

明 細 書

発明の名称：

研磨パッドおよびその製造方法、ならびに半導体デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明はレンズ、反射ミラーなど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、および一般的な金属研磨加工など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およびその製造方法、ならびに半導体デバイス製造方法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やガラスの仕上げ研磨に有用である。

背景技術

[0002] 一般に、シリコンウエハなどの半導体ウエハ、レンズ、およびガラス基板などの鏡面研磨には、平坦度および面内均一度の調整を主目的とする粗研磨と、表面粗さの改善およびスクラッチの除去を主目的とする仕上げ研磨とがある。

[0003] 仕上げ研磨は、通常、回転可能な定盤の上に軟質な発泡ポリウレタンからなるスエード調の人工皮革を貼り付け、その上にアルカリペース水溶液にコロイダルシリカを含有した研磨剤を供給しながら、ウエハを擦りつけることにより行われる（特許文献１）。

[0004] しかしながら、仕上げ研磨用として使用する発泡ポリウレタンからなる研磨層の平坦性が低いと、研磨対象物の表面に微小うねりが生ずるという問題が発生する。この微小うねりは、最近の仕上げ研磨の分野において特に問題視されており、微小うねりのさらなる低減が可能な研磨パッドが市場において強く要求されている。

[0005] 下記特許文献２では、研磨対象物の表面に発生する微小うねりを低減することを目的とした研磨布であって、表面層にポリウレタン発泡体を配してなる研磨布が記載されている。しかしながら、かかる文献では具体的なポリウ

レタン発泡体の配合や組成などを記載しておらず、かつ微小うねりの低減効果の点で、さらなる改良の余地があった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2003-37089号公報

特許文献2：特開2004-136432号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、研磨対象物の表面に発生する微小うねりを低減することができる研磨パッドおよびその製造方法、ならびに半導体デバイスの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、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。

[0009] 即ち、本発明に係る研磨パッドは、熱硬化性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、前記熱硬化性ポリウレタン発泡体が、イソシアネート成分と活性水素含有化合物とを原料成分として含有し、前記活性水素含有化合物が、官能基数が2以上であるポリオール化合物と、官能基数が1であるモノオール化合物と、を含有することを特徴とする。

[0010] 本発明に係る研磨パッドにおいては、熱硬化性ポリウレタン発泡体で研磨層を構成し、その原料成分として官能基数が2以上であるポリオール化合物と、官能基数が1であるモノオール化合物と、を含有する。かかる構成を備える研磨パッドは、熱硬化性ポリウレタン発泡体に起因して耐久性を発揮しつつ、官能基数が1であるモノオール化合物を含有するため、研磨対象物の表面に発生する微小うねりを低減することができる。

[0011] 上記研磨パッドにおいて、前記モノオール化合物が、下記一般式（1）：



(式中、 R^1 はメチル基またはエチル基であり、 R^2 は水素原子またはメチル基であり、 n は1～5の整数である)で表される化合物であることが好ましい。かかる構成を備える研磨パッドでは、研磨対象物の表面に発生する微小うねりをさらに低減することができる。

[0012] 上記研磨パッドにおいて、前記ポリオール化合物100重量部に対して、前記モノオール化合物を1～20重量部含有することが好ましい。モノオール化合物の含有量をかかる範囲内に調整することで、研磨層の硬度を維持しつつ、研磨対象物の表面に発生する微小うねりを低減することができる。

[0013] 上記研磨パッドにおいて、前記ポリオール化合物100重量部中、官能基数が3～4であり、かつ水酸基価が100～1900であるポリオール化合物を20～75重量部含有することが好ましい。一般的に、熱硬化性ポリウレタン発泡体の原料として、官能基数が1であるモノオール化合物を含有する場合、ポリウレタン分子量が低くなり、研磨層の硬度が低くなることで研磨速度などの研磨特性が悪化する傾向がある。しかしながら、上記ポリオール化合物の含有量をかかる範囲内に調整することで、研磨層の硬度を維持しつつ、研磨対象物の表面に発生する微小うねりを低減することができる。

[0014] 上記研磨パッドにおいて、前記イソシアネート成分が、芳香族イソシアネートであることが好ましく、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネートであることがより好ましい。上述した活性水素含有化合物とカルボジイミド変性MDIとを併用することにより、研磨層に基材層を積層した場合において、研磨層と基材層との接着性が格段に向上する。

