層とを両面テープで挟みプレスする方法が挙げられる。なお、光透過領域に対応する部分にはクッション層を設けないことが好ましい。

【0075】

50

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。クッション層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。

【0076】

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。

10

【0077】

半導体デバイスは、前記長尺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、下記方法により研磨される。

【0078】

図3は、ウェブ型の研磨装置を用いて半導体ウエハを研磨する方法を示す概略図である。最初に長尺研磨パッド15は主に供給ロール16aに巻きつけられている。そして、多数の半導体ウエハ4が研磨されると使用済領域の研磨パッドは、回収ロール16bによって巻き取られ、それに伴い未使用領域の研磨パッドが供給ロール16aから送り出される。

20

【0079】

図4は、直線型の研磨装置を用いて半導体ウエハを研磨する方法を示す概略図である。長尺研磨パッド15は、ロール17の周りを回転するようにベルト状に配置されている。そして、直線的に動いている研磨パッド上で半導体ウエハ4が次々に研磨される。

【0080】

図5は、往復型の研磨装置を用いて半導体ウエハを研磨する方法を示す概略図である。長尺研磨パッド15は、ロール17間を往復するようにベルト状に配置されている。そして、左右に往復運動している研磨パッド上で半導体ウエハ4が次々に研磨される。

30

【0081】

なお、図中には示していないが、通常上記研磨装置は、長尺研磨パッドを支持する研磨定盤（プラテン）、半導体ウエハを支持する支持台（ポリシングヘッド）、ウエハへの均一加圧を行うためのバックング材、及び研磨剤（スラリー）の供給機構を備えている。研磨定盤と支持台とは、それぞれに支持された長尺研磨パッドと半導体ウエハとが対向するように配置され、支持台は回転軸を備えている。研磨に際しては、支持台を回転させつつ半導体ウエハを長尺研磨パッドに押し付け、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、及びウエハ回転数などは特に制限されず、適宜調整して行われる。

40

【0082】

また、半導体デバイスは、前記円形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。例えば、図1に示すように、研磨パッド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、

50

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。

【0083】

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】

【0084】

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。

【0085】

〔アスカード硬度測定〕

JIS K 6253 - 1997に準拠して行った。2cm×2cm(厚み：任意)の大きさに切り出した光透過領域を硬度測定用試料とした。また、実施例1、2及び比較例1で用いたポリウレタン樹脂塗料から不透水性膜を作製し、2cm×2cm(厚み：任意)の大きさに切り出して硬度測定用試料とした。また、比較例2で用いたPET基材を2cm×2cm(厚み：任意)の大きさに切り出して硬度測定用試料とした。これら硬度測定用試料を温度23±2、湿度50%±5%の環境で16時間静置した。測定時には、各試料を重ね合わせ、厚み6mm以上とした。硬度計(高分子計器社製、アスカード型硬度計)を用い、硬度を測定した。

【0086】

〔不透水性膜又はPET基材の光透過率の評価〕

実施例1、2及び比較例1で用いたポリウレタン樹脂塗料から不透水性膜をそれぞれ作製し、10mm×50mm(厚み：1mm)の大きさに切り出して光透過率測定用試料とした。また、比較例2で用いたPET基材を10mm×50mmの大きさに切り出して光透過率測定用試料とした。各試料を超純水が充填されたガラスセル(光路長10mm×光路幅10mm×高さ45mm、相互理化学硝子製作所製)に入れ、分光光度計(島津製作所製、UV-1600PC)を用いて、測定波長300~800nmで測定した。得られた光透過率の測定結果をLambert-Beerの法則を用いて、厚み1mmの光透過率に換算し、下記基準で評価した。

○：波長300~800nmの全範囲で光透過率が30%以上である。

×：波長300~800nmの範囲で光透過率が30%未満になる場合がある。

【0087】

〔曲げ弾性率の測定〕

作製した研磨パッドを幅10mm×長さ30mmの大きさに切り出したものをサンプルとした。測定装置(インストロン社製、5864卓上型試験機システム)を用い、下記条件で曲げ弾性率を測定した。

・曲げ強度測定用治具：支点間距離22mm

・クロスヘッド速度：0.6mm/min

・移動変位量：4mm

【0088】

〔剥離(浮き)の有無の評価〕

50mmの円柱管に作製した研磨パッド(幅700mm×長さ8m)を巻き付け、研磨シートと不透水性膜又はPET基材との間に剥離(浮き)が生じたか否かを観察し、下記基準で評価した。

