

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 5 月 8 日(08.05.2014)

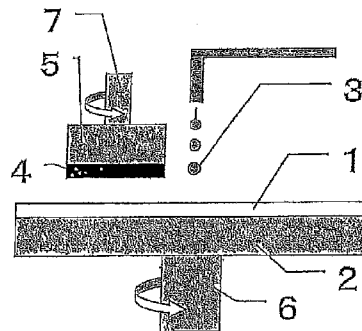


(10) 国際公開番号
WO 2014/069042 A1

- (51) 国際特許分類:
B24B 37/24 (2012.01) *C08G 18/65* (2006.01)
C08G 18/00 (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/067325
- (22) 国際出願日: 2013 年 6 月 25 日(25.06.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-240425 2012 年 10 月 31 日(31.10.2012) JP
- (71) 出願人: 東洋ゴム工業株式会社(TOYO TIRE & RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5508661 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 7 番 1 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 中井 良之(NAKAI, Yoshiyuki); 〒5508661 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 7 番 1 8 号 東洋ゴム工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 ユニウス国際特許事務所 (UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 1 3 - 9 新大阪MTビル 1 号館 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLISHING PAD AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 研磨パッド及びその製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a polishing pad which exhibits high water absorption and is still capable of maintaining high dimensional stability upon absorption of moisture or water, and which does not easily cause scratches on a surface to be polished of an object to be polished; and a method for producing the polishing pad. A polishing pad which has a polishing layer that is formed of a polyurethane foam having fine cells, and which is characterized in that: the polyurethane foam contains (1) an isocyanate-terminated prepolymer (A) that is obtained by reacting a prepolymer starting material composition (A') which contains an isocyanate monomer, a high molecular weight polyol (a) and a low molecular weight polyol, (2) an isocyanate-terminated prepolymer (B) that is obtained by reacting a prepolymer starting material composition (B') which contains a polymerized diisocyanate and a high molecular weight polyol (b), and (3) a reaction hardened product of a polyurethane starting material composition which contains a chain extender; and the polymerized diisocyanate contains pentamers or higher oligomers in an amount of 40% by weight or less.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/069042 A1



本発明は、高吸水性でありながら吸湿又は吸水時に寸法安定性を高く維持することができ、かつ研磨対象物の被研磨面にスクラッチを生じさせ難い研磨パッド及びその製造方法を提供することを目的とする。微細気泡を有するポリウレタン発泡体からなる研磨層を有する研磨パッドにおいて、前記ポリウレタン発泡体は、(1) イソシアネート単量体、高分子量ポリオールa、及び低分子量ポリオールを含有するプレポリマー原料組成物A'を反応させて得られるイソシアネート末端プレポリマーA、(2) 多量化ジイソシアネート、及び高分子量ポリオールbを含有するプレポリマー原料組成物B'を反応させて得られるイソシアネート末端プレポリマーB、及び(3) 鎖延長剤を含有するポリウレタン原料組成物の反応硬化体を含み、前記多量化ジイソシアネートは、5量体以上の成分を40重量%以下の割合で含有することを特徴とする研磨パッド。

明 細 書

発明の名称：研磨パッド及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明はレンズ、反射ミラー等の光学材料やシリコンウエハ、ハードディスク用のガラス基板、アルミ基板、及び一般的な金属研磨加工等の高度の表面平坦性を要求される材料の平坦化加工を安定、かつ高い研磨効率で行うことが可能な研磨パッドに関するものである。本発明の研磨パッドは、特にシリコンウエハ並びにその上に酸化物層、金属層等が形成されたデバイスを、さらにこれらの酸化物層や金属層を積層・形成する前に平坦化する工程に好適に使用される。

背景技術

[0002] 高度の表面平坦性を要求される材料の代表的なものとしては、半導体集積回路（ＩＣ、ＬＳＩ）を製造するシリコンウエハと呼ばれる単結晶シリコンの円盤があげられる。シリコンウエハは、ＩＣ、ＬＳＩ等の製造工程において、回路形成に使用する各種薄膜の信頼できる半導体接合を形成するために、酸化物層や金属層を積層・形成する各工程において、表面を高精度に平坦に仕上げることが要求される。このような研磨仕上げ工程においては、一般的に研磨パッドはプラテンと呼ばれる回転可能な支持円盤に固着され、半導体ウエハ等の加工物は研磨ヘッドに固着される。そして双方の運動により、プラテンと研磨ヘッドとの間に相対速度を発生させ、さらに砥粒を含む研磨スラリーを研磨パッド上に連続供給することにより、研磨操作が実行される。

[0003] 研磨パッドの研磨特性としては、研磨対象物の平坦性（プラナリティー）及び面内均一性に優れ、研磨速度が大きいことが要求される。研磨対象物の平坦性、面内均一性については研磨層を高弾性率化することによりある程度は改善できる。また、研磨速度については、気泡を含有する発泡体にしてスラリーの保持量を多くすることにより向上できる。

- [0004] 上記特性を満たす研磨パッドとして、ポリウレタン発泡体からなる研磨パッドが提案されている（特許文献1、2）。該ポリウレタン発泡体は、イソシアネート末端プレポリマーと鎖延長剤（硬化剤）とを反応させることにより製造されており、イソシアネートプレポリマーの高分子ポリオール成分としては、耐加水分解性、弾性特性、耐摩耗性等の観点から、ポリエーテル（数平均分子量が500～1600であるポリテトラメチレングリコール）やポリカーボネートが好適な材料として使用されている。
- [0005] しかし、上記研磨層は、吸湿又は吸水時にハードセグメントの凝集力が低下して研磨層の寸法安定性が低下しやすかった。ひどい場合には、研磨パッドに反りやうねりが発生し、それにより平坦化特性や面内均一性等の研磨特性が次第に低下してくるという問題があった。
- [0006] 特許文献3には、スラリーの保持性を向上させることを目的として、温度23℃の水に72時間浸漬した場合の体積膨潤率が20%以下である研磨パッド用重合体組成物が開示されている。しかし、上記研磨パッド用重合体組成物は、研磨パッド用重合体として熱可塑性重合体を用いており、吸湿又は吸水時に研磨パッドの寸法安定性を高く維持することは困難である。
- [0007] 上記問題を解決するために、高吸水性でありながら吸湿又は吸水時に寸法安定性を高く維持することができる研磨パッド及びその製造方法が提案されている（特許文献4）。
- [0008] 特許文献4に記載の機械的発泡法によれば、平均気泡径100 μ m以下の微細気泡を有するポリウレタン発泡体を作製することができるが、ポリウレタン発泡体中に直径500 μ m以上のエアボイドが発生することがある。
- [0009] 半導体デバイスの微細化に伴い、半導体ウエハ表面のスクラッチ（傷）の発生を抑えることが今まで以上に要求されている。ポリウレタン発泡体中のエアボイドはスクラッチの発生原因となるため、エアボイドのないポリウレタン発泡体が求められる。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2000-17252号公報