[0015] 上記研磨パッドにおいて、前記熱硬化性ポリウレタン発泡体が、平均気泡径20～300 μ mの略球状の気泡を有することが好ましい。平均気泡径20～300 μ mの略球状の気泡を有する熱硬化性ポリウレタン発泡体で研磨層を構成することにより、研磨層の耐久性を向上させることができる。そのため、本発明の研磨パッドを用いた場合には、長期間平坦化特性を高く維持することができ、研磨速度の安定性も向上する。ここで、略球状とは、球状

および楕円球状をいう。楕円球状の気泡とは、長径 L と短径 S の比(L/S)が5以下のものであり、好ましくは3以下、より好ましくは1.5以下である。

[0016] また、本発明は、官能基数が2以上であるポリオール化合物と、官能基数が1であるモノオール化合物と、を含有する活性水素含有化合物と、イソシアネート成分と、を原料成分として含有する気泡分散ウレタン組成物を機械発泡法により調製する工程、面材上に前記気泡分散ウレタン組成物を塗布する工程、前記気泡分散ウレタン組成物を硬化させることにより、平均気泡径 $20 \sim 300 \mu m$ の略球状の気泡を有する熱硬化性ポリウレタン発泡体からなる研磨層を形成する工程、および前記研磨層の厚さを均一に調整する工程を含む研磨パッドの製造方法に関する。かかる製造方法によれば、研磨対象物の表面に発生する微小うねりが低減可能な研磨パッドを製造することができる。

[0017] さらに、本発明は、上記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に関する。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]半導体デバイスの製造方法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

[0019] 本発明の研磨パッドは、熱硬化性ポリウレタン発泡体（以下、「ポリウレタン発泡体」とも言う）からなる研磨層を有する。

[0020] 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、また機械発泡法（メカニカルフロス法を含む）により略球状の微細気泡を容易に形成することができるため研磨層の構成材料として特に好ましい材料である。

[0021] ポリウレタン樹脂は、イソシアネート成分と活性水素含有化合物（官能基数が2以上であるポリオール化合物、官能基数が1であるモノオール化合物およびポリアミン化合物など）とを原料成分として得られるものである。

[0022] 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。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、ポリメリックMDI、カルボジイミド変性MDI（例えば、商品名ミリオネートMTL、日本ポリウレタン工業製）、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など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など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などの脂環式ジイソシアネートが挙げられる。これらは1種で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0023] 上記のイソシアネート成分のうち、芳香族ジイソシアネートを用いることが好ましく、特にカルボジイミド変性MDIを用いることが好ましい。

[0024] 官能基数が2以上であるポリオール化合物としては、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ことができる。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など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ー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、ポリマー粒子を分散させたポリエーテルポリオールであるポリマー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。

[0025] また、本発明においては官能基数が2以上であるポリオール化合物として、例えば、トリメチロールプロパン、グリセリン、ジグリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、トリエタノールアミン、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、およびこれらのアルキレンオキサイド（EO、POなど）付加物、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-ヘキサンジオール、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などの低分子量ポリオール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、2-（2-アミノエチルアミノ）エタノール、およびモノプロパノールアミンなどのアルコールアミンを含有しても良い。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。

[0026] さらに、本発明においては官能基数が2以上であるポリオール化合物として、鎖延長剤を含有しても良い。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）などが例示できる。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、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、およびp-キシリレンジアミンなど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など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。

[0027] 本発明においては、ポリオール化合物の全量を100重量部としたとき、官能基数が3～4であり、かつ水酸基価が100～1900であるポリオール化合物を20～75重量部含有することが好ましい。本発明においては、熱硬化性ポリウレタン発泡体の原料として、官能基数が1であるモノオール化合物を含有することが肝要であるが、上記ポリオール化合物をかか範囲内で含有する場合、研磨層の硬度を維持しつつ、研磨対象物の表面に発生する微小うねりを低減することができる。

[0028] 官能基数が1であるモノオール化合物としては、ポリウレタンの技術分野において公知のものを使用可能であるが、本発明においては特に、下記一般式(1)：



(式中、 R^1 はメチル基またはエチル基であり、 R^2 は水素原子またはメチル基であり、 n は1～5の整数である)で表される化合物を使用した場合、研磨対象物の表面に発生する微小うねりをさらに低減することができる。本発明にて使用可能であるモノオール化合物としては、具体的に例えば、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、2-メトキシエタノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-イソオクチルフェニルエーテル；酢酸、アクリル酸、メタクリル酸などのカルボン酸類のアルキ

