

明 細 書

発明の名称：

研磨層用熱可塑性ポリウレタン、研磨層、及び研磨パッド

技術分野

[0001] 本発明は、研磨層用熱可塑性ポリウレタン、研磨層、及び研磨パッドに関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体ウェハや半導体デバイスは、高集積化や多層配線化が要求されていることから、それらの材料の基礎的な品質、例えば該表面の平坦性等の向上について要求が高まっている。

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は、CMP（化学的機械的研磨；Chemical Mechanical Polishing（Planarization））が挙げられる。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。この方法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、熱可塑性ポリウレタンが用いられている（例えば、特許文献1～7）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2009-274208号公報

特許文献2：特開2018-39105号公報

特許文献3：国際公開第2020/036038号

特許文献4：国際公開第2016/067588号

特許文献5：特表2018-531157号公報

特許文献6：国際公開第2011/077999号

特許文献7：国際公開第2007/034980号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0004] しかしながら、特許文献1及び2においては、異物、キズ、ピット等のディフェクトが発生するという問題があった。
- [0005] また、特許文献3～6においては、研磨速度が低下するという問題があった。
- [0006] また、特許文献7においては、研磨パッド表面におけるスラリー保持力が低下して、研磨速度が低下するという問題があった。
- [0007] 以上のように、従来の熱可塑性ポリウレタンを用いた研磨層を備える研磨パッドにおいては、研磨速度の低下や、接触圧力の高さによるディフェクトを引き起こすことがあった。
- [0008] 本発明は、前記従来の問題を鑑みてなされたものであって、研磨温度を低くしてディフェクトの発生を抑制しつつ、高い研磨速度で研磨することができる研磨層を構成する研磨層用熱可塑性ポリウレタン、それを用いた研磨層、及び研磨パッド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] 前記課題を解決すべく本発明者らが検討を重ねたところ、D硬度及び水との接触角を所定範囲内に調整した研磨層用熱可塑性ポリウレタンを用いることにより、研磨温度を低くしてディフェクトの発生を抑制しつつ、高い研磨速度で研磨することが可能な研磨層を作製することができることを見出し、本発明を完成させた。

- [0010] 本発明は、下記[1]～[10]に関する。

[1] 厚さ2mmのシートにおいて、50℃の水で飽和膨潤させた後のD硬度が50未満であり、且つ、厚さ200μmのシートにおいて、水との接触角が70度以下である、研磨層用熱可塑性ポリウレタン。

[2] 厚さ200μmのシートにおいて、下記式(1)から算出される接触角の変化が40～60%である、前記[1]に記載の研磨層用熱可塑性ポリウレタン。

$$A/B \times 100 \cdots (1)$$

(前記式(1)において、Aは水2.5 μ Lを滴下した15分後の接触角を表し、Bは水2.5 μ Lを滴下した直後の接触角を表す。)

[3] 厚さ500 μ mのシートにおいて、50℃の水で飽和膨潤させた後の引張弾性率が100MPa以下である、前記[1]又は[2]に記載の研磨層用熱可塑性ポリウレタン。

[4] 厚さ500 μ mのシートにおいて、-30～100℃の範囲で損失正接($\tan \delta$)が最大となる温度が-15～25℃の範囲内にある、前記[1]～[3]のいずれかに記載の研磨層用熱可塑性ポリウレタン。

[5] 厚さ500 μ mのシートにおいて、破断伸度が500%以上である、前記[1]～[4]のいずれかに記載の研磨層用熱可塑性ポリウレタン。

[6] 鎖伸長剤に由来する構造単位、ポリオールに由来する構造単位、及びポリイソシアネートに由来する構造単位を少なくとも含む研磨層用熱可塑性ポリウレタンであって、前記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、前記[1]～[5]のいずれかに記載の研磨層用熱可塑性ポリウレタン。

[7] 鎖伸長剤に由来する構造単位、ポリオールに由来する構造単位、及びポリイソシアネートに由来する構造単位を少なくとも含む研磨層用熱可塑性ポリウレタンであって、前記ポリイソシアネートのイソシアネート基に由来する窒素含有割合が4.0～5.0質量%である、前記[1]～[6]のいずれかに記載の研磨層用熱可塑性ポリウレタン。

[8] 前記[1]～[7]のいずれかに記載の研磨層用熱可塑性ポリウレタンを用いた研磨層。

[9] 前記研磨層用熱可塑性ポリウレタンが非発泡体である、前記[8]に記載の研磨層。

[10] 前記[8]又は[9]に記載の研磨層を用いた研磨パッド。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、研磨温度を低くしてディフェクトの発生を抑制しつつ、高い研磨速度で研磨することができる研磨層を構成する研磨層用熱可塑性ポ