特許文献2：特許第3359629号

特許文献3：特開2001-47355号公報

特許文献4：特開2008-80478号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、高吸水性でありながら吸湿又は吸水時に寸法安定性を高く維持することができ、かつ研磨対象物の被研磨面にスクラッチを生じさせ難い研磨パッド及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、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及びそ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。

[0013] すなわち、本発明は、微細気泡を有するポリウレタン発泡体からなる研磨層を有する研磨パッドにおいて、前記ポリウレタン発泡体は、

(1) イソシアネート単量体、高分子量ポリオールa、及び低分子量ポリオールを含有するプレポリマー原料組成物A'を反応させて得られるイソシアネート末端プレポリマーA、

(2) 多量化ジイソシアネート、及び高分子量ポリオールbを含有するプレポリマー原料組成物B'を反応させて得られるイソシアネート末端プレポリマーB、及び

(3) 鎖延長剤

を含有するポリウレタン原料組成物の反応硬化体を含み、

前記多量化ジイソシアネートは、5量体以上の成分を40重量%以下の割合で含有することを特徴とする研磨パッド、に関する。

[0014] 従来の研磨層は、物理架橋のみにより形成されたハードセグメントを有するポリウレタン発泡体であるため、吸湿又は吸水時にハードセグメントの凝集力が容易に低下すると考えられる。そのため、研磨層が吸湿又は吸水する

ほど伸びや反り等により寸法変化が大きくなると考えられる。

[0015] ポリウレタン発泡体の原料として、(1) イソシアネート単量体、高分子量ポリオール a、及び低分子量ポリオールを含有するプレポリマー原料組成物 A' を反応させて得られるイソシアネート末端プレポリマー A と、(2) 多量化ジイソシアネート、及び高分子量ポリオール b を含有するプレポリマー原料組成物 B' を反応させて得られるイソシアネート末端プレポリマー B とを併用し、これらと(3) 鎖延長剤との反応によりポリマー中に化学架橋を規則的に導入する(三次元架橋構造を規則的に形成する)ことにより、吸湿又は吸水時におけるハードセグメントの凝集力を高め、研磨層の寸法安定性を高く維持することができる。また、前記2種のプレポリマーを用いることにより化学架橋ネットワークを広げることができ、高吸水性のポリウレタン発泡体を得ることができる。その結果、スラリーの保持性が向上し、研磨速度を高めることができる。

[0016] また、イソシアネート末端プレポリマー B の原料である多量化ジイソシアネートとして、5 量体以上の成分を 40 重量%以下の割合で含有するものを用いることにより、イソシアネート末端プレポリマー B と鎖延長剤との反応性を高めて、ポリウレタン発泡体中のエアボイドの発生を抑制することができる。

[0017] また、イソシアネート末端プレポリマー B と鎖延長剤との反応性を高めるために、イソシアネート末端プレポリマー B は、50℃における粘度が 8000 mPa・s 以下であることが好ましい。

[0018] 高分子量ポリオール a は、数平均分子量 500～5000 のポリエーテルポリオールであり、イソシアネート単量体は、トルエンジイソシアネートと、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート及び／又はイソホロンジイソシアネートとを含むことが好ましい。また、高分子量ポリオール b は、数平均分子量 250～1000 のポリエーテルポリオールであり、多量化ジイソシアネートは、イソシアヌレートタイプ及び／又はビュレットタイプの多量化ヘキサメチレンジイソシアネートであり、プレポリマー原料組成物 B' の N

CO Indexが3.5～6.0であることが好ましい。これらを用いることにより、ハンドリング性よくポリウレタン発泡体を製造することができ、かつ本発明の効果がより優れたものとなる。

[0019] イソシアネート末端プレポリマーBの含有量は、イソシアネート末端プレポリマーA100重量部に対して5～30重量部であることが好ましい。イソシアネート末端プレポリマーBの添加量が5重量部未満の場合には、ポリマー中の化学架橋の割合が不十分になるため、吸湿又は吸水時におけるハードセグメントの凝集力が不足し、研磨層の寸法安定性を高く維持することが困難になる傾向にある。また、高吸水性のポリウレタン発泡体を得にくくなる傾向にある。一方、30重量部を超える場合には、ポリマー中の化学架橋の割合が過剰になり、研磨層が硬脆くなりすぎるため、研磨対象物の面内均一性が低下したり、研磨層の磨耗量が大きくなってパッド寿命が短くなる傾向にある。

[0020] ポリウレタン発泡体中の直径500 μ m以上のエアボイドの数は5個/ ϕ 775mm以下であることが好ましい。なお、 ϕ 775mmとは、直径775mmの円領域を意味する。

[0021] また、ポリウレタン発泡体は、ポリウレタン発泡体は、平均気泡径が20～70 μ m、ドレスレートが1.0 μ m/min以下、吸水時の寸法変化率が0.6%以下、かつ吸水前後の曲げ弾性率の変化率が45%以下であることが好ましい。平均気泡径が上記範囲から逸脱する場合は、研磨速度が低下したり、研磨後の研磨対象物のプラナリティ（平坦性）が低下する傾向にある。また、ドレスレートが1.0 μ m/minを超えるとパッド寿命が短くなるため好ましくない。また、吸水時の寸法変化率が0.6%を超える場合には、研磨層が吸湿又は吸水した際に寸法変化が大きくなる傾向にある。また、吸水前後の曲げ弾性率の変化率が45%を超えると、エッジプロファイル等の研磨特性が悪化する傾向にある。

[0022] また、ポリウレタン発泡体は、アスカーD硬度が45～65度であることが好ましい。アスカーD硬度が45度未満の場合には、研磨対象物の平坦性

が低下する傾向にある。一方、65度より大きい場合は、平坦性は良好であるが、研磨対象物の面内均一性が低下する傾向にある。また、研磨対象物の表面にスクラッチが発生しやすくなる。

