



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년04월16일  
(11) 등록번호 10-1134058  
(24) 등록일자 2012년03월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B24B 37/00 (2006.01) H01L 21/304 (2006.01)  
B24D 11/00 (2006.01) C08G 18/10 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2009-7013450(분할)  
(22) 출원일자(국제) 2006년05월10일  
심사청구일자 2011년04월12일  
(85) 번역문제출일자 2009년06월26일  
(65) 공개번호 10-2009-0078846  
(43) 공개일자 2009년07월20일  
(62) 원출원 특허 10-2007-7026853  
원출원일자(국제) 2006년05월10일  
심사청구일자 2007년11월19일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/309380  
(87) 국제공개번호 WO 2006/123559  
국제공개일자 2006년11월23일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2005-144292 2005년05월17일 일본(JP)  
(뒷면에 계속)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2002144220 A\*  
JP2003062748 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
도요 고무 교교 가부시키키가이샤  
일본 오사카후 오사카시 니시쿠 에도보리 1초메  
17반 18고  
(72) 발명자  
가즈노 아쓰시  
일본 오사카후 오사카시 니시쿠 에도보리 1초메  
17반 18고 도요 고무 교교 가부시키키가이샤내  
오가와 가즈유키  
일본 오사카후 오사카시 니시쿠 에도보리 1초메  
17반 18고 도요 고무 교교 가부시키키가이샤내  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

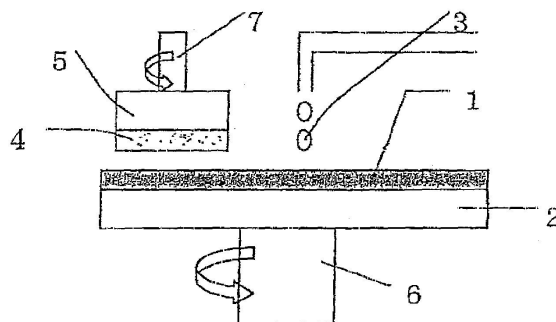
심사관 : 박영근

(54) 발명의 명칭 연마 패드

(57) 요약

본 발명의 목적은, 연마 대상물의 표면에 스크래치가 잘 발생하지 않으며, 평탄화 특성이 우수한 연마 패드를 제공하는 것이다. 본 발명의 연마 패드는, 미세 기포를 가지는 폴리우레탄 수지 발포체로 이루어지는 연마층을 가지며, 상기 폴리우레탄 수지 발포체는, 인장 파단 연신이 25~120%이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**나카모리 마사히코**

일본 시가켄 오쓰시 가타타 2쵸메 1-1 도요 보세키  
가부시키키가이샤 소고 겐큐쇼내

**야마다 다카토시**

일본 시가켄 오쓰시 가타타 2쵸메 1-1 도요 보세키  
가부시키키가이샤 소고 겐큐쇼내

**시모무라 데쓰오**

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

(30) 우선권주장

JP-P-2005-144304 2005년05월17일 일본(JP)

JP-P-2005-144318 2005년05월17일 일본(JP)

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

미세 기포를 가지는 폴리우레탄 수지 발포체로 이루어지고, 연마 표면에 요철 구조를 가지는 연마층을 포함하는 연마 패드에 있어서,

상기 폴리우레탄 수지 발포체는, 아스카 D 경도가 45~55도, 비중이 0.8~0.86, 및 인장 파단 연신이 120~150%이고,

드레싱 속도가 5~10  $\mu\text{m}/\text{min}$ 인 것을 특징으로 하는 연마 패드.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리우레탄 수지 발포체는, 고분자량 폴리올 성분과 이소시아네이트 성분을 함유하여 이루어지는 1종 또는 2종 이상의 이소시아네이트 말단 프리폴리머와 쇄연장제와의 반응 경화체이며, 또한 상기 이소시아네이트 말단 프리폴리머의 NCO 중량%(2종 이상의 경우에는, 평균 NCO 중량%)는 9.3~10.5중량%인 것을 특징으로 하는 연마 패드.

### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 고분자량 폴리올 성분은, 수평균 분자량 500~850의 고분자량 폴리올 A와 수평균 분자량 900~1500의 고분자량 폴리올 B이며, 그 함유 비율이  $A/B=5/95 \sim 35/65$ (중량%)인 것을 특징으로 하는 연마 패드.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 폴리우레탄 수지 발포체는, 인장 강도가 15~25MPa인 것을 특징으로 하는 연마 패드.

### 청구항 5

제2항에 있어서,

상기 쇄연장제는, 방향족 디아민인 것을 특징으로 하는 연마 패드.

### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 방향족 디아민은, 3,5-비스(메틸티오)-2,4-톨루엔디아민 및 3,5-비스(메틸티오)-2,6-톨루엔디아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 연마 패드.

### 청구항 7

제2항에 있어서,

상기 이소시아네이트 성분은, 방향족 디이소시아네이트 및 지환식 디이소시아네이트를 병용하는 것을 특징으로 하는 연마 패드.

### 청구항 8

제7항에 있어서,

상기 방향족 디이소시아네이트는 톨루엔디이소시아네이트이며, 지환식 디이소시아네이트는 디시클로헥실메탄디이소시아네이트인 것을 특징으로 하는 연마 패드.

### 청구항 9

제1항에 있어서,

상기 폴리우레탄 수지 발포체는, 수산기를 가지지 않는 실리콘계 비이온 계면활성제를 0.05 ~ 10중량% 함유하는 것을 특징으로 하는 연마 패드.

## 청구항 10

삭제

## 청구항 11

반도체 웨이퍼의 표면을 연마하는 방법으로서,

제1항에 따른 연마 패드를 사용하여 반도체 웨이퍼의 표면을 연마하는 것을 특징으로 하는 방법.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 렌즈, 반사 미러 등의 광학 재료나 실리콘 웨이퍼, 하드 디스크용 유리 기판, 알루미늄 기판, 및 일반적인 금속 연마 가공 등의 고도의 표면 평탄성이 요구되는 재료의 평탄화 가공을 안정적이고, 또한 높은 연마 효율로 수행할 수 있는 연마 패드에 관한 것이다. 본 발명의 연마 패드는, 특히 실리콘 웨이퍼 및 그 위에 산화물층, 금속층 등이 형성된 디바이스를 평탄화하거나, 또한 이들 산화물층이나 금속층을 적층·형성하기 전에 평탄화하는 공정에 적절하게 사용된다.

#### 배경 기술

[0002] 고도의 표면 평탄성이 요구되는 재료의 대표적인 것으로서는, 반도체 집적회로(IC, LSI)를 제조하는 실리콘 웨이퍼라 지칭되는 단결정 실리콘 원반을 들 수 있다. 실리콘 웨이퍼는, IC, LSI 등의 제조 공정에 있어서, 회로 형성에 사용하는 각종 박막의 신뢰할 수 있는 반도체 접합을 형성하기 위하여, 산화물층이나 금속층을 적층·형성하는 각 공정에 있어서, 표면을 높은 정밀도로 평탄하게 마무리해야 할 필요가 있다. 이와 같은 연마 마무리 공정에 있어서는, 일반적으로 연마 패드는 플레튼(platen)이라 지칭되는 회전 가능한 지지 원반에 고착되고, 반도체 웨이퍼 등의 가공물은 연마 헤드에 고착된다. 그리고, 쌍방의 운동에 의해, 플레튼과 연마 헤드 사이에 상대 속도를 발생시키고, 또한 연마용 입자를 포함하는 연마 슬러리를 연마 패드상에 연속적으로 공급함으로써, 연마 조작이 실행된다.

[0003] 연마 패드의 연마 특성으로서, 연마 대상물의 평탄성(planarity) 및 면 균일성이 우수하고, 연마 속도가 큰 것이 요구된다. 연마 대상물의 평탄성, 면 균일성은, 연마층을 고탄성유화함으로써 어느 정도는 개선할 수 있다.

[0004] 차세대 소자로의 발전을 고려하면, 평탄성을 더욱 향상시킬 수 있는 고경도의 연마 패드가 필요하다. 평탄성을 향상시키기 위해서는, 무발포계의 딱딱한 연마 패드를 사용할 수도 있다. 그러나, 이와 같은 딱딱한 패드를 사용할 경우, 연마 대상물의 피연마면에 스크래치(흠집)가 발생하는 문제가 있다. 또한, 무발포계 연마 패드는, 연마 조작시에 슬러리 중의 연마용 입자를 패드 표면에 충분히 유지할 수 없으므로, 연마 속도의 관점에서도 바람직하지 않다.

[0005] 또한, 비수용성 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 생기며, 또한 연마 패드가 팽윤하여 연마 패드 표면의 경도가 저하되므로, 스크래치의 저감과 연마 속도의 향상에는 효과적이다. 그러나, 상기 연마 패드는 패드 표면이 팽윤하여 경도가 저하되므로 평탄화 특성에 있어서는 불충분하다.

[0006] 또한, 평탄성 향상과 스크래치 저감을 양립시키기 위하여, 유기 폴리이소시아네이트, 수용성 고분자 폴리올을 함유하는 고분자량 폴리올, 및 저분자량 폴리올을 반응시켜서 이루어지는 이소시아네이트 말단 프리폴리머와쇄연장제와의 중합체로 이루어지는 연마 패드가 개시되어 있다(특허 문헌 2). 그러나, 상기 연마 패드도 패드 표면이 팽윤하여 경도가 저하되므로, 향후 요구되는 평탄화 특성을 충분히 만족시킬 수 없다.

- [0007] 한편, 연마 속도는, 기포를 함유하는 발포체로 함으로써, 슬러리의 유지량을 증가시키는 방법으로 향상시킬 수 있다.
- [0008] 상기 특성을 만족시키는 연마 패드로서, 폴리우레탄 수지 발포체로 이루어지는 연마 패드가 제안되어 있다(특허 문헌 3, 4). 상기 폴리우레탄 수지 발포체는, 이소시아네이트 말단 프리폴리머와쇄연장제(경화제)를 반응시킴으로써 제조되며, 이소시아네이트 프리폴리머의 고분자량 폴리올 성분으로서는, 내가수분해성, 탄성 특성, 내마모성 등의 관점으로부터, 폴리에테르(특히, 수평균 분자량이 500~1600인 폴리테트라메틸렌글리콜)나 폴리카보네이트가 바람직한 재료로서 사용되고 있다.
- [0009] 그러나, 연마 패드의 평탄화 특성을 향상시키기 위하여 연마층을 고탄성율화(고경도화)하면, 비중이 높아지고, 그 결과, 단위 면적당 기포수가 작아져서 연마 속도가 저하된다는 문제가 있었다.
- [0010] 또한, 슬러리의 유지량을 더욱 증가시키는 방법으로서, 연마 패드 자체를 친수성으로 하는 방법을 들 수 있으며, 구체적으로는 (1) 수산기 등의 친수성기를 매트릭스 재료에 도입하는 방법, (2) 매트릭스 재료와 친수성 물질을 혼합하는 방법을 들 수 있다. 예를 들면, (A) 가교 엘라스토머와 (B) 히드록시기 등의 작용기를 가지는 물질을 함유하는 연마 패드용 조성물이 개시되어 있다(특허 문헌 5). 또한, 연마 공구를 구성하는 재료에, 친수성 물질을 추가로 첨가한, 친수성기를 부가(변성)한 연마 공구가 개시되어 있다(특허 문헌 6). 또한, 친수성이며, 또한 실질적으로 물에 불용인 시트형 물질을 함유하는 열경화성 고분자 매트릭스 수지로 이루어지는 연마 패드가 개시되어 있다(특허 문헌 7). 또한, 친수성기를 가지는 화합물이 공중합된 우레탄 수지를 함유하고, 또한 친수제를 함유하는 폴리우레탄 조성물로 이루어지는 연마 패드가 개시되어 있다(특허 문헌 8).
- [0011] 그러나, (1)의 방법에서는 매트릭스 재료가 폴리우레탄일 경우, 수산기 등의 활성 수소를 포함하는 친수성기가 폴리우레탄 합성시에 이소시아네이트기와 반응하고, 그 결과 미반응의 폴리올 성분이 재료 중에 잔존할 우려가 있다. 그리고, 이 잔존 폴리올 성분이 가스적 효과를 가져오므로, 연마 패드의 물성 저하되는 경향이 있다. 또한, (2)의 방법에서는 친수성 물질을 매트릭스 재료 중에 균일하게 혼합시키는 것이 곤란하고, 물성이 균일한 연마 패드를 얻을 수 없다.
- [0012] 한편, 연마 속도가, 사용 직후부터 사용 종료 사이에 변동되면, 연마 조건을 조정해야만 되므로, 연마 효율이 저하된다는 문제도 있었다.
- [0013] 예를 들면, 반도체 웨이퍼를 효율적으로 연마할 수 있으며, 또한 평탄성이 뛰어난 비발포 우레탄 연마재를 제공하는 것을 목적으로 하여, 이소시아네이트 말단 우레탄 프리폴리머와 활성 수소 함유 화합물로 이루어지고, 이소시아네이트 말단 우레탄 프리폴리머가 폴리이소시아네이트로서 방향족계 디이소시아네이트를 사용하고, 또한 고분자 폴리올과 저분자 폴리올로 이루어지는 폴리올 성분 중의 저분자 폴리올이, 디에틸렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜 등을 사용하여 얻어지는 연마재 조성물로 이루어지는 연마재가 개시되어 있다(특허 문헌 3).
- [0014] 또한, 연마포 자체에 드레싱성을 부여하여, 연마 수명을 향상시키는 것을 목적으로 하여, 폴리우레탄 조성물로 이루어지며, 테이버(Taber) 마모 시험에 의한 마모량이 150~350mg인 연마포가 개시되어 있다(특허 문헌 9).
- [0015] 그러나, 특허 문헌 3에 기재된 연마재는 비발포 우레탄으로 이루어지고, 이와 같은 비발포계 연마재는, 연마 속도가 낮기 때문에 연마면에 흠이 형성되지만, 슬러리 중의 연마용 입자나 연마 찌꺼기 등이 국소적으로 존재하는 등으로 인하여, 연마 속도를 안정화하는 것이 매우 곤란하다. 또한, 특허 문헌 9에 기재된 연마포는 마모되기 쉽고, 경도가 낮기(기포가 균일하지 않고, 기포 직경이 큼) 때문에, 평탄성 및 면 균일성이 충분하지 않고, 또한 연마 속도의 변화가 커지는 것을 피할 수 없다.
- [0016] 또한, 종래의 흠이 생성된 연마 패드는, 연마 중에 연마용 입자나 연마 찌꺼기가 흠을 막아서, 사용함에 따라서 연마 속도가 저하된다는 문제가 있었다.
- [0017] 또한, 특허 문헌 10~12에는, 파괴 신도가 500% 이하인 연마재으로 이루어지는 연마 패드가 개시되어 있다. 그러나, 파괴 신도가 500% 이하인 연마재를 사용하는 기술적 의의가 전혀 기재되어 있지 않다.
- [0018] 특허 문헌 1: 특개 2001-47355호 공보
- [0019] 특허 문헌 2: 특허 제3571334호 명세서
- [0020] 특허 문헌 3: 특개 2000-17252호 공보
- [0021] 특허 문헌 4: 특허 제3359629호 명세서