リウレタン、それを用いた研磨層、及び研磨パッドを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、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、「XX～YY」との記載は、「XX以上YY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] [研磨層用熱可塑性ポリウレタン]

本発明の研磨層用熱可塑性ポリウレタンは、厚さ2mmのシートにおいて、50℃の水で飽和膨潤させた後のD硬度が50未満であり、且つ、厚さ200μmのシートにおいて、水との接触角が70度以下であることを特徴とする。

本発明の研磨層用熱可塑性ポリウレタンが、厚さ2mmのシートにおいて、50℃の水で飽和膨潤させた後のD硬度が50未満であり、且つ、厚さ200μmのシートにおいて、水との接触角が70度以下であることにより、

研磨温度を低くしてディフェクトの発生を抑制しつつ、高い研磨速度で研磨することができる研磨層を作製することが可能となる。

[0015] 以下、本発明の研磨層用熱可塑性ポリウレタンの物性について詳細に説明する。

<D硬度>

本発明の研磨層用熱可塑性ポリウレタンは、厚さ2mmのシートにおいて、50℃の水で飽和膨潤させた後のD硬度が50未満である限り、特に制限はないが、好ましくは25以上であり、より好ましくは30以上であり、そして、好ましくは48以下であり、より好ましくは46以下である。50℃の水で飽和膨潤させた後のD硬度が前記好ましい範囲内であると、表面硬度が低くて接触面積が大きくなり、研磨層とウェハとの間に大量の研磨砥粒を保持することができるので、効率的な研磨が可能となり、研磨速度を向上させることができる。

なお、50℃の水で飽和膨潤させた後のD硬度は、実施例に記載の方法にしたがって、JIS K 7311:1995に準拠して測定される。

例えば、ポリオールに由来する構造単位に親水性部位を導入したり（例えば、ポリオールとしてポリエチレングリコール（PEG）を使用したり）、鎖伸長剤として分子間力が小さい分岐構造を有する化合物（例えば、3-メチルー1,5-ペンタンジオール（MPD）、1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール）を使用したり、鎖伸長剤として炭素数が奇数である化合物（例えば、1,9-ノナンジオール）を使用したりすることにより、50℃の水で飽和膨潤させた後のD硬度が50未満の研磨層用熱可塑性ポリウレタンを得ることができる。

[0016] <水との接触角>

本発明の研磨層用熱可塑性ポリウレタンは、厚さ200μmのシートにおいて、水との接触角が70度以下である限り、特に制限はないが、好ましくは69度以下であり、より好ましくは68度以下であり、更に好ましくは67度以下である。水との接触角が前記好ましい範囲内であると、研磨面の親

水性が向上するため、研磨時のスクラッチを低減することができ、研磨温度を低くしてディフェクトの発生をより抑制しつつ、より高い研磨速度で研磨することができる。

なお、水との接触角は、「水との接触角（直後）」を意味し（本願請求項1における「接触角」は、「接触角（直後）」を意味し）、実施例に記載の方法にしたがって測定することができる。なお、「直後」とは、水を滴下してから2秒後を意味する。

[0017] <接触角の変化>

本発明の研磨層用熱可塑性ポリウレタンは、厚さ200 μ mのシートにおいて、接触角の変化としては、特に制限はないが、好ましくは40～60%であり、より好ましくは41～59%であり、更に好ましくは45～55%である。

接触角の変化が前記好ましい範囲内であると、水との接触により、成形が容易な「高い接触角」から親水性の高い「低い接触角」まで変化するように制御することができ、もって研磨温度をより低くしてディフェクトの発生をより抑制しつつ、より高い研磨速度で研磨することができる。

なお、上述の「接触角の変化」は、下記式（1）から算出される。

$$A/B \times 100 \cdots (1)$$

（前記式（1）において、Aは室温（23℃）の水2.5 μ Lを滴下し15分後の接触角を表し、Bは室温（23℃）の水2.5 μ Lを滴下した直後の接触角を表す。）

[0018] 50℃の水で飽和膨潤させた後のD硬度が50未満の熱可塑性ポリウレタンに、水と接したときに分子鎖が動きやすくなる親水性部位を導入することや、分子鎖が動きやすく水と接したときに膨潤しやすい分子構造である分岐構造を導入することにより、水との接触により成形が容易な「高い接触角」から親水性の高い「低い接触角」まで変化するように制御することができる。

