

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、合成樹脂の無発泡体からなる研磨パッド、又は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）。
- [0005] しかし、発泡体からなる研磨パッドを用いると、研磨対象物と研磨パッドの接触面積が少なくなり、局所的な面圧が高くなるため研磨対象物の被研磨面にスクラッチ（傷）が生じやすくなるという問題がある。
- [0006] 一方、研磨パッドを用いて多数の半導体ウエハの平坦化処理を行うと、研磨パッド表面の微細凹凸部が磨耗して、スラリーを半導体ウエハの加工面へ供給する性能が落ちたり、研磨速度が低下したり、平坦化特性が悪化する。そのため、所定枚数の半導体ウエハの平坦化処理を行った後には、ドレッシングを用いて研磨パッド表面を更新・粗面化（ドレッシング）する必要がある。ドレッシングを所定時間行くと、研磨パッド表面には無数の微細凹凸部ができ、パッド表面が毛羽立った状態になる。
- [0007] 従来の無発泡体からなる研磨パッドは、ドレッシング時のカットレートが低く、ドレッシングに時間がかかりすぎるという問題があった。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献１：特開２００６－１１０６６５号公報
特許文献２：特許第４１２８６０６号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は、研磨対象物の表面にスクラッチを生じさせ難く、かつドレッシング性を向上させた研磨パッド及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、以下に示す研磨パッドにより上記目的を達成できることを見出し本発明を完成するに至

った。

[0011] すなわち、本発明は、無発泡ポリウレタンからなる研磨層を有する研磨パッドにおいて、

前記無発泡ポリウレタンは、ジイソシアネート、高分子量ポリオール（a）、及び低分子量ポリオールを含むプレポリマーA原料組成物を反応して得られるイソシアネート末端プレポリマーA、

3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、及び高分子量ポリオール（b）を含むプレポリマーB原料組成物を反応して得られるイソシアネート末端プレポリマーB、及び

鎖延長剤を含むポリウレタン原料組成物の反応硬化体であり、

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重量部であることを特徴とする研磨パッド、に関する。

[0012] 本発明は、研磨層を無発泡ポリウレタンで形成することに特徴がある。それにより、研磨対象物と研磨層の接触面積が大きくなり、研磨対象物にかかる面圧が低く均一になるため被研磨面のスクラッチの発生を効果的に抑制することができる。

[0013] また、本発明者らは、無発泡ポリウレタンの原料として、前記イソシアネート末端プレポリマーAと、前記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、無発泡ポリウレタンが硬脆くなり、ドレッシング時のカットレートが大きくなるため、パッド表面が更新されやすくなることを見出した。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る。それにより、研磨層全面における脆さを均一化することができ、磨耗のバラツキを抑制することができる。また、三次元架橋成分であるイソシアネート変性体をプレポリマー化することにより、ポリウレタンの分子量の調整が容易になる。それにより、ポリウレタンの脆さが過度になることを防止し、パッドの

長寿命化が可能になる。

- [0014] 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ることが好ましく、ジイソシアネートは、トルエンジイソシアネート及びジシクロヘキシルメタンジイソシアネートであることが好ましい。また、高分子量ポリオール（b）は、数平均分子量250～2000のポリエーテルポリオールであることが好ましく、イソシアネート変性体は、イソシアヌレートタイプ及び／又はビュレットタイプのヘキサメチレンジイソシアネート変性体であることが好ましく、イソシアネート末端プレポリマーBは、NCO Index 3.5～6.0にて合成されたもの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無発泡ポリウレタン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。
- [0015] イソシアネート末端プレポリマーB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重量部添加することが必要である。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、無発泡ポリウレタンを十分に脆くすることが困難になる。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、無発泡ポリウレタンの硬度が高くなりすぎるため、研磨対象物の表面にスクラッチが発生しやすくなる。
- [0016] また、無発泡ポリウレタンは、アスカーD硬度が65～80度であることが好ましい。アスカーD硬度が65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、80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。
- [0017] また、本発明の研磨パッドは、パッド表面の更新性とパッドの長寿命化のバランスの観点から、カットレートが $1\mu\text{m}/\text{min}$ より大きく、 $2\mu\text{m}/\text{min}$ 以下であることが好ましい。
- [0018] また本発明は、ジイソシアネート、高分子量ポリオール（a）、及び低分