- [0022] 특허 문헌 5: 특개 2002-134445호 공보
- [0023] 특허 문헌 6: 특개 2003-11066호 공보
- [0024] 특허 문헌 7: 특개 2002-59358호 공보
- [0025] 특허 문헌 8: 특개 2003-128910호 공보
- [0026] 특허 문헌 9: 특개 2001-277101호 공보
- [0027] 특허 문헌 10: 특표 2001-513450호 공보
- [0028] 특허 문헌 11: 특표 2001-518852호 공보
- [0029] 특허 문헌 12: 특표 2002-535843호 공보

## 발명의 내용

### 해결 하고자하는 과제

- [0030] 제1 본 발명은, 연마 대상물의 표면에 스크래치를 잘 발생시키지 않으며, 또한 평탄화 특성이 우수한 연마 패드를 제공하는 것을 목적으로 한다. 제2 본 발명은, 높은 연마 속도를 가지고, 또한 평탄화 특성이 우수한 연마 패드를 제공하는 것을 목적으로 한다. 제3 본 발명은, 연마 중에 연마용 입자나 연마 찌꺼기에 의하여 홈이 잘 막히지 않으며, 장시간 연속 사용할 경우라도 연마 속도가 잘 저하되지 않는 연마 패드를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 상기 연마 패드를 사용한 반도체 디바이스의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제 해결수단

- [0031] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위하여 검토를 거듭한 결과, 아래에 나타내는 연마 패드에 의해 상기 목적을 달성할 수 있음을 발견하여, 본 발명을 완성하게 되었다.
- [0032] 즉, 제1 본 발명은, 미세 기포를 가지는 폴리우레탄 수지 발포체로 이루어지는 연마층을 포함하는 연마 패드에 있어서, 상기 폴리우레탄 수지 발포체는, 인장 파단 연신이 25~120%인 것을 특징으로 하는 연마 패드에 관한 것이다.
- [0033] 본 발명자들은, 연마층의 형성 재료인 폴리우레탄 수지 발포체의 인장 파단 연신을 25~120%로 조정함으로써, 스크래치의 저감과 평탄화 특성의 향상을 양립할 수 있는 것을 발견하였다.
- [0034] 폴리우레탄 수지 발포체의 인장 파단 연신이 25% 미만인 경우에는, 웨이퍼 표면에 스크래치가 쉽게 발생한다. 또한, 연마층의 표면 마모가 필요 이상으로 커져서 연마 패드의 수명이 짧아지거나 드레싱 후의 연마층 표면의 모우(毛羽)가 웨이퍼 연마시에 곧바로 제거되고 연마 속도가 작아진다. 한편, 120%를 초과할 경우에는, 평탄화 특성이 악화된다. 또한, 폴리우레탄 수지의 "점성"이 커져서, 드레싱시의 드레싱 찌꺼기가 증가한다. 그 결과, 드레싱 찌꺼기가 연마 패드 표면의 미세공이나 홈을 막아서, 연마 속도가 저하된다. 상기 인장 파단 연신은 40~100%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50~90%이다.
- [0035] 상기 폴리우레탄 수지 발포체는, 고분자량 폴리올 성분과 이소시아네이트 성분을 함유하여 이루어지는 1종 또는 2종 이상의 이소시아네이트 말단 프리폴리머와쇄연장제와의 반응 경화체이며, 또한 상기 이소시아네이트 말단 프리폴리머의 NCO 중량%(2종 이상의 경우에는, 평균 NCO 중량%)가 9.3~15중량%인 것이 바람직하다. 프리폴리머법에 따라 얻어지는 폴리우레탄 수지 발포체는 연마 특성이 우수하므로 바람직하다.
- [0036] NCO 중량%가 커지면 인장 파단 연신은 작아지고, NCO 중량%가 작아지면 인장 파단 연신은 커지는 경향이 있다. 상기과 같이 NCO 중량%를 특정 범위로 조정함으로써, 폴리우레탄 수지 발포체의 인장 파단 연신을 상기 범위로 용이하게 조절할 수 있다. 상기 이소시아네이트 말단 프리폴리머의 NCO 중량%는, 10~11중량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0037] 제1 본 발명에 있어서는, 상기 고분자량 폴리올 성분이, 수평균 분자량 500~850의 고분자량 폴리올 A와 수평균 분자량 900~1500의 고분자량 폴리올 B이며, 그 함유 비율이  $A/B=36/64 \sim 99/1$ (중량%)인 것이 바람직하다. 고분자량 폴리올 A의 함유 비율이 36중량% 미만인 경우에는, 평탄화 특성이 악화되는 경향이 있다. 또한, 폴리우레탄 수지의 "점성"이 커져서, 드레싱시의 드레싱 찌꺼기가 많아진다. 그 결과, 드레싱 찌꺼기가 연마 패드 표면



의 미세공이나 홈을 막아서, 연마 속도가 저하된다. 한편, 99중량%를 초과할 경우에는, 웨이퍼 표면에 스크래치가 발생하기 쉬워지는 경향이 있다. 또한, 연마층의 표면 마모가 필요 이상으로 커져서 연마 패드의 수명이 짧아지거나, 드레싱 후의 연마층 표면의 모우가 웨이퍼 연마시에 곧바로 제거되어 연마 속도가 저하된다.

[0038] 또한, 폴리우레탄 수지 발포체의 비중은, 0.7~0.85인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.75~0.85이다. 비중이 0.7 미만인 경우에는, 연마층 전체의 경도가 저하되어 평탄화 특성이 악화되거나, 연마층의 표면 마모가 필요 이상으로 커져서 연마 패드의 수명이 짧아지거나, 드레싱 후의 연마층 표면의 모우가 웨이퍼 연마시에 곧바로 제거되어 연마 속도가 작아지는 경향이 있다. 한편, 비중이 0.85를 초과할 경우에는, 드레싱시의 드레싱 찌꺼기가 많아져서, 이 드레싱 찌꺼기가 홈이나 미세공을 막아서, 연마 속도가 저하되는 경향이 있다.

[0039] 또한, 폴리우레탄 수지 발포체는, 아스카 D 경도가 56~70도인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 56~65도이다. 아스카 D 경도가 56도 미만인 경우에는, 연마 대상물의 평탄성이 저하되는 경향이 있다. 한편, 70도보다 큰 경우에는, 평탄성은 양호하지만, 연마 대상물의 면 균일성이 저하되는 경향이 있다. 또한, 연마 대상물의 표면에 스크래치가 발생하기 쉬워진다.

[0040] 또한, 폴리우레탄 수지 발포체는, 인장 강도가 15~25MPa인 것이 바람직하다. 인장 강도가 15MPa 미만일 경우에는 평탄화 특성이 저하되는 경향이 있으며, 한편, 25MPa를 초과할 경우에는 연마 대상물의 표면에 스크래치가 쉽게 발생한다.

[0041] 제1 본 발명에 있어서,쇄연장제는 방향족 디아민인 것이 바람직하고, 특히 3,5-비스(메틸티오)-2,4-톨루엔디아민 및/또는 3,5-비스(메틸티오)-2,6-톨루엔디아민인 것이 바람직하다.쇄연장제로서 방향족 디아민을 사용함으로써, 비중이 낮아도 반응성을 충분히 확보할 수 있으며, 또한 연마층을 고탄성율화할 수 있으므로, 연마 대상물의 평탄성, 면 균일성이 향상된다. 3,5-비스(메틸티오)-2,4-톨루엔디아민이나 3,5-비스(메틸티오)-2,6-톨루엔디아민은, 염소를 함유하지 않는 방향족 디아민이며, 폐기시 환경면에서도 바람직한 재료이다.

[0042] 상기 이소시아네이트 말단 프리폴리머는, 또한 저분자량 폴리올 성분을 함유하여 이루어지는 것이 바람직하다. 또한, 이소시아네이트 성분은, 방향족 디이소시아네이트 및 지환식 디이소시아네이트인 것이 바람직하다. 또한, 방향족 디이소시아네이트가 톨루엔디이소시아네이트이며, 지환식 디이소시아네이트가 디시클로헥실메탄디이소시아네이트인 것이 바람직하다. 상기 원료를 사용하면 폴리우레탄 수지 발포체의 인장 파단 연신을 조정하기 용이해질 뿐만 아니라, 연마 특성이 우수한 연마 패드를 얻을 수 있다.

[0043] 또한, 제1 본 발명에 있어서는, 상기 폴리우레탄 수지 발포체가, 수산기를 가지지 않는 실리콘계 비이온 계면활성제를 0.05중량% 이상 5중량% 미만 함유하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5~4.5중량%이다. 실리콘계 비이온 계면활성제의 양이 0.05중량% 미만일 경우에는, 인장 파단 연신이 25% 이상인 미세 기포를 가지는 폴리우레탄 수지 발포체를 얻을 수 없는 경향이 있다. 한편, 5중량% 이상일 경우에는 발포체 중의 기포수가 지나치게 많아져서 인장 파단 연신이 120% 이하의 폴리우레탄 수지 발포체를 얻기 어려운 경향이 있다.

[0044] 제2 본 발명은, 미세 기포를 가지는 폴리우레탄 수지 발포체로 이루어지는 연마층을 가지는 연마 패드에 있어서, 상기 폴리우레탄 수지 발포체의 원료 성분인 고분자량 폴리올 성분은, 수평균 분자량 500~850의 소수성 고분자량 폴리올이며, 또한 상기 폴리우레탄 수지 발포체는, 수산기를 가지지 않는 실리콘계 비이온 계면활성제를 10~20중량% 함유하는 것을 특징으로 하는 연마 패드에 관한 것이다.

[0045] 제2 본 발명의 연마 패드는, 높은 연마 속도를 가지며, 또한 평탄화 특성이 우수한 것이다.

