

明 細 書

発明の名称： 積層研磨パッドの製造方法

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積層研磨パッドに関するものである。本発明の積層研磨パッドは、特にシリコンウエハ並びにその上に酸化物層、金属層等が形成されたデバイスを、さらにこれらの酸化物層や金属層を積層・形成する前に平坦化する工程に好適に使用される。

背景技術

[0002] 半導体装置を製造する際には、ウエハ表面に導電性膜を形成し、フォトリソグラフィ、エッチング等を行うことにより配線層を形成する形成する工程や、配線層の上に層間絶縁膜を形成する工程等が行われ、これらの工程によってウエハ表面に金属等の導電体や絶縁体からなる凹凸が生じる。近年、半導体集積回路の高密度化を目的として配線の微細化や多層配線化が進んでいるが、これに伴い、ウエハ表面の凹凸を平坦化する技術が重要となってきた。

[0003] ウエハ表面の凹凸を平坦化する方法としては、一般的にケミカルメカニカルポリッシング（以下、CMPという）が採用されている。CMPは、ウエハの被研磨面を研磨パッドの研磨面に押し付けた状態で、砥粒が分散されたスラリー状の研磨剤（以下、スラリーという）を用いて研磨する技術である。CMPで一般的に使用する研磨装置は、例えば、図1に示すように、研磨パッド1を支持する研磨定盤2と、被研磨材（半導体ウエハ）4を支持する支持台（ポリッシングヘッド）5とウエハの均一加圧を行うためのバックング材と、研磨剤の供給機構を備えている。研磨パッド1は、例えば、両面テープで貼り付けることにより、研磨定盤2に装着される。研磨定盤2と支持台5

とは、それぞれに支持された研磨パッド 1 と被研磨材 4 が対向するように配置され、それぞれに回転軸 6、7 を備えている。また、支持台 5 側には、被研磨材 4 を研磨パッド 1 に押し付けるための加圧機構が設けてある。

[0004] 従来、高精度の研磨に使用される研磨パッドとしては、一般的にポリウレタン樹脂発泡体シートが使用されている。しかし、ポリウレタン樹脂発泡体シートは、局所的な平坦化能力には優れているが、クッション性が不足しているためにウエハ全面に均一な圧力を与えることが難しい。このため、通常、ポリウレタン樹脂発泡体シートの背面に柔らかいクッション層が別途設けられ、積層研磨パッドとして研磨加工に使用されている。

[0005] しかし、従来の積層研磨パッドは、通常、研磨層とクッション層とを両面テープで貼り合わせており、研磨中に研磨層とクッション層との間にスラリーが侵入したり、あるいは研磨中に発生する熱（セリアスラリーを用いた場合またはメタル研磨の場合には、パッド表面温度が 80℃程度まで上昇する）によって両面テープの耐久性が低下し、研磨層とクッション層とが剥離しやすくなるという問題がある。

[0006] 上記問題を解決する方法として、例えば、以下の技術が提案されている。

[0007] 特許文献 1 には、研磨層とサブパッド層の間に未硬化の反応性ホットメルト接着剤を配置し、2つの層を押しつけて未硬化の反応性ホットメルト接着剤を硬化させて、2つの層の間に反応性ホットメルト接着剤結合を形成することを含む複数層化学機械研磨パッドの製造方法が開示されている。

[0008] 特許文献 2 には、研磨層と下層とが、EVAを含むホットメルト接着剤により接合された研磨パッドが開示されている。

[0009] 特許文献 3 には、見開き 10～100 μm の織物または開放型格子構造からなる研磨層が、熱可塑性樹脂の融着による接着層を介して支持体と接着積層されてなる研磨パッドが開示されている。

[0010] しかし、従来の製造方法のようにホットメルト接着剤を用いて研磨層とクッション層を貼り合せると、得られる積層研磨パッドに反りが生じやすいという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開 2010-28113 号公報

特許文献2：特表 2010-525956 号公報

特許文献4：特開 2011-115935 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明は、反りがなく、かつ研磨時に研磨層とクッション層との間で剥離することがない積層研磨パッド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

[0013] 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、以下に示す積層研磨パッドの製造方法により上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0014] すなわち、本発明は、熱可塑性樹脂基材がクッション層の片面に剥離できるように設けられている基材付きクッション層の前記熱可塑性樹脂基材が設けられていない面に、ホットメルト接着剤シートを積層する工程、積層したホットメルト接着剤シートを加熱して溶融又は軟化させる工程、溶融又は軟化したホットメルト接着剤上に研磨層を積層して積層体を作製する工程、積層体を研磨層の大きさに切断して積層研磨シートを作製する工程、及び積層研磨シートから前記熱可塑性樹脂基材を剥離する工程を含む積層研磨パッドの製造方法、に関する。