[0023] また本発明は、イソシアネート末端プレポリマーを含む第1成分と鎖延長剤を含む第2成分とを混合し、硬化してポリウレタン発泡体を作製する工程を含む研磨パッドの製造方法において、

前記工程は、イソシアネート末端プレポリマーを含む第1成分にシリコーン系界面活性剤をポリウレタン発泡体中に0.05～10重量%になるように添加し、さらに前記第1成分を非反応性気体と攪拌して前記非反応性気体を微細気泡として分散させた気泡分散液を調製した後、前記気泡分散液に鎖延長剤を含む第2成分を混合し、硬化してポリウレタン発泡体を作製する工程であり、

前記イソシアネート末端プレポリマーは、

(1) イソシアネート単量体、高分子量ポリオールa、及び低分子量ポリオールを含有するプレポリマー原料組成物A'を反応させて得られるイソシアネート末端プレポリマーA、及び

(2) 多量化ジイソシアネート、及び高分子量ポリオールbを含有するプレポリマー原料組成物B'を反応させて得られるイソシアネート末端プレポリマーBであり、

前記多量化ジイソシアネートは、5量体以上の成分を40重量%以下の割合で含有することを特徴とする研磨パッドの製造方法、に関する。

[0024] 上記製造方法によれば、ポリウレタン発泡体中のエアボイドの発生を効果的に抑制することができる。多量化ジイソシアネート中の5量体以上の成分の割合が40重量%を超えると、合成されるイソシアネート末端プレポリマーBの粘度が高くなり、鎖延長剤との反応性が低下する。その結果、反応液が硬化するまでの時間が長くなり、その間に反応液中の非反応性気体からなる微細気泡が結合して一体化し粗大なエアボイドが発生しやすくなる。

[0025] イソシアネート末端プレポリマーBは、50℃における粘度が8000m

Pa・s以下であることが好ましい。50℃における粘度が8000mPa・sを超えると、イソシアネート末端プレポリマーBと鎖延長剤との反応性が低下する。その結果、反応液が硬化するまでの時間が長くなり、その間に反応液中の非反応性気体からなる微細気泡が結合して一体化し粗大なエアボイドが発生しやすくなる。

[0026] シリコン系界面活性剤の量が0.05重量%未満の場合には、微細気泡の発泡体を得られない傾向にある。一方、10重量%を超える場合には、該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られない傾向にある。

[0027] さらに本発明は、前記研磨パッドを用いて半導体ウエハの表面を研磨する工程を含む半導体デバイスの製造方法、に関する。

発明の効果

[0028] 本発明の研磨パッドは、高吸水性でありながら吸湿又は吸水時に寸法安定性を高く維持することができ、かつ粗大なエアボイドをほとんど含まないため研磨対象物の被研磨面にスクラッチを生じさせ難い。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]CMP研磨で使用する研磨装置の一例を示す概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0030] 本発明の研磨パッドは、微細気泡を有するポリウレタン発泡体からなる研磨層を有する。本発明の研磨パッドは、前記研磨層のみであってもよく、研磨層と他の層（例えばクッション層など）との積層体であってもよい。

[0031] ポリウレタン樹脂は耐摩耗性に優れ、原料組成を種々変えることにより所望の物性を有するポリマーを容易に得ることができるため、研磨層の形成材料として特に好ましい材料である。

[0032] 前記ポリウレタン樹脂は、（1）イソシアネート単量体、高分子量ポリオールa、及び低分子量ポリオールを含有するプレポリマー原料組成物A'を反応させて得られるイソシアネート末端プレポリマーA、（2）多量化ジイソシアネート、及び高分子量ポリオールbを含有するプレポリマー原料組成

物B'を反応させて得られるイソシアネート末端プレポリマーB、及び（3）鎖延長剤を含有するポリウレタン原料組成物の反応硬化体を含むものである。

[0033] イソシアネート単量体としては、ポリウレタンの分野において公知の化合物を特に限定なく使用できる。例えば、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート等が挙げられる。これらは1種で用いても、2種以上を混合しても差し支えない。これらのうち、トルエンジイソシアネートと、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート及び／又はイソホロレンジイソシアネートとを併用することが好ましい。

[0034] 一方、本発明における多量化ジイソシアネートとは、2つ以上のジイソシアネートが付加することにより多量化したイソシアネート変性体（例えば、2量体、3量体、5量体、8量体、又は12量体など）の混合物である。前記イソシアネート変性体としては、例えば、1）トリメチロールプロパンアダクトタイプ、2）ビュレットタイプ、3）イソシアヌレートタイプなどが挙げられるが、特にイソシアヌレートタイプ及び／又はビュレットタイプであることが好ましい。

[0035] 多量化ジイソシアネートを形成するジイソシアネートとしては、脂肪族ジイソシアネートを用いることが好ましく、特に1, 6-ヘキサメチレンジイ

ソシアネートを用いることが好ましい。また、多量化ジイソシアネートは、ウレタン変性、アロファネート変性、及びビュレット変性等の変性化したものであってもよい。

[0036] 多量化ジイソシアネートは、5量体以上の成分を40重量%以下の割合で含有するものを用いる。好ましくは5量体以上の成分を35重量%以下の割合で含有するものであり、より好ましくは30重量%以下の割合で含有するものであり、特に好ましくは25重量%以下の割合で含有するものである。

[0037] 高分子量ポリオールa及びbとしては、ポリテトラメチレンエーテルグリコールに代表されるポリエーテルポリオール、ポリブチレンアジペートに代表されるポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリカプロラク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。

[0038] 高分子量ポリオールaの数平均分子量は特に限定されるものではないが、得られるポリウレタン樹脂の粘弾性特性の観点から500～5000であることが好ましく、より好ましくは1000～2000である。数平均分子量が500未満であると、これを用いたポリウレタン樹脂は十分な弾性特性を有さず、脆いポリマーとなる。そのためこのポリウレタン樹脂から製造される研磨パッドは硬くなりすぎ、ウエハ表面のスクラッチの原因となる。また、摩耗しやすくなるため、パッド寿命の観点からも好ましくない。一方、数平均分子量が5000を超えると、これを用いたポリウレタン樹脂は軟らかくなりすぎるため、このポリウレタン樹脂から製造される研磨パッドは平坦化特性に劣る傾向にある。