レンオキサイド付加物など、が挙げられる。

[0029] 本発明においては、活性水素含有化合物として、ポリアミン化合物を含有しても良い。ポリアミン化合物としては、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、およびこれらのアルキレンオキサイド（EO、POなど）付加物が挙げられる。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。特にエチレンジアミンのEO付加物を用いることが好ましい。

[0030] ポリウレタン樹脂の製造は、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。ポリウレタン樹脂をプレポリマー法により製造する場合において、イソシアネート末端プレポリマーの硬化には鎖延長剤を使用する。鎖延長剤としては、上述したものが使用可能である。

[0031] イソシアネート成分、活性水素含有化合物の比は、各々の分子量やポリウレタン発泡体の所望物性などにより種々変え得る。所望する特性を有する発泡体を得るためには、活性水素含有化合物の合計活性水素基（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（NCO INDEX）は、0.80～1.20であることが好ましく、さらに好ましくは0.90～1.15である。イソシアネート基数がかかる範囲外の場合には、硬化不良が生じて要求される比重、硬度、および圧縮率などが得られない傾向にある。

[0032] ポリウレタン樹脂は、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。

[0033] 研磨層を構成する熱硬化性ポリウレタン発泡体は、好ましくは機械発泡法（メカニカルフロス法を含む）により製造することができる。

[0034] 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るシリコン系界面活性剤を使用した機械発泡法が好ましい。かかるシリコン系界面活性剤としては、SH-192およびL-5340（東レダウコーニングシリコン社製）、B8443（ゴールドシュミット社製）などが好適な化合物と

して例示される。

[0035] なお、必要に応じて、酸化防止剤などの安定剤、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。

[0036] 研磨層を構成する熱硬化性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原料となる気泡分散ウレタン組成物の製造方法としては、以下の工程（１）～（３）が例示できる。

[0037] （１）イソシアネート成分およびポリオール化合物などを反応させてなるイソシアネート末端プレポリマーにシリコン系界面活性剤を添加した第１成分を、非反応性気体の存在下で機械攪拌し、非反応性気体を微細気泡として分散させて気泡分散液とする。そして、該気泡分散液に低分子量ポリオールや低分子量ポリアミンなどの活性水素含有化合物を含む第２成分を添加し、混合して気泡分散ウレタン組成物を調製する。第２成分には、適宜触媒を添加してもよい。

[0038] （２）イソシアネート成分（またはイソシアネート末端プレポリマー）を含む第１成分、および活性水素含有化合物を含む第２成分の少なくとも一方にシリコン系界面活性剤を添加し、シリコン系界面活性剤を添加した成分を非反応性気体の存在下で機械攪拌し、非反応性気体を微細気泡として分散させて気泡分散液とする。そして、該気泡分散液に残りの成分を添加し、混合して気泡分散ウレタン組成物を調製する。

[0039] （３）イソシアネート成分（またはイソシアネート末端プレポリマー）を含む第１成分、および活性水素含有化合物を含む第２成分の少なくとも一方にシリコン系界面活性剤を添加し、前記第１成分および第２成分を非反応性気体の存在下で機械攪拌し、非反応性気体を微細気泡として分散させて気泡分散ウレタン組成物を調製する。

[0040] また、気泡分散ウレタン組成物は、メカニカルフロス法で調製してもよい。メカニカルフロス法とは、原料成分をミキシングヘッドの混合室内に入れるとともに非反応性気体を混入させ、オークスミキサーなどのミキサーで混合攪拌することにより、非反応性気体を微細気泡状態にして原料混合物中に

分散させる方法である。メカニカルフロスは、非反応性気体の混入量を調節することにより、容易にポリウレタン発泡体の密度を調整することができるため好ましい方法である。また、平均気泡径 $20 \sim 300 \mu\text{m}$ の略球状の微細気泡を有するポリウレタン発泡体を連続成形することができるため製造効率がよい。

[0041] その後、上記方法で調製した気泡分散ウレタン組成物を面材上に塗布し、該気泡分散ウレタン組成物を硬化させて、面材上に直接、熱硬化性ポリウレタン発泡体（研磨層）を形成する。

