

明 細 書

発明の名称：

研磨層、研磨パッド、研磨パッドの製造方法及び研磨方法

技術分野

[0001] 本発明は、研磨層、研磨パッド、研磨パッドの製造方法及び研磨方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体ウェハの表面を平坦化するための研磨方法として、CMP（化学的機械的研磨；Chemical Mechanical Polishing (Planarization)）が適用されている。CMPは被研磨物の表面に対して、砥粒及び反応液を含むスラリーを供給しながら研磨パッドで被研磨物を高精度に研磨する方法である。

CMPに用いられる研磨パッドの研磨層を構成する材料としてはポリウレタンが用いられている。ポリウレタンは、加工性及び耐久性が良好であり、親水性を有するため、スラリーとの親和性に優れ、高い研磨速度が得られ易いという利点を有する。

[0003] ところで、半導体ウェハの高集積化及び多層配線化は益々進展しており、これに伴い、半導体ウェハのCMPに対しても、従来よりも高い研磨精度が要求されつつある。このような要求を満たすべく、研磨パッドの性能を向上させるための検討が行われている。

[0004] 例えば、特許文献1には、研磨性能を改善できる研磨パッドとして、特定の物性を充足する親水性材料からなる研磨パッドが開示されている。

特許文献2には、研磨パッドにおけるドレス性を改善して高い研磨レートを得ることを課題として、ポリウレタン発泡シートを研磨層として有する研磨パッドにおいて、前記シートが、伸度を100%～600%、破断強度を0.1kgf/mm²～2.0kgf/mm²とし、かつ伸度／破断強度の値を300～1100とすることを特徴とする研磨パッドが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第99／07515号

特許文献2：特開2016－68250号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] CMPにおける研磨速度及び研磨精度、特に、被研磨面内における研磨速度の均一性（以下、「研磨均一性」ともいう）を高めるためには、研磨層の硬度を高める方法が有効である。当該観点から、特許文献2には、ショアA硬度を特定の範囲に限定した研磨パッドも開示されている。

[0007] しかしながら、本発明者等の検討によると、研磨層の硬度を高めると、被研磨物の被研磨面にディフェクト（欠陥）が発生し易くなることが判明している。そのため、研磨均一性の向上と、ディフェクト数を低く抑える少ディフェクト性とを両立させることは困難であった。

[0008] 本発明は、上記従来の問題に鑑みてなされたものであって、CMPにおいて、研磨均一性と少ディフェクト性とを高度に両立し得る研磨層、該研磨層を備える研磨パッド及びその製造方法、並びに該研磨パッドを用いる研磨方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者等は、従来の研磨パッドを用いる際におけるディフェクトの発生原因について、研磨層から発生する大きい研磨屑が砥粒と凝集体を形成し、該凝集体が被研磨面に対して接触及び加圧されることが原因であると推定し、特定の破断伸度を有するポリウレタンを含む研磨層が、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成させた。

[0010] 本発明は、下記[1]～[13]に関する。

[1] ポリウレタンを含む研磨層であり、前記ポリウレタンの、50℃の水で飽和膨潤させた後の引張速度50mm/minにおける破断伸度が、100%未満である、研磨層。

〔２〕前記ポリウレタンの、５０℃の水で飽和膨潤させた後の引張速度５０mm/minにおける降伏応力が、４３MPa以上である、上記〔１〕に記載の研磨層。

〔３〕前記ポリウレタンの、５０℃の水で飽和膨潤させた後のＤ硬度が６５以上である、上記〔１〕又は〔２〕に記載の研磨層。

〔４〕前記ポリウレタンの、水との接触角が７５度未満である、上記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の研磨層。

〔５〕前記ポリウレタンが、高分子ポリオールに由来する構造単位を含み、前記高分子ポリオールがポリエチレングリコールを１５モル％以上含む、上記〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の研磨層。

〔６〕前記ポリウレタンが、熱可塑性である、上記〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の研磨層。

〔７〕密度が０．７g/cm³以上である、上記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の研磨層。

〔８〕前記ポリウレタンの成形体である、上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の研磨層。

〔９〕前記成形体が、非発泡成形体である、上記〔８〕に記載の研磨層。

〔１０〕前記研磨層が、研磨面に凹部を含む、上記〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の研磨層。

〔１１〕上記〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載の研磨層を備える、研磨パッド。

〔１２〕上記〔１１〕に記載の研磨パッドを製造する方法であって、前記研磨層を形成する工程及び前記研磨層を加工する工程からなる群から選択される１以上の工程を含む、研磨パッドの製造方法。

〔１３〕上記〔１１〕に記載の研磨パッドを用いる、研磨方法。

発明の効果

〔００１１〕 本発明によると、CMPにおいて、研磨均一性と少ディフェクト性とを高度に両立し得る研磨層、該研磨層を備える研磨パッド及びその製造方法、並

びに該研磨パッドを用いる研磨方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の研磨パッドを用いた研磨方法を説明するための模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施形態の一例に基づいて説明する。ただし、以下に示す実施態様は、本発明の技術思想を具体化するための例示であって、本発明は以下の記載に限定されない。

本明細書における記載事項を任意に選択した態様又は任意に組み合わせた態様も本発明に含まれる。

本明細書において、好ましいとする規定は任意に選択でき、好ましいとする規定同士の組み合わせはより好ましいといえる。

本明細書において、「X X～Y Y」との記載は、「X X以上Y Y以下」を意味する。

本明細書において、好ましい数値範囲（例えば、含有量等の範囲）について、段階的に記載された下限値及び上限値は、それぞれ独立して組み合わせることができる。例えば、「好ましくは10～90、より好ましくは30～60」という記載から、「好ましい下限値（10）」と「より好ましい上限値（60）」とを組み合わせ、て、「10～60」とすることもできる。

[0014] [研磨層]

本発明の研磨層は、ポリウレタンを含む研磨層であり、前記ポリウレタンの、50℃の水で飽和膨潤させた後の引張速度50mm/minにおける破断伸度が、100%未満である。

以下、本発明の研磨層に含まれる、50℃の水で飽和膨潤させた後の引張速度50mm/minにおける破断伸度が、100%未満であるポリウレタンを「ポリウレタン（PU）」と称する。