[0046] 본 발명자들은, 폴리우레탄 수지 발포체의 원료 성분인 고분자량 폴리올 성분으로서, 수평균 분자량 500~850의 소수성 고분자량 폴리올을 사용함으로써, 폴리우레탄의 가교간 분자량을 작게 하고, 폴리우레탄 수지 발포체의 비중을 높이지 않고(기포수를 감소시키지 않고) 고탄성율화할 수 있는 것을 발견하였다. 또한, 수평균 분자량 500~850의 소수성 고분자량 폴리올을 사용할 경우에는, 폴리우레탄 수지의 드레싱성이 높아지므로, 드레싱 후의 연마층 표면의 모우가 웨이퍼 연마시에 곧바로 제거되며, 또한 폴리우레탄 수지의 소수성이 강해져서 슬러리와 습윤성이 악화된다. 그 결과, 연마 속도가 저하되는 경향이 있었다. 본 발명자들은, 수평균 분자량 500~850의 소수성 고분자량 폴리올과 함께 실리콘계 비이온 계면활성제를 특정량 사용함으로써, 상기 연마 속도의 저하 문제를 해결할 수 있는 것을 발견하였다. 또한, 상기 소수성 고분자량 폴리올을 사용함으로써, 폴리우레탄 수지 발포체의 취성(脆性)이 높아지고, 연마층의 가공성이 현저하게 손상되는 경향이 있었지만, 실리콘계 비이온 계면활성제를 특정량 배합함으로써 가공성 문제를 해결할 수 있는 것을 발견하였다.

[0047] 상기 소수성 고분자량 폴리올의 수평균 분자량이 500 미만일 경우에는, 폴리우레탄 수지 발포체의 취성이 지나치게 높아져서, 연마층에 이지러짐이나 분열이 발생하고, 연마층의 표면 마모가 필요 이상으로 커져서, 연마 패

드의 수명이 짧아지거나 드레싱 후의 연마층 표면의 모우가 웨이퍼 연마시에 곧바로 제거되어 연마 속도가 느려진다. 한편, 수평균 분자량이 850을 초과할 경우에는, 연마층을 고탄성유평화(고경도화)하기 곤란하게 되어, 평탄화 특성을 향상시킬 수 없다.

[0048] 상기 소수성 고분자량 폴리올의 수평균 분자량은, 550~800인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 600~700이다.

[0049] 또한, 상기 폴리우레탄 수지 발포체는, 수산기를 가지지 않는 실리콘계 비이온 계면활성제를 10~20중량% 함유해야 하고, 바람직하게는 11~15중량%이다. 실리콘계 비이온 계면활성제의 함유량이 10중량% 미만일 경우에는, 폴리우레탄 수지 발포체의 취성이 지나치게 높아지거나, 연마층에 이질러짐이나 분열이 발생하고, 가공성이 현저하게 악화된다. 또한, 폴리우레탄 수지의 드레싱성이 높아지거나, 폴리우레탄 수지의 소수성이 너무 강해져서, 슬러리와 습윤성이 악화되므로, 연마 속도가 저하되는 경향이 있다. 한편, 20중량%를 초과할 경우에는, 발포체 중의 기포수가 많아져서, 연마층을 고탄성유평화(고경도화)하기 곤란하게 되어, 평탄화 특성을 향상시킬 수가 없다.

[0050] 상기 폴리우레탄 수지 발포체는, 상기 소수성 고분자량 폴리올과 이소시아네이트 성분을 함유하여 이루어지는 이소시아네이트 말단 프리폴리머와쇄연장제와의 반응 경화체인 것이 바람직하다. 프리폴리머법에 따라 얻어지는 폴리우레탄 수지 발포체는 연마 특성이 우수하므로 바람직하다.

[0051] 제2 본 발명에 있어서는, 폴리우레탄 수지의 응집력을 높여서, 높은 강성을 확보하기 위하여, 상기 소수성 고분자량 폴리올이 폴리에스테르폴리올인 것이 바람직하다. 또한, 소수성 고분자량 폴리올이 폴리테트라메틸렌글리콜인 것도 바람직한 태양이다.

[0052] 또한, 상기 이소시아네이트 성분은, 방향족 디이소시아네이트 및 지환식 디이소시아네이트인 것이 바람직하다. 또한, 방향족 디이소시아네이트가 톨루엔디이소시아네이트이며, 지환식 디이소시아네이트가 디시클로헥실메탄디이소시아네이트인 것이 바람직하다. 상기 원료를 사용하면 폴리우레탄 수지 발포체의 물리적인 특성을 조정하기 쉬워질 뿐만 아니라, 연마 특성이 우수한 연마 패드를 얻을 수 있다.

[0053] 또한, 제2 본 발명에 있어서는,쇄연장제가, 방향족 디아민인 것이 바람직하다.쇄연장제로서 방향족 디아민을 사용함으로써, 경화 시간이나, 연마층의 비중이나 경도 등을 조정하기 쉬워진다. 또한, 상기 방향족 디아민은, 환경적인 면 등을 고려하여 비할로겐계 방향족 디아민인 것이 바람직하다.

[0054] 상기 폴리우레탄 수지 발포체는, 비중이 0.65~0.86인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.7~0.8이다. 비중이 0.65 미만일 경우에는, 연마층의 표면 경도가 저하되어 연마 대상물(웨이퍼)의 평탄성이 저하되거나, 수명 특성이 악화되는 경향이 있다. 한편, 비중이 0.86을 초과할 경우에는, 단위 면적당 기포수가 작아져서 연마 속도가 저하되는 경향이 있다.

[0055] 상기 폴리우레탄 수지 발포체는, 아스카 D 경도가 50~65도인 것이 바람직하다. 아스카 D 경도가 50도 미만일 경우에는, 연마 대상물의 평탄성이 저하되고, 65도보다 큰 경우에는, 평탄성은 양호하지만, 연마 대상물의 먼 균일성이 저하되는 경향이 있다.

[0056] 상기 폴리우레탄 수지 발포체는, 인장 강도가 15~25MPa인 것이 바람직하다. 인장 강도가 15MPa 미만일 경우에는, 연마 패드의 평탄화 특성이 저하되는 경향이 있으며, 한편 25MPa를 초과할 경우에는, 연마 대상물(웨이퍼)에 스크래치가 쉽게 발생한다.

[0057] 상기 폴리우레탄 수지 발포체는, 인장 파단 연신이 25~100%인 것이 바람직하다. 인장 파단 연신이 25% 미만일 경우에는, 표면 마모가 필요 이상으로 커져서 연마 패드의 수명이 짧아지거나 드레싱 후의 연마층 표면의 모우가 웨이퍼 연마시에 곧바로 제거되어 연마 속도가 작아지는 경향이 있다. 한편, 100%를 초과할 경우에는, 연마 대상물의 평탄성이 저하되는 경향이 있다.

[0058] 또한, 제2 본 발명은, 이소시아네이트 말단 프리폴리머를 포함하는 제 1성분과쇄연장제를 포함하는 제 2성분을 혼합하고, 경화하여 폴리우레탄 수지 발포체를 제조하는 공정(1)을 포함하는 연마 패드의 제조 방법에 있어서,

[0059] 상기 공정(1)은, 이소시아네이트 말단 프리폴리머를 포함하는 제1 성분 수산기를 가지지 않는 실리콘계 비이온 계면활성제를 폴리우레탄 수지 발포체 중에 10~20중량%가 되도록 첨가하고, 또한 상기 제1 성분을 비반응성 기체와 교반하여, 상기 비반응성 기체를 미세 기포로서 분산시킨 기포 분산액을 조제한 후, 상기 기포 분산액에쇄연장제를 포함하는 제2 성분을 혼합하고, 경화하여 폴리우레탄 수지 발포체를 제조하는 공정이며, 상기 이소시아네이트 말단 프리폴리머의 원료 성분인 고분자량 폴리올 성분이, 수평균 분자량 500~850인 소수성 고분자



량 폴리올인 것을 특징으로 하는 연마 패드의 제조 방법, 및 상기 방법에 따라 제조되는 연마 패드에 관한 것이다.

- [0060] 제3 본 발명은, 미세 기포를 가지는 폴리우레탄 수지 발포체로 이루어지고, 연마 표면에 요철 구조를 가지는 연마층을 포함하는 연마 패드에 있어서, 상기 폴리우레탄 수지 발포체는, 아스카 D 경도가 45~55도, 비중이 0.8~0.86, 및 인장 파단 연신이 120~150%인 것을 특징으로 하는 연마 패드에 관한 것이다.
- [0061] 종래의 흠이 생성된 연마 패드를 사용할 경우에, 연마 조작을 행함에 따라서 연마 속도가 점차 저하되는 이유로서, 아래와 같이 생각할 수 있다. 흠이 생성된 연마 패드의 표면에는, 연마 슬러리를 유지·갱신하기 위하여, 그리고 발생한 연마 찌꺼기를 제거하기 위하여 흠이나 미세공이 형성되어 있다. 그러나, 종래의 연마 패드는, 연마 슬러리 중의 연마용 입자나 연마 찌꺼기가 흠이나 미세공을 막기 쉽다. 그러므로, 드레싱에 의해 연마 패드 표면을 자주 연삭하여, 새로운 표면으로 갱신할 필요가 있다. 종래의 연마 패드에 눈 막힘이 발생하기 쉬운 이유로서는, 1) 연마층의 비중이 높고, 2) 연마층의 재료 자체에 "점성"이 있다는 것을 들 수 있다. 특히, 연마층의 재료 자체에 "점성"이 있으면, 연마시에 발생하는 연마층의 연마 찌꺼기가 많아지고, 이 연마 찌꺼기가 흠이나 미세공을 막아서, 눈 막힘이 발생하기 쉬운 것으로 생각할 수 있다. 단지 연마층의 비중을 낮추면 평탄화 특성이 악화되거나 연마층의 표면 마모가 필요 이상으로 커져서, 연마 패드의 수명이 짧아지거나 드레싱 후의 연마층 표면의 모우가 웨이퍼 연마시에 곧바로 제거되고 연마 속도가 작아지므로 바람직하지 않다.
- [0062] 본 발명자들은, 연마층의 형성 재료인 폴리우레탄 수지 발포체의 아스카 D 경도를 45~55도, 비중을 0.8~0.86, 및 인장 파단 연신을 120~150%로 조정함으로써, 연마층의 비중을 저하시키지 않고 저경도화하고, 또한 폴리우레탄 수지의 "점성"을 적당히 감소시켜서 연마 찌꺼기를 줄임으로써, 이에 의하여 눈 막힘을 억제할 수 있는 것을 발견하였다.
- [0063] 폴리우레탄 수지 발포체의 아스카 D 경도가 45도 미만일 경우에는, 피연마재의 평탄성이 저하된다. 한편, 55도보다 큰 경우에는, 평탄성은 양호하지만, 피연마재의 면 균일성이 저하되는 경향이 있다. 상기 폴리우레탄 수지 발포체의 아스카 D 경도는, 49~54도인 것이 바람직하다.
- [0064] 또한, 폴리우레탄 수지 발포체의 비중이 0.8 미만일 경우에는, 평탄화 특성이 악화되거나 연마층의 표면 마모가 필요 이상으로 커져서 연마 패드의 수명이 짧아지거나 드레싱 후의 연마층 표면의 모우가 웨이퍼 연마시에 곧바로 제거되고 연마 속도가 작아진다. 한편, 비중이 0.86을 초과할 경우에는, 드레싱시의 드레싱 찌꺼기가 많아지고, 그 드레싱 찌꺼기가 흠이나 미세공을 막아서 눈 막힘이 일어나서, 연마 속도가 저하된다. 상기 폴리우레탄 수지 발포체의 비중은, 0.8~0.83인 것이 바람직하다.
- [0065] 또한, 폴리우레탄 수지 발포체의 인장 파단 연신이 120% 미만일 경우에는, 연마층의 표면 마모가 필요 이상으로 커져서 연마 패드의 수명이 짧아지거나 드레싱 후의 연마층 표면의 모우가 웨이퍼 연마시에 곧바로 제거되어 연마 속도가 작아진다. 한편, 150%를 초과할 경우에는, 폴리우레탄 수지 자체의 "점성"이 지나치게 커지므로, 드레싱시의 드레싱 찌꺼기가 많아진다. 그 결과, 드레싱 찌꺼기가 흠이나 미세공을 막아서, 연마 속도가 작아진다. 상기 폴리우레탄 수지 발포체의 인장 파단 연신은, 125~145%인 것이 바람직하다.
- [0066] 상기 폴리우레탄 수지 발포체는, 고분자량 폴리올 성분과 이소시아네이트 성분을 함유하여 이루어지는 1종 또는 2종 이상의 이소시아네이트 말단 프리폴리머와쇄연장제와의 반응 경화체이며, 또한 상기 이소시아네이트 말단 프리폴리머의 NCO 중량%(2종 이상일 경우에는, 평균 NCO 중량%)가 9.3~10.5중량%인 것이 바람직하다. 프리폴리머법에 따라 얻어지는 폴리우레탄 수지 발포체는 연마 특성이 우수하므로 바람직하다.
- [0067] NCO 중량%가 커지면 인장 파단 연신은 작아지고, NCO 중량%가 작아지면 인장 파단 연신은 커지는 경향이 있다. 상기와 같이 NCO 중량%를 특정 범위로 조정함으로써, 폴리우레탄 수지 발포체의 인장 파단 연신을 상기 범위로 용이하게 조정할 수 있다. 상기 이소시아네이트 말단 프리폴리머의 NCO 중량%는, 9.4~10중량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0068] 제3 본 발명에 있어서는, 상기 고분자량 폴리올 성분은, 수평균 분자량 500~850인 고분자량 폴리올 A와 수평균 분자량 900~1500인 고분자량 폴리올 B이며, 그 함유 비율이 A/B=5/95~35/65(중량%)인 것이 바람직하다. 고분자량 폴리올 A의 함유 비율이 5중량% 미만일 경우에는, 폴리우레탄 수지 자체의 "점성"이 지나치게 커지기 때문에, 드레싱시의 드레싱 찌꺼기가 많아진다. 그 결과, 드레싱 찌꺼기가 흠이나 미세공을 막아서, 눈 막힘이 일어나서, 연마 속도가 불안정해진다. 한편, 35중량%를 초과할 경우에는, 폴리우레탄 수지의 취성이 높아지고, 연마 패드의 수명 특성이 악화된다. 또한, 스크래치가 쉽게 발생한다.
- [0069] 또한, 폴리우레탄 수지 발포체는, 인장 강도가 15~25MPa인 것이 바람직하다. 인장 강도가 15MPa 미만일 경우

에는 평탄화 특성이 저하되고, 한편 25MPa를 초과할 경우에는 스크래치가 쉽게 발생하는 경향이 있다.