子量ポリオールを含むプレポリマーA原料組成物を反応して得られるイソシアネート末端プレポリマーA 100重量部に対して、3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、及び高分子量ポリオール（b）を含むプレポリマーB原料組成物を反応して得られるイソシアネート末端プレポリマーBを5～30重量部含む第1成分と、鎖延長剤を含む第2成分とを混合し、硬化して無発泡ポリウレタンを作製する工程を含む研磨パッドの製造方法、に関する。

[0019] さらに本発明は、前記研磨パッドを用いて半導体ウエハの表面を研磨する工程を含む半導体デバイスの製造方法、に関する。

図面の簡単な説明

[0020] [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] ウエハ上の膜厚測定位置73点を示す概略図

発明を実施するための形態

[0021] 本発明の研磨パッドは、無発泡ポリウレタン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。

[0022] 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。

[0023] 前記無発泡ポリウレタンは、ジイソシアネート、高分子量ポリオール（a）、及び低分子量ポリオールを含むプレポリマーA原料組成物を反応して得られるイソシアネート末端プレポリマーA、3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、及び高分子量ポリオール（b）を含むプレポリマーB原料組成物を反応して得られるイソシアネート末端プレポリマーB、及び鎖延長剤を含むポリウレタン原料組成物の反応硬化体である。

[0024] ジイソシアネートとしては、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、ノルボルナレ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とを併用することが好ましい。

[0025] 一方、本発明におけるイソシアネート変性体とは、3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化合物又はそれらの混合物である。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やビュレットタイプであることが好ましい。

[0026] 本発明において、イソシアネート変性体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、イソシアネート変性体は、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。

[0027] 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。

[0028] 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、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、ハードセグメントが多くなりすぎ、靱性の低いポリウレタンとなる傾向にある。一方、数平均分子量が5000を超えると、ポリウレタンは軟らかくなりすぎるため、このポリウレタン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。

[0029] 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、250～2000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、耐摩耗性が低下し、パッドの長寿命化が難しくなる傾向にある。一方、数平均分子量が2000を超えると、ドレッシング時のパッド表面の更新性が悪くなる傾向にある。

[0030] 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－シクロヘキサンジメタノール、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。

[0031] また、イソシアネート末端プレポリマーA及びBの原料として、エチレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、及びジエチレントリアミン等の低分子量ポリアミンを併用することもできる。また、モノエタノールアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール、及びモノプロパノールアミン等のアルコールアミンを併用することもできる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0032] 低分子量ポリオールや低分子量ポリアミン等の配合量は特に限定されず、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。

[0033] 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になるようにイソシアネート変性体及び高分子量ポリオール（b）を配合することが好ましく、より好ましくはNCO Indexが4.0～5.5である。

[0034] 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。

[0035] イソシアネート末端プレポリマーB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重量部添加することが必要であり、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。

[0036] なお、イソシアネート末端プレポリマーA及びBは、数平均分子量が1000～8000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。

[0037] 無発泡ポリウレタンは、熔融法、溶液法など公知のウレタン化技術を応用して製造することができるが、コスト、作業環境などを考慮した場合、熔融法で製造することが好ましい。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。

[0038] また、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。

[0039] 無発泡ポリウレタンの製造は、各成分を計量して容器に投入し、攪拌するバッチ方式であっても、また攪拌装置に各成分を連続して供給して攪拌し、ポリウレタン原料組成物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。

[0040] また、イソシアネート末端プレポリマーA及びB（第1成分）を反応容器に入れ、その後鎖延長剤（第2成分）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、そのブロックを飽状、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、Tダイから押し出し成形して直接シート状の無発泡ポリウレタンを得てもよい。

[0041] 無発泡ポリウレタンは、アスカード硬度が65～80度であることが好ましく、より好ましくは70～75度である。

[0042] 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。無発泡体からなる研磨層は、スラリーを保持・更新する働きが乏しいが、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。