[0015] 別の本発明は、熱可塑性樹脂基材がクッション層の片面に剥離できるように設けられている基材付きクッション層の前記熱可塑性樹脂基材が設けられていない面に、溶融又は軟化したホットメルト接着剤を塗布する工程、溶融又は軟化したホットメルト接着剤上に研磨層を積層して積層体を作製する工程、積層体を研磨層の大きさに切断して積層研磨シートを作製する工程、及び積層研磨シートから前記熱可塑性樹脂基材を剥離する工程を含む積層研磨

パッドの製造方法、に関する。

[0016] 連続生産方式（ライン生産方式）で研磨層とクッション層とを貼り合せて積層研磨パッドを製造する場合、クッション層は剛性に乏しいため貼り合せ時に皺の発生、又は接着不良などの不具合が起こりやすい。このような不具合を防止するために、クッション層の片面に熱可塑性樹脂基材を設けて剛性を付与した基材付きクッション層が用いられている。

[0017] しかし、研磨層と基材付きクッション層とをホットメルト接着剤を用いて貼り合せると、得られる積層研磨パッドに大きな反りが発生する傾向にある。その原因として本発明者らは以下のように考えた。貼り合せ時において、ホットメルト接着剤を溶融又は軟化させるために150℃程度まで加熱する必要があるが、その際に研磨層及び基材付きクッション層にも熱が加わる。熱が加わった時の研磨層、クッション層、及び熱可塑性樹脂基材の線膨張率の違いによって各層の挙動がそれぞれ異なり、それにより反りが発生すると考えた。詳細に検討したところ、研磨層及びクッション層は加熱により膨張し、その後冷却すると元の形状にもどるが、一方、熱可塑性樹脂基材は加熱により収縮し、その後冷却しても元の形状にもどらず、研磨層及びクッション層と異なる挙動を示すことを見出した。そして、加熱及び冷却時における研磨層及びクッション層と熱可塑性樹脂基材との膨張・収縮挙動の違いにより、得られる積層研磨パッドに反りが発生することを見出した。

[0018] 本発明のように、積層体を研磨層の大きさに切断して積層研磨シートを作製し、その後、積層研磨シートから熱可塑性樹脂基材を剥離することにより、反りが無い積層研磨パッドを製造することができる。

[0019] 本発明においては、溶融又は軟化したホットメルト接着剤が完全に硬化する前に積層体を研磨層の大きさに切断して積層研磨シートを作製することが好ましい。溶融又は軟化したホットメルト接着剤が完全に硬化する前に、積層体を研磨層の大きさに切断して積層研磨シートを作製することにより、研磨層とクッション層が精度よく積層された積層研磨パッドを製造することができる。ホットメルト接着剤が完全に硬化した後に積層体を研磨層の大きさ

に切断する場合、冷却により積層体の反りが大きくなった状態で切断しなければならない。そのため、積層体を研磨層の大きさに合わせて精度よく切断することが困難になる。つまり、研磨層の外周と基材付きクッション層の外周を一致させるように切断することが困難になる（具体的には、基材付きクッション層の外周が研磨層の外周よりも大きく切断される）。

[0020] また、本発明においては、ホットメルト接着剤の温度が40℃以上の時に積層体を研磨層の大きさに切断して積層研磨シートを作製することが好ましい。ホットメルト接着剤の温度が40℃未満になった時に積層体を研磨層の大きさに切断する場合、冷却により積層体の反りが大きくなった状態で切断することになるため、積層体を研磨層の大きさに合わせて精度よく切断することが困難になる傾向にある。

[0021] 本発明の製造方法は、延伸成形された熱可塑性樹脂基材を用いた場合に特に有効である。延伸成形された熱可塑性樹脂基材を用いると積層研磨パッドに反りが生じやすいが、本発明の製造方法を採用すれば、反りがない積層研磨パッドを得ることができる。

[0022] また、本発明においては、ホットメルト接着剤の溶融温度が140～170℃であることが好ましい。ホットメルト接着剤の溶融温度が140℃未満の場合には、研磨中に発生する熱によってホットメルト接着剤の接着力が低下し、研磨層とクッション層との間で剥離しやすくなる傾向にある。一方、溶融温度が170℃を超える場合には、そのような温度でホットメルト接着剤を溶融させた際に、研磨層及びクッション層が変形したり劣化しやすくなる傾向にある。