[0042] 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など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。

[0043] 非反応性気体を微細気泡状にして分散させる攪拌装置としては、公知の攪拌装置を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）、メカニカルフロス発泡機などが例示される。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。

[0044] なお、発泡工程において気泡分散液を調製する攪拌と、第1成分と第2成分を混合する攪拌は、異なる攪拌装置を使用することも好ましい態様である。混合工程における攪拌は気泡を形成する攪拌でなくてもよく、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。気泡分散液を調製する発泡工程と各成分を混合する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などの攪拌条件の調整を行って使用することも好適である。

[0045] 本発明に係る研磨パッドは、研磨層に基材層を積層させても構わない。研磨層に基材層を積層させる場合の基材層は特に制限されず、例えば、ナイロン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、およびポリ塩化ビニル

などのプラスチックフィルム、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。これらのうち、ナイロン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、およびポリ塩化ビニルなどのプラスチックフィルム、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を用いることが好ましい。また、基材層として両面テープ、片面粘着テープ（片面の粘着層はプラテンに貼り合わせるためのもの）を用いてもよい。

[0046] 基材層は、研磨パッドに靱性を付与するためにポリウレタン発泡体と同等の硬さ、もしくはより硬いことが好ましい。また、基材層（両面テープおよび片面粘着テープの場合は基材）の厚さは特に制限されないが、強度、可とう性などの観点から20～1000 μ mであることが好ましく、より好ましくは50～800 μ mである。

[0047] 気泡分散ウレタン組成物を面材上に塗布する方法としては、例えば、グラビア、キス、コンマなどのロールコーター、スロット、ファンテンなどのダイコーター、スクイズコーター、カーテンコーターなどの塗布方法を採用することができるが、面材上に均一な塗膜を形成できればいかなる方法でもよい。

[0048] 気泡分散ウレタン組成物を面材上に塗布して流動しなくなるまで反応したポリウレタン発泡体を加熱し、ポストキュアすることは、ポリウレタン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。ポストキュアは、40～70℃で10分～24時間行うことが好ましく、また常圧で行うと気泡形状が安定するため好ましい。

[0049] ポリウレタン発泡体の製造において、第3級アミン系など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。触媒の種類や添加量は、各成分の混合工程後、面材上に塗布するための流動時間を考慮して選択する。

[0050] 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、機械攪拌

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機械攪拌し、気泡分散ウレタン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。

[0051] 本発明の研磨パッドの製造方法においては、面材上にポリウレタン発泡体を形成した後またはポリウレタン発泡体を形成すると同時に、ポリウレタン発泡体の厚さを均一に調整することが必要である。ポリウレタン発泡体の厚さを均一に調整する方法は特に制限されないが、例えば、研磨材でバフがけする方法、プレス板でプレスする方法などが挙げられる。バフがけした場合には、ポリウレタン発泡体の表面にスキン層を有さない研磨層が得られ、プレスした場合には、ポリウレタン発泡体の表面にスキン層を有する研磨層が得られる。プレスする際の条件は特に制限されないが、ガラス転移点以上に温度調節することが好ましい。

[0052] 一方、上記方法で調製した気泡分散ウレタン組成物を離型シート上に塗布し、該気泡分散ウレタン組成物上に基材層を積層する。その後、押圧手段により厚さを均一にしつつ気泡分散ウレタン組成物を硬化させてポリウレタン発泡体を形成してもよい。該方法は、研磨層の厚さを極めて均一に制御することができるため特に好ましい方法である。

[0053] 離型シートの形成材料は特に制限されず、上述した基材層と同様の樹脂や紙などを挙げるができる。離型シートは、熱による寸法変化が小さいものが好ましい。なお、離型シートの表面は離型処理が施されていてもよい。

[0054] 離型シート、気泡分散ウレタン組成物（気泡分散ウレタン層）、および基材層からなるサンドイッチシートの厚さを均一にする押圧手段は特に制限されないが、例えば、コーターロール、ニップロールなどにより一定厚さに圧縮する方法が挙げられる。圧縮後に発泡層中の気泡が1.2～2倍程度大きくなることを考慮して、圧縮に際しては、
$$\left(\text{コーターまたはニップのクリアランス} \right) - \left(\text{基材層および離型シートの厚み} \right) = \left(\text{硬化後のポリウレタン発泡体の厚みの} 50 \sim 85 \% \right)$$
とすることが好ましい。また、比重が0.2～0.5のポリウレタン発泡体を得るためには、ロールを通過する前の気泡分