[0019] <引張弾性率>

本発明の研磨層用熱可塑性ポリウレタンは、厚さ $500\mu\text{m}$ のシートにおいて、 50°C の水で飽和膨潤させた後の引張弾性率が、好ましくは 100MPa 以下であり、より好ましくは $30\sim90\text{MPa}$ であり、更に好ましくは $40\sim80\text{MPa}$ である。前記 50°C の水で飽和膨潤させた後の引張弾性率が前記好ましい範囲内であると、研磨層用熱可塑性ポリウレタンのD硬度を小さくすることができ、もって研磨温度をより低くしてディフェクトの発生をより抑制しつつ、より高い研磨速度で研磨することができる。

なお、引張弾性率は、実施例に記載の方法にしたがって測定することができる。

[0020] <引張弾性率の水飽和膨潤時の変化>

本発明の研磨層用熱可塑性ポリウレタンは、厚さ $500\mu\text{m}$ のシートにおいて、引張弾性率の水飽和膨潤時の変化としては、特に制限はないが、好ましくは 75% 以上であり、より好ましくは $77\sim100\%$ であり、更に好ましくは $79\sim95\%$ である。

引張弾性率の水飽和膨潤時の変化が前記好ましい範囲内であると、水と接した時の研磨安定性を維持しつつ、研磨層へ親水性を付与することができる。

なお、上述の「引張弾性率の水飽和膨潤時の変化」は、下記式(2)から算出される。

$$C/D \times 100 \cdots (2)$$

(前記式(2)において、Cは 50°C の水で飽和膨潤させた後の 23°C 、 $50\% \text{RH}$ における引張弾性率を表し、Dは飽和膨潤させる前の 23°C 、 $50\% \text{RH}$ における引張弾性率を表す。)

[0021] <損失正接($\tan \delta$)が最大となる温度>

本発明の研磨層用熱可塑性ポリウレタンは、厚さ $500\mu\text{m}$ のシートにおいて、 $-30\sim100^{\circ}\text{C}$ の範囲で損失正接($\tan \delta$)が最大となる温度が、好ましくは $-15\sim25^{\circ}\text{C}$ の範囲内であり、より好ましくは $-15\sim20^{\circ}\text{C}$ の範囲内であり、更に好ましくは $-12\sim18^{\circ}\text{C}$ の範囲内であり、より更

に好ましくは $-12 \sim 10^{\circ}\text{C}$ の範囲内であり、より更に好ましくは $-12 \sim 8^{\circ}\text{C}$ の範囲内である。前記損失正接 ($\tan \delta$) が最大となる温度が前記好ましい範囲内であると、研磨層用熱可塑性ポリウレタンのD硬度を適切な範囲に調整することができ、研磨温度をより低くしてディフェクトの発生をより抑制しつつ、より高い研磨速度で研磨することができる。

なお、損失正接 ($\tan \delta$) が最大となる温度は、実施例に記載の方法にしたがって測定することができる。

[0022] <破断伸度>

本発明の研磨層用熱可塑性ポリウレタンは、厚さ $500 \mu\text{m}$ のシートにおいて、破断伸度が、好ましくは 500% 以上であり、より好ましくは $510 \sim 800\%$ の範囲内であり、更に好ましくは $520 \sim 750\%$ の範囲内である。前記破断伸度が前記好ましい範囲内であると、バリを抑制した状態で、接触面積を増加させることができ、研磨温度をより低くしてディフェクトの発生をより抑制しつつ、より高い研磨速度で研磨することができる。

なお、破断伸度は、実施例に記載の方法にしたがって測定することができる。

[0023] 以下、本発明の研磨層用熱可塑性ポリウレタンの構造について詳細に説明する。

本発明の研磨層用熱可塑性ポリウレタンは、例えば、製造容易性の観点から、鎖伸長剤に由来する構造単位、ポリオールに由来する構造単位、及びポリイソシアネートに由来する構造単位を少なくとも含むものが好ましく、鎖伸長剤に由来する構造単位、ポリオールに由来する構造単位、及びポリイソシアネートに由来する構造単位のみからなることがより好ましい。

研磨層用熱可塑性ポリウレタンにおける全構造単位に対する、鎖伸長剤に由来する構造単位、ポリオールに由来する構造単位、及びポリイソシアネートに由来する構造単位の合計含有量としては、好ましくは 80% 質量%以上であり、より好ましくは 85% 質量%以上であり、更に好ましくは 90% 質量%以上であり、より更に好ましくは 95% 質量%以上であり、最も好ましくは 100% 質量%以上である。