[0039] 高分子量ポリオールbの数平均分子量は特に限定されるものではないが、

得られるポリウレタン樹脂の吸水時の寸法変化及び吸水率の観点から250～1000であることが好ましく、より好ましくは250～650である。数平均分子量が250未満であると、架橋間距離が短くなってポリウレタン樹脂の耐磨耗性が低下するためパッド寿命が短くなる傾向にある。一方、数平均分子量が1000を超えると、架橋間距離が長くなるため吸水性が高くなり、吸水時の寸法変化が大きくなる傾向にある。

[0040] 低分子量ポリオールは、イソシアネート末端プレポリマーAの必須原料である。低分子量ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、1，2－プロピレングリコール、1，3－プロピレングリコール、1，2－ブタンジオール、1，3－ブタンジオール、1，4－ブタンジオール、2，3－ブタンジオール、1，6－ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1，4－シクロヘキサジメタノール、3－メチル－1，5－ペンタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1，4－ビス（2－ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、トリメチロールプロパン、グリセリン、1，2，6－ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、テトラメチロールシクロヘキサン、メチルグルコシド、ソルビトール、マンニトール、ズルシトール、スクロース、2，2，6，6－テトラキス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサノール、ジエタノールアミン、N－メチルジエタノールアミン、及びトリエタノールアミン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なお、イソシアネート末端プレポリマーBの原料として低分子量ポリオールを適宜用いてもよい。

[0041] また、イソシアネート末端プレポリマーA及びBの原料として、エチレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、及びジエ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。また、モノエタノールアミン、2－（2－アミノエチルアミノ）エタノール、及びモノプロパノールアミン等のアルコールアミンを用いてもよい。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。

[0042] 低分子量ポリオール又は低分子量ポリアミン等の配合量は特に限定されず

、製造される研磨パッド（研磨層）に要求される特性により適宜決定されるが、イソシアネート末端プレポリマーAの原料である全活性水素基含有化合物の10～25モル%であることが好ましい。

[0043] イソシアネート末端プレポリマーBは、50℃における粘度が8000 mPa・s以下のものを用いることが好ましく、より好ましくは7000 mPa・s以下のものであり、特に好ましくは5000 mPa・s以下のものである。イソシアネート末端プレポリマーBの粘度は、主に原料である多量化ジイソシアネート中のイソシアネート変性体の混合割合によって調整することができる。

[0044] また、イソシアネート末端プレポリマーBを作製する際には、NCO Indexが3.5～6.0になるように多量化ジイソシアネート及び高分子量ポリオールb等を配合することが好ましく、より好ましくは3.5～4.5である。

[0045] 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、ポリテトラメチレンオキシドジ-p-アミノベンゾエート、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトラエチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジイソプロピル-5,5'-ジメチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトライソプロピルジフェニルメタン、1,2-ビス（2-アミノフェニルチオ）エタン、4,4'-ジ

アミノ-3, 3'-ジエチル-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン、N, N'-ジ-sec-ブチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、m-キシリレンジアミン、N, N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、及びp-キシリレンジアミン等に例示されるポリアミン類、あるいは、上述した低分子量ポリオール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。

[0046] イソシアネート末端プレポリマーA、イソシアネート末端プレポリマーB、及び鎖延長剤の比は、各々の分子量や研磨パッドの所望物性などにより種々変え得る。イソシアネート末端プレポリマーBの添加量は、イソシアネート末端プレポリマーA 100重量部に対して5～30重量部であることが好ましく、より好ましくは5～20重量部である。また、所望する研磨特性を有する研磨パッドを得るためには、鎖延長剤の活性水素基（水酸基、アミノ基）数に対する前記プレポリマーのイソシアネート基数は、0.8～1.2であることが好ましく、さらに好ましくは0.99～1.15である。イソシアネート基数が前記範囲外の場合には、硬化不良が生じて要求される比重及び硬度が得られず、研磨特性が低下する傾向にある。

[0047] ポリウレタン発泡体は、溶融法、溶液法など公知のウレタン化技術を応用して製造することができるが、コスト、作業環境などを考慮した場合、溶融法で製造することが好ましい。

[0048] 本発明のポリウレタン発泡体の製造は、プレポリマー法により行われる。プレポリマー法にて得られるポリウレタン樹脂は、物理的特性が優れており好適である。

[0049] なお、イソシアネート末端プレポリマーA及びBは、分子量が800～5000程度のものが加工性、物理的特性等が優れており好適である。

[0050] 具体的には、イソシアネート末端プレポリマーA及びBを含む第1成分と、鎖延長剤を含む第2成分とを混合し、硬化してポリウレタン発泡体を製造

する。

[0051] ポリウレタン発泡体の製造方法としては、中空ビーズを添加する方法、機械的発泡法（メカニカルフロス法を含む）、化学的発泡法などが挙げられる。なお、各方法を併用してもよいが、特にポリアルキルシロキサンとポリエーテルとの共重合体であるシリコーン系界面活性剤を使用した機械的発泡法が好ましい。シリコーン系界面活性剤としては、SH-192及びL-5340（東レダウコーニングシリコーン社製）、B8443、B8465（ゴールドシュミット社製）等が好適な化合物として例示される。シリコーン系界面活性剤は、ポリウレタン原料組成物中に0.05～10重量%添加することが好ましく、より好ましくは0.1～5重量%である。

[0052] 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。

[0053] 研磨パッド（研磨層）を構成する微細気泡を有するポリウレタン発泡体を製造する方法の例について以下に説明する。かかるポリウレタン発泡体の製造方法は、以下の工程を有する。

1) 気泡分散液を作製する発泡工程

イソシアネート末端プレポリマーA及びBを含む第1成分にシリコーン系界面活性剤をポリウレタン発泡体中に0.05～10重量%になるように添加し、非反応性気体の存在下で攪拌し、非反応性気体を微細気泡として分散させて気泡分散液を得る。前記プレポリマーが常温で固体の場合には適宜の温度に予熱し、溶融して使用する。