[0023] また、本発明においては、熱可塑性樹脂基材がポリエチレンテレフタレート基材であることが好ましい。

[0024] また、本発明の積層研磨パッドの製造方法は、クッション層の熱可塑性樹脂基材を剥離した面に、熱可塑性樹脂シートの両面に粘着剤層を有する感圧型両面テープを設ける工程を含んでもよい。前記感圧型両面テープは、積層研磨パッドを研磨定盤に貼り付けるために用いられる。

[0025] また、本発明は、前記製造方法により得られる積層研磨パットを用いて半

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

[0026] 本発明の製造方法によれば、反りがなく、かつ研磨時に研磨層とクツシヨ

ン層との間で剥離することがない積層研磨パットを容易に製造することがで

きる。さらには、本発明の製造方法によれば、研磨層とクツシヨン層が精度

よく積層された積層研磨パットを容易に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0027] [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

発明を実施するための形態

[0028] 本発明における研磨層は、微細気泡を有する発泡体であれば特に限定され

るものではない。例えば、ポリウレタン樹脂、ポリエスナル樹脂、ポリアミ

ド樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ハロゲン系樹脂（ポリ塩化

ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなど）、ポリ

スチレン、オレフィン系樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレンなど）、エポ

キシ樹脂、感光性樹脂などの1種または2種以上の混合物が挙げられる。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。以下、前記発泡体を代表してポリウレタン樹

脂について説明する。

[0029] 前記ポリウレタン樹脂は、イソシアネート成分、ポリオール成分（高分子

量ポリオール、低分子量ポリオール等）、及び鎖延長剤からなるものである

[0030] イソシアネート成分としては、ポリウレタンの分野において公知の化合物

を特に限定なく使用できる。イソシアネート成分としては、2, 4-トール

ンジイソシアネート、2, 6-トールエンジイソシアネート、2, 2'-ジ

エ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、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネートが挙げられる。これらは1種で用いても、2種以上を混合しても差し支えない。

[0031] 高分子量ポリオールとしては、ポリウレタンの技術分野において、通常用いられるものを挙げるができる。例えば、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリエチレングリコール等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、次いでえ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、ポリヒドロ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。

[0032] ポリオール成分として上述した高分子量ポリオールの他に、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 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-

ービス（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の低分子量ポリオールを併用することができる。また、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。これら低分子量ポリオール、低分子量ポリアミン等は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。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、製造される研磨層に要求される特性により適宜決定される。

[0033] ポリウレタン樹脂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

エニルメタン、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。

[0034] 本発明におけるイソシアネート成分、ポリオール成分、及び鎖延長剤の比は、各々の分子量や積層研磨パッドの所望物性などにより種々変え得る。所望する研磨特性を有する積層研磨パッドを得るためには、ポリオール成分と鎖延長剤の合計活性水素基(水酸基+アミノ基)数に対するイソシアネート成分のイソシアネート基数は、0.80~1.20であることが好ましく、さらに好ましくは0.99~1.15である。イソシアネート基数が前記範囲外の場合には、硬化不良が生じて要求される比重及び硬度が得られず、研磨特性が低下する傾向にある。

[0035] ポリウレタン樹脂発泡体は、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。

[0036] ポリウレタン樹脂発泡体の製造は、プレポリマー法、ワンショット法のどちらでも可能であるが、事前にイソシアネート成分とポリオール成分からイソシアネート末端プレポリマーを合成しておき、これに鎖延長剤を反応させるプレポリマー法が、得られるポリウレタン樹脂の物理的特性が優れており好適である。

[0037] ポリウレタン樹脂発泡体の製造方法としては、中空ビーズを添加させる方法、機械的発泡法、化学的発泡法などが挙げられる。

[0038] 特に、ポリアルキルシロキサンとポリエーテルの共重合体であって活性水

素基を有しないシリコン系界面活性剤を使用した機械的発泡法が好ましい。

[0039] 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。

[0040] ポリウレタン樹脂発泡体は独立気泡タイプであってもよく、連続気泡タイプであってもよい。

[0041] ポリウレタン樹脂発泡体の製造は、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、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、気泡分散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。

[0042] また、ポリウレタン樹脂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樹脂発泡体を得ても良い。

[0043] 前記ポリウレタン樹脂発泡体の平均気泡径は、 $30 \sim 80 \mu\text{m}$ 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。この範囲から逸脱する場合は、研磨速度が低下したり、研磨後の被研磨材（ウエハ）のプラナリティ（平坦性）が低下する傾向にある。