散ウレタン組成物の比重は0.24～1であることが好ましい。

[0055] そして、サンドイッチシートの厚さを均一にした後に、流動しなくなるまで反応したポリウレタン発泡体を加熱してポストキュアする。ポストキュアの条件は前記と同様である。

[0056] その後、ポリウレタン発泡体下の離型シートを剥離する。この場合、ポリウレタン発泡体上にはスキン層が形成されている。上記のように機械発泡法によりポリウレタン発泡体を形成した場合、気泡のバラツキは、ポリウレタン発泡体の上面側よりも下面側の方が小さい。このように、形成したポリウレタン発泡体の下面側を研磨表面とすることにより、気泡のバラツキが小さい研磨表面となるため、研磨速度の安定性がより向上する。なお、離型シートを剥離した後にポリウレタン発泡体をバフがけなどすることによりスキン層を除去してもよい。

[0057] ポリウレタン発泡体の厚さは特に制限されないが、0.2～3mmであることが好ましく、より好ましくは0.5～2mmである。

[0058] 上述した製造方法により製造されたポリウレタン発泡体は、略球状の気泡を有している。なお、本発明に係るポリウレタン発泡体は、連続気泡を有しているものでも良く、独立気泡を有しているものでも良い。

[0059] ポリウレタン発泡体中の気泡の平均気泡径は、20～300 μ mであり、好ましくは50～100 μ mである。また、連続気泡の場合、気泡表面の円形孔の平均直径は100 μ m以下であることが好ましく、より好ましくは50 μ m以下である。

[0060] ポリウレタン発泡体の比重は、0.3～0.9であることが好ましく、より好ましくは0.4～0.5である。比重が0.3未満の場合には、気泡率が高くなりすぎて耐久性が悪くなる傾向にある。一方、比重が0.9を超える場合には、ある一定の弾性率にするために材料を低架橋密度にする必要がある。その場合、永久ひずみが増大し、耐久性が悪くなる傾向にある。

[0061] ポリウレタン発泡体の硬度は、アスカーC硬度にて10～80度であることが好ましく、より好ましくは20～70度である。アスカーC硬度が10

度未満の場合には、耐久性が低下したり、研磨後の被研磨材の平坦性が悪くなる傾向にある。一方、80度を超える場合には、被研磨材の表面にスクラッチが発生しやすくなる。

[0062] 本発明の研磨パッドの形状は特に制限されず、長さ5～10m程度の長尺状であってもよく、直径50～150cm程度のラウンド状でもよい。

[0063] 研磨層の表面は、スラリーを保持・更新するための凹凸構造を有していてもよい。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、X（ストライプ）溝、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、およ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、溝深さなどを変化させることも可能である。

[0064] 上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。

[0065] 本発明の研磨パッドは、研磨層の非研磨面側にクッションシートを貼り合わせたものであってもよい。研磨層に基材層を積層する場合は、研磨層、基材層、クッションシートの順に積層することが好ましい。

[0066] 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、化学機械研磨（chemical Mechanical

a l P o l i s h i n g) 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。

- [0067] 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、イソプレンゴムなどのゴム性樹脂、感光性樹脂などが挙げられる。
- [0068] クッションシート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。
- [0069] また、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。
- [0070] 半導体デバイスは、上述した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およ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、およびウエハ回転数は特に制限されず、適宜調整して行う。

- [0071] これにより半導体ウエハ4の表面の表面粗さが改善され、スクラッチが除去される。その後、ダイシング、ボンディング、パッケージングなど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ーなどに用いられる。また、レンズやハードディスク用のガラス基板も前記と同様の方法で仕上げ研磨することができる。

実施例

- [0072] 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。

- [0073] (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。作製したポリウレタン発泡体を4 c m × 8 . 5 c m の短冊状(厚み: 任意)に切り出したものをサンプルとし、温度2 3 °C ± 2 °C、湿度5 0 % ± 5 % の環境で1 6 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。

- [0074] (硬度の測定)