2) 硬化剤（鎖延長剤）混合工程

前記気泡分散液に鎖延長剤を含む第2成分を添加し、混合して発泡反応液を得る。

3) 注型工程

前記発泡反応液を金型に流し込む。

4) 硬化工程

金型に流し込まれた発泡反応液を加熱し、反応硬化させる。

- [0054] 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。
- [0055] 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。
- [0056] なお、発泡工程において気泡分散液を作成する攪拌と、混合工程における鎖延長剤を添加して混合する攪拌は、異なる攪拌装置を使用することも好ましい態様である。特に混合工程における攪拌は気泡を形成する攪拌でなくともよく、大きな気泡を巻き込まない攪拌装置の使用が好ましい。このような攪拌装置としては、遊星型ミキサーが好適である。発泡工程と混合工程の攪拌装置を同一の攪拌装置を使用しても支障はなく、必要に応じて攪拌翼の回転速度を調整する等の攪拌条件の調整を行って使用することも好適である。
- [0057] ポリウレタン発泡体の製造方法においては、発泡反応液を型に流し込んで流動しなくなるまで反応した発泡体を、加熱、ポストキュアすることは、発泡体の物理的特性を向上させる効果があり、極めて好適である。金型に発泡反応液を流し込んで直ちに加熱オーブン中に入れてポストキュアを行う条件としてもよく、そのような条件下でもすぐに反応成分に熱が伝達されないの、気泡径が大きくなることはない。硬化反応は、常圧で行うことが気泡形状が安定するために好ましい。
- [0058] ポリウレタン発泡体において、第3級アミン系等の公知のポリウレタン反応を促進する触媒を使用してもかまわない。触媒の種類、添加量は、混合工程後、所定形状の型に流し込む流動時間を考慮して選択する。
- [0059] ポリウレタン発泡体の製造は、各成分を計量して容器に投入し、攪拌するバッチ方式であってもよく、また攪拌装置に各成分と非反応性気体を連続し

て供給して攪拌し、得られた発泡反応液を送り出して成形品を製造する連続生産方式であってもよい。

[0060] また、ポリウレタン発泡体の原料となるプレポリマーを反応容器に入れ、その後鎖延長剤を投入、攪拌後、所定の大きさの注型に流し込みブロックを作製し、そのブロックを鉋状、あるいはバンドソー状のスライサーを用いてスライスする方法、又は前述の注型の段階で、薄いシート状にしても良い。また、原料となる樹脂を溶解し、Tダイから押し出し成形して直接シート状のポリウレタン発泡体を得ても良い。

[0061] 前記ポリウレタン発泡体中の直径 $500\mu\text{m}$ 以上のエアボイドの数は5個/ $\phi 775\text{mm}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは3個/ $\phi 775\text{mm}$ 以下である。

[0062] 前記ポリウレタン発泡体の平均気泡径は、 $20\sim 70\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $30\sim 60\mu\text{m}$ である。

[0063] 前記ポリウレタン発泡体は、ドレスレートが $1.0\mu\text{m}/\text{min}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.8\mu\text{m}/\text{min}$ 以下である。

[0064] 前記ポリウレタン発泡体は、吸水時の寸法変化率が 0.6% 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.4% 以下である。

[0065] 前記ポリウレタン発泡体は、吸水前後の曲げ弾性率の変化率が 45% 以下であることが好ましく、より好ましくは 40% 以下である。

[0066] 前記ポリウレタン発泡体は、アスカーD硬度が $45\sim 65$ 度であることが好ましく、より好ましくは $50\sim 60$ 度である。

[0067] 本発明の研磨パッド（研磨層）の研磨対象物と接触する研磨表面は、スラリーを保持・更新するための凹凸構造を有することが好ましい。発泡体からなる研磨層は、研磨表面に多くの開口を有し、スラリーを保持・更新する働きを持っているが、研磨表面に凹凸構造を形成することにより、スラリーの保持と更新をさらに効率よく行うことができ、また研磨対象物との吸着による研磨対象物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。

[0068] 前記凹凸構造の作製方法は特に限定されるものではないが、例えば、所定サイズのバイトのような治具を用い機械切削する方法、所定の表面形状を有した金型に樹脂を流しこみ、硬化させることにより作製する方法、所定の表面形状を有したプレス板で樹脂をプレスし作製する方法、フォトリソグラフィを用いて作製する方法、印刷手法を用いて作製する方法、炭酸ガスレーザーなどを用いたレーザー光による作製方法などが挙げられる。

[0069] 研磨層の厚みは特に限定されるものではないが、通常0.8～4mm程度であり、1.5～2.5mmであることが好ましい。

[0070] 本発明の研磨パッドは、前記研磨層とクッションシートとを貼り合わせたものであってもよい。

[0071] 前記クッションシート（クッション層）は、研磨層の特性を補うものである。クッションシートは、CMPにおいて、トレードオフの関係にあるプラナリティとユニフォーミティの両者を両立させるために必要なものである。プラナリティとは、パターン形成時に発生する微小凹凸のある研磨対象物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、研磨対象物全体の均一性をいう。研磨層の特性によって、プラナリティを改善し、クッションシートの特性によってユニフォーミティを改善する。本発明の研磨パッドにおいては、クッションシートは研磨層より柔らかいものを用いることが好ましい。

[0072] 前記クッションシートとしては、例えば、ポリエステル不織布、ナイロン不織布、アクリル不織布などの繊維不織布やポリウレタンを含浸したポリエステル不織布のような樹脂含浸不織布、ポリウレタンフォーム、ポリエチレンフォームなどの高分子樹脂発泡体、ブタジエンゴム、イソプレングムなど

のゴム性樹脂、感光性樹脂などが挙げられる。

[0073] 研磨層とクッションシートとを貼り合わせる手段としては、例えば、研磨層とクッションシートとを両面テープで挟みプレスする方法が挙げられる。

[0074] 前記両面テープは、不織布やフィルム等の基材の両面に接着層を設けた一般的な構成を有するものである。クッションシートへのスラリーの浸透等を防ぐことを考慮すると、基材にフィルムを用いることが好ましい。また、接着層の組成としては、例えば、ゴム系接着剤やアクリル系接着剤等が挙げられる。金属イオンの含有量を考慮すると、アクリル系接着剤は、金属イオン含有量が少ないため好ましい。また、研磨層とクッションシートは組成が異なることもあるため、両面テープの各接着層の組成を異なるものとし、各層の接着力を適正化することも可能である。

[0075] 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。

[0076] 半導体デバイスは、前記研磨パッドを用いて半導体ウエハの表面を研磨する工程を経て製造される。半導体ウエハとは、一般にシリコンウエハ上に配線金属及び酸化膜を積層したものである。半導体ウエハの研磨方法、研磨装置は特に制限されず、例えば、図1に示すように研磨パッド（研磨層）1を支持する研磨定盤2と、半導体ウエハ4を支持する支持台（ポリシングヘッド）5とウエハへの均一加圧を行うためのバックング材と、研磨剤3の供給機構を備えた研磨装置などを用いて行われる。研磨パッド1は、例えば、両面テープで貼り付けることにより、研磨定盤2に装着される。研磨定盤2と支持台5とは、それぞれに支持された研磨パッド1と半導体ウエハ4が対向