[0015] <ポリウレタン（PU）>

以下、ポリウレタン（PU）について詳細に説明する。

なお、ポリウレタン（PU）を構成する成分には、砥粒は含めないものと

する。すなわち、以下で説明するポリウレタン（P U）の破断伸度、降伏応力、D 硬度及び水との接触角は、砥粒を含まないポリウレタン（P U）を測定対象として測定された値を意味する。このことによって、本発明の研磨層から、砥粒を含む態様は排除されないが、本発明の研磨層は、砥粒を含まないものであることが好ましい。

[0016] （破断伸度）

ポリウレタン（P U）は、5 0℃の水で飽和膨潤させた後の引張速度5 0 mm／minにおける破断伸度（以下、単に「水膨潤後の破断伸度」ともいう）が1 0 0 %未満である。

本発明の研磨層は、水膨潤後の破断伸度が1 0 0 %未満であるポリウレタン（P U）を含むことによって、CMPにおいて、研磨均一性と少ディフェクト性とを高度に両立し得る。これは、ポリウレタン（P U）は、水膨潤後の破断伸度が1 0 0 %未満であるため、該ポリウレタン（P U）を含む本発明の研磨層は、CMPにおいて、ディフェクトの発生原因と推定される大きな研磨屑が発生し難いことによると推測される。

[0017] ポリウレタン（P U）の水膨潤後の破断伸度は、1 0 0 %未満であり、好ましくは9 9 %以下、より好ましくは9 5 %以下、さらに好ましくは9 0 %以下である。

ポリウレタン（P U）の水膨潤後の破断伸度が上記範囲であると、研磨均一性と少ディフェクト性とをより高度に両立させることができる。

ポリウレタン（P U）の水膨潤後の破断伸度の下限値は、特に限定されないが、製造容易性等の観点から、2 0 %以上であってもよく、3 0 %以上であってもよく、4 0 %以上であってもよい。

水膨潤後の破断伸度は、実施例に記載の方法に従って測定することができる。

ポリウレタンの破断伸度は、例えば、鎖伸長剤に由来するポリウレタンの分子構造として脂肪族不飽和結合又は芳香環を有する、剛直な骨格を導入する方法によって、上記範囲に調整することができる。

[0018] (降伏応力)

ポリウレタン (P U) の、5 0℃の水で飽和膨潤させた後の引張速度 5 0 mm / m i n における降伏応力 (以下、単に「水膨潤後の降伏応力」ともいう) は、特に限定されないが、好ましくは 4 3 M P a 以上、より好ましくは 4 4 M P a 以上、さらに好ましくは 4 5 M P a 以上である。

ポリウレタン (P U) の水膨潤後の降伏応力が上記範囲であると、研磨均一性をより向上できる傾向にある。

ポリウレタン (P U) の水膨潤後の降伏応力の上限値は、特に限定されないが、製造容易性等の観点から、9 0 M P a 以下であってもよく、8 0 M P a 以下であってもよく、7 0 M P a 以下であってもよい。

水膨潤後の降伏応力は、実施例に記載の方法に従って測定することができる。

[0019] (D 硬度)

ポリウレタン (P U) の、5 0℃の水で飽和膨潤させた後の D 硬度 (以下、単に「水膨潤後の D 硬度」ともいう) は、特に限定されないが、好ましくは 6 5 以上、より好ましくは 7 0 以上、さらに好ましくは 7 5 以上である。

ポリウレタン (P U) の水膨潤後の D 硬度が上記範囲であると、研磨均一性をより向上できる傾向にある。

ポリウレタン (P U) の水膨潤後の D 硬度の上限値は、特に限定されないが、製造容易性等の観点から、9 5 以下であってもよく、9 0 以下であってもよく、8 5 以下であってもよい。

水膨潤後の D 硬度は、実施例に記載の方法に従って測定することができる。

[0020] (水との接触角)

ポリウレタン (P U) の水との接触角は、特に限定されないが、好ましくは 7 5 度未満、より好ましくは 7 3 度未満、さらに好ましくは 7 0 度未満である。

ポリウレタン (P U) の水との接触角が上記範囲であると、研磨面の親水

性が向上し、研磨屑の排出性及び分散性が向上することから、研磨均一性と少ディフェクト性とをより高度に両立できる傾向にある。

ポリウレタン（P U）の水との接触角の下限值は、特に限定されないが、製造容易性等の観点から、30度以上であってもよく、40度以上であってもよく、50度以上であってもよい。

なお、本明細書において、水との接触角は、水を滴下してから2秒後の接触角を意味し、具体的には、実施例に記載の方法に従って測定することができる。

[0021] ＜ポリウレタン（P U）の性状＞

ポリウレタン（P U）は、熱硬化性であってもよく、熱可塑性であってもよいが、被研磨面に対する接触圧力を低減し、ディフェクトの発生をより抑制するという観点から、熱可塑性であることが好ましい。

[0022] （ポリウレタン（P U）の構造）

次に、ポリウレタン（P U）の構造について説明する。

ポリウレタン（P U）は、破断伸度、剛性、硬度、親水性等の要求特性を維持した研磨層が得られ易いという観点から、高分子ポリオールに由来する構造単位を含むものが好ましい。

高分子ポリオールは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0023] 〔高分子ポリオール〕

本明細書において「高分子ポリオール」とは、分子量が300を超えるポリオールを意味する。

なお、高分子ポリオール及び後述する鎖伸長剤の「分子量」とは、単一の分子量を有する化合物である場合は、構造式から算出される分子量を意味し、重合体である場合は、数平均分子量を意味する。

高分子ポリオールとしては、例えば、ポリエーテルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリエステルジオール等が挙げられる。これらの中でも、入手容易性及び反応性に優れるという観点から、ポリエーテルジオール、ポ

リエステルジオールが好ましく、ポリエーテルジオールがより好ましい。

[0024] {ポリエーテルジオール}

ポリエーテルジオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール（PTMG）、ポリ（メチルテトラメチレングリコール）、グリセリンベースポリアルキレンエーテルグリコール等が挙げられる。これらの中でも、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールが好ましい。

[0025] 高分子ポリオール中におけるポリエーテルジオールの含有量は、特に限定されないが、好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは99モル%以上、よりさらに好ましくは100モル%である。