[0044] 前記ポリウレタン樹脂発泡体の比重は、 $0.5 \sim 1.3$ であることが好ましい。比重が 0.5 未満の場合、研磨層の表面強度が低下し、被研磨材のプラナリティが低下する傾向にある。また、 1.3 より大きい場合は、研磨層表面の気泡数が少なくなり、プラナリティは良好であるが、研磨速度が低下する傾向にある。

[0045] 前記ポリウレタン樹脂発泡体の硬度は、アスカード硬度計にて、 $40 \sim 75$ 度であることが好ましい。アスカード硬度が 40 度未満の場合には、被研磨材のプラナリティが低下し、また、 75 度より大きい場合は、プラナリティは良好であるが、被研磨材のユニフォーミティ（均一性）が低下する傾向

にある。

[0046] 研磨層の被研磨材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、また被研磨材との吸着による被研磨材の破壊を防ぐことができる。凹凸構造は、スラリーを保持・更新する形状であれば特に限定されるものではなく、例えば、XY格子溝、同心円状溝、貫通孔、貫通していない穴、多角柱、円柱、螺旋状溝、偏心円状溝、放射状溝、及びこれらの溝を組み合わせたものが挙げられる。また、これらの凹凸構造は規則性のあるものが一般的であるが、スラリーの保持・更新性を望ましいものにするため、ある範囲ごとに溝ピッチ、溝幅、溝深さ等を変化させることも可能である。

[0047] 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、1.2～2.5mmであることが好ましい。

[0048] 研磨層には、研磨を行っている状態で光学終点検知をするための透明部材が設けられていてもよい。

[0049] 一方、基材付きクッション層は、クッション層の片面に、熱可塑性樹脂基材が剥離できるように設けられているものである。

[0050] 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被研磨材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、被研磨材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。

[0051] 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、及びアクリル不織布などの繊維不織布；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及びポリエチレン

フォームなどの高分子樹脂発泡体；ブタジエンゴム及び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。これらのうち、特にポリウレタンフォームを用いることが好ましい。

[0052] 熱可塑性樹脂基材としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルムなどのポリエステルフィルム；ポリエチレンフィルム及びポリプロピレンフィルムなどのポリオレフィンフィルム；ポリアミドフィルム；アクリル樹脂フィルム；メタクリル樹脂フィルム；ポリスチレンフィルムなどが挙げられる。これらのうち、特にポリエチレンテレフタレートフィルムを用いることが好ましい。

[0053] 熱可塑性樹脂基材の厚みは特に制限されないが、10～150 μm であることが好ましく、より好ましくは20～100 μm である。

[0054] 基材付きクッション層は、例えば、クッション層の片面に剥離性粘着剤を用いて熱可塑性樹脂基材を貼り合せる方法、及び剥離表面処理を施した熱可塑性樹脂基材の当該処理面にクッション層形成材料を塗布し硬化させてクッション層を形成する方法などにより作製することができる。

[0055] 本発明の積層研磨パッドの製造方法においては、まず前記基材付きクッション層の熱可塑性樹脂基材が設けられていない面に、ホットメルト接着剤シートを積層する。

[0056] ホットメルト接着剤シートの原料であるホットメルト接着剤は、公知の物を特に制限なく使用できる。例えば、ポリエステル系、エチレン-酢酸ビニル樹脂系、ポリアミド樹脂系、ポリウレタン樹脂系、及びポリオレフィン樹脂系などが挙げられるが、特にポリエステル系ホットメルト接着剤を用いることが好ましい。

[0057] ポリエステル系ホットメルト接着剤は、少なくともベースポリマーであるポリエステル樹脂と、架橋成分である1分子中にグリシジル基を2つ以上有するエポキシ樹脂とを含有する。

[0058] 前記ポリエステル樹脂としては、酸成分及びポリオール成分の縮重合等により得られる公知のものをを用いることができるが、特に結晶性ポリエステル

樹脂を用いることが好ましい。

[0059] 酸成分としては、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸及び脂環族ジカルボン酸等が挙げられる。これらは、1種のみ用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0060] 芳香族ジカルボン酸の具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、 α -ナフタレンジカルボン酸、 β -ナフタレンジカルボン酸、及びそのエステル形成体等が挙げられる。

[0061] 脂肪族ジカルボン酸の具体例としては、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、ウンデシレン酸、ドデカン二酸、及びそのエステル形成体等が挙げられる。

[0062] 脂環族ジカルボン酸の具体例としては、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等が挙げられる。

[0063] また、酸成分として、マレイン酸、フマル酸、ダイマー酸等の不飽和酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の多価カルボン酸等を併用してもよい。