[0070] 제3 본 발명에 있어서, 섀연장제는 방향족 디아민인 것이 바람직하고, 특히 3,5-비스(메틸티오)-2,4-톨루엔디아민 및/또는 3,5-비스(메틸티오)-2,6-톨루엔디아민인 것이 바람직하다. 섀연장제로서 방향족 디아민을 사용함으로써 반응성을 충분히 확보할 수 있으며, 또한 연마층을 고탄성율화할 수 있으므로, 피연마재의 평탄성, 면 균일성이 향상된다. 3,5-비스(메틸티오)-2,4-톨루엔디아민이나 3,5-비스(메틸티오)-2,6-톨루엔디아민은, 염소를 함유하지 않는 방향족 디아민이며, 폐기시의 환경적인 면에서 특히 바람직한 재료이다.

[0071] 상기 이소시아네이트 말단 프리폴리머는, 또한 저분자량 폴리올 성분을 함유하여 이루어지는 것이 바람직하다. 또한, 이소시아네이트 성분은, 방향족 디이소시아네이트 및 지환식 디이소시아네이트인 것이 바람직하다. 또한, 방향족 디이소시아네이트가 톨루엔디이소시아네이트이며, 지환식 디이소시아네이트가 디시클로헥실메탄디이소시아네이트인 것이 바람직하다. 상기 원료를 사용하면 폴리우레탄 수지 발포체의 경도, 비중, 및 인장 파단 연신을 조정하기 용이할 뿐만 아니라, 연마 특성이 우수한 연마 패드를 얻을 수 있다.

[0072] 또한, 제3 본 발명에 있어서는, 상기 폴리우레탄 수지 발포체가, 수산기를 가지지 않는 실리콘계 비이온 계면활성제를 0.05~10중량% 함유하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5~10중량%이다. 실리콘계 비이온 계면활성제의 양이 0.05중량% 미만일 경우에는, 미세 기포의 발포체를 얻을 수 없는 경향이 있다. 한편, 10중량%를 초과할 경우에는 발포체 중의 기포수가 지나치게 많아져서, 목적으로 하는 폴리우레탄 수지 발포체를 얻기 어려운 경향이 있다.

[0073] 또한, 제3 본 발명의 연마 패드의 드레싱 속도는, 5~10 $\mu$ m/min인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 6~8 $\mu$ m/min이다. 드레싱 속도가 5 $\mu$ m/min 미만일 경우에는, 드레싱시의 드레싱 찌꺼기가 많아지고, 이 드레싱 찌꺼기가 홈이나 미세공을 막아서 눈 막힘이 일어나고, 연마 속도가 저하되는 경향이 있다. 한편, 드레싱 속도가 10 $\mu$ m/min를 초과할 경우에는, 연마층의 표면 마모가 필요 이상으로 커져서 연마 패드의 수명이 짧아지거나 드레싱 후의 연마층 표면의 모우가 웨이퍼 연마시에 곧바로 제거되어 연마 속도가 작아지는 경향이 있다.

[0074] 또한, 본 발명은, 상기 연마 패드를 사용하여 반도체 웨이퍼의 표면을 연마하는 공정을 포함하는 반도체 디바이스의 제조 방법에 관한 것이다.

### 발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0075] [발명을 실시하기 위한 최선의 형태]

[0076] 제1~3의 본 발명의 연마 패드는, 미세 기포를 가지는 폴리우레탄 수지 발포체로 이루어지는 연마층을 가진다. 본 발명의 연마 패드는, 상기 연마층만일 수도 있고, 연마층과 다른 층(예를 들면, 쿠션층 등)과의 적층체일 수도 있다.

[0077] 폴리우레탄 수지는 내마모성이 뛰어나며, 원료 조성을 여러 가지로 변경함으로써 원하는 물성을 가지는 폴리머를 용이하게 얻을 수 있으므로, 연마층의 형성 재료로서 특히 바람직한 재료이다.

[0078] 상기 폴리우레탄 수지는, 이소시아네이트 성분, 폴리올 성분(고분자량 폴리올 성분, 저분자량 폴리올 성분), 및 섀연장제로 이루어지는 것이다.

[0079] 이소시아네이트 성분으로서는, 폴리우레탄 분야에서 공지된 화합물을 특별한 한정없이 사용할 수 있다. 이소시아네이트 성분으로서는, 2,4-톨루엔디이소시아네이트, 2,6-톨루엔디이소시아네이트, 2,2'-디페닐메탄디이소시아네이트, 2,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌디이소시아네이트, p-페닐렌디이소시아네이트, m-페닐렌디이소시아네이트, p-크실렌디이소시아네이트, m-크실렌디이소시아네이트 등의 방향족 디이소시아네이트, 에틸렌디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트 등의 지방족 디이소시아네이트, 1,4-시클로헥산디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 이소프론디이소시아네이트, 노르보르난디이소시아네이트 등의 지환식 디이소시아네이트를 들 수 있다. 이들은 1종만을 사용하거나 또는 2종 이상을 혼합해도 상관없다.

[0080] 이소시아네이트 성분으로서는, 상기 디이소시아네이트 화합물 이외에도, 3 관능성 이상의 다관능성 폴리이소시아네이트 화합물도 사용 가능하다. 다관능성 이소시아네이트 화합물로서는, 데스모듈-N(바이엘社 제품)이나 상품명 듀라네이트(旭化成工業社 제품)로서 일련의 디이소시아네이트 부가 생성물 화합물이 시판되고 있다.

[0081] 상기 이소시아네이트 성분 중, 방향족 디이소시아네이트와 지환식 디이소시아네이트를 병용하는 것이 바람직하

고, 특히 톨루엔디이소시아네이트와 디시클로헥실메탄디이소시아네이트를 병용하는 것이 바람직하다.

- [0082] 고분자량 폴리올 성분으로서, 폴리테트라메틸렌에테르글리콜로 대표되는 폴리에테르폴리올, 폴리부틸렌아디페이트로 대표되는 폴리에스테르폴리올, 폴리카프로락톤폴리올, 폴리카프로락톤과 같은 폴리에스테르글리콜과 알킬렌카보네이트와의 반응물 등으로 예시되는 폴리에스테르폴리카보네이트폴리올, 에틸렌카보네이트를 다가 알코올과 반응시키고, 이어서 얻어진 반응 혼합물을 유기 디카르복시산과 반응시킨 폴리에스테르폴리카보네이트폴리올, 및 폴리히드록시 화합물과 아릴카보네이트와의 에스테르 교환 반응에 의해 얻어지는 폴리카보네이트폴리올 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0083] 고분자량 폴리올 성분의 수평균 분자량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 얻어지는 폴리우레탄 수지의 탄성 특성 등의 관점에서, 500~2000인 것이 바람직하다. 수평균 분자량이 500 미만이면, 이를 사용한 폴리우레탄 수지는 충분한 탄성 특성을 가지지 않고, 부수어지기 쉬운 폴리머가 된다. 그러므로 이 폴리우레탄 수지로부터 제조되는 연마 패드는 너무 딱딱해져서 웨이퍼 표면의 스크래치의 원인이 된다. 또한, 마모되기 쉬우므로, 패드 수명의 관점에서도 바람직하지 않다. 한편, 수평균 분자량이 2000을 초과하면, 이를 사용한 폴리우레탄 수지는 너무 부드러워지기 쉽기 때문에, 이 폴리우레탄 수지로부터 제조되는 연마 패드는 평탄화 특성이 뒤떨어지는 경향이 있다.
- [0084] 단, 제2 본 발명에 있어서는, 고분자량 폴리올 성분으로서, 수평균 분자량 500~850의 소수성 고분자량 폴리올을 사용한다.
- [0085] 상기 소수성 고분자량 폴리올은, 이소시아네이트기와 반응하는 수산기 이외의 친수성기를 가지지 않는다.
- [0086] 수산기 이외의 친수성기란, 일반적으로 산소, 질소, 유황 등의 원소를 포함하는 작용기나 염이며, 예를 들면,  $-NH_2$ ,  $-CONH_2$ ,  $-NHCONH_2$ ,  $-SH$ ,  $-SO_3H$ ,  $-OSO_3H$ ,  $-(CH_2CH_2O)_n-$ ,  $-COOH$  등의 작용기,  $-SO_3M(M: \text{알칼리 금속})$ ,  $-OSO_3M$ ,  $-COOM$ ,  $-NR_3X(R: \text{알킬기}, X: \text{할로겐})$  등의 염을 들 수 있다.
- [0087] 상기 소수성 고분자량 폴리올로서는, 예를 들면 히드록시 말단 폴리에스테르폴리올, 폴리카보네이트폴리올, 폴리에스테르폴리카보네이트폴리올, 폴리에테르폴리올, 폴리에테르폴리카보네이트폴리올, 폴리에스테르아미드, 페놀 레진 폴리올, 에폭시폴리올, 폴리부타디엔폴리올, 및 폴리이소프렌폴리올 등을 들 수 있다.
- [0088] 상기 폴리에스테르폴리올로서는, 폴리프로필렌아디페이트, 폴리부틸렌아디페이트, 폴리헥사메틸렌아디페이트, 및 폴리카프로락톤폴리올 등을 들 수 있다.
- [0089] 상기 폴리에테르폴리올로서는, 폴리헥사메틸렌글리콜(PHMG), 폴리테트라메틸렌글리콜(PTMG), 및 폴리프로필렌글리콜(PPG) 등을 들 수 있다.
- [0090] 상기 폴리에테르폴리카보네이트폴리올로서는, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 폴리프로필렌글리콜 및/또는 폴리테트라메틸렌글리콜 등의 디올과 포스젠, 디알릴카보네이트(예를 들면, 디페닐카보네이트) 또는 환식 카보네이트(예를 들면, 프로필렌카보네이트)와의 반응 생성물을 들 수 있다.
- [0091] 상기 폴리에스테르폴리카보네이트폴리올로서는, 폴리카프로락톤폴리올 등의 폴리에스테르글리콜과 알킬렌카보네이트와의 반응 생성물, 에틸렌카보네이트를 다가 알코올과 반응시키고, 이어서 얻어진 반응 혼합물을 유기 디카르복시산과 반응시켜서 생성되는 생성물 등을 예시할 수 있다.
- [0092] 상기 소수성 고분자량 폴리올은, 상기 폴리올의 1종 단독일 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0093] 제2 본 발명에 있어서는, 상기 소수성 고분자량 폴리올이 폴리에스테르폴리올인 것이 바람직하다. 또한, 상기 소수성 고분자량 폴리올이 폴리테트라메틸렌글리콜인 것도 바람직한 태양이다.
- [0094] 제1 본 발명에 있어서는, 수평균 분자량 500~850의 고분자량 폴리올 A와 수평균 분자량 900~1500의 고분자량 폴리올 B를 병용하는 것이 바람직하다. 또한, 양 고분자량 폴리올은 소수성인 것이 바람직하다. 양 고분자량 폴리올을 병용함으로써, 폴리우레탄 수지 발포체의 인장 파단 연신을 25~120%의 범위로 조정할 수 있다. 고분자량 폴리올 A와 고분자량 폴리올 B의 배합 비율은,  $A/B=36/64 \sim 99/1$ (중량%)인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는  $A/B=38/62 \sim 80/20$ (중량%)이며, 보다 바람직하게는  $A/B=40/60 \sim 70/30$ (중량%)이다.
- [0095] 제3 본 발명에 있어서는, 수평균 분자량 500~850의 고분자량 폴리올 A와 수평균 분자량 900~1500의 고분자량 폴리올 B를 병용하는 것이 바람직하다. 또한, 양 고분자량 폴리올은 소수성인 것이 바람직하다. 양 고분자량 폴리올을 병용함으로써, 폴리우레탄 수지 발포체의 경도, 비중, 및 인장 파단 연신을 목적으로 하는 범위로 조

정하기 쉬워진다. 고분자량 폴리올 A와 고분자량 폴리올 B의 배합 비율은, A/B=5/95 ~ 35/65(중량%)인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 A/B=10/90 ~ 30/70(중량%), 특히 바람직하게는 A/B=20/80 ~ 30/70(중량%)이다.