ポリエーテルジオールの含有量が上記範囲であると、ポリウレタン（PU）の親水性が良好になり易い傾向にある。

[0026] 高分子ポリオール中におけるポリエチレングリコールの含有量は、特に限定されないが、好ましくは15モル%以上、より好ましくは20モル%以上、さらに好ましくは25モル%以上であり、また、好ましくは90モル%以下、より好ましくは80モル%以下、さらに好ましくは70モル%以下である。

ポリエチレングリコールの含有量が上記下限値以上であると、ポリウレタン（PU）の親水性がより一層向上し、研磨屑の排出性及び分散性が向上することから、研磨均一性と少ディフェクト性とをより高度に両立できる傾向にある。また、ポリエチレングリコールの含有量が上記上限値以下であると、過度な吸湿が抑制されると共に、乾燥時と水膨潤時における樹脂硬度の変化が小さくなり、研磨性能の安定性がより良好になる傾向にある。

高分子ポリオール中におけるポリエチレングリコールの含有量は、実施例に記載の方法に従って計算することができる。

[0027] {ポリエステルジオール}

ポリエステルジオールとしては、例えば、ジカルボン酸、そのエステル又

は無水物等のエステル形成性誘導体と、低分子ジオールとを、直接エステル化反応又はエステル交換反応させることにより得られるポリエステルジオール等が挙げられる。

ジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、2-メチルコハク酸、2-メチルアジピン酸、3-メチルアジピン酸、3-メチルペンタン二酸、2-メチルオクタン二酸、3, 8-ジメチルデカン二酸、3, 7-ジメチルデカン二酸等の炭素数2～12の脂肪族ジカルボン酸；トリグリセリドの分留により得られる不飽和脂肪酸を二量化した炭素数14～48の二量化脂肪族ジカルボン酸（ダイマー酸）及びこれらの水素添加物（水添ダイマー酸）等の脂肪族ジカルボン酸；1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；等が挙げられる。また、ダイマー酸及び水添ダイマー酸としては、ユニケマ社製の商品名「プリポール1004」、「プリポール1006」、「プリポール1009」、「プリポール1013」等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また、低分子ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール等の脂肪族ジオール；シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサジオール等の脂環式ジオール；等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、炭素数6～12のジオールが好ましく、炭素数8～10のジオールがより好ましく、炭素数9のジオールがさらに好ましい。

[0028] {ポリカーボネートジオール}

ポリカーボネートジオールとしては、例えば、低分子ジオールと、カーボネート化合物との反応により得られるものが挙げられる。

ポリカーボネートジオールを製造するための低分子ジオールとしては先に例示した低分子ジオールが挙げられる。

ポリカーボネートジオールを製造するためのカーボネート化合物としては、例えば、ジアルキルカーボネート、アルキレンカーボネート、ジアリールカーボネート等が挙げられる。

ジアルキルカーボネートとしては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等が挙げられる。

アルキレンカーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート等が挙げられる。

ジアリールカーボネートとしては、例えば、ジフェニルカーボネート等が挙げられる。

[0029] {高分子ポリオールの数平均分子量}

高分子ポリオールの数平均分子量は、300超であり、好ましくは450～3,000、より好ましくは500～2,700、さらに好ましくは550～2,400である。

高分子ポリオールの数平均分子量が上記範囲であると、剛性、硬度、親水性等の要求特性を維持した研磨層が得られ易い傾向にある。

高分子ポリオールの数平均分子量は、JIS K 1557-1:2007に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出された数平均分子量を意味する。

[0030] ポリウレタン(PU)は、さらに、ポリイソシアネートに由来する構造単位及び鎖伸長剤に由来する構造単位を含むことが好ましい。

ポリイソシアネート及び鎖伸長剤は、各々について、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0031] [ポリイソシアネート]

ポリイソシアネートとしては、通常のポリウレタンの製造に用いられるポリイソシアネートを使用することができ、例えば、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメ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、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、イソプロピリデンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、シクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチル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、リジンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート、2-イソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエート、シクロヘキシルレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシルレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキセン等の脂肪族又は脂環式ジイソシアネート；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(MDI)、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリ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-フェニレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアナトビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、クロロフェニレン-2, 4-ジイソシアネート、テトラメチル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；等が挙げられる。これらの中でも、研磨層の耐摩耗性を向上させるという観点から、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)が好ましい。

[0032] 〔鎖伸長剤〕

本明細書において「鎖伸長剤」とは、ポリウレタンを高分子量化する目的で使用される、分子量が300以下の化合物を意味する。

鎖伸長剤としては、通常のポリウレタンの製造に用いられる鎖伸長剤を使用することができる。具体的には、イソシアネート基と反応し得る活性水素原子を分子中に2個以上有する、分子量が300以下の低分子化合物を使用することができ、例えば、分子量が300以下のジオール類、分子量が300以下のジアミン類等が挙げられる。これらの中でも、分子量が300以下のジオール類が好ましい。

[0033] {分子量が300以下のジオール類}

ポリウレタン(PU)の製造に用いる鎖伸長剤は、分子量が300以下のジオール類を含むことが好ましく、該分子量が300以下のジオール類として、分子量が300以下であって、分子内に脂肪族不飽和結合又は芳香環を有するジオール(以下、単に「脂肪族不飽和結合又は芳香環を有するジオール」ともいう)を含むことがより好ましい。

鎖伸長剤が、脂肪族不飽和結合又は芳香環を有するジオールを含むことによって、ポリウレタン(PU)の、水膨潤後の破断伸度を低く調整することができる。

脂肪族不飽和結合又は芳香環を有するジオールとしては、例えば、*c i s*-2-ブテン-1,4-ジオール(CBD)、*t r a n s*-2-ブテン-1,4-ジオール(TBD)、*t r a n s*-2,3-ジブromo-2-ブテン-1,4-ジオール等の分子内に脂肪族不飽和結合を有するジオール；1,4-ベンゼンジメタノール(BDM)、1,4-ビス(β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビス(β -ヒドロキシエチル)テレフタレート、*m*-キシリレングリコール、*p*-キシリレングリコール等の分子内に芳香環を有するジオール；等が挙げられる。

脂肪族不飽和結合又は芳香環を有するジオールの中でも、破断伸度の物性を良好に調整し易いという観点からCBD、TBD、BDMが好ましく、製造容易性の観点から、CBDがより好ましい。