[0064] ポリオール成分としては、脂肪族グリコール、脂環族グリコール等の2価アルコール及び多価アルコールが挙げられる。これらは、1種のみ用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0065] 脂肪族グリコールの具体例としては、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, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチルペンタンジオール、2, 2, 3-トリメチルペンタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジブプロピレングリコール等が挙げられる。

[0066] 脂環族グリコールの具体例としては、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールA等が挙げられる。

[0067] 多価アルコールとしては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチ

ロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

[0068] 結晶性ポリエステル樹脂は、公知の方法により合成することができる。例えば、原料及び触媒を仕込み、生成物の融点以上の温度で加熱する溶融重合法、生成物の融点以下で重合する固相重合法、溶媒を使用する溶液重合法等があり、いずれの方法を採用してもよい。

[0069] 結晶性ポリエステル樹脂の数平均分子量は5000～50000であることが好ましい。数平均分子量が5000未満の場合は、ホットメルト接着剤の機械的特性が低下するため、十分な接着性及び耐久性が得られず、50000を超える場合には、結晶性ポリエステル樹脂を合成する際にゲル化が生じる等の製造上の不具合が発生したり、ホットメルト接着剤としての性能が低下する傾向にある。

[0070] 前記エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂、及びテトラキス（ヒドロキシフェニル）エタンベースなどのポリフェニルベースエポキシ樹脂、フルオレン含有エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、複素芳香環（例えば、トリアジン環など）を含有するエポキシ樹脂などの芳香族エポキシ樹脂；脂肪族グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、脂肪族グリシジルエステル型エポキシ樹脂、脂環族グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、脂環族グリシジルエステル型エポキシ樹脂などの非芳香族エポキシ樹脂が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0071] これらのうち、研磨時における研磨層及びクッション層との接着性の観点から、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂を用いることが好ましい。

[0072] 前記エポキシ樹脂は、ベースポリマーであるポリエステル樹脂100重量部に対して、2～10重量部添加することが好ましく、より好ましくは3～

7重量部である。

[0073] ホットメルト接着剤は、オレフィン系樹脂等の軟化剤、粘着付与剤、充填剤、安定剤、及びカップリング剤などの公知の添加剤を含有していてもよい。また、タルクなどの公知の無機フィラーも含有していてもよい。

[0074] ホットメルト接着剤の溶融温度は、140～170℃であることが好ましい。

[0075] また、ホットメルト接着剤の比重は、1.1～1.3であることが好ましい。

[0076] また、ホットメルト接着剤のメルトフローインデックス（MI）は、150℃、荷重2.16kgの条件にて、16～26g/10minであることが好ましい。

[0077] ホットメルト接着剤シートの厚みは10～200μmであることが好ましく、より好ましくは30～150μmである。

[0078] その後、積層したホットメルト接着剤シートを加熱して溶融又は軟化させる。軟化させる場合には、ホットメルト接着剤の溶融温度から－10℃以内の温度になるように加熱することが好ましく、より好ましくは溶融温度から－5℃以内の温度になるように加熱する。ホットメルト接着剤シートを溶融又は軟化させる方法は特に制限されず、例えば、コンベアベルト上でシートを搬送しながら、赤外ヒーターでホットメルト接着剤シート表面を加熱する方法が挙げられる。

[0079] その後、溶融又は軟化したホットメルト接着剤上に研磨層を積層して積層体を作製する。別の方法として、基材付きクッション層の熱可塑性樹脂基材が設けられていない面に、溶融又は軟化したホットメルト接着剤を塗布し、溶融又は軟化したホットメルト接着剤上に研磨層を積層して積層体を作製してもよい。

[0080] 溶融又は軟化したホットメルト接着剤上に研磨層を積層した後、積層体をロール間に通してプレスして、クッション層及び研磨層を溶融又は軟化したホットメルト接着剤に密着させることが好ましい。