するように配置され、それぞれに回転軸 6、7 を備えている。また、支持台 5 側には、半導体ウエハ 4 を研磨パッド 1 に押し付けるための加圧機構が設けてある。研磨に際しては、研磨定盤 2 と支持台 5 とを回転させつつ半導体ウエハ 4 を研磨パッド 1 に押し付け、スラリーを供給しながら研磨を行う。スラリーの流量、研磨荷重、研磨定盤回転数、及びウエハ回転数は特に制限されず、適宜調整して行う。

[0077] 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等に用いられる。

実施例

[0078] 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。

[0079] [測定、評価方法]

(数平均分子量の測定)

数平均分子量は、GPC (ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ) にて測定し、標準ポリスチレンにより換算した。

GPC 装置 : 島津製作所製、LC-10A

カラム : Polymer Laboratories 社製、(PL gel、 $5\mu\text{m}$ 、 $500\text{\AA}$)、(PL gel、 $5\mu\text{m}$ 、 $100\text{\AA}$)、及び (PL gel、 $5\mu\text{m}$ 、 $50\text{\AA}$) の 3 つのカラムを連結して使用

流量 : 1.0 ml/min

濃度 : 1.0 g/l

注入量 : $40\mu\text{l}$

カラム温度 : 40°C

溶離液 : テトラヒドロフラン

[0080] (粘度の測定)

合成したイソシアネート末端プレポリマー B をオーブン内で 50°C に調整

した後、H型粘度計（東機産業（株）製、TV-10）を用いてローターH4×20rpmの条件で前記プレポリマーBの粘度を測定した。

[0081] （平均気泡径の測定）

作製したポリウレタン発泡体を厚み1mm以下になるべく薄くミクロトームカッターで平行に切り出したものを平均気泡径測定用試料とした。試料をスライドガラス上に固定し、SEM（S-3500N、日立サイエンスシステムズ（株））を用いて100倍で観察した。得られた画像を画像解析ソフト（WinRoof、三谷商事（株））を用いて、任意範囲の全気泡径を測定し、平均気泡径を算出した。

[0082] （エアボイド数の測定）

作製したポリウレタン発泡体ブロック（900×1000×40mm）をスライスし、表面をバフ処理して厚さ2mmのポリウレタン発泡体シートを得た。φ30.5インチ（φ775mm）の円を罫書いた投光台上にポリウレタン発泡体シートを載せ、φ30.5インチの領域内に直径500μm以上のエアボイドがいくつあるか7倍目盛付きルーペを用いて数えた。

[0083] （比重の測定）

JIS Z8807-1976に準拠して行った。作製したポリウレタン発泡体を4cm×8.5cmの短冊状（厚み：任意）に切り出したものを比重測定用試料とし、温度23℃±2℃、湿度50%±5%の環境で16時間静置した。測定には比重計（ザルトリウス社製）を用い、比重を測定した。

[0084] （硬度の測定）

JIS K6253-1997に準拠して行った。作製したポリウレタン発泡体を2cm×2cm（厚み：任意）の大きさに切り出したものを硬度測定用試料とし、温度23℃±2℃、湿度50%±5%の環境で16時間静置した。測定時には、試料を重ね合わせ、厚み6mm以上とした。硬度計（高分子計器社製、アスカーD型硬度計）を用い、硬度を測定した。

[0085] （吸水時の寸法変化率の測定）

JIS K7312に準拠して行った。作製したポリウレタン発泡体を幅

20mm×長さ50mm×厚み1.27mmの大きさに切り出したものをサンプルとした。該サンプルを25℃の蒸留水中に48時間浸漬し、浸漬前後の長さを下記式に代入して寸法変化率を算出した。

$$\text{寸法変化率 (\%)} = \left[\left(\text{浸漬後の長さ} - \text{浸漬前の長さ} \right) / \text{浸漬前の長さ} \right] \times 100$$

[0086] (吸水前後の曲げ弾性率の変化率の測定)

作製したポリウレタン発泡体からサンプル（幅1.0mm、長さ3.0mm、厚み2.0mm）を切り出した。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、曲げ強度測定用治具の支点間距離22mm、クロスヘッド速度0.6mm/min、移動変位量6.0mmの条件でサンプルの吸水前の曲げ弾性率を測定した。曲げ弾性率は下記式にて算出した。

$$\text{曲げ弾性率} = \text{直線部分の2点間の応力差} / \text{同じ直線部分の2点間のひずみ差}$$

また、サンプルを25℃の蒸留水に48時間浸漬して吸水させ、その後、上記と同様の方法で吸水後の曲げ弾性率を測定した。

曲げ弾性率の変化率は、下記式にて算出した。

$$\text{曲げ弾性率の変化率} = \left[\left(\text{吸水前の曲げ弾性率} - \text{吸水後の曲げ弾性率} \right) / \text{吸水前の曲げ弾性率} \right] \times 100$$

[0087] (ドレスレートの測定)

作製したポリウレタン発泡体シート（φ380mm、厚み1.25mm）を両面テープでプラテンに貼り付け、下記条件でドレスした。

ドレス装置：MAT社製、MAT-BC15

ドレッサー：SAESOL C7

強制ドライブ回転数：115rpm

プラテン回転数：70rpm

ドレス荷重：9.7ポンド

吸水量：200ml/min

ドレス時間：1時間

ドレス終了後、ポリウレタン発泡体シートを幅10mm、長さ380mmの短冊状に切り、裏面の両面テープを剥離してサンプルを得た。マイクロメータを用いて、サンプルの中心点から左右方向に20mm間隔でサンプルの厚みを測定し（合計18点）、ドレスされていない中心点と各点とにおける磨耗量差（ μm ）を求めた。ドレスレートは下記式により算出した。

ドレスレート（ $\mu\text{m}/\text{min}$ ）＝磨耗量差の18点の平均値／60

[0088] 実施例1

容器にトルエンジイソシアネート（2，4-体／2，6-体＝80／20の混合物）1229重量部、4，4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート272重量部、数平均分子量1018のポリテトラメチレンエーテルグリコール1901重量部、ジエチレングリコール198重量部を入れ、70℃で4時間反応させてイソシアネート末端プレポリマーAを得た。