[0096] 또한, 전술한 고분자량 폴리올 성분에 추가적으로, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸글리콜, 1,4-시클로헥산디메탄올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,4-비스(2-히드록시에톡시)벤젠, 트리메틸올프로판, 글리세린, 1,2,6-헥산트리올, 펜타에리스리톨, 테트라메틸올시클로헥산, 메틸글루코시드, 소르비톨, 만니톨, 돌시톨, 수크로오스, 2,2,6,6-테트라키스(히도록시메틸)시클로헥산올, 트리에탄올아민 등의 저분자량 폴리올 성분, 에틸렌디아민, 트릴렌디아민, 디페닐메탄디아민, 디에틸렌트리아민 등의 저분자량 폴리아민 성분 등을 병용할 수 있다. 이들 저분자량 폴리올 성분이나 저분자량 폴리아민 성분은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 저분자량 폴리올 성분이나 저분자량 폴리아민 성분의 배합량은 특별히 한정되지 않으며, 제조되는 연마 패드(연마층)에 요구되는 특성에 따라서 적당히 결정된다. 상기 저분자량 폴리올 성분이나 저분자량 폴리아민 성분의 분자량은 500 미만이며, 바람직하게는 250 이하이다.

[0097] 폴리우레탄 수지 발포체를 프리폴리머법에 의해 제조하는 경우에 있어서, 프리폴리머의 경화에는쇄연장제를 사용한다.쇄연장제는, 적어도 2개 이상의 활성 수소기를 가지는 유기 화합물이며, 활성 수소기로서는, 수산기, 제1급 또는 제2급 아미노기, 티올기(SH) 등을 예시할 수 있다. 구체적으로는, 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린)(MOCA), 2,6-디클로-p-페닐렌디아민, 4,4'-메틸렌비스(2,3-디클로아닐린), 3,5-비스(메틸티오)-2,4-톨루엔디아민, 3,5-비스(메틸티오)-2,6-톨루엔디아민, 3,5-디에틸톨루엔-2,4-디아민, 3,5-디에틸톨루엔-2,6-디아민, 트리메틸렌글리콜-디-p-아미노벤조에이트, 1,2-비스(2-아미노페닐티오)에탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디에틸-5,5'-디메틸디페닐메탄, N,N'-디-sec-부틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디에틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, m-크실렌디아민, N,N'-디-sec-부틸-p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 및 p-크실렌디아민 등으로 예시되는 폴리아민류, 또는, 전술한 저분자량 폴리올 성분이나 저분자량 폴리아민 성분을 들 수 있다. 이들은 1종으로 사용해도, 2종 이상을 혼합해도 상관없다. 특히, 3,5-비스(메틸티오)-2,4-톨루엔디아민이나 3,5-비스(메틸티오)-2,6-톨루엔디아민 등의 비할로겐계 방향족 디아민을 사용하는 것이 바람직하다.

[0098] 본 발명에 있어서의 이소시아네이트 성분, 폴리올 성분, 및쇄연장제의 비는, 각각의 분자량이나 연마 패드의 원하는 물성 등에 따라서 여러 가지로 변경할 수 있다. 원하는 연마 특성을 가지는 연마 패드를 얻기 위해서는, 폴리올 성분과쇄연장제의 합계 활성 수소기(수산기+아미노기)의 수에 대한 이소시아네이트 성분의 이소시아네이트기의 수는, 0.80 ~ 1.20인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.99 ~ 1.15이다. 이소시아네이트기의 수가 상기 범위 이외일 경우에는, 경화 불량이 발생하여 필요한 인장 파단 연신, 비중 및 경도를 얻지 못하고, 연마 특성이 저하되는 경향이 있다.

[0099] 폴리우레탄 수지 발포체는, 용융법, 용액법 등 공지의 우레탄화 기술을 응용하여 제조할 수 있지만, 비용, 작업 환경 등을 고려하여, 용융법으로 제조하는 것이 바람직하다.

[0100] 폴리우레탄 수지 발포체의 제조는, 프리폴리머법, 원샷법 모두 가능하지만, 사전에 이소시아네이트 성분과 폴리올 성분으로부터 이소시아네이트 말단 프리폴리머를 합성한 후, 여기에쇄연장제를 반응시키는 프리폴리머법이, 얻어지는 폴리우레탄 수지의 물리적 특성이 뛰어나고 매우 적합하다.

[0101] 그리고, 이소시아네이트 말단 프리폴리머는, 분자량이 800 ~ 5000 정도의 것이 가공성, 물리적 특성 등이 뛰어나고 매우 적합하다.

[0102] 상기 폴리우레탄 수지 발포체의 제조는, 이소시아네이트기 함유 화합물을 포함하는 제1 성분, 및 활성 수소기 함유 화합물을 포함하는 제2 성분을 혼합하여 경화시키는 것이다. 프리폴리머법에서는, 이소시아네이트 말단 프리폴리머가 이소시아네이트기 함유 화합물이 되고,쇄연장제가 활성 수소기 함유 화합물이 된다. 원샷법에서는, 이소시아네이트 성분이 이소시아네이트기 함유 화합물이 되고,쇄연장제 및 폴리올 성분이 활성 수소기 함유 화합물이 된다.

[0103] 폴리우레탄 수지 발포체의 제조 방법으로서, 중공(中空) 비즈를 첨가하는 방법, 기계적 발포법, 화학적 발포법 등을 들 수 있다.

[0104] 특히, 폴리알킬실록산과 폴리에테르의 공중합체로서 활성 수소기를 가지지 않은 실리콘계 계면활성제를 사용한 기계적 발포법이 바람직하다. 이러한 실리콘계 비이온 계면활성제로서는, L5340(日本유니카 제품) 등이 바람직한 화합물로서 예시된다.

[0105] 그리고, 필요에 따라서, 산화 방지제 등의 안정제, 윤활제, 안료, 충전제, 대전 방지제, 그 밖의 첨가제를 첨가



해도 된다.

- [0106] 연마 패드(연마층)를 구성하는 미세 기포 타입의 폴리우레탄 수지 발포체를 제조하는 방법의 예에 대하여 아래에 설명한다. 이러한 폴리우레탄 수지 발포체의 제조 방법은, 이하의 공정을 가진다.
- [0107] 1) 이소시아네이트 말단 프리폴리머의 기포 분산액을 제조하는 발포 공정
- [0108] 이소시아네이트 말단 프리폴리머(제1 성분)에 실리콘계 비이온 계면활성제를 첨가하고, 비반응성 기체의 존재하에서 교반하고, 비반응성 기체를 미세 기포로서 분산시켜서 기포 분산액으로 한다. 상기 프리폴리머가 상온에서 고체일 경우에는 적당한 온도로 예열하고, 용융하여 사용한다.
- [0109] 2) 경화제(쇄연장제) 혼합 공정
- [0110] 상기 기포 분산액에 쇄연장제(제2 성분)를 첨가, 혼합, 교반하여 발포 반응액으로 한다.
- [0111] 3) 주형 공정
- [0112] 상기의 발포 반응액을 금형에 주입한다.
- [0113] 4) 경화 공정
- [0114] 금형에 주입한 발포 반응액을 가열하고, 반응 경화시킨다.
- [0115] 상기 미세 기포를 형성하기 위하여 사용되는 비반응성 기체로서는, 가연성이 아닌 것이 바람직하고, 구체적으로는 질소, 산소, 탄산 가스, 헬륨이나 아르곤 등의 희가스나 이들 혼합 기체를 예시할 수 있으며, 건조시켜서 수분을 제거한 공기를 사용하는 것이 비용면에서도 가장 바람직하다.
- [0116] 비반응성 기체를 미세 기포형으로 하여 실리콘계 비이온 계면활성제를 포함하는 제1 성분에 분산시키는 교반 장치로서는, 공지의 교반 장치를 특별한 한정없이 사용 가능하며, 구체적으로는 균질기, 분산기(dissolver), 2축 유성형 믹서(플래너터리 믹서) 등을 예시할 수 있다. 교반 장치의 교반 날개의 형상도 특별히 한정되지 않지만, 휘퍼형 교반 날개를 사용하는 것이 미세 기포를 얻을 수 있고 바람직하다.
- [0117] 그리고, 발포 공정에 있어서 기포 분산액을 제조하는 교반과 혼합 공정에 있어서의 쇄연장제를 첨가하여 혼합하는 교반은, 상이한 교반 장치를 사용하는 것도 바람직한 태양이다. 특히, 혼합 공정에 있어서의 교반은 기포를 형성하는 교반이 아니라도 되고, 큰 기포를 생성되지 않는 교반 장치를 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 교반 장치로서는, 유성형 믹서가 매우 적합하다. 발포 공정과 혼합 공정의 교반 장치를 동일한 교반 장치를 사용해도 상관없고, 필요에 따라 교반 날개의 회전 속도를 조정하는 등의 교반 조건을 조정하는 것도 매우 적합하다.
- [0118] 폴리우레탄 수지 발포체의 제조 방법에 있어서는, 발포 반응액을 형(型)에 주입하여 유동하지 않게 될 때까지 반응시킨 발포체를, 가열, 포스트큐어하는 것은, 발포체의 물리적 특성을 향상시키는 효과가 있으므로, 극히 적합하다. 금형에 발포 반응액을 주입하는 즉시 가열 오븐 중에 넣어 포스트큐어를 행하는 조건으로 해도 되고, 이러한 조건하에서도 곧바로 반응 성분이 열이 전달되지 않기 때문에, 기포 직경이 커지지 않는다. 경화 반응은, 상압에서 행하면 기포 형상이 안정되기 때문에 바람직하다.
- [0119] 폴리우레탄 수지 발포체에 있어서, 제3급 아민계 등의 공지의 폴리우레탄 반응을 촉진하는 촉매를 사용해도 상관없다. 촉매의 종류, 첨가량은, 혼합 공정 후, 소정 형상의 형에 주입하는 유동 시간을 고려하여 선택한다.
- [0120] 폴리우레탄 수지 발포체의 제조는, 각 성분을 계량하여 용기에 투입하고, 교반하는 배치 방식이거나, 교반 장치에 각 성분과 비반응성 기체를 연속적으로 공급하여 교반하고, 기포 분산액을 배출하여 성형품을 제조하는 연속 생산 방식이라도 된다.
- [0121] 또한, 폴리우레탄 수지 발포체의 원료가 되는 프리폴리머를 반응 용기에 넣고, 이어서 쇄연장제를 투입, 교반 후, 소정의 크기의 주형에 넣어 블록을 제조하고, 그 블록을 대패형, 또는 밴드소어형 슬라이서 사용하여 슬라이스하는 방법, 또는 전술한 주형의 단계에서, 얇은 시트형으로 해도 된다. 또한, 원료가 되는 수지를 용해하고, T 다이로부터 압출 성형하여 직접 시트형 폴리우레탄 수지 발포체를 얻어도 된다.
- [0122] 상기 폴리우레탄 수지 발포체의 평균 기포 직경은, 30~80  $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30~60  $\mu\text{m}$ 이다. 이 범위에서 이탈하는 경우에는, 연마 속도가 저하되거나, 연마 후의 연마 대상물(웨이퍼)의 평탄성이 저하되는 경향이 있다.