- [0081] そして、積層体を研磨層の大きさに切断して積層研磨シートを作製する。
- [0082] 本発明の製造方法においては、溶融又は軟化したホットメルト接着剤が完全に硬化する前に、積層体を研磨層の大きさに切断することが好ましい。また、ホットメルト接着剤の温度が40℃以上の時に積層体を研磨層の大きさに切断することが好ましく、より好ましくは50℃以上の時である。
- [0083] その後、積層研磨シートから熱可塑性樹脂基材を剥離する。熱可塑性樹脂基材を剥離することにより、反りのない積層研磨パッドが得られる。熱可塑性樹脂基材の剥離は、ホットメルト接着剤が完全に硬化する前に行ってもよく、完全に硬化した後に行ってもよい。
- [0084] 熱可塑性樹脂基材を剥離した後に、クッション層の熱可塑性樹脂基材を剥離した面（プラテン接着面）に、熱可塑性樹脂シートの両面に粘着剤層を有する感圧型両面テープを設けてもよい。
- [0085] 前記熱可塑性樹脂シート及び粘着剤層は、一般的なものを特に制限なく使用できるが、熱可塑性樹脂シートはPETシートであることが好ましい。また、熱可塑性樹脂シートの厚みは10～200μmであることが好ましく、より好ましくは20～150μmである。熱可塑性樹脂シートの厚みを前記範囲内にすることにより、積層研磨パッドを研磨定盤に貼り付けやすくなり、また使用後の積層研磨パッドを研磨定盤から剥離しやすくなる。
- [0086] クッション層のプラテン接着面に感圧型両面テープを設ける方法としては、例えば、予めクッション層の大きさに切断した感圧型両面テープを貼り合わせる方法、又はクッション層に感圧型両面テープを貼り合せ、その後クッション層の大きさに感圧型両面テープを切断する方法が挙げられる。なお、積層研磨シートから熱可塑性樹脂基材を剥離せずに、熱可塑性樹脂基材に感圧型両面テープを貼り合せ、その後積層研磨シートの大きさに感圧型両面テープを切断する場合には、積層研磨シートが反っているため、切断時にカッターの刃が感圧型両面テープの粘着剤層の表面に設けられた離型紙に引っ掛かりやすく、離型紙が粘着剤層から剥がれるなどの不具合が生じる。
- [0087] 本発明の積層研磨パッドは、円形状であってもよく、長尺状であってもよ

い。積層研磨パッドの大きさは使用する研磨装置に応じて適宜調整することができるが、円形状の場合には直径は30～150cm程度であり、長尺状の場合には長さ5～15m程度、幅60～250cm程度である。

[0088] 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に示すように積層研磨パッド1を支持する研磨定盤2と、半導体ウエハ4を支持する支持台（ポリシングヘッド）5とウエハへの均一加圧を行うためのバックング材と、研磨剤3の供給機構を備えた研磨装置などを用いて行われる。積層研磨パッド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積層研磨パッド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を積層研磨パッド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を積層研磨パッド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。

[0089] 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

[0090] 以下、本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0091] [測定、評価方法]

(溶融温度の測定)

ポリエステル系ホットメルト接着剤の溶融温度（融点）は、TOLEDO DSC82

2 (METTLER社製) を用い、昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ にて測定した。

[0092] (比重の測定)

JIS Z 8807-1976 に準拠して行った。ポリエステル系ホットメルト接着剤からなる接着剤層を $4\text{ cm} \times 8.5\text{ cm}$ 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。

[0093] (メルトフローインデックス (MI) の測定)

ASTM-D-1238 に準じて 150°C 、 2.16 kg の条件で、ポリエステル系ホットメルト接着剤のメルトフローインデックスを測定した。

[0094] (積層研磨パッドの反りの測定)

作製した積層研磨パッドを水平なテーブル上に静置し、パッド端部の最も反りが大きい部分のテーブルからの高さ (浮き) を測定した。

[0095] (積層研磨パッドの外観の評価)

作製した積層研磨パッドのクッション層表面の皺の有無を目視にて観察した。また、感圧型両面テープの離型紙の切断部分に「剥がれ」があるか否かを目視にて観察した。また、研磨層とクッション層の積層状態を下記基準で評価した。

○: 研磨層の外周とクッション層の外周が一致している。

×: クッション層の外周が研磨層の外周よりもひとまわり大きく切断されている。

[0096] (せん断応力の測定)

作製した積層研磨パッドから $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ のサンプルを 3 枚切り取り、 80°C の環境下で各サンプルの研磨層とクッション層を引張り速度 $300\text{ mm}/\text{min}$ で引張り、この時のせん断応力 ($\text{N}/25\text{ mm}$) を測定した。サンプル 3 枚の平均値を表 1 に示す。せん断応力は $250\text{ N}/25\text{ mm}$ 以上であることが好ましい。

[0097] 製造例 1

(研磨層の作製)

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を得た。

該プレポリマー100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℃に温度調整したMOC A（イハラケミカル社製、キュアミンMT）26重量部を添加した。該混合液を約1分間攪拌した後、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、ポリウレタン樹脂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樹脂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、ポリウレタン樹脂発泡体シート（平均気泡径：50μm、比重：0.86、硬度：52度）を得た。次に、バフ機（アミテック社製）を使用して、＃120番、＃240番、及び＃400番のサンドペーパーにて順次切削加工し、厚さ2mm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1.5mm、溝深さ0.6mmの同心円状の溝加工を行って研磨層を作製した。