また、容器に多量化1，6-ヘキサメチレンジイソシアネート（旭化成ケミカルズ（株）製、デュラネートTLA-100、イソシアヌレートタイプ、2量体：15重量%、3量体：62重量%、5量体：4重量%、8量体：19重量%）100重量部、及び数平均分子量250のポリテトラメチレンエーテルグリコール17.3重量部を入れ（NCO Index：4）、100℃で3時間反応させてイソシアネート末端プレポリマーB1（50℃における粘度：2500mPa・s、NCO重量%：15.0重量%）を得た。

前記プレポリマーA100重量部、前記プレポリマーB1（16重量部）、及びシリコン系界面活性剤（ゴールドシュミット社製、B8465）3重量部を重合容器内に加えて混合し、70℃に調整して減圧脱泡した。その後、攪拌翼を用いて、回転数900rpmで反応系内に気泡を取り込むように激しく約4分間攪拌を行った。そこへ予め120℃に溶融した4，4'-メチレンビス（ α -クロロアニリン）（以下、MOCAという）33.5重量部（NCO Index：1.1）を添加した。該混合液を約70秒間攪

拌した後、パン型のオープンモールド（注型容器）へ流し込んだ。この混合液の流動性がなくなった時点でオープン内に入れ、100℃で16時間ポストキュアを行い、ポリウレタン発泡体ブロックを得た。

約80℃に加熱した前記ポリウレタン発泡体ブロックをスライサー（アミテック社製、VGW-125）を使用してスライスし、ポリウレタン発泡体シートを得た。次に、バフ機（アミテック社製）を使用して、厚さ1.27mmになるまで該シートの表面バフ処理をし、厚み精度を整えたシートとした。このバフ処理をしたシートを直径61cmの大きさに打ち抜き、溝加工機（テクノ社製）を用いて表面に溝幅0.25mm、溝ピッチ1.50mm、溝深さ0.40mmの同心円状の溝加工を行って研磨層を得た。この研磨層の溝加工面と反対側の面にラミ機を使用して、両面テープ（積水化学工業社製、ダブルタックテープ）を貼りつけた。更に、コロナ処理をしたクッションシート（東レ社製、ポリエチレンフォーム、トーレペフ、厚み0.8mm）の表面をバフ処理し、それを前記両面テープにラミ機を使用して貼り合わせた。さらに、クッションシートの他面にラミ機を使用して両面テープを貼り合わせて研磨パッドを作製した。

[0089] 実施例2

容器に多量化1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート（旭化成ケミカルズ（株）製、デュラネートTPA-100、イソシアヌレートタイプ、2量体：2重量%、3量体：66重量%、5量体：19重量%、8量体：18重量%）100重量部、及び数平均分子量250のポリテトラメチレンエーテルグリコール17.2重量部を入れ（NCO Index：4）、100℃で3時間反応させてイソシアネート末端プレポリマーB2（50℃における粘度：7000mPa・s、NCO重量%：14.8重量%）を得た。

実施例1において、プレポリマーB1（16重量部）の代わりにプレポリマーB2（16重量部）を用い、MOC Aの添加量を33.5重量部から33.4重量部に変更した以外は実施例1と同様の方法で研磨パッドを作製した。

[0090] 実施例 3

実施例 1 において、プレポリマー B 1 の添加量を 16 重量部から 8 重量部に変更し、MOC A の添加量を 33.5 重量部から 30.0 重量部に変更した以外は実施例 1 と同様の方法で研磨パッドを作製した。

[0091] 比較例 1

容器に多量化 1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート（住化バイエルウレタン社製、スミジュール N 3300、イソシアヌレートタイプ、3 量体：55 重量%、5 量体：22 重量%、8 量体：11 重量%、12 量体：12 重量%）100 重量部、及び数平均分子量 250 のポリテトラメチレンエーテルグリコール 16.3 重量部を入れ（NCO Index：4）、100℃で 3 時間反応させてイソシアネート末端プレポリマー B 3（50℃における粘度：11500 mPa・s、NCO 重量%：14.2 重量%）を得た。

実施例 1 において、プレポリマー B 1（16 重量部）の代わりにプレポリマー B 3（16 重量部）を用い、MOC A の添加量を 33.5 重量部から 33.1 重量部に変更した以外は実施例 1 と同様の方法で研磨パッドを作製した。

[0092]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
プレポリマーA(重量部)		100	100	100	100
プレポリマーB1(重量部)		16	—	8	—
プレポリマーB2(重量部)		—	16	—	—
プレポリマーB3(重量部)		—	—	—	16
MOCA(重量部)		33.5	33.4	30.0	33.1
B8456(重量部)		3	3	3	3
物性	平均気泡径(μm)	43	44	42	45
	エアポイド数(個/ $\phi 775\text{mm}$)	1	3	1	6
	比重	0.75	0.75	0.75	0.75
	D硬度(度)	54	54	53	54
	寸法変化率(%)	0.35	0.35	0.40	0.34
	曲げ弾性率の変化率(%)	33.0	34.0	38.0	33.5
	ドレスレート($\mu\text{m}/\text{min}$)	0.65	0.65	0.43	0.66

産業上の利用可能性

[0093] 本発明の研磨パッドはレンズ、反射ミラー等の光学材料やシリコンウエハ、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できる。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できる。

符号の説明

- [0094] 1：研磨パッド（研磨層）
 2：研磨定盤
 3：研磨剤（スラリー）
 4：研磨対象物（半導体ウエハ）
 5：支持台（ポリッシングヘッド）
 6、7：回転軸

請求の範囲

- [請求項1] 微細気泡を有するポリウレタン発泡体からなる研磨層を有する研磨パッドにおいて、前記ポリウレタン発泡体は、
- (1) イソシアネート単量体、高分子量ポリオール a、及び低分子量ポリオールを含有するプレポリマー原料組成物 A' を反応させて得られるイソシアネート末端プレポリマー A、
- (2) 多量化ジイソシアネート、及び高分子量ポリオール b を含有するプレポリマー原料組成物 B' を反応させて得られるイソシアネート末端プレポリマー B、及び
- (3) 鎖延長剤
- を含有するポリウレタン原料組成物の反応硬化体を含み、
- 前記多量化ジイソシアネートは、5 量体以上の成分を 40 重量%以下の割合で含有することを特徴とする研磨パッド。
- [請求項2] 前記イソシアネート末端プレポリマー B は、50℃における粘度が 8000 mPa・s 以下である請求項 1 記載の研磨パッド。
- [請求項3] 高分子量ポリオール a は、数平均分子量 500～5000 のポリエーテルポリオールであり、イソシアネート単量体は、トルエンジイソシアネートと、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート及び／又はイソホロンジイソシアネートとを含む請求項 1 又は 2 記載の研磨パッド。
- [請求項4] 高分子量ポリオール b は、数平均分子量 250～1000 のポリエーテルポリオールであり、多量化ジイソシアネートは、イソシアヌレートタイプ及び／又はビュレットタイプの多量化ヘキサメチレンジイソシアネートであり、プレポリマー原料組成物 B' の NCO Index が 3.5～6.0 である請求項 1～3 のいずれかに記載の研磨パッド。
- [請求項5] イソシアネート末端プレポリマー B の含有量は、イソシアネート末端プレポリマー A 100 重量部に対して 5～30 重量部である請求項 1