0質量%である。

[0024] <鎖伸長剤>

本発明におけるポリウレタンの製造に用いられる鎖伸長剤としては、通常のポリウレタンの製造に従来から使用されている鎖伸長剤のいずれを使用してもよい。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300以下の低分子化合物を使用することが好ましく、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-ビス（ β -ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、1, 4-シクロヘキサジオール、シクロヘキサンジメタノール（1, 4-シクロヘキサンジメタノール等）、ビス（ β -ヒドロキシエチル）テレフタレート、1, 9-ノナンジオール（ND）、m-キシリレングリコール、p-キシリレングリコール、トリエチレングリコール等のジオール類；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のジアミン類; などが挙げられる。これらは1種単独で用いても、2種以上を組合せて用いてもよい。

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)、1, 9-ノナンジオール(ND)、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール(MPD)が好ましい。

なお、鎖伸長剤として、1, 9-ノナンジオール(ND)を用いることにより易ドレス性を向上させることができ、分岐構造を有するものを用いることによりD硬度を低く調整することができる。

なお、ここで、分岐構造は、分岐数が1~4であることが好ましく、また

、分岐基（側鎖）の炭素数が1～6であることが好ましい。

上記分岐構造を有する化合物の具体例としては、例えば、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール（MPD）、1, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、2, 3-ブタンジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオール、などが挙げられる。

[0025] <ポリオール>

ポリオールの具体例としては、例えば、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリテトラメチレングリコール（PTMG）等の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；などが挙げられる。これらは1種単独で用いても、2種以上を組合せて用いてもよい。

これらの中でも、入手容易性及び反応性に優れる観点から、ポリエーテルジオールおよび／またはポリエステルジオールが好ましい。

[0026] ポリオールは、ポリエチレングリコールを15モル%以上含むことが好ましく、ポリエチレングリコールを20モル%以上含むことがより好ましく、ポリエチレングリコールを25モル%以上含むことが更に好ましい。

ポリオールにおけるポリエチレングリコールの含有率が前記好ましい範囲内であると、ポリオールに由来する構造単位に親水性部位を導入した熱可塑性ポリウレタンを調製することができる。

ここで、親水性部位とは、カルボキシ基、エステル基、カルボニル基、ポリオキシエチレン骨格等の親水性基および／または骨格を有している化合物（例えば、ポリエチレングリコール、ポリ（ノナメチレンアジペート））で構成された部位である。

なお、ポリオールに由来する構造単位に親水性部位を導入した熱可塑性ポリウレタンは、50℃の水で飽和膨潤させた後のD硬度を50未満とすることができ、砥粒保持力が向上して、効率的な研磨が可能となり、研磨速度が向上した研磨層を得ることができる。

[0027] ポリオールの数平均分子量は、好ましくは450～3,000であり、より好ましくは500～2,700であり、更に好ましくは550～2,400

0である。ポリオールの数平均分子量が前記範囲内であると、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やすい。なお、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。

[0028] (ポリエーテルジオール)

ポリエーテルジオールの具体例としては、例えば、ポリエチレングリコール、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、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。これらは1種単独で用いても2種以上を組合せて用いてもよい。

これらの中でも、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリテトラメチレングリコール(PTMG)が好ましい。

[0029] (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、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、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、などが挙げられる。

ジアルキルカーボネートとしては、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、アルキレンカーボネートとしてはエチレンカーボネート等が挙げられ、ジアリールカーボネートとしてはジフェニルカーボネート等が挙げられる。

[0030] (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、ジカルボン酸又はそのエステルや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

ルなどが挙げられる。

ジカルボン酸の具体例としては、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；などが挙げられる。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種単独で用いても2種以上を組合せて用いてもよい。

また、低分子ジオールの具体例としては、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；などが挙げられる。これらは1種単独で用いても2種以上を組合せて用いてもよい。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のジオールが更に好ましい。

[0031] <ポリイソシアネート>

ポリイソシアネートとしては、通常の熱可塑性ポリウレタンの製造に用い

られるポリイソシアネートであれば、特に制限はなく、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；などを挙げることができる。これらは1種単独で用いても、2種以上を組合せて用いてもよい。

これらの中でも、得られる研磨層の耐摩耗性を向上させる観点から、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] ポリイソシアネートのイソシアネート基に由来する窒素含有割合としては、特に制限はないが、好ましくは4.0～5.0質量%であり、より好まし