○：剥離(浮き)なし

×：剥離(浮き)あり

【0089】

製造例

〔気泡分散ウレタン組成物の調製〕

10

20

30

40

50

トルエンジイソシアネート(2,4-体/2,6-体=80/20の混合物)32重量部、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート8重量部、ポリテトラメチレングリコール(数平均分子量:1006)54重量部、及びジエチレングリコール6重量部を混合し、80℃で120分間加熱攪拌してイソシアネート末端プレポリマー(イソシアネート当量:2.1meq/g)を作製した。該イソシアネート末端プレポリマー100重量部、シリコン系界面活性剤(東レダウコーニングシリコン社製、SH-192)3重量部を混合して80℃に温度調節した混合物を調製した。該混合物80重量部、及び120℃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)20重量部を混合チャンバー内で混合し、同時に空気を混合物中に機械的に攪拌することにより分散させて気泡分散ウレタン組成物を調製した。

10

【0090】

〔光透過領域の作製〕

容器に1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート770重量部、及び1,3-ブタンジオール230重量部を入れ、80℃で120分間加熱攪拌してイソシアネート末端プレポリマーを作製した。また、数平均分子量650のポリテトラメチレングリコール29重量部、トリメチロールプロパン13重量部、及び触媒(花王製、KaonO.25)0.43重量部を80℃にて混合攪拌して混合液を得た。その後、80℃に温度調節した混合液に前記イソシアネート末端プレポリマー100重量部を加え、ハイブリッドミキサー(キーエンス社製)で十分に攪拌し、その後脱泡した。この反応液を離型処理したモールド上に滴下し、その上に離型処理したPETフィルムを被せ、ニップロールにて厚みを調整した。その後、該モールドを100℃のオーブンに入れ、16時間ポストキュアを行ってポリウレタン樹脂シート(幅150mm、厚さ1.4mm、長さ8m)を作製した。切削刃を用いて該ポリウレタン樹脂シートを幅10mmで切断して長尺光透過領域(D硬度:45度)を作製した。

20

【0091】

〔長尺研磨シートの作製〕

ポリエチレンテレフタレート(PET)からなる面材(厚さ50μm、幅100cm)を送り出しつつ、該面材の中央部に前記長尺光透過領域を配置した。その後、長尺光透過領域を配置していない面材上に前記気泡分散ウレタン組成物を連続的に吐出した。そして、PETからなる別の面材(厚さ50μm、幅100cm)で気泡分散ウレタン組成物を覆い、ニップロールを用いて厚さを均一に調整した。その後、80℃に加熱することにより該組成物を硬化させてポリウレタン発泡体からなる長尺研磨領域を形成して長尺研磨シートを得た。その後、該研磨シートを7mの長さで裁断し、面材を剥離し、110℃で6時間ポストキュアした。次に、パフ機(アミテック社製)を使用して該研磨シートの表面をパフ処理し、厚みを1.27mmに整えた。そして、該長尺研磨シートの研磨表面に溝加工機(東邦鋼機社製)を用いて溝加工を施した。

30

【0092】

実施例1

1,4-ブタンジオール7重量部、トリメチロールプロパン7重量部、数平均分子量650のポリテトラメチレングリコール21.1重量部、及び触媒(花王製、KaonO.25)0.6重量部を混合攪拌して混合液を得た。該混合液にHDI系プレポリマー(日本ポリウレタン製、コロネート2612)100重量部を加えて、ハイブリッドミキサーで十分に攪拌し、その後脱泡してポリウレタン樹脂塗料を調製した。作製した長尺研磨シートの研磨裏面全体に前記ポリウレタン樹脂塗料を塗布し、70℃で加熱硬化させて不透水性膜(厚さ:20μm、D硬度:20度)を形成して長尺研磨パッドを作製した。

40

【0093】

実施例2

1,4-ブタンジオール12.6重量部、トリメチロールプロパン3.4重量部、数平均分子量650のポリテトラメチレングリコール6.9重量部、及び触媒(花王製、KaonO.25)0.6重量部を混合攪拌して混合液を得た。該混合液にHDI系プレポ