- [0123] 연마 패드(연마층)의 연마 대상물과 접촉하는 연마 표면은, 슬러리를 유지·갱신하기 위한 요철 구조를 가질 수 있다. 발포체로 이루어지는 연마층은, 연마 표면에 많은 개구를 가지고, 슬러리를 유지·갱신하는 기능을 가지지만, 연마 표면에 요철 구조를 형성함으로써, 슬러리의 유지와 갱신을 더욱 효율적으로 행할 수 있고, 또한 연마 대상물과의 흡착에 의한 연마 대상물의 파괴를 방지할 수도 있다. 요철 구조는, 슬러리를 유지·갱신하는 형상이면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, XY 격자 홈, 동심원형 홈, 관통공, 관통하지 않는 구멍, 다각 기둥, 원 기둥, 나선형 홈, 편심원형 홈, 방사형 홈, 및 이들 홈을 조합한 것을 들 수 있다. 또한, 이들 요철 구조는 규칙성이 있는 것이 일반적이지만, 슬러리의 유지·갱신성을 바람직하게 하기 위하여, 일정 범위마다 홈 피치, 홈 폭, 홈 깊이 등을 변화시킬 수도 있다.
- [0124] 상기 요철 구조의 제조 방법은 특히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 소정 사이즈의 바이트와 같은 지그를 이용하여 기계 절삭하는 방법, 소정의 표면 형상을 가진 금형에 수지를 유입시키고, 경화시킴으로써 제조하는 방법, 소정의 표면 형상을 가진 프레스판으로 수지를 프레스하여 제조하는 방법, 포토리소그래피를 사용하여 제조하는 방법, 인쇄 방법을 이용하여 제조하는 방법, 탄산 가스 레이저 등을 사용한 레이저광에 의한 제조 방법 등을 들 수 있다.
- [0125] 연마층의 두께는 특히 한정되는 것은 아니지만, 통상 0.8~4mm 정도이며, 1.0~2.5mm인 것이 바람직하다. 상기 두께의 연마층을 제조하는 방법으로서, 상기 미세 발포체의 블록을 밴드소어 방식이나 대패 방식의 슬라이서를 사용하여 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.
- [0126] 또한, 상기 연마층의 두께 불균일은 100 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하다. 두께 불균일이 100 $\mu$ m를 초과하면, 연마층에 큰 기복이 있는 것이 되고, 연마 대상물에 대한 접촉 상태가 상이한 부분이 발생하여 연마 특성에 악영향을 부여한다. 또한, 연마층의 두께 불균일을 해소하기 위하여, 일반적으로는, 연마 초기에 연마층 표면을 다이아몬드 연마용 입자를 전착, 용착시킨 드레서를 사용하여 드레싱하지만, 상기 범위를 초과하면, 드레싱 시간이 길어져서, 생산 효율이 저하된다.
- [0127] 연마층의 두께의 불균일을 억제하는 방법으로서, 소정 두께로 슬라이스한 연마 시트 표면을 버핑하는 방법을 들 수 있다. 또한, 버핑할 때는, 입도 등이 상이한 연마재로 단계적으로 행하는 것이 바람직하다.
- [0128] 연마 패드는, 상기 연마층과 쿠션 시트를 접합시킨 것이라도 된다.
- [0129] 상기 쿠션 시트(쿠션층)는, 연마층의 특성을 보충하는 것이다. 쿠션 시트는, CMP에 있어서, 트레이드-오프(trade-off)의 관계인 플래너리티와 유니포머티의 양자를 양립시키기 위해 필요한 것이다. 플래너리티란, 패턴 형성시에 발생하는 미소 요철이 있는 연마 대상물을 연마할 경우의 패턴부의 평탄성을 말하며, 유니포머티란, 연마 대상물 전체의 균일성을 말한다. 연마층의 특성에 의해, 플래너리티를 개선하고, 쿠션 시트의 특성에 의해 유니포머티를 개선한다. 본 발명의 연마 패드에 있어서는, 쿠션 시트는 연마층보다 부드러운 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0130] 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.
- [0131] 연마층과 쿠션 시트를 접합시키는 수단으로서, 예를 들면, 연마층과 쿠션 시트를 양면 테이프를 개재시켜서 프레스하는 방법을 들 수 있다.
- [0132] 상기 양면 테이프는, 부직포나 필름 등의 기재의 양면에 접착층을 형성한 일반적인 구성을 가지는 것이다. 쿠션 시트에 슬러리가 침투하는 것을 방지하기 위하여, 기재로서 필름을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 접착층의 조성으로서, 예를 들면, 고무계 접착제나 아크릴계 접착제 등을 들 수 있다. 금속 이온의 함유량을 고려하면, 아크릴계 접착제는, 금속 이온 함유량이 적기 때문에 바람직하다. 또한, 연마층과 쿠션 시트는 조성이 상이할 수도 있으므로, 양면 테이프의 각 접착층의 조성을 상이한 것으로 하여, 각 층의 접착력을 적정화할 수도 있다.
- [0133] 연마 패드는, 플래튼과 접착하는 면에 양면 테이프가 설치되어 있어도 된다. 상기 양면 테이프로서는, 전술한 바와 마찬가지로 기재의 양면에 접착층을 설치한 일반적인 구성을 가지는 것을 사용할 수 있다. 기재로서는, 예를 들면 부직포나 필름 등을 들 수 있다. 연마 패드의 사용 후의 플래튼으로부터의 박리를 고려하면, 기재로서 필름을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 접착층의 조성으로서, 예를 들면, 고무계 접착제나 아크릴계 접



착제 등을 들 수 있다. 금속 이온의 함유량을 고려하면, 아크릴계 접착제는, 금속 이온 함유량이 적기 때문에 바람직하다.

[0134] 반도체 디바이스는, 상기 연마 패드를 사용하여 반도체 웨이퍼의 표면을 연마하는 공정을 거쳐서 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 나타난 바와 같이 연마 패드(연마층)(1)를 지지하는 연마 정반(2)과 반도체 웨이퍼(4)를 지지하는 지지대(연마 헤드)(5)와 웨이퍼를 균일 가압하기 위한 패킹재와 연마제(3)의 공급 기구를 구비한 연마 장치 등을 사용하여 행해진다. 연마 패드(1)는, 예를 들면, 양면 테이프로 부착함으로써, 연마 정반(2)에 장착된다. 연마 정반(2)과 지지대(5)는, 각각에 지지된 연마 패드(1)와 반도체 웨이퍼(4)가 대향하도록 배치되고, 각각에 회전축(6, 7)을 구비하고 있다. 또한, 지지대(5) 측에는, 반도체 웨이퍼(4)를 연마 패드(1)에 가압하기 위한 가압 기구가 설치되어 있다. 연마시에는, 연마 정반(2)과 지지대(5)를 회전시키면서 반도체 웨이퍼(4)를 연마 패드(1)에 압착하고, 슬러리를 공급하면서 연마한다. 슬러리의 유량, 연마 하중, 연마 정반 회전수, 및 웨이퍼 회전수는 특별히 제한되지 않고, 적당히 조정하여 행한다.

[0135] 이와 같이, 반도체 웨이퍼(4)의 표면의 돌출된 부분이 제거되어 평탄하게 연마된다. 이어서, 다이싱, 본딩, 패키징 등을 행함으로써 반도체 디바이스가 제조 된다. 반도체 디바이스는, 연산 처리 장치나 메모리 등에 사용된다.

[0136] [실시예]

[0137] 이하, 본 발명을 실시예를 설명하지만, 본 발명이 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0138] [측정, 평가 방법]

[0139] (수평균 분자량의 측정)

[0140] 수평균 분자량은, GPC(겔?퍼미에이션?크로마토그래피)로 측정하고, 표준 폴리스티렌으로 환산하였다.

[0141] GPC 장치: 島津製作所 제품, LC-10A

[0142] 칼럼: Polymer Laboratories社 제품, (PLgel, 5 $\mu$ m, 500Å), (PLgel, 5 $\mu$ m, 100Å), 및 (PLgel, 5 $\mu$ m, 50Å)의 3개의 칼럼을 연결하여 사용함

[0143] 유량: 1.0ml/min

[0144] 농도: 1.0g/l

[0145] 주입량: 40 $\mu$ l

[0146] 칼럼 온도: 40℃

[0147] 용리액: 테트라하이드로푸란

[0148] (인장 파단 연신 및 인장 강도의 측정)

[0149] 제조된 폴리우레탄 수지 발포체를 JIS K7312-1996에 준거하여 덤벨 3호 형상으로 뚫어서 샘플을 얻었다. 상기 샘플을 22℃, 66% RH의 조건하에서 24시간 양성하고, 이어서 인장 시험을 행하였다. 인장 파단 연신 및 인장 강도를 측정하였다. 인장 시험기로서는 인스트롱 만능 시험기(4300형, 인스트롱社 제품)를 사용하고, 소프트웨어는 시리즈IX로 제어되는 비디오 연신계를 사용하였다.

[0150] (평균 기포 직경 측정)

[0151] 제조된 폴리우레탄 수지 발포체를 두께 1mm 이하로 가능한 얇게 면도기 날로 평행으로 절단한 것을 평균 기포 직경 측정용 시료로 하였다. 시료를 슬라이드 글라스상에 고정하고, SEM(S-3500N, 日立사이언스시스템즈(株))을 사용하여 100배로 관찰하였다. 얻어진 화상을 화상 해석 소프트웨어(WinRoof, 三谷商事(株))를 사용하여, 임의 범위의 전체 기포 직경을 측정하고, 평균 기포 직경을 산출하였다.

[0152] (비중 측정)

[0153] JIS Z8807-1976에 준거하여 행하였다. 제조된 폴리우레탄 수지 발포체를 4cm×8.5cm의 단편(두께: 임의)으로 절단한 것을 비중 측정용 시료로 하고, 온도 23℃±2℃, 습도 50%±5%의 환경에서 16시간 정치하였다. 측정에

는 비중계(잘트리우스社 제품)를 사용하여, 비중을 측정하였다.

[0154] (경도 측정)

[0155] JIS K6253-1997에 준거하여 행하였다. 제조된 폴리우레탄 수지 발포체를  $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ (두께: 임의)의 크기로 절단한 것을 경도 측정용 시료로 하고, 온도  $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ , 습도  $50\% \pm 5\%$ 의 환경에서 16시간 정치하였다. 측정시에는, 시료를 중첩시키고, 두께 6mm 이상으로 하였다. 경도계(高分子計器社 제품, 아스카 D형 경도계)를 사용하여, 경도를 측정하였다.

[0156] (연마 특성의 평가)

[0157] 연마 장치로서 SPP600S(岡本工作機械社 제품)를 사용하고, 제조된 연마 패드를 사용하여, 연마 속도를 평가하였다. 초기 연마 속도는, 8인치 실리콘 웨이퍼에 열산화막을  $1\mu\text{m}$  제막한 것을, 1장만 약  $0.5\mu\text{m}$  연마하여, 이때의 시간으로부터 산출하였다. 또한, 마찬가지로의 방법으로 연마를 반복, 누적하여 10시간 연마하고, 10시간 후의 연마 속도를 측정하였다. 산화막의 막 두께 측정에는, 간섭식 막 두께 측정 장치(大塚電子社 제품)를 사용하였다. 연마 조건으로서, 슬러리로서 실리카 슬러리(SS12 카보트社 제품)를 연마 중에 유량  $150\text{ml/min}$  첨가하였다. 연마 하중으로서  $350\text{g/cm}^2$ , 연마 정반 회전수 35rpm, 웨이퍼 회전수 30rpm으로 하였다.

[0158] 또한, 평탄성 평가는, 8인치 실리콘 웨이퍼에 열산화막을  $0.5\mu\text{m}$  퇴적시킨 후, L/S(라인?앤드?스페이스)= $25\mu\text{m}/5\mu\text{m}$  및, L/S= $5\mu\text{m}/25\mu\text{m}$ 의 패턴을 형성하고, 또한 산화막(TEOS)을  $1\mu\text{m}$  퇴적시키고, 초기 단차(段差)  $0.5\mu\text{m}$ 의 패턴이 형성된 웨이퍼를 제조하였다. 이 웨이퍼를 전술한 연마 조건으로 연마하여, 글로벌 단차가  $2000\text{\AA}$  이하가 될 때의,  $25\mu\text{m}$  스페이스의 저부의 삭감량을 측정함으로써 평가하였다. 평탄성은 삭감량의 값이 작을수록 우수하다고 할 수 있다.

[0159] (드레싱 속도의 측정)

[0160] 제조된 연마 패드의 표면을 다이아몬드 드레서(旭다이아몬드社 제품, M 타입#100,  $20\text{cm}\phi$  원형)를 사용하여 회전시키면서 균일하게 드레싱하였다. 이때의 드레서 하중은  $450\text{g/cm}^2$ , 연마 정반 회전수는 30rpm, 드레서 회전수는 15rpm, 드레싱 시간은 100min으로 하였다. 그리고, 드레싱 전후의 연마 패드의 두께로부터 드레싱 속도를 산출하였다.

[0161] (눈 막힘의 평가)

[0162] 상기 10시간 연마 후의 연마 패드 표면의 흠에 눈 막힘이 있는지의 여부를 육안 관찰하여 확인하고, 하기 기준으로 평가하였다.

[0163] ○: 눈 막힘의 비율이, 전체 흠의 10% 미만이다.