[0034] 鎖伸長剤が脂肪族不飽和結合又は芳香環を有するジオールを含む場合、鎖伸長剤中における脂肪族不飽和結合又は芳香環を有するジオールの含有量は

、特に限定されないが、好ましくは10～70質量%、より好ましくは20～60質量%、さらに好ましくは25～50質量%である。

脂肪族不飽和結合又は芳香環を有するジオールの含有量が上記範囲であると、水膨潤後の破断伸度を低く調整し易い傾向にある。

[0035] 分子量が300以下のジオール類としては、上記で挙げたものの他、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール（DEG）、1，2-プロパンジオール、1，3-プロパンジオール、2，2-ジエチル-1，3-プロパンジオール、2，2，4-トリメチル-1，3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1，3-プロパンジオール、1，2-ブタンジオール、1，3-ブタンジオール、2，3-ブタンジオール、1，4-ブタンジオール（BD）、1，5-ペンタンジオール（PD）、ネオペンチルグリコール、1，6-ヘキサジオール、2，5-ジメチル-2，5-ヘキサジオール、3-メチル-1，5-ペンタンジオール（MPD）、1，4-シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール（1，4-シクロヘキサジメタノール等）、1，9-ノナンジオール（ND）、トリエチレングリコール等のジオール類等が挙げられる。これらの中でも、1，4-ブタンジオール（BD）、1，5-ペンタンジオール（PD）、3-メチル-1，5-ペンタンジオール（MPD）が好ましい。

[0036] {分子量が300以下のジアミン類}

分子量が300以下のジアミン類としては、例えば、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2，2，4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2，4，4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、3-メチルペンタメチレンジアミン、1，2-シクロヘキサジアミン、1，3-シクロヘキサジアミン、1，4-シクロヘキサジアミン、1，2-ジアミノプロパン、ヒドラジン、キシリレンジアミン、イソホロレンジアミン、ピペラジン、o-フェニレンジアミ

ン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシレンジアミン、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、2, 6-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノクロロベンゼン、1, 2-ジアミノアントラキノン、1, 4-ジアミノアントラキノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノビベンジル、2, 2'-ジアミノ-1, 1'-ビナフタレン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)アルカン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)アルカン、1, 5-ビス(4-アミノフェノキシ)アルカン等の1, n-ビス(4-アミノフェノキシ)アルカン(nは3~10)、1, 2-ビス[2-(4-アミノフェノキシ)エトキシ]エタン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド等が挙げられる。

[0037] [ポリウレタン(PU)の原料の配合比]

ポリウレタン(PU)が、高分子ポリオールに由来する構造単位、ポリイソシアネートに由来する構造単位及び鎖伸長剤に由来する構造単位を含む場合、ポリウレタン(PU)を製造する際におけるこれらの原料の配合比は、特に限定されないが、高分子ポリオールが有する活性水酸基及び鎖伸長剤が有する活性水素を含む官能基の合計1モルに対して、ポリイソシアネートが有するイソシアネート基の量が、好ましくは0.7~1.3モル、より好ま

しくは0.8～1.2モル、さらに好ましくは0.9～1.1モルとなる配合比である。

各成分の配合比が上記下限値以上であると、ポリウレタン（PU）の機械的強度及び耐摩耗性が向上すると共に、研磨層の寿命も長くなる傾向にある。また、各成分の配合比が上記上限値以下であると、ポリウレタン（PU）の生産性及び保存安定性が向上し、研磨層を製造し易くなる傾向にある。

なお、「鎖伸長剤が有する活性水素を含む官能基」とは、鎖伸長剤がジオール類である場合は水酸基を意味し、鎖伸長剤がジアミン類である場合はアミノ基を意味する。

[0038] ポリウレタン（PU）が、高分子ポリオールに由来する構造単位及び鎖伸長剤に由来する構造単位を含む場合、ポリウレタン（PU）を製造する際における鎖伸長剤の配合比は、特に限定されないが、高分子ポリオールの活性水酸基1モルに対して、鎖伸長剤が有する活性水素を含む官能基が、好ましくは1～30モル、より好ましくは4～20モル、さらに好ましくは8～15モルとなる配合比である。

鎖伸長剤の配合比が上記範囲であると、破断伸度、剛性、硬度及び親水性等の要求特性を維持した研磨層が得られ易い傾向にある。

[0039] [その他の構造単位]

ポリウレタン（PU）は、高分子ポリオールに由来する構造単位、ポリイソシアネートに由来する構造単位及び鎖伸長剤に由来する構造単位以外のその他の構造単位を含んでいてもよいが、含んでいないことが好ましい。

ポリウレタン（PU）に含まれる全構造単位に対する、高分子ポリオールに由来する構造単位、ポリイソシアネートに由来する構造単位及び鎖伸長剤に由来する構造単位の合計含有量は、特に限定されないが、好ましくは80質量%以上、より好ましくは85質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上、よりさらに好ましくは95質量%以上、最も好ましくは100質量%である。

[0040] (添加剤)

ポリウレタン（P U）は、必要に応じて、添加剤を含有していてもよく、含有していなくてもよい。

添加剤としては、例えば、架橋剤、充填剤、架橋促進剤、架橋助剤、軟化剤、粘着付与剤、老化防止剤、発泡剤、加工助剤、密着性付与剤、無機充填剤、有機フィラー、結晶核剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、着色剤、滑剤、難燃剤、難燃助剤（酸化アンチモン等）、ブルーミング防止剤、離型剤、増粘剤、酸化防止剤、導電剤等が挙げられる。

ポリウレタン（P U）が、添加剤を含有する場合、該添加剤もポリウレタン（P U）を構成する成分の一部であるものとし、上記したポリウレタン（P U）の破断伸度、降伏応力、D 硬度、水との接触角及び密度は、添加剤を構成成分として含むポリウレタン（P U）を測定対象として測定された値を意味する。但し、上記の通り、砥粒は、ポリウレタン（P U）を構成する添加剤に含めない。

ポリウレタン（P U）中における添加剤の合計含有量は、特に限定されないが、ポリウレタン（P U）の固形分基準で、好ましくは50質量%以下、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下、よりさらに好ましくは1質量%以下である。

[0041]（ポリウレタン（P U）の製造方法）

ポリウレタン（P U）は、前述の原料を用いて公知のプレポリマー法又はワンショット法を用いたウレタン化反応によって重合することにより得られる。より具体的には、実質的に溶剤の不存在下で、上述した各成分を所定の比率で配合して単軸又は多軸スクリー型押出機を用いて溶融混合しながら溶融重合により製造する方法や、溶剤存在下でプレポリマー法により重合にて製造する方法等が挙げられる。なお、溶融重合は連続的に行ってもよい。