[0098] 製造例2

(剥離可能な基材付きクッション層の作製)

剥離処理した厚み50μmのPET基材（帝人デュポンフィルム社製、ビューレックス）の上に発泡ウレタン組成物を塗布し、硬化させてクッション

層（比重：0.5、アスカーC硬度：50度、厚み：125 μ m）を形成して基材付きクッション層を作製した。

[0099] 製造例3

（剥離不可能な基材付きクッション層の作製）

コロナ処理した厚み50 μ mのPET基材（帝人デュポンフィルム社製、テترونG2）の上に発泡ウレタン組成物を塗布し、硬化させてクッション層（比重：0.5、アスカーC硬度：50度、厚み：125 μ m）を形成して基材付きクッション層を作製した。

[0100] 実施例1

製造例2で作製した剥離可能な基材付きクッション層のクッション層上に、結晶性ポリエステル樹脂（東洋紡績（株）社製、バイロンGM420）100重量部、及び1分子中にグリシジル基を2つ以上有するオークレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬（株）社製、EOCN4400）5重量部を含むポリエステル系ホットメルト接着剤からなるホットメルト接着剤シート（厚み50 μ m）を積層し、赤外ヒーターを用いてシート表面を150℃に加熱してホットメルト接着剤を溶融させた。その後、溶融させたホットメルト接着剤上にラミネート機を用いて製造例1で作製した研磨層を積層し、ロール間に通して圧着して積層体を作製した。そして、積層体を冷却しながらホットメルト接着剤の温度が40℃以上の時に、カッターを用いて積層体を研磨層の大きさに切断して積層研磨シートを作製し、さらに積層研磨シートからPET基材を剥離した。その後、クッション層のPET基材剥離面に、ラミネート機を使用して厚み25 μ mのPETシートの両面に粘着剤層を有する感圧型両面テープ（3M社製、442JA）を貼り合わせ、カッターを用いて感圧型両面テープを研磨層の大きさに切断して積層研磨パッドを作製した。なお、ポリエステル系ホットメルト接着剤の溶融温度は142℃、比重は1.22、メルトフローインデックスは21g/10minであった。

[0101] 実施例2

赤外ヒーターを用いてシート表面を 140℃ に加熱してホットメルト接着剤を軟化させた以外は実施例 1 と同様の方法で積層研磨パッドを作製した。

[0102] 実施例 3

赤外ヒーターを用いてシート表面を 170℃ に加熱してホットメルト接着剤を溶融させた以外は実施例 1 と同様の方法で積層研磨パッドを作製した。

[0103] 実施例 4

厚み 100 μ m の PET シートの両面に粘着剤層を有する感圧型両面テープを用いた以外は実施例 1 と同様の方法で積層研磨パッドを作製した。

[0104] 比較例 1

製造例 3 で作製した剥離不可能な基材付きクッション層のクッション層上に、実施例 1 で使用したホットメルト接着剤シートを積層し、赤外ヒーターを用いてシート表面を 150℃ に加熱してホットメルト接着剤を溶融させた。その後、溶融させたホットメルト接着剤上にラミネート機を用いて製造例 1 で作製した研磨層を積層し、ロール間に通して圧着して積層体を作製した。そして、積層体を冷却してホットメルト接着剤を完全に硬化させた。その後、カッターを用いて積層体を研磨層の大きさに切断した。さらに、基材付きクッション層の PET 基材にラミネート機を使用して前記感圧型両面テープ（3M 社製、442JA）を貼り合わせ、カッターを用いて感圧型両面テープを研磨層の大きさに切断して積層研磨パッドを作製した。

[0105] 比較例 2

ポリウレタンフォームからなる厚み 1.25 mm のクッション層（日本発条社製、ニッパレイ EXG）の上に、実施例 1 で使用したホットメルト接着剤シートを積層し、赤外ヒーターを用いてシート表面を 150℃ に加熱してホットメルト接着剤を溶融させた。その後、溶融させたホットメルト接着剤上にラミネート機を用いて製造例 1 で作製した研磨層を積層し、ロール間に通して圧着して積層体を作製した。そして、積層体を冷却してホットメルト接着剤を完全に硬化させた。その後、カッターを用いて積層体を研磨層の大きさに切断した。さらに、クッション層の他面にラミネート機を使用して前