[0164] △: 눈 막힘의 비율이, 전체 흠의 10% 이상 20% 미만이다.

[0165] ×: 눈 막힘의 비율이, 전체 흠의 20% 이상이다.

[0166] (스크래치의 평가)

[0167] 상기 조건으로 1장의 웨이퍼를 연마한 후에, 탑콘社 제품인 웨이퍼 표면 검사 장치(WM2500)를 사용하여, 웨이퍼 상에  $0.2\mu\text{m}$  이상의 흠집이 몇 개 있는지의 여부를 측정하였다.

[0168] [제1 발명]

[0169] 실시예 1

[0170] 반응 용기에 톨루엔다이소시아네이트(三井武田케미컬社 제품, 2,4-체/2,6-체=80/20의 혼합물) 35중량부, 4,4'-디시클로헥실메탄다이소시아네이트 15.75중량부, 폴리테트라메틸렌글리콜 A(三菱化學社 제품, 수평균 분자량 650) 44.3중량부, 및 1,3-부틸렌글리콜(나카라이社 제품) 4.95중량부를 넣고,  $80^\circ\text{C}$ 에서 120분간 가열 교반하여, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A(NCO 중량%: 11.6중량%)를 얻었다.

[0171] 또한, 반응 용기에 톨루엔다이소시아네이트(三井武田케미컬社 제품, 2,4-체/2,6-체=80/20의 혼합물) 31.9중량부, 4,4'-디시클로헥실메탄다이소시아네이트 8.5중량부, 폴리테트라메틸렌글리콜 B(三菱化學社 제품, 수평균 분자량 1000) 53.9중량부, 및 디에틸렌글리콜(三菱化學社 제품) 5.7중량부를 넣고,  $80^\circ\text{C}$ 에서 120분간 가열 교반하여, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B(NCO 중량%: 9.2중량%)를 얻었다.

- [0172] 그리고, 반응 용기에 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A 45중량부, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B 55중량부, 및 실리콘계 비이온 계면활성제 L5340(日本유니카 제품) 6중량부(폴리우레탄 수지 중에 4.38중량%)를 넣고, 온도를 80℃로 조정하였다. 그리고, 폴리테트라메틸렌글리콜 A/폴리테트라메틸렌글리콜 B=40/60(중량%)이다. 이어서, 교반 날개를 사용하여, 회전수 900rpm으로 반응계 내에 기포가 생성되도록 약 4분간 격렬하게 교반하였다. 여기에, 미리 120℃로 용융한 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린)(이하라케미칼社 제품, 이하라큐아민 MT) 31중량부를 첨가하였다. 약 1분간 교반을 계속한 후에, 팬형 오픈 몰드에 반응 용액을 유입시켰다. 이 반응 용액의 유동성이 없어진 시점에 오븐에 넣어 110℃에서 6시간 포스트큐어하여, 폴리우레탄 수지 발포체 블록을 얻었다. 이 폴리우레탄 수지 발포체 블록을 밴드소어 타입의 슬라이서(팩켄社 제품)를 사용하여 슬라이스하여, 폴리우레탄 수지 발포체 시트를 얻었다. 다음에, 이 시트를 버핑기(아미텍크社 제품)를 사용하여, 소정 두께가 되도록 표면 버핑하여, 두께 정밀도를 조정한 시트로 하였다(시트 두께 1.27mm). 이 버핑 처리한 시트를 소정의 직경(61cm)으로 구멍 뚫고, 홈 가공기(東邦鋼機社 제품)를 사용하여 시트 표면에 홈 폭 0.25mm, 홈 피치 1.50mm, 홈 깊이 0.40mm의 동심원형 홈 가공을 행하여 연마층을 제조하였다. 이어서, 상기 연마층의 배면에 시판중인 부직포에 폴리우레탄을 함침시킨 쿠션재(쿠션층)를 적층하여 연마 패드를 제조하였다.
- [0173] 실시예 2
- [0174] 반응 용기에 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A 60중량부, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B 40중량부, 및 실리콘계 비이온 계면활성제 L5340(日本유니카 제품) 6중량부(폴리우레탄 수지 중에 4.35중량%)를 넣고 온도를 80℃로 조정하였다. 그리고, 폴리테트라메틸렌글리콜 A/폴리테트라메틸렌글리콜 B=55/45(중량%)이다. 이어서, 교반 날개를 사용하여, 회전수 900rpm으로 반응계 내에 기포가 생성되도록 약 4분간 격렬하게 교반하였다. 여기에, 미리 120℃로 용융한 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린)(이하라케미칼社 제품, 이하라큐아민 MT) 32중량부를 첨가하였다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 연마 패드를 제조하였다.
- [0175] 실시예 3
- [0176] 반응 용기에 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A 70중량부, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B 30중량부, 및 실리콘계 비이온 계면활성제 L5340(日本유니카 제품) 6중량부(폴리우레탄 수지 중에 4.32중량%)를 넣고, 온도를 80℃로 조정하였다. 그리고, 폴리테트라메틸렌글리콜 A/폴리테트라메틸렌글리콜 B=65/35(중량%)이다. 이어서, 교반 날개를 사용하여, 회전수 900rpm으로 반응계 내에 기포가 생성되도록 약 4분간 격렬하게 교반하였다. 여기에, 미리 120℃로 용융한 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린)(이하라케미칼社 제품, 이하라큐아민 MT) 32.8중량부를 첨가하였다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 연마 패드를 제조하였다.
- [0177] 실시예 4
- [0178] 반응 용기에 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A 70 중량부, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B 30 중량부, 및 실리콘계 비이온 계면활성제 L5340(日本유니카 제품) 6중량부(폴리우레탄 수지 폭에 4.32중량%)를 넣고, 온도를 80℃로 조정하였다. 그리고, 폴리테트라메틸렌글리콜 A/폴리테트라메틸렌글리콜 B=65/35(중량%)이다. 이어서, 교반 날개를 사용하여, 회전수 900rpm으로 반응계 내에 기포가 생성되도록 약 4분간 격렬하게 교반하였다. 여기에, 미리 70℃로 온도 조정한 에타큐어 300(알베말社 제품, 3,5-비스(메틸티오)-2,6-톨루엔디아민과 3,5-비스(메틸티오)-2,4-톨루엔디아민과의 혼합물) 25.9중량부를 첨가하였다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 연마 패드를 제조하였다.
- [0179] 비교예 1
- [0180] 반응 용기에 톨루엔디이소시아네이트(三井武田케미컬社 제품, 2,4-체/2,6-체=80/20의 혼합물) 50중량부, 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트 15.75중량부, 폴리테트라메틸렌글리콜(三菱化學社 제품, 수평균 분자량 650) 44.3중량부, 및 1,3-부틸렌글리콜(나카라이社 제품) 4.95중량부를 넣고, 80℃로 120분간 가열 교반하여, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 C(NCO 중량%: 16.1중량%)를 얻었다.
- [0181] 반응 용기에 이소시아네이트 말단 프리폴리머 C 100중량부, 및 실리콘계 비이온 계면활성제 L5340(日本유니카 제품) 6중량부(폴리우레탄 수지 중에 3.88중량%)를 넣고, 온도를 80℃로 조정하였다. 이어서, 교반 날개를 사용하여, 회전수 900rpm으로 반응계 내에 기포가 생성되도록 약 4분간 격렬하게 교반하였다. 여기에 미리 120℃로 용융한 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린)(이하라케미칼社 제품, 이하라큐아민 MT) 48.5중량부를 첨가하였다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 연마 패드를 제조하였다.
- [0182] 비교예 2

[0183] 반응 용기에 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B 100중량부, 및 실리콘계 비이온 계면활성제 L5340(日本유니카 제품) 10중량부(폴리우레탄 수지 중에 7.34중량%)를 넣고, 온도를 80℃로 조정하였다. 이어서, 교반 날개를 사용하여, 회전수 900rpm으로 반응계 내에 기포가 생성되도록 약 4분간 격렬하게 교반하였다. 여기에 미리 120℃로 용융한 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린)(이하라케미칼社 제품, 이하라큐아민 MT) 26.2중량부를 첨가하였다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 연마 패드를 제조하였다.

[0184] 비교예 3

[0185] 반응 용기에 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B 100 중량부, 및 실리콘계 비이온 계면활성제 SH-192(토레다우코 닝실리콘 제품) 3중량부(폴리우레탄 수지 중에 2.32중량%)를 넣고, 온도를 80℃로 조정하였다. 이어서, 교반 날개를 사용하여, 회전수 900rpm으로 반응계 내에 기포가 생성되도록 약 4분간 격렬하게 교반하였다. 여기에 미리 120℃로 용융한 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린)(이하라케미칼社 제품, 이하라큐아민 MT) 26.2중량부를 첨가하였다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 연마 패드를 제조하였다.

[0186] 실시예 및 비교예에서 얻어진 연마 패드를 사용하여 연마 시험을 행하고, 연마 특성을 평가하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0187] [표 1]

	NCO 중량% (평균값)	인장 파단 연신 (%)	인장 강도 (MPa)	평균 기포 직경 ( $\mu\text{m}$ )	비중	경도 (도)	초기 연마 속도 ( $\text{\AA}/\text{min}$ )	10 시간 후의 연마 속도 ( $\text{\AA}/\text{min}$ )	삭량량 ( $\text{\AA}$ )	드레싱 속도 ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	표 마킹	스크래치 (개)
실시예 1	10.28	87.7	19	51	0.8	57	2350	2300	2550	7.7	○	5
실시예 2	10.64	66.5	19.7	52	0.8	60	2380	2250	2250	7.5	○	4
실시예 3	10.88	50	20.8	50	0.8	62	2420	2320	2300	8.2	○	5
실시예 4	10.88	56.1	21.2	49	0.8	61	2320	2300	2250	8.1	○	5
실시예 1	16.1	15	20.3	53	0.8	75	2150	2100	2100	18.3	○	19
비교예 2	9.2	148.9	17.7	53	0.77	42	2200	1750	3850	4.8	△	5
비교예 3	9.2	162	24.3	52	0.86	54	2100	1530	3100	4.1	×	4

[0188]

- [0189] 표 1의 결과로부터, 연마층의 재료로서 인장 파단 연신이 25~120%인 폴리우레탄 수지 발포체를 사용함으로써, 연마 대상물에 스크래치가 잘 발생하지 않고, 또한 평탄화 특성이 우수한 연마 패드를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 또한, 본 발명의 연마 패드는, 장시간 연속 사용할 경우라도 연마 속도가 잘 저하되지 않음을 알 수 있다.
- [0190] [제2 발명]
- [0191] 실시예 1
- [0192] 반응 용기에 톨루엔디이소시아네이트(三井武田케미컬社 제품, 2,4-체/2,6-체=80/20의 혼합물) 35중량부, 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트 15.75중량부, 폴리테트라메틸렌글리콜(三菱化學社 제품, 수평균 분자량 650) 44.3중량부, 및 1,3-부틸렌글리콜(나카라이社 제품) 4.95중량부를 넣고, 80℃로 120분간 가열 교반하여, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A(NCO 중량%: 11.6중량%)를 얻었다.
- [0193] 그리고, 반응 용기에 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A 100중량부, 및 실리콘계 비이온 계면활성제 L5340(日本유니카 제품) 20중량부(폴리우레탄 수지 중에 13중량%)를 넣고, 온도를 80℃로 조정하였다. 이어서, 교반 날개를 사용하여, 회전수 900rpm으로 반응계 내에 기포가 생성되도록 약 4분간 격렬하게 교반하였다. 여기에 미리 120℃로 용융한 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린)(이하라케미칼社 제품, 이하라큐아민 MT) 34중량부를 첨가하였다. 약 1분간 교반을 계속한 후에, 팬형 오픈 몰드에 반응 용액을 유입시켰다. 이 반응 용액의 유동성이 없어진 시점에서 오븐에 넣어 110℃에서 6시간 포스트큐어를 행하여, 폴리우레탄 수지 발포체 블록을 얻었다. 이 폴리우레탄 수지 발포체 블록을 밴드소어 타입의 슬라이서(팩켄社 제품)를 사용하여 슬라이스하여, 폴리우레탄 수지 발포체 시트를 얻었다. 이어서, 이 시트를 버핑기(아미텍크社 제품)를 사용하여, 소정 두께가 되도록 표면 버핑하여, 두께 정밀도를 조정한 시트로 하였다(시트 두께: 1.27mm). 이 버핑 처리된 시트를 소정의 직경(61cm)으로 구멍 뚫고, 홈 가공기(東邦銅機社 제품)를 사용하여 시트 표면에 홈 폭 0.25mm, 홈 피치 1.50mm, 홈 깊이 0.40mm의 동심원형 홈 가공을 행하여 연마층을 제조하였다. 이어서, 상기 연마층의 배면에 시판중인 부직포에 폴리우레탄을 함침시킨 쿠션재(쿠션층)를 적층하여 연마 패드를 제조하였다.
- [0194] 실시예 2
- [0195] 실시예 1에 있어서, 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린) 34중량부 대신에, 에타큐아 300(알베말社 제품, 3,5-비스(메틸티오)-2,6-톨루엔디아민과 3,5-비스(메틸티오)-2,4-톨루엔디아민과의 혼합물) 28중량부를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 연마 패드를 제조하였다.
- [0196] 실시예 3
- [0197] 실시예 1에 있어서, 실리콘계 비이온 계면활성제 L5340을 20중량부에서 15중량부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 연마 패드를 제조하였다.
- [0198] 실시예 4
- [0199] 반응 용기에 톨루엔디이소시아네이트(三井武田케미컬社 제품, 2,4-체/2,6-체=80/20의 혼합물) 35중량부, 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트 15.75중량부, 아디프산과 디에틸렌글리콜을 150℃에서 중축합하여 얻어진 폴리에스테르폴리올(수평균 분자량 650) 44.5중량부, 및 1,3-부틸렌글리콜(나카라이社 제품) 4.95중량부를 넣고, 80℃로 120분간 가열 교반하여, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B(NCO 중량%: 11.5중량%)를 얻었다.
- [0200] 실시예 1에 있어서, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A 100중량부 대신에 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B 100중량부를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 연마 패드를 제조하였다.
- [0201] 비교예 1
- [0202] 실시예 1에 있어서, 실리콘계 비이온 계면활성제 L5340을 20중량부에서 5중량부에 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 연마 패드를 제조하였다.
- [0203] 비교예 2
- [0204] 실시예 1에 있어서, 실리콘계 비이온 계면활성제 L5340을 20중량부에서 40중량부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 연마 패드를 제조하였다.
- [0205] 비교예 3