[0043] 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。

[0044] 研磨層の厚みは特に限定されるものではないが、通常0.8～4mm程度であり、1.5～2.5mmであることが好ましい。前記厚みの研磨層を作製する方法としては、前記無発泡ポリウレタンのブロックをバンドソー方式やカンナ方式のスライサーを用いて所定厚みにする方法、所定厚みのキャビティーを持った金型に樹脂を流し込み硬化させる方法、及びコーティング技術やシート成形技術を用いた方法などが挙げられる。

[0045] また、研磨層の厚みバラツキは100 μ m以下であることが好ましい。厚みバラツキが100 μ mを越えるものは、研磨層に大きなうねりを持ったものとなり、研磨対象物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。

[0046] 研磨層の厚みのバラツキを抑える方法としては、所定厚みにスライスした研磨シート表面をバフイングする方法が挙げられる。また、バフイングする際には、粒度などが異なる研磨材で段階的に行うことが好ましい。

[0047] 本発明の研磨パッドは、前記研磨層とクッション層とを貼り合わせたものであってもよい。

[0048] 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層より柔らかいものを用いることが好ましい。

- [0049] 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。
- [0050] 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。
- [0051] 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。また、研磨層とクッション層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。
- [0052] 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。
- [0053] 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。

[0054] 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

[0055] 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。

[0056] [測定、評価方法]

(数平均分子量の測定)

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

GPC装置：島津製作所製、LC-10A

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

流量：1.0ml/min 濃度：1.0g/l

注入量：40 μl

カラム温度：40 $^{\circ}\text{C}$

溶離液：テトラヒドロフラン

[0057] （比重の測定）

J I S Z 8 8 0 7 - 1 9 7 6 に準拠して行った。作製した無発泡ポリウレタン、及びポリウレタン発泡体を $4\text{ cm} \times 8.5\text{ cm}$ 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 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $50\% \pm 5\%$ 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。

[0058] （硬度の測定）

J I S K 6 2 5 3 - 1 9 9 7 に準拠して行った。作製した無発泡ポリウレタン、及びポリウレタン発泡体を $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ （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 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $50\% \pm 5\%$ 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 6 mm 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、1 分後の硬度を測定した。

[0059] （表面粗さ分布の測定）

作製した研磨パッドを研磨装置（岡本工作機械社製、S P P 6 0 0 S）のプラテンに貼り合わせた。ドレッサー（Asahi Diamond社製、Mタイプ）を用い、ドレス圧 50 g/cm^2 、プラテン回転数 35 rpm 、流量 200 ml/min 、及びドレス時間 30 分の条件にて研磨層の表面をドレスした。ドレス終了後、研磨パッドの半径方向の中心位置において、サンプル（ $20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ ）を 120° 間隔で 3 つ切り出した。触針式表面段差測定装置（K L A テンコール社製、P - 1 5）を用いて 3 つのサンプルの表面粗さをそれぞれ 1 回測定し、3 次元自乗平方根粗さ S_q （ μm ）をそれぞれ算出した。そして、3 つのサンプルの S_q 値の平均値（平均 S_q 値）を算出した。平均 S_q 値は $6 \sim 9\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。なお、3 次元自乗平方根粗さ S_q は、平均面を X Y 面、縦方向を Z 軸とし、測定された表面形状曲線を $z = f(x, y)$ とする時、下記式にて求められる。

[数1]

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} f^2(x, y) dx dy}$$

(式中、 L_x は x 方向の測定長であり、 L_y は y 方向の測定長である。)

測定条件

測定面積：500 μ m × 500 μ m (測定長500 μ m)スキャン速度：スキャンピッチ20 μ m/sトレース：51 (10 μ mピッチ)

測定荷重：2mg

[0060] (カットレートの測定)