記感圧型両面テープ（３Ｍ社製、４４２ＪＡ）を貼り合わせ、カッターを用いて感圧型両面テープを研磨層の大きさに切断して積層研磨パッドを作製した。

[0106] 比較例３

赤外ヒーターを用いてシート表面を１２０℃に加熱してホットメルト接着剤を軟化させた以外は比較例１と同様の方法で積層研磨パッドを作製した。

[0107]

[表1]

	ホットメルト接着剤の加熱温度 (°C)	クッション層の種類	感圧型両面テープの PETシートの厚み(μm)	パッドの反り (mm)	皺の有無	「剥がれ」の有無	積層状態	せん断応力 (N/25mm)
実施例1	150	剥離可能な基材付き	25	0	無し	無し	○	290
実施例2	140	剥離可能な基材付き	25	0	無し	無し	○	276
実施例3	170	剥離可能な基材付き	25	0	無し	無し	○	310
実施例4	150	剥離可能な基材付き	100	0	無し	無し	○	290
比較例1	150	剥離不可能な基材付き	25	15	無し	有り	×	292
比較例2	150	基材なし	25	0	有り	無し	○	289
比較例3	120	剥離不可能な基材付き	25	0	無し	無し	○	234

[0108] 実施例1～4の積層研磨パッドは、反りがなく、クッション層表面に皺がなく、高温環境下において研磨層とクッション層との接着性に優れるものであった。一方、比較例1の積層研磨パッドは、剥離不可能な基材付きクッション層を用いたため、大きな反りが発生した。また、感圧型両面テープの離

型紙の切断部分に「剥がれ」が生じた。比較例2の積層研磨パッドは、基材が設けられていないクッション層を用いたため、クッション層表面に皺が発生した。比較例3の積層研磨パッドは、ホットメルト接着剤を軟化させる際の温度が低かったため、高温環境下において研磨層とクッション層との接着性が不十分であった。

産業上の利用可能性

[0109] 本発明の積層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、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できる。本発明の積層研磨パッドは、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

- [0110] 1：積層研磨パッド
2：研磨定盤
3：研磨剤（スラリー）
4：被研磨材（半導体ウエハ）
5：支持台（ポリシングヘッド）
6、7：回転軸

請求の範囲

- [請求項1] 熱可塑性樹脂基材がクッション層の片面に剥離できるように設けられている基材付きクッション層の前記熱可塑性樹脂基材が設けられていない面に、ホットメルト接着剤シートを積層する工程、積層したホットメルト接着剤シートを加熱して溶融又は軟化させる工程、溶融又は軟化したホットメルト接着剤上に研磨層を積層して積層体を作製する工程、積層体を研磨層の大きさに切断して積層研磨シートを作製する工程、及び積層研磨シートから前記熱可塑性樹脂基材を剥離する工程を含む積層研磨パッドの製造方法。
- [請求項2] 熱可塑性樹脂基材がクッション層の片面に剥離できるように設けられている基材付きクッション層の前記熱可塑性樹脂基材が設けられていない面に、溶融又は軟化したホットメルト接着剤を塗布する工程、溶融又は軟化したホットメルト接着剤上に研磨層を積層して積層体を作製する工程、積層体を研磨層の大きさに切断して積層研磨シートを作製する工程、及び積層研磨シートから前記熱可塑性樹脂基材を剥離する工程を含む積層研磨パッドの製造方法。
- [請求項3] 溶融又は軟化したホットメルト接着剤が完全に硬化する前に積層体を研磨層の大きさに切断して積層研磨シートを作製する請求項1又は2記載の積層研磨パッドの製造方法。
- [請求項4] ホットメルト接着剤の温度が40℃以上の時に積層体を研磨層の大きさに切断して積層研磨シートを作製する請求項1又は2記載の積層研磨パッドの製造方法。
- [請求項5] 前記熱可塑性樹脂基材は、延伸成形されたものである請求項1又は2記載の積層研磨パッドの製造方法。
- [請求項6] ホットメルト接着剤の溶融温度が140～170℃である請求項1又は2記載の積層研磨パッドの製造方法。
- [請求項7] 熱可塑性樹脂基材がポリエチレンテレフタレート基材である請求項1又は2記載の積層研磨パッドの製造方法。

- [請求項8] クッション層の熱可塑性樹脂基材を剥離した面に、熱可塑性樹脂シートの両面に粘着剤層を有する感圧型両面テープを設ける工程を含む請求項1又は2記載の積層研磨パッドの製造方法。
- [請求項9] 請求項1又は2記載の製造方法により得られる積層研磨パッド。
- [請求項10] 請求項9記載の積層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。