[0206] 반응 용기에 톨루엔다이소시아네이트(三井武田케미컬社 제품, 2,4-체/2,6-체=80/20의 혼합물) 32.1중량부, 4,4'-디시클로헥실메탄다이소시아네이트 8.5중량부, 폴리테트라메틸렌글리콜(三菱化學社 제품, 수평균 분자량 1000) 54.3중량부, 및 1,3-부틸렌글리콜(나카라이社 제품) 4.9중량부를 넣고, 80℃로 120분간 가열 교반하여, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 C(NCO 중량%: 9.1중량%)를 얻었다.

[0207] 실시예 1에 있어서, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A 100중량부 대신에 이소시아네이트 말단 프리폴리머 C 100중량부를 사용하고, 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린)를 34중량부에서 26중량부로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 연마 패드를 제조하였다.

[0208] 실시예 및 비교예에서 얻어진 연마 패드를 사용하여 연마 시험을 행하고, 연마 특성을 평가하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

[0209] [표 2]

	계면활성제 (중량%)	평균기포직경 ( $\mu\text{m}$ )	비중	아스카D경도 (도)	인장강도 (MPa)	인장파단연신 (%)	초기연마속도 ( $\text{Å}/\text{min}$ )	10시간후의연마속도 ( $\text{Å}/\text{min}$ )	삭강량 ( $\text{Å}$ )	스크래치 스크래치 (개)
실시예 1	13.0	51	0.78	56	16.9	60	2790	2810	2150	3
실시예 2	13.5	50	0.77	55	15.9	68	2890	2850	2050	4
실시예 3	10.1	51	0.76	58	17.3	55	2950	2970	2220	3
실시예 4	13.0	51	0.75	61	19.3	75	3050	3000	2100	5
비교예 1	3.6	55	0.85	71	25.5	22	2050	1750	2300	23
비교예 2	23.0	50	0.7	46	14.8	135	1980	1520	3700	6
비교예 3	13.7	51	0.73	42	13.2	141	2030	1610	3850	7

[0210]

[0211] 표 2의 결과로부터 명백한 바와 같이, 폴리올 성분으로서 수평균 분자량 500~850의 소수성 고분자량 폴리올을 사용하고, 또한 폴리우레탄 수지 발포체 중에, 수산기를 가지지 않는 실리콘계 비이온 계면활성제를 10~20중량% 첨가함으로써, 높은 연마 속도를 가지며, 또한 평탄화 특성이 우수한 연마 패드를 얻을 수 있다. 상기 연마 패드는, 웨이퍼상의 스크래치의 발생도 억제할 수 있다.



- [0212] [제3 발명]
- [0213] 실시예 1
- [0214] 반응 용기에 톨루엔디이소시아네이트(三井武田케미칼社 제품, 2,4-체/2,6-체=80/20의 혼합물) 35중량부, 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트 15.75중량부, 폴리테트라메틸렌글리콜(三菱化學社 제품, 수평균 분자량 650) 44.3중량부, 및 1,3-부틸렌글리콜(나카라이社 제품) 4.95중량부를 넣고, 80℃로 120분간 가열 교반하여, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A(NCO 중량%: 11.6중량%)를 얻었다.
- [0215] 또한, 반응 용기에 톨루엔디이소시아네이트(三井武田케미칼社 제품, 2,4-체/2,6-체=80/20의 혼합물) 31.9중량부, 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트 8.5중량부, 폴리테트라메틸렌글리콜(三菱化學社 제품, 수평균 분자량 1000) 53.9중량부, 및 디에틸렌글리콜(三菱化學社 제품) 5.7중량부를 넣고, 80℃로 120분간 가열 교반하여, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B(NCO 중량%: 9.2중량%)를 얻었다.
- [0216] 그리고, 반응 용기에 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A 35중량부, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B 65중량부, 및 실리콘계 비이온 계면활성제 L5340(日本유니카 제품) 10중량부(폴리우레탄 수지 중에 7.19중량%)를 넣고, 온도를 80℃로 조정하였다. 그리고, 폴리테트라메틸렌글리콜 A/폴리테트라메틸렌글리콜 B=30/70(중량%)이다. 이어서, 교반 날개를 사용하여, 회전수 900rpm으로 반응계 내에 기포가 생성되도록 약 4분간 격렬하게 교반하였다. 여기에, 미리 120℃로 용융한 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린)(이하라케미칼社 제품, 이하라큐아민 MT) 29중량부를 첨가하였다. 약 1분간 교반을 계속한 후에, 팬형 오픈 몰드에 반응 용액을 유입시켰다. 이 반응 용액의 유동성이 없어진 시점에서 오븐에 넣어 110℃에서 6시간 포스트큐어를 행하여, 폴리우레탄 수지 발포체 블록을 얻었다. 이 폴리우레탄 수지 발포체 블록을 밴드소어 타입의 슬라이서(팩켄社 제품)를 사용하여 슬라이스하여, 폴리우레탄 수지 발포체 시트를 얻었다. 이어서, 이 시트를 버핑기(아미텍社 제품)를 사용하여, 소정 두께가 되도록 표면 버핑하여, 두께 정밀도를 조정한 시트로 하였다(시트 두께: 1.27mm). 이 버핑 처리된 시트를 소정의 직경(61cm)으로 구멍 뚫고, 홈 가공기(東邦鋼機社 제품)를 사용하여 시트 표면에 홈 폭 0.25mm, 홈 피치 1.50mm, 홈 깊이 0.40mm의 동심원형 홈 가공을 행하여 연마층을 제조하였다. 이어서, 상기 연마층의 배면에 시판중인 부직포에 폴리우레탄을 함침시킨 쿠션재(쿠션층)를 적층하여 연마 패드를 제조하였다.
- [0217] 실시예 2
- [0218] 실시예 1에 있어서, 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린) 29중량부 대신에, 에타큐어 300(알베말社 제품, 3,5-비스(메틸티오)-2,6-톨루엔디아민과 3,5-비스(메틸티오)-2,4-톨루엔디아민과의 혼합물) 23중량부를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 연마 패드를 제조하였다.
- [0219] 실시예 3
- [0220] 반응 용기에 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A 25중량부, 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B 75중량부, 및 실리콘계 비이온 계면활성제 L5340(日本유니카 제품) 6중량부(폴리우레탄 수지 중에 4.48중량%)를 넣고, 온도를 80℃로 조정하였다. 그리고, 폴리테트라메틸렌글리콜 A/폴리테트라메틸렌글리콜 B=21/79(중량%)이다. 이어서, 교반 날개를 사용하여, 회전수 900rpm으로 반응계 내에 기포가 생성되도록 약 4분간 격렬하게 교반하였다. 여기에, 미리 120℃로 용융한 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린)(이하라케미칼社 제품, 이하라큐아민 MT) 28중량부를 첨가하였다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 연마 패드를 제조하였다.
- [0221] 비교예 1
- [0222] 반응 용기에 이소시아네이트 말단 프리폴리머 A 100중량부, 및 실리콘계 비이온 계면활성제 L5340(日本유니카 제품) 20중량부(폴리우레탄 수지 중에 12.9중량%)를 넣고, 온도를 80℃로 조정하였다. 이어서, 교반 날개를 사용하여, 회전수 900rpm으로 반응계 내에 기포가 생성되도록 약 4분간 격렬하게 교반하였다. 여기에, 미리 120℃로 용융한 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린)(이하라케미칼社 제품, 이하라큐아민 MT) 35중량부를 첨가하였다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 연마 패드를 제조하였다.
- [0223] 비교예 2
- [0224] 반응 용기에 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B 100중량부, 및 실리콘계 비이온 계면활성제 L5340(日本유니카 제품) 6중량부(폴리우레탄 수지 중에 4.54중량%)를 넣고, 온도를 80℃로 조정하였다. 이어서, 교반 날개를 사용하여, 회전수 900rpm으로 반응계 내에 기포가 생성되도록 약 4분간 격렬하게 교반하였다. 여기에, 미리 120℃로 용융한 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린)(이하라케미칼社 제품, 이하라큐아민 MT) 26.2중량부를 첨가하였

다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 연마 패드를 제조하였다.

비교예 3

반응 용기에 이소시아네이트 말단 프리폴리머 B 100중량부, 및 실리콘계 비이온 계면활성제 SH-192(토레다우코닝실리콘 제품) 3중량부(폴리우레탄 수지 중에 2.32중량%)를 넣고, 온도를 80℃로 조정하였다. 이어서, 교반 날개를 사용하여, 회전수 900rpm으로 반응계 내에 기포가 생성되도록 약 4분간 격렬하게 교반하였다. 여기에, 미리 120℃로 용융한 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린)(이하라케미칼社 제품, 이하라큐아민 MT) 26.2중량부를 첨가하였다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 연마 패드를 제조하였다.

실시예 및 비교예에서 얻어진 연마 패드를 사용하여 연마 시험을 행하고, 연마 특성을 평가하였다. 그 결과를 표 3에 나타낸다. 그리고, 비교예 1의 경우, 연마 8시간 후에 패드 표면의 흠이 마모에 의하여 없어졌다.

[표 3]

	계면활성제 (중량%)	평균 NCO (중량%)	평균 기포 직경 ( $\mu\text{m}$ )	비율	아스카 D 경도 (도)	인장 강도 (MPa)	인장 파단 연신 (%)	초기 연마 속도 ( $\text{A}/\text{min}$ )	10 시간 후의 연마 속도 ( $\text{A}/\text{min}$ )	드레싱 속도 ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	표 면 결 과
실시예 1	7.19	10	51	0.82	53	23	141	2300	2250	7.5	○
실시예 2	7.52	10	50	0.83	54	22.1	129	2400	2310	7.2	○
실시예 3	4.48	9.8	51	0.8	53	22.3	145	2350	2280	6.9	○
비교예 1	12.90	11.6	52	0.55	42	19.2	54	2200	—	23.3	—
비교예 2	4.54	9.2	53	0.7	41	16.3	155	2150	1350	4.8	×
비교예 3	2.32	9.2	53	0.92	56	23.8	181	1900	1430	3.2	×

표 3의 결과로부터, 아스카 D 경도가 45~55도, 비중이 0.8~0.86, 및 인장 파단 연신이 120~150%인 폴리우레탄 수지 발포체를 사용함으로써, 연마 중에 연마용 입자나 연마 찌꺼기가 흠을 잘 막지않고, 장시간 연속 사용할 경우라도 연마 속도가 거의 저하되지 않는 연마 패드를 얻을 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0231] 도 1은 CMP 연마에 사용하는 연마 장치의 일례를 나타낸 개략적인 구성도이다.
- [0232] [부호의 설명]
- [0233] 1: 연마 패드(연마층)                      2: 연마 정반                      3: 연마제(슬러리)
- [0234] 4: 연마 대상물(반도체 웨이퍼)                      5: 지지대(연마 헤드)
- [0235] 6, 7: 회전축

**도면**

**도면1**