本発明においては、ポリウレタン（P U）の製造を安定的に行う観点から、溶融重合を用いることが好ましい。

[0042]（ポリウレタン（P U）の含有量）

本発明の研磨層中における、ポリウレタン（P U）の含有量は、特に限定

されないが、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上、よりさらに好ましくは100質量%である。

[0043] <研磨層の密度>

本発明の研磨層の密度は、特に限定されないが、好ましくは 0.7 g/cm^3 以上、より好ましくは 0.8 g/cm^3 以上、さらに好ましくは 1.0 g/cm^3 以上である。

研磨層の密度が上記範囲であると、研磨均一性と少ディフェクト性とをより高度に両立できる傾向にある。

本発明の研磨層の密度の上限値は、特に限定されないが、製造容易性等の観点から、 1.4 g/cm^3 以下であってもよく、 1.3 g/cm^3 以下であってもよく、 1.25 g/cm^3 以下であってもよい。

密度は、外形寸法(cm^3)に対する重量(g)として求めることができ、具体的には、実施例に記載の方法に従って測定することができる。

[0044] <研磨層の形態等>

本発明の研磨層は、ポリウレタン(PU)の成形体であることが好ましい。

本発明の研磨層が、ポリウレタン(PU)の成形体である場合、該成形体は、発泡成形体又は非発泡成形体のいずれであってもよいが、非発泡成形体であることが好ましい。本発明の研磨層が、非発泡成形体であると、研磨均一性が高く、発泡の分布によるばらつき、発泡内の凝集物に起因するディフェクトの発生等をより抑制することができる。

[0045] 本発明の研磨層の厚さは、特に限定されないが、好ましくは $0.5 \sim 5.0 \text{ mm}$ 、より好ましくは $1.0 \sim 3.0 \text{ mm}$ 、さらに好ましくは $1.2 \sim 2.5 \text{ mm}$ である。

研磨層の厚さが上記範囲であると、生産性及び取り扱い性が向上すると共に、研磨性能の安定性が向上する傾向にある。

[0046] 本発明の研磨層は、研磨面に凹部を含むことが好ましい。凹部は、研磨層

を貫通していてもよいし、貫通していなくともよい。

凹部の形状は特に限定されないが、溝、穴等の形状が好ましい。なお、ここでの「溝」とは、研磨層の平面視で線状に形成された凹部を意味し、「穴」とは、研磨層の平面視で、例えば、円形等の非線状に形成された凹部を意味する。

溝は、研磨層の平面視において、例えば、同心円状、格子状、螺旋状、放射状等の所定のパターンで形成されることが好ましい。溝は、研磨層を貫通していないことが好ましい。

穴は、研磨層の平面視において、例えば、円状、楕円状、多角形状の所定のパターンで形成されることが好ましい。穴は、研磨層を貫通していない窪んだ形状であることが好ましい。

このような凹部は、研磨面にスラリーを均一かつ十分に供給すると共に、ディフェクトの発生原因となる研磨屑の排出、研磨屑の吸着によるウェハ破損の防止等に役立つものである。

[0047] 本発明の研磨層が、例えば、研磨面に同心円状又は螺旋状の溝を有する場合、溝間の間隔は、特に限定されないが、好ましくは1.0～5.0mm、より好ましくは1.5～3.0mm、さらに好ましくは2.0～1.5mmである。また、溝の幅は、特に限定されないが、好ましくは0.1～3.0mm、より好ましくは0.2～2.0mmである。また、溝の深さは、特に限定されないが、研磨層の厚さ未満であって、好ましくは0.2～1.8mm、より好ましくは0.4～1.5mmである。

溝の断面形状としては、例えば、長方形、台形、三角形、半円形等の形状が目的に応じて適宜選択される。

本発明の研磨層が、例えば、研磨面に穴を有する場合、穴の深さは、特に限定されないが、研磨層の厚さ未満又は同等であって、好ましくは0.2～5.0mm、より好ましくは0.4～3.0mm、さらに好ましくは0.4～2.5mmである。

[0048] <研磨層の製造方法>

本発明の研磨層は、例えば、ポリウレタン（P U）を含む成形体を得て、必要に応じて、該成形体に対して加工を施す方法によって製造することができる。

ポリウレタン（P U）を含む成形体は、例えば、上記の方法によって得られたポリウレタン（P U）をペレット化した後、押出成形法、射出成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法等の各種の成形法により成形することによって得られる。特に、Tダイを用いた押出成形によれば、均一な厚さのシート状の成形体を得られ易い。

その後、必要に応じて、ポリウレタン（P U）を含む成形体に対して、切削、スライス、打ち抜き加工等の加工を施すことによって、成形体の形状、厚さ等を適宜調整することができる。

研磨層に凹部を形成する場合は、例えば、ポリウレタン（P U）を含む成形体に対して、研削加工、レーザー加工、加熱された型をスタンプする処理等を施して形成してもよいし、ポリウレタンを射出成形する際に金型で転写して形成してもよい。

[0049] [研磨パッド]

本発明の研磨パッドは、本発明の研磨層を備える、研磨パッドである。

本発明の研磨パッドは、本発明の研磨層のみからなるものであってもよく、本発明の研磨層の研磨面ではない側の面にクッション層を積層した積層体であってもよい。

クッション層は、研磨層の硬度よりも低い硬度を有する層であることが好ましい。クッション層の硬度が研磨層の硬度よりも低い場合、被研磨面の局所的な凹凸には硬質の研磨層が追従し、被研磨基材全体の反りやうねりに対してはクッション層が追従するためにグローバル平坦性（ウェハ基板の大きな周期の凹凸が低減している状態）とローカル平坦性（局所的な凹凸が低減している状態）とのバランスに優れた研磨が可能になる。

[0050] クッション層として用いられる素材としては、例えば、不織布にポリウレタンを含浸させた複合体（例えば、「S u b a 4 0 0」（ニッタ・ハース株

式会社製)) ; 天然ゴム、ニトリルゴム、ポリブタジエンゴム、シリコーンゴム等のゴム ; ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマー等の熱可塑性エラストマー ; 発泡プラスチック ; ポリウレタン等が挙げられる。