作製した研磨パッドを研磨装置（岡本工作機械社製、SPP600S）のプラテンに貼り合わせた。ドレッサー（Asahi Diamond社製、Mタイプ）を用い、ドレス荷重9.7 lbf、ドレス圧50 g/cm²、プラテン回転数35 rpm、流量200 ml/min、及びドレス時間30分の条件にて研磨層の表面をドレスした。ドレス終了後、幅20 mm × 長さ610 mmの短冊状のサンプルを切り出した。該サンプルの中心部から20 mmごとに厚さを測定した（片側15点、トータル30点）。そして、ドレスされていない中心部との厚さの差（磨耗量）を各測定位置において算出し、その平均値を算出した。カットレートは下記式により算出される。本発明においては、カットレートは1 μ m/minより大きく、2 μ m/min以下であることが好ましく、より好ましくは1.1 ~ 1.7 μ m/minである。

$$\text{カットレート} (\mu\text{m}/\text{min}) = \text{磨耗量の平均値} / (0.5 \times 60)$$

[0061] (スクラッチの評価)

研磨装置としてSPP600S（岡本工作機械社製）を用い、作製した研磨パッドを用いて、スクラッチの評価を行った。8インチのシリコンウエハ

に熱酸化膜を $1\ \mu\text{m}$ 製膜したものを下記条件で研磨した後に、K L A テンコール社製の表面欠陥検出装置（サーフスキャン S P 1 T B I）を用いて、E E（E d g e E x c l u s i o n）5mmにてウエハに $0.19\sim 2\ \mu\text{m}$ の欠陥がいくつあるかを測定した。研磨条件としては、シリカスラリー（S S 1 2 キャボット社製）を研磨中に流量 $150\text{ml}/\text{min}$ で添加し、研磨荷重は $350\text{g}/\text{cm}^2$ 、研磨定盤回転数は 35rpm 、ウエハ回転数は 30rpm とした。

[0062] （平均研磨速度の測定）

研磨装置として S P P 6 0 0 S（岡本工作機械社製）を用い、作製した研磨パッドを用いて、平均研磨速度の測定を行った。8インチのシリコンウエハに熱酸化膜を $1\ \mu\text{m}$ 製膜したものを下記条件で1分間研磨し、図2に示すようにウエハ上の特定位置73点の研磨後の膜厚測定値から平均研磨速度を算出した。酸化膜の膜厚測定には、干渉式膜厚測定装置（大塚電子社製）を用いた。研磨条件としては、シリカスラリー（S S 1 2 キャボット社製）を研磨中に流量 $150\text{ml}/\text{min}$ で添加し、研磨荷重は $350\text{g}/\text{cm}^2$ 、研磨定盤回転数は 35rpm 、ウエハ回転数は 30rpm とした。

[0063] 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°C 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、容器にイソシアネート変性体として多量化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）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（N C O I n d e x : 4.0）、 100°C で3時間反応させてイソシアネート末端プレポリマーB（1）を得た。

前記プレポリマーA 100重量部、及び前記プレポリマーB (1) 16重量部を遊星式攪拌脱泡装置で混合し、脱泡した。その後、120℃に熔融した4, 4'-メチレンビス(4-クロロアニリン) 33.1重量を混合液に加え、遊星式攪拌脱泡装置で混合し、脱泡してポリウレタン原料組成物を調製した。該組成物を縦横800mm、深さ2.5mmのオープンモールド(注型容器)に流し込み、100℃で16時間ポストキュアを行い、無発泡ポリウレタンシートを得た。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い研磨層を得た。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層(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、クッション層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。

[0064] 実施例 2

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、4, 4'-メチレンビス(4-クロロアニリン) の添加量を33.1重量から29.8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。

[0065] 実施例 3

容器にイソシアネート変性体として多量化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) 100重量部、及び数平均分子量650のポリテトラメチレンエーテルグリコール42.4重量部を入れ(NCO Index : 4.0)、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

(2) 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 (2) 16 重量部を用い、4, 4'-メチレンビス(4-クロロアニリン)の添加量を 33.1 重量部から 31.9 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。

[0066] 実施例 4

容器にイソシアネート変性体として多量化 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) 100 重量部、及び数平均分子量 600 のポリエチレングリコール 39.1 重量部を入れ(NCO Index: 4.0)、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) 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、4, 4'-メチレンビス(4-クロロアニリン)の添加量を 33.1 重量部から 32.0 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。

[0067] 比較例 1

実施例 1 において、プレポリマー B (1) を添加せず、4, 4'-メチレンビス(4-クロロアニリン)の添加量を 33.1 重量部から 26.6 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。