J I S K - 7 3 1 2 に準拠して行った。作製したポリウレタン発泡体を5 c m × 5 c m (厚み: 任意)の大きさに切り出したものをサンプルとし、温度2 3 °C ± 2 °C、湿度5 0 % ± 5 % の環境で1 6 時間静置した。測定時には、サンプルを重ね合わせ、厚み1 0 m m 以上とした。硬度計(高分子計器社製、アスカーC型硬度計、加圧面高さ: 3 m m)を用い、加圧面を接触させてから3 0 秒後の硬度を測定した。

- [0075] (微小うねり)

非接触表面形状測定機(Z Y G O 社製 N e w V i e w 6 3 0 0)を使用し、レンズ倍率2 . 5 倍、ズーム倍率0 . 5 倍で、バンドパスフィルターを2 0 0 ~ 1 2 5 0 μ m に設定して、研磨対象物の表面5 点のR a を測定し、そ

の平均値（nm）を微小うねりとした。なお、微小うねりを測定するにあたり、以下の研磨方法で研磨した研磨対象物を使用した。

[0076] （研磨方法）

両面研磨機の設定条件

両面研磨機；スピードファム社製 9B型両面研磨機

加工圧力：100 g/cm²

定盤回転数：50 rpm

研磨剤供給量：4 L/min

投入した基板：オハラ社製 TS-10SX

投入した基板の枚数：25枚

基板厚みが初期厚みの85%になるまで連続研磨を行った。なお、使用した研磨剤は下記の方法により調整した。

[0077] （研磨剤の調整方法）

水にSHOROX A-10（昭和電気社製）を添加し、混合して、比重1.06～1.09になるように研磨剤を調整した。

[0078] （原料）

使用した各原料は以下のとおりである。

（i）ポリオール化合物

ポリカプロラクトンポリオール 「プラクセル210N（PCL210N）」、官能基数：2、水酸基価：110 mg KOH/g、ダイセル化学社製

ポリカプロラクトンポリオール 「プラクセル305（PCL305）」、官能基数：3、水酸基価：305 mg KOH/g、ダイセル化学社製

ポリカプロラクトンポリオール 「プラクセル308（PCL308）」、官能基数：3、水酸基価：198 mg KOH/g、ダイセル化学社製

ポリテトラメチレンエーテルグリコール 「PTMG1000」、官能基数：2、水酸基価：110 mg KOH/g、三菱化学社製

ポリテトラメチレンエーテルグリコール 「PTMG2000」、官能

基数：2、水酸基価：56 mg KOH/g、三菱化学社製

ジエチレングリコール（DEG） 官能基数：2、水酸基価：1057 mg KOH/g、ナカライテスク社製

1, 4-ブタンジオール（1, 4-BD） 官能基数：2、水酸基価：1247 mg KOH/g、ナカライテスク社製

トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加体 「エクセノール890MP」、官能基数：3、水酸基価：865 mg KOH/g、旭硝子社製

ジグリセリン 官能基数：4、水酸基価：1350 mg KOH/g、和光純薬工業社製

（i i）モノオール化合物

ジエチレングリコールモノエチルエーテル（Et ODEG） 官能基数：1、水酸基価：418 mg KOH/g、ナカライテスク社製

ジエチレングリコールモノメチルエーテル（Me ODEG） 官能基数：1、水酸基価：467 mg KOH/g、ナカライテスク社製

（i i i）触媒

「Kao No. 25」、花王社製

（i v）整泡剤

「B8443」、ゴールドシュミット社製

（v）イソシアネート成分

カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、「ミリオネートMTL」、日本ポリウレタン工業社製

[0079] 実施例1～6および比較例1

表1上段に記載の配合比率（数値は、ポリオール化合物全量を100重量部としたときの重量部）となるように各原料を容器に入れ、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約4分間激しく攪拌を行った。その後、カルボジイミド変性MDIを、NCO INDEXが1.10となるように添加し、約1分間攪拌して気泡分散ウレタン組成物を