これらの中でも、クッション層として好ましい柔軟性が得られ易いという観点から、発泡構造を有するポリウレタンが好ましい。

[0051] クッション層の厚さは、特に限定されないが、0.5～5mmが好ましい。クッション層の厚さが上記下限値以上であると、被研磨面の全体の反り、うねり等に対する追従効果が十分になり、グローバル平坦性がより良好になる傾向にある。また、クッション層の厚さが上記上限値以下であると、研磨パッド全体が適度な硬さを有し、研磨安定性がより良好になる傾向にある。

[0052] 本発明の研磨パッドの好適な厚さは、本発明の研磨パッドがクッション層を有しない場合は、上記した本発明の研磨層の好適な厚さと同じである。また、本発明の研磨パッドの厚さは、本発明の研磨パッドがクッション層を有する場合は、1～10mmが好ましい。

[0053] [研磨パッドの製造方法]

本発明の研磨パッドの製造方法は、本発明の研磨層を形成する工程及び本発明の研磨層を加工する工程からなる群から選択される1以上の工程を含む、研磨パッドの製造方法である。

本発明の研磨層を形成する工程としては、例えば、上記<研磨層の製造方法>に記載の方法が挙げられる。本発明の研磨パッドが、本発明の研磨層のみからなるものである場合、本発明の研磨パッドは、本発明の研磨層を形成する工程によって製造することができる。

本発明の研磨層を加工する工程としては、例えば、本発明の研磨層の研磨面ではない側の面にクッション層を積層する工程が挙げられる。クッション層は、例えば、両面粘着シートを用いて、本発明の研磨層の研磨面ではない側の面に貼り付けることによって、積層することができる。

[0054] [研磨方法]

本発明の研磨方法は、本発明の研磨パッドを用いる研磨方法である。

本発明の研磨パッドを用いた研磨方法をCMPにより行う場合の実施形態について図1を用いて説明する。

CMPにおいては、図1に示す円形の回転定盤2と、スラリー供給ノズル3と、ホルダ4と、パッドコンディショナー6とを備えたCMP装置10が用いられる。回転定盤2の表面に上述した研磨層を備えた研磨パッド1を両面テープ等により貼付ける。また、ホルダ4は被研磨物5を支持する。

[0055] CMP装置10においては、回転定盤2は図略のモータにより矢印に示す方向（時計回り）に回転する。また、ホルダ4は、回転定盤2の面内において、図略のモータにより例えば矢印に示す方向（時計回り）に回転する。パッドコンディショナー6も回転定盤2の面内において、図略のモータにより例えば矢印に示す方向（時計回り）に回転する。

[0056] はじめに、回転定盤2に固定されて回転する研磨パッド1の研磨面に蒸留水を流しながら、例えば、ダイヤモンド粒子をニッケル電着等により担体表面に固定したCMP用のパッドコンディショナー6を押し当てて、研磨パッド1の研磨面のコンディショニングを行う。コンディショニングにより、研磨面を被研磨面の研磨に好適な表面粗さに調整する。次に、回転する研磨パッド1の研磨面にスラリー供給ノズル3からスラリー7が供給される。またCMPを行うに際し、必要に応じ、スラリーと共に、潤滑油、冷却剤等を併用してもよい。

[0057] スラリーとしては、例えば、酸性のスラリー、アルカリ性スラリー、中性近傍のスラリー等が挙げられる。スラリーは、例えば、水、オイル等の液状媒体；シリカ、アルミナ、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素等の砥粒；塩基、酸、界面活性剤、過酸化水素水等の酸化剤、還元剤、キレート剤等を含有しているCMPに用いられるスラリーが好ましく用いられる。

[0058] そして、研磨層の研磨面にスラリー7が満遍なく行き渡った研磨パッド1に、ホルダ4に固定されて回転する被研磨物5を押し当てる。そして、所定

の平坦度が得られるまで、研磨処理が続けられる。研磨時に作用させる押し付け力や回転定盤2とホルダ4との相對運動の速度を調整することにより、仕上がり品質が影響を受ける。

[0059] 研磨条件は特に限定されないが、効率的に研磨を行うためには、回転定盤とホルダのそれぞれの回転速度は300rpm以下の低回転が好ましく、被研磨物にかかる圧力は、研磨後に傷が発生しないように150kPa以下とすることが好ましい。研磨している間、研磨面には、スラリーをポンプ等で連続的に供給することが好ましい。スラリーの供給量は特に限定されないが、研磨面が常にスラリーで覆われるように供給することが好ましい。

[0060] そして、研磨終了後の被研磨物を流水でよく洗浄した後、スピンドライヤ等を用いて被研磨物に付着した水滴を払い落として乾燥させることが好ましい。このように、被研磨面をスラリーで研磨することによって、被研磨面全面にわたって平滑な面を得ることができる。なお、上述のCMPは、シリコンウェハ等の各種半導体材料等の研磨に好適に用いることができる。

実施例

[0061] 以下に本発明の一例を実施例により説明する。なお、本発明の範囲は以下の実施例により限定されるものではない。

[0062] [実施例1]

高分子ポリオールとしての数平均分子量850のポリテトラメチレングリコール（PTMG850）及び数平均分子量600のポリエチレングリコール（PEG600）、鎖伸長剤としてのcis-2-ブテン-1,4-ジオール（CBD）及び1,5-ペンタンジオール（PD）、並びにポリイソシアネートとしての4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）を、表1に記載の割合で混合し、プレポリマーを調製した。

さらに、得られたプレポリマーを小型ニーダーで、240℃、スクリー回転数100rpmの条件で5分間混練した後、ペレタイザーで細断してポリウレタンのペレットを得た。得られたペレットを単軸押出機に供給し、T-ダイから押出して、シート状に成形した。そして、得られたシートの表面

を研削して厚さ2.0mmの均一なシートとした後、直径740mmの円形状に切り抜くことにより、熱可塑性ポリウレタンの非発泡成形体であるポリウレタンシートを研磨層として得た。

[0063] [実施例2～12、比較例1～6]

実施例1において、ポリウレタンの原料組成を、表1に記載の原料組成としたこと以外は、実施例1と同様にして、熱可塑性ポリウレタンの非発泡成形体であるポリウレタンシートを研磨層として得た。

[0064] [比較例7]