[0068] 比較例 2

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 35 重量部に、4, 4'-メチレンビス(4-クロロアニリン)の添加量を 33.1 重量部から 38.5 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。

[0069] 比較例 3

前記プレポリマー A 100 重量部、プレポリマー B (1) 23.3 重量部、及びシリコン系界面活性剤(東レダウコーニングシリコン製、SH-192) 3.7 重量部を重合容器内に加えて混合し、80℃に調整して減圧脱泡

した。その後、攪拌翼を用いて、回転数 900 rpm 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°C に溶融した 4, 4'-メチレンビス(オクロロアニリン) 36.1 重量部を添加した。該混合液を約 70 秒間攪拌した後、パシ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°C で 16 時間ポストアキュアを行い、ポリウレタン発泡体ブロックを、約 80°C 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 1.27 mm 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 61 cm の大ききで打ち抜き、溝加工機(テクノ社製)を用いて表面に溝幅 0.25 mm、溝ピッチ 1.50 mm、溝深さ 0.40 mm の同心円状の溝加工を行い研磨層を得た。その後、実施例 1 と同様の方法で研磨パッドを作製した。

[0070]

[表1]

	比重	D硬度 (度)	3次元自乗平方根粗さ 平均Sq値(μm)	カットレート ($\mu\text{m}/\text{min}$)	スクラッチ (個)	平均研磨速度 ($\text{\AA}/\text{min}$)
実施例1	1.1	73.0	8.0	1.5	42	2150
実施例2	1.1	70.5	7.0	1.3	48	2100
実施例3	1.1	70.0	7.0	1.4	19	2100
実施例4	1.1	71.0	7.5	1.45	27	2200
比較例1	1.1	69.0	5.1	0.8	73	1800
比較例2	1.1	81.0	5.6	3.3	305	1850
比較例3	0.86	59.0	11.5	2.1	80	2100

符号の説明

[0071] 1 : 研磨パッド (研磨層)

2 : 研磨定盤

3 : 研磨剤 (スラリー)

4 : 研磨対象物 (半導体ウエハ)

5 : 支持台 (ポリシングヘッド)

6、7：回転軸

請求の範囲

- [請求項1] 無発泡ポリウレタンからなる研磨層を有する研磨パッドにおいて、前記無発泡ポリウレタンは、ジイソシアネート、高分子量ポリオール（a）、及び低分子量ポリオールを含むプレポリマーA原料組成物を反応して得られるイソシアネート末端プレポリマーA、
- 3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、及び高分子量ポリオール（b）を含むプレポリマーB原料組成物を反応して得られるイソシアネート末端プレポリマーB、及び
- 鎖延長剤を含むポリウレタン原料組成物の反応硬化体であり、
- 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重量部であることを特徴とする研磨パッド。
- [請求項2] 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、ジイソシアネートは、トルエンジイソシアネート及びジシクロヘキシルメタンジイソシアネートである請求項1記載の研磨パッド。
- [請求項3] 高分子量ポリオール（b）は、数平均分子量250～2000のポリエーテルポリオールであり、イソシアネート変性体は、イソシアヌレートタイプ及び／又はビュレットタイプのヘキサメチレンジイソシアネート変性体であり、イソシアネート末端プレポリマーBは、NCO Index 3.5～6.0にて合成されたものである請求項1又は2記載の研磨パッド。
- [請求項4] 無発泡ポリウレタンは、アスカード硬度が65～80度である請求項1記載の研磨パッド。
- [請求項5] カットレートが1 $\mu\text{m}/\text{min}$ より大きく、2 $\mu\text{m}/\text{min}$ 以下である請求項1記載の研磨パッド。
- [請求項6] ジイソシアネート、高分子量ポリオール（a）、及び低分子量ポリオ

ールを含むプレポリマーA原料組成物を反応して得られるイソシアネート末端プレポリマーA 100重量部に対して、3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、及び高分子量ポリオール（b）を含むプレポリマーB原料組成物を反応して得られるイソシアネート末端プレポリマーBを5～30重量部含む第1成分と、鎖延長剤を含む第2成分とを混合し、硬化して無発泡ポリウレタンを作製する工程を含む研磨パッドの製造方法。

[請求項7] 請求項1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。