～4のいずれかに記載の研磨パッド。

[請求項6] ポリウレタン発泡体中の直径 $500\mu\text{m}$ 以上のエアボイドの数が5個／ $\phi 775\text{mm}$ 以下である請求項1～5のいずれかに記載の研磨パッド。

[請求項7] ポリウレタン発泡体は、平均気泡径が $20\sim 70\mu\text{m}$ 、ドレスレートが $1.0\mu\text{m}/\text{min}$ 以下、吸水時の寸法変化率が 0.6% 以下、かつ吸水前後の曲げ弾性率の変化率が 45% 以下である請求項1～6のいずれかに記載の研磨パッド。

[請求項8] ポリウレタン発泡体は、アスカード硬度が $45\sim 65$ 度である請求項1～7のいずれかに記載の研磨パッド。

[請求項9] イソシアネート末端プレポリマーを含む第1成分と鎖延長剤を含む第2成分とを混合し、硬化してポリウレタン発泡体を作製する工程を含む研磨パッドの製造方法において、

前記工程は、イソシアネート末端プレポリマーを含む第1成分にシリコーン系界面活性剤をポリウレタン発泡体中に $0.05\sim 10$ 重量%になるように添加し、さらに前記第1成分を非反応性気体と攪拌して前記非反応性気体を微細気泡として分散させた気泡分散液を調製した後、前記気泡分散液に鎖延長剤を含む第2成分を混合し、硬化してポリウレタン発泡体を作製する工程であり、

前記イソシアネート末端プレポリマーは、

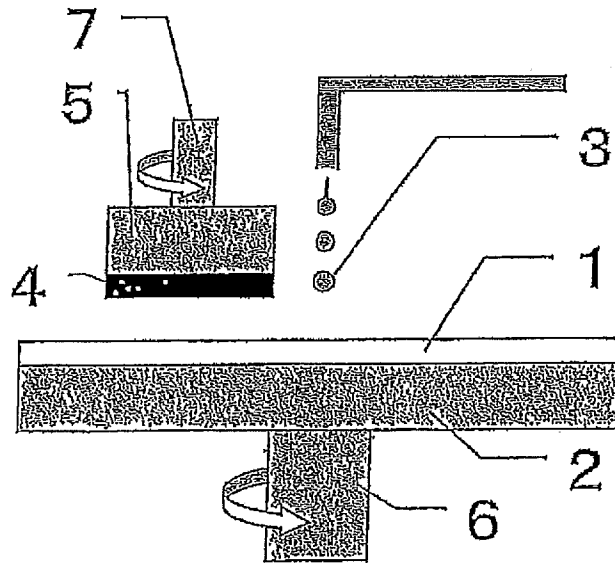
(1) イソシアネート単量体、高分子量ポリオールa、及び低分子量ポリオールを含有するプレポリマー原料組成物A'を反応させて得られるイソシアネート末端プレポリマーA、及び

(2) 多量化ジイソシアネート、及び高分子量ポリオールbを含有するプレポリマー原料組成物B'を反応させて得られるイソシアネート末端プレポリマーBであり、

前記多量化ジイソシアネートは、5量体以上の成分を 40 重量%以下の割合で含有することを特徴とする研磨パッドの製造方法。

- [請求項10] 前記イソシアネート末端プレポリマーBは、50℃における粘度が8000 mPa・s以下である請求項9記載の研磨パッドの製造方法。
- [請求項11] 請求項1～8のいずれかに記載の研磨パッドを用いて半導体ウエハの表面を研磨する工程を含む半導体デバイスの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067325

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B24B37/24(2012.01)i, C08G18/00(2006.01)i, C08G18/65(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B24B37/24, C08G18/00, C08G18/65, H01L21/304

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/026451 A1 (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 06 March 2008 (06.03.2008), claims 6 to 12, 14 to 15; paragraphs [0008] to [0096] & JP 2008-80479 A & JP 2008-80478 A & US 2010/0003896 A1 & KR 10-2009-0025375 A & CN 101489721 A & CN 102152233 A & TW 200819472 A & KR 10-1107043 B	1-11

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 September, 2013 (20.09.13)

Date of mailing of the international search report
01 October, 2013 (01.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067325

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/095591 A1 (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 14 September 2006 (14.09.2006), paragraphs [0080] to [0081], [0186] to [0198] & JP 2006-282993 A & JP 2006-303432 A & JP 2006-297582 A & JP 2007-7838 A & US 2008/0085943 A1 & CN 101115779 A & KR 10-2007-0094974 A & SG 160368 A & SG 160369 A & SG 160370 A & MY 146806 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B24B37/24(2012.01)i, C08G18/00(2006.01)i, C08G18/65(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B24B37/24, C08G18/00, C08G18/65, H01L21/304		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2008/026451 A1（東洋ゴム工業株式会社）2008.03.06, 請求項6-12, 請求項14-15, 0008-0096段落 & JP 2008-80479 A & JP 2008-80478 A & US 2010/0003896 A1 & KR 10-2009-0025375 A & CN 101489721 A & CN 102152233 A & TW 200819472 A & KR 10-1107043 B	1-11
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 20.09.2013	国際調査報告の発送日 01.10.2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 村上 哲 電話番号 03-3581-1101 内線 3324	3C 9039

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2006/095591 A1 (東洋ゴム工業株式会社) 2006.09.14, 0 0 8 0 － 0 0 8 1 段落, 0 1 8 6 － 0 1 9 8 段落 & JP 2006-282993 A & JP 2006-303432 A & JP 2006-297582 A & JP 2007-7838 A & US 2008/0085943 A1 & CN 101115779 A & KR 10-2007-0094974 A & SG 160368 A & SG 160369 A & SG 160370 A & MY 146806 A	1－11