比較例6で得たポリウレタンシートを、50℃のソルビン酸(SBA)の0.25質量%水溶液に浸漬させ、24時間放置した後取り出し、水洗、乾燥した。このようにして改質処理されたポリウレタンシートを研磨層として得た。

[0065] なお、表1に記載の原料は以下のとおりである。

(高分子ポリオール)

- ・PTMG850：数平均分子量850のポリテトラメチレングリコール
- ・PEG600：数平均分子量600のポリエチレングリコール

(鎖伸長剤)

- ・CBD：cis-2-ブテン-1,4-ジオール
- ・TBD：trans-2-ブテン-1,4-ジオール
- ・BDM：1,4-ベンゼンジメタノール
- ・BD：1,4-ブタンジオール
- ・PD：1,5-ペンタンジオール
- ・MPD：3-メチル-1,5-ペンタンジオール

(ポリイソシアネート)

- ・MDI：4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

[0066] [評価方法]

各例で得られた、研磨層としてのポリウレタンシートについて以下の方法に従って、各評価を行った。

[0067] <破断伸度及び降伏応力>

各例で得た研磨層としてのポリウレタンシートを2枚の金属板の間に挟み、熱プレス成形機（株式会社神藤金属工業所製の卓上用テストプレス）で熱プレス成形した。熱プレス成形は、加熱温度230℃で2分間予熱した後、厚さ500μmになるプレス圧で1分間プレスした。そして、熱プレス成形機からポリウレタンシートを介在させた2枚の金属板を取り出して冷却した後、両面の金属板から、厚さ500μmにプレス成形したポリウレタンシートを離型した。

上記で得られたプレス成形後のポリウレタンシートを、50℃の水に48時間浸漬して水で飽和膨潤させた水膨潤測定サンプルを作製した。該水膨潤測定サンプルについて、株式会社島津製作所製のオートグラフSHIMADZU AGS-Hを用いて、引張速度を50mm/minとした点以外は、JIS K 7311:1995に準拠して引張試験を行い、破断伸度及び降伏応力を測定した。なお、破断伸度は、以下の式によって算出される。

$$\text{破断伸度 (\%)} = \{ (L - L_0) / L_0 \} \times 100$$

L = 破断時の標線間距離

L₀ = 試験前の標線間距離

結果を、破断伸度（wet）及び降伏応力（wet）として表1に示す。

[0068] <D硬度>

各例で得た研磨層としてのポリウレタンシートを50℃の水に48時間浸漬して水で飽和膨潤させた水膨潤サンプルを用いて、JIS K 7311:1995に準拠して、D硬度（JIS-D硬度）を測定した。結果を、D硬度（wet）として表1に示す。

[0069] <水との接触角>

各例で得た研磨層としてのポリウレタンシートを、測定面を平滑な面とするため、少なくとも片面がポリイミドフィルムと接するように配置し、さらに2枚の金属板の間に挟み、熱プレス成形機（株式会社神藤金属工業所製の卓上用テストプレス）で熱プレス成形した。熱プレス成形は、加熱温度23

0℃で2分間予熱した後、厚さが200 μmになるプレス圧で1分間プレスした。そして、熱プレス成形機からポリウレタンシートを介在させた2枚の金属板を取り出して冷却した後、両面の金属板から、厚さ200 μmにプレス成形したポリウレタンシートを離型した。

上記で得られたプレス成形後のポリウレタンシートを、室温（23℃）、50%RHの条件下に3日間放置した後、直接風が当たらない環境下において、ポリイミドフィルムと接していた側の表面に室温（23℃）の水2.5 μLを滴下した2秒後に、協和界面科学株式会社製DropMaster500を用いて水との接触角を測定した。結果を、接触角（直後）として表1に示す。

[0070] <高分子ポリオール中のPEG比率>

高分子ポリオール中のPEG比率は、各高分子ポリオールの数平均分子量及び表1における高分子ポリオールの質量%の数値を用いて算出した。例えば、実施例1については、「 $(7.5 \div 600) \div ((7.1 \div 850) + (7.5 \div 600)) \times 100 = 60$ 」との計算式により算出した。結果を表1に示す。

[0071] <研磨層の密度>

各例で得た研磨層としてのポリウレタンシートを、平面視で長方形（縦50mm×横50mm）に切り出したものを試料片とした。該試料片の外形寸法（すなわち、縦50mm×横50mm×厚さ2.0mm）から試料片の見掛け体積（ cm^3 ）を算出すると共に、試料片の重量（g）を測定し、下記式によって密度を算出した。結果を表1に示す。

$$\text{密度 (g/cm}^3\text{)} = \text{試料片の重量 (g)} / \text{試料片の見掛け体積 (cm}^3\text{)}$$

[0072] <研磨パッドの作製>

（溝加工）

各例で得た研磨層としてのポリウレタンシートの研磨面となる一面に、螺旋状のパターンを有する溝を切削加工で形成した。

[0073] （クッション層の積層）

次に、ポリウレタンシートの上記溝を形成した面とは反対側の面にクッション層を両面粘着シートで貼り合わせて複層型の研磨パッドを作製した。クッション層は、株式会社イノアックコーポレーション製の「ポロンH48」（厚さ0.8mmの発泡ポリウレタン製シート）を用いた。

[0074] <研磨試験>

得られた研磨パッドを株式会社荏原製作所製の研磨装置「F・REX300」に装着した。そして、Cabot Microelectronics製のスラリー「SEMI-SPERSE25」を2倍に希釈して調製したスラリーを準備し、プラテン回転数100rpm、ヘッド回転数99rpm、研磨圧力20.0kPaの条件において、200mL/分の速度でスラリーを研磨パッドの研磨面に供給しながら、膜厚2,000nmの酸化ケイ素膜を表面に有する直径12インチのシリコンウェハを60秒間研磨した。

そして、パッドコンディショナー（旭ダイヤモンド工業株式会社製のダイヤモンドドレッサー（ダイヤモンド番手#100ブロッキー、台金直径11.6cm））を用い、ドレッサー回転数70rpm、研磨パッド回転数100rpm、ドレッサー荷重35Nの条件で、150mL/分の速度で純水を流しながら、研磨パッドの表面を30秒間コンディショニングした。そして、別のシリコンウェハを60秒間研磨し、さらに、30秒間コンディショニングを行った。このようにして10枚のシリコンウェハを研磨した。