調製した。

[0080] 調製した気泡分散ウレタン組成物を、離型処理したPETシート（東洋紡社製、厚さ $75\mu\text{m}$ ）からなる離型シート上に塗布して気泡分散ウレタン層を形成した。そして、該気泡分散ウレタン層上にPETシート（東洋紡社製、厚さ $188\mu\text{m}$ ）からなる基材層を被せた。ニップロールにて気泡分散ウレタン層を 1.5mm の厚さにし、 40°C で30分間1次キュアした後、 70°C で30分間2次キュアしてポリウレタン発泡体（発泡層）を形成した。その後、離型シートを剥離した。次に、スライサー（フェッケン社製）を用いてポリウレタン発泡体の厚みを 1.3mm にし、厚み精度を調整した。その後、基材層表面にラミ機を使用して両面テープ（ダブルタックテープ、積水化学工業製）を貼りあわせて研磨パッドを作製した。

[0081]

[表1]

		官能基数	水酸基価 (mgKOH/g)	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	実施例4	実施例5	実施例6
ポリオール化合物	PCL210N	2	110	—	—	—	—	65	65	—
	PTMG1000	2	110	—	—	—	—	—	—	20
	PTMG2000	2	56	45	45	45	45	—	—	—
	PCL305	3	305	40	40	40	40	20	20	—
	PCL308	3	198	—	—	—	—	—	—	68
	DEG	2	1057	13	13	13	13	13	13	—
	1,4-BD	2	1247	—	—	—	—	—	—	10
	890MP	3	865	2	2	2	2	2	2	—
	ジグリセリン	4	1350	—	—	—	—	—	—	2
モノオール化合物	EtODEG	1	418	5	10	15	—	10	—	10
	MeODEG	1	467	—	—	—	—	—	10	—
触媒	Kao No.25			0.05	0.05	0.05	0.05	0.02	0.02	0.04
整泡剤	B8443			6	6	6	6	6	6	6
NCO INDEX				1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10
比重				0.47	0.46	0.53	0.49	0.47	0.49	0.51
硬度(C硬度)				80	75	72	88	65	68	72
微小うねり(nm)				0.29	0.27	0.24	0.34	0.26	0.27	0.30

[0082] 表 1 の結果から、実施例 1 ～ 6 の研磨パッドは、比較例 1 の研磨パッドに比べて、研磨対象物の表面に発生する微小うねりが低減されていることがわかる。

符号の説明

[0083] 1 : 研磨パッド
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、レンズ、ガラス板）
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] 熱硬化性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、
- 前記熱硬化性ポリウレタン発泡体が、イソシアネート成分と活性水素含有化合物とを原料成分として含有し、
- 前記活性水素含有化合物が、官能基数が2以上であるポリオール化合物と、官能基数が1であるモノオール化合物と、を含有することを特徴とする研磨パッド。
- [請求項2] 前記モノオール化合物が、下記一般式(1)：
- $$R^1 - (OCH_2CHR^2)_n - OH \quad (1)$$
- (式中、 R^1 はメチル基またはエチル基であり、 R^2 は水素原子またはメチル基であり、 n は1～5の整数である)で表される化合物である請求項1に記載の研磨パッド。
- [請求項3] 前記ポリオール化合物100重量部に対して、前記モノオール化合物を1～20重量部含有する請求項1に記載の研磨パッド。
- [請求項4] 前記ポリオール化合物100重量部中、官能基数が3～4であり、かつ水酸基価が100～1900mg KOH/gであるポリオール化合物を20～75重量部含有する請求項1に記載の研磨パッド。
- [請求項5] 前記イソシアネート成分が、芳香族イソシアネートである請求項1に記載の研磨パッド。
- [請求項6] 前記イソシアネート成分が、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネートである請求項1に記載の研磨パッド。
- [請求項7] 前記熱硬化性ポリウレタン発泡体が、平均気泡径20～300 μ mの略球状の気泡を有する請求項1に記載の研磨パッド。
- [請求項8] 官能基数が2以上であるポリオール化合物と、官能基数が1であるモノオール化合物と、を含有する活性水素含有化合物と、イソシアネート成分と、を原料成分として含有する気泡分散ウレタン組成物を機械発泡法により調製する工程、面材上に前記気泡分散ウレタン組成物を

を塗布する工程、前記気泡分散ウレタン組成物を硬化させることにより、平均気泡径 $20 \sim 300 \mu\text{m}$ の略球状の気泡を有する熱硬化性ポリウレタン発泡体からなる研磨層を形成する工程、および前記研磨層の厚さを均一に調整する工程を含む研磨パッドの製造方法。

[請求項9] 請求項 1 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。