50

リマー（日本ポリウレタン製、コロネート2612）100重量部を加えて、ハイブリッドミキサーで十分に攪拌し、その後脱泡してポリウレタン樹脂塗料を調製した。作製した長尺研磨シートの研磨裏面全体に前記ポリウレタン樹脂塗料を塗布し、70℃で加熱硬化させて不透水性膜（厚さ：40μm、D硬度：39度）を形成して長尺研磨パッドを作製した。

【0094】

比較例1

トリメチロールプロパン2.9重量部、数平均分子量650のポリテトラメチレングリコール56重量部、PCL305（ダイセル化学工業製）59重量部、PCL205（ダイセル化学工業製）30重量部、及び触媒（花王製、Kaono.25）0.05重量部を混合攪拌して混合液を得た。該混合液に4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート100重量部を加えて、ハイブリッドミキサーで十分に攪拌し、その後脱泡してポリウレタン樹脂塗料を調製した。作製した長尺研磨シートの研磨裏面全体に前記ポリウレタン樹脂塗料を塗布し、70℃で加熱硬化させて不透水性膜（厚さ：20μm、D硬度：40度）を形成して長尺研磨パッドを作製した。

10

【0095】

比較例2

作製した長尺研磨シートの研磨裏面全体に両面テープ（積水化学工業社製、ダブルタックテープ）を介してPET基材（厚さ：75μm）を貼り合わせて長尺研磨パッドを作製した。

20

【0096】

【表1】

	光透過率の評価	曲げ弾性率 (MPa)	剥離(浮き)の評価
実施例1	○	85.2	○
実施例2	○	98.4	○
比較例1	×	95.7	○
比較例2	×	132.4	×

表1から明らかのように、本発明の研磨パッドは光学的検知精度に優れ、円柱管に巻き付けた際に剥離（浮き）が生じにくく、巻き取りやすいものである。また、本発明の研磨パッドは、不透水性膜を設けているためスラリー漏れを完全に防止することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0097】

【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】本発明の長尺研磨シートの製造工程の例を示す概略図

【図3】ウェブ型の研磨装置を用いて半導体ウエハを研磨する方法を示す概略図

【図4】直線型の研磨装置を用いて半導体ウエハを研磨する方法を示す概略図

【図5】往復型の研磨装置を用いて半導体ウエハを研磨する方法を示す概略図

【符号の説明】

【0098】

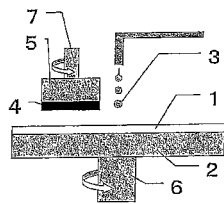
- 1：研磨パッド
- 2：研磨定盤
- 3：研磨剤（スラリー）
- 4：被研磨材（半導体ウエハ）
- 5：支持台（ポリシングヘッド）
- 6、7：回転軸
- 8、13：面材
- 9：ベルトコンベア
- 10：光透過領域
- 11：気泡分散ウレタン組成物

40

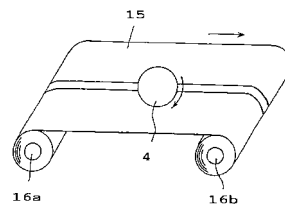
50

- 12 : ミキシングヘッド
- 14 : ロール
- 15 : 長尺研磨パッド
- 16a : 供給ロール
- 16b : 回収ロール
- 17 : ロール

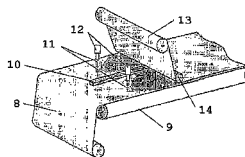
【図1】



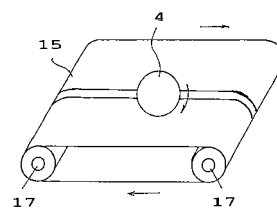
【図3】



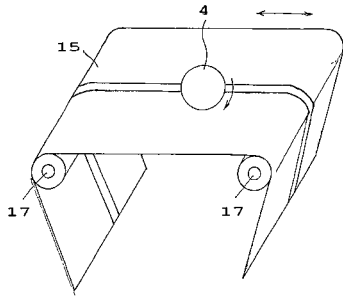
【図2】



【図4】



【 図 5 】



フロントページの続き

- (72)発明者 廣瀬 純司
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
- (72)発明者 中村 賢治
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
- (72)発明者 福田 武司
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
- (72)発明者 堂浦 真人
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

審査官 中村 泰二郎

- (56)参考文献 特開2007-061929(JP,A)
特開2007-088464(JP,A)
特開2004-343090(JP,A)
特開2006-159386(JP,A)
特開2006-187838(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B24B 37/00 - 37/34
H01L 21/304