[0075] <ディフェクト数の計測>

10枚目に研磨したシリコンウェハの被研磨面を、KLA Corporation製の欠陥検査装置を用いて検査し、160nm以上の大きさであるディフェクトの数を計測した。

[0076] <研磨速度の変動係数の測定>

10枚目に研磨したシリコンウェハの研磨前及び研磨後の酸化ケイ素膜の膜厚をウェハ面内（エッジエクスクルージョン3mm）で49点測定し、各点における研磨速度（nm/min）を求め、該49点における研磨速度の平均値及び標準偏差1σを算出し、該平均値及び標準偏差1σから変動係数

（単位：％）を求め、これを研磨均一性の指標とした。変動係数が小さいほど、研磨均一性に優れていることを示す。

[0077] [表1]

		実施例												比較例						
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7
ポリウレタンの原料組成（質量％）	PTMG850	7.1	12.2	13.0	16.2	13.6	19.3	20.0	13.4	20.7	14.3	10.2	10.7	28.2	26.1	33.6	19.0	14.5	20.9	20.9
	PEG800	7.5	3.7	2.3	2.0	1.7	4.5	3.5	1.7	1.6		7.2	7.6	5.0	3.3					
	CBD	6.1	6.0	8.1	9.9	10.0	5.3	8.6	5.9	5.5	6.2								3.7	3.7
	TBD											5.8								
	BDM												8.6							
	BD				10.1		12.7			13.2				14.9	16.3	15.0	14.7	14.7		
	PD	16.7	16.5	14.3							17.0	16.0	15.1						17.3	17.3
	MPD					13.4		11.6	18.5								6.4	8.3		
	MDI	62.6	61.7	62.3	61.8	61.3	58.1	56.3	60.5	59.0	62.6	60.8	58.1	51.9	54.3	51.4	59.9	62.6	58.1	58.1
ポリウレタンの物性等	性状	熱可塑	熱可塑	熱可塑	熱可塑	熱可塑	熱可塑	熱可塑	熱可塑	熱可塑	熱可塑	熱可塑	熱可塑	熱可塑	熱可塑	熱可塑	熱可塑	熱可塑	熱可塑	熱可塑
	形態	非発泡	非発泡	非発泡	非発泡	非発泡	非発泡	非発泡	非発泡	非発泡	非発泡	非発泡	非発泡	非発泡	非発泡	非発泡	非発泡	非発泡	非発泡	非発泡
	破断伸度 (wet) [%]	85	55	93	95	90	95	97	80	90	85	91	90	475	320	450	265	250	105	275
	降伏応力 (wet) [MPa]	46	62	65	53	56	40	51	55	57	48	50	53	42	43	42	45	44	44	42
	D硬度 (wet)	81	82	81	82	80	70	60	79	75	78	78	76	60	62	60	64	75	73	68
	水との接触角 (直後) [°]	69	68	65	65	62	64	61	75	67	70	68	70	69	70	70	70	76	72	69
	高分子ポリオール中のPEG比率 [モル％]	60	30	20	15	15	25	20	15	10	0	50	50	10	15	0	0	0	0	0
	研磨層の密度 [g/cm ³]	1.2	1.2	1.2	1.1	1.0	1.1	0.9	1.1	1.0	1.2	1.2	1.2	1.0	1.1	1.0	1.2	1.0	1.2	1.2
評価結果	（研磨均一性） 研磨速度の変動係数 [%]	1.9	2.3	2.5	2.7	3.1	4.5	4.1	3.8	3.5	4.0	3.9	4.2	5.7	6.2	6.3	5.3	6.0	5.3	6.4
	（少ディフェクト性） ディフェクト数 [spot]	55	61	69	75	81	84	85	94	87	91	73	92	134	179	171	236	295	114	242

[0078] 表1の結果から明らかな通り、実施例1～12で製造した、水膨潤後の破断伸度が100％未満であるポリウレタン（PU）を含む本発明の研磨層を備える研磨パッドは、研磨均一性と少ディフェクト性とを高度に両立していることが分かる。一方、比較例1～7で製造した、水膨潤後の破断伸度が100％以上であるポリウレタンを用いた研磨層を備える研磨パッドは、研磨均一性及び少ディフェクト性が、実施例1～12より劣っていた。

符号の説明

- [0079]
- 1

研磨パッド
- 2

回転定盤
- 3

スラリー供給ノズル

- 4 ホルダ
- 5 被研磨物
- 6 パッドコンディショナー
- 7 スラリー
- 10 CMP装置

請求の範囲

- [請求項1] ポリウレタンを含む研磨層であり、前記ポリウレタンの、50℃の水で飽和膨潤させた後の引張速度50mm/minにおける破断伸度が、100%未満である、研磨層。
- [請求項2] 前記ポリウレタンの、50℃の水で飽和膨潤させた後の引張速度50mm/minにおける降伏応力が、43MPa以上である、請求項1に記載の研磨層。
- [請求項3] 前記ポリウレタンの、50℃の水で飽和膨潤させた後のD硬度が、65以上である、請求項1又は2に記載の研磨層。
- [請求項4] 前記ポリウレタンの、水との接触角が、75度未満である、請求項1～3のいずれか1項に記載の研磨層。
- [請求項5] 前記ポリウレタンが、高分子ポリオールに由来する構造単位を含み、前記高分子ポリオールがポリエチレングリコールを15モル%以上含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の研磨層。
- [請求項6] 前記ポリウレタンが、熱可塑性である、請求項1～5のいずれか1項に記載の研磨層。
- [請求項7] 密度が、0.7g/cm³以上である、請求項1～6のいずれか1項に記載の研磨層。
- [請求項8] 前記ポリウレタンの成形体である、請求項1～7のいずれか1項に記載の研磨層。
- [請求項9] 前記成形体が、非発泡成形体である、請求項8に記載の研磨層。
- [請求項10] 前記研磨層が、研磨面に凹部を含む、請求項1～9のいずれか1項に記載の研磨層。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載の研磨層を備える、研磨パッド。
- [請求項12] 請求項11に記載の研磨パッドを製造する方法であって、前記研磨層を形成する工程及び前記研磨層を加工する工程からなる群から選択される1以上の工程を含む、研磨パッドの製造方法。

[請求項13] 請求項 1 1 に記載の研磨パッドを用いる、研磨方法。