くは4.1～4.9質量%の範囲内であり、更に好ましくは4.2～4.8質量%の範囲内である。前記窒素含有割合が前記好ましい範囲内であると、研磨安定性や研磨平坦性を維持しつつ研磨層硬度を調整することができる。

なお、窒素含有割合は、『(熱可塑性ポリウレタン中に含まれるポリイソシアネートに由来する構造単位の質量割合)×((ポリイソシアネート1分子に含まれるイソシアネート基中に存在する窒素原子の総質量)/(ポリイソシアネート1分子の質量))×100』を意味し、実施例に記載の方法にしたがって測定することもできる。

[0033] <添加剤>

本発明の研磨層用熱可塑性ポリウレタンは、必要に応じて、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、導電剤等の添加剤を含有してもよい。

研磨層用熱可塑性ポリウレタン中の添加剤の含有割合は、特に限定されないが、好ましくは50質量%以下であり、より好ましくは20質量%以下であり、更に好ましくは10質量%以下である。

[0034] ポリオールに由来する構造単位に親水性部位を導入したり(例えば、ポリオールとしてポリエチレングリコール(PEG)を使用したり)、鎖伸長剤として分子間力が小さい分岐構造を有する化合物(例えば、3-メチル-1,5-ペンタンジオール(MPD))を使用した熱可塑性ポリウレタンを用いることにより、低硬度研磨層作製において想定される成形性悪化や平坦性の悪化などを抑制した状態で、表面(砥粒・ウェハと接触する研磨面)が低硬度な研磨層を得ることができ、もって研磨速度向上に加えて、平坦性維持及びディフェクト発生抑制を達成することができる。

[0035] <研磨層用熱可塑性ポリウレタンの製造方法>

研磨層用熱可塑性ポリウレタンは、前述の原料を用いて公知のプレポリマ

一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熔融混合しながら熔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、熔融重合は連続的に行ってもよい。

本発明においては、本発明の研磨層用熱可塑性ポリウレタンの製造を安定的に行う観点から、熔融重合を用いることが好ましい。

[0036] 得られた研磨層用熱可塑性ポリウレタンは、例えば、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シート状の成形体に成形される。特には、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成形体を得られる。

[0037] [研磨層]

本発明の研磨層は、本発明の研磨層用熱可塑性ポリウレタンをシート状に成形したものである。

研磨層における研磨層用熱可塑性ポリウレタンの含有量としては、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは70質量%以上であり、更に好ましくは90質量%以上であり、最も好ましくは100質量%である。

なお、研磨層は研磨層用熱可塑性ポリウレタンの発泡体及び非発泡体のいずれであってもよいが、非発泡体であることが好ましい。研磨層が研磨層用熱可塑性ポリウレタンの非発泡体であると、研磨均一性が高く、発泡の分布によるばらつきや発泡内の凝集物に起因するディフェクトの発生を抑制することができ、もって研磨特性が変動しにくく安定した研磨が実現できる。

[0038] <密度>

研磨層用熱可塑性ポリウレタンの成形体の密度は、好ましくは 0.75 g/cm^3 以上であり、より好ましくは 0.85 g/cm^3 以上であり、更に好ましくは 1.0 g/cm^3 以上である。研磨層用熱可塑性ポリウレタンの成形体の密度が前記下限値以上であると研磨層として適度な柔軟性を有するよう

になる。また、研磨層用熱可塑性ポリウレタンとしては非発泡の研磨層用熱可塑性ポリウレタンが高い剛性と材料の均質さにより研磨安定性に優れる点から特に好ましい。

[0039] <研磨層の厚さ>

本発明の研磨層の形状は、例えば、研磨層用熱可塑性ポリウレタンのシート状の成形体を切削、スライス、打ち抜き加工等により適宜調整することができる。研磨層の厚さは特に限定されないが、好ましくは0.5～5.0 mmであり、より好ましくは1.0～3.0 mmであり、更に好ましくは1.2～2.5 mmである。研磨層の厚さが前記範囲内であると生産性や取り扱い性が向上すると共に、研磨性能の安定性も向上する。

[0040] <研磨層の形状>

研磨層の研磨面には、研削加工やレーザー加工、射出成形の際に金型で転写する、加熱された型でスタンプするなどの方法により、同心円状、格子状、螺旋状、放射状等の所定のパターンで溝や穴のような凹部が形成されることが好ましい。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ともに、スクラッチ発生の原因となる研磨屑の排出や、研磨層の吸着によるウェハ破損の防止に役立つ。例えば同心円状に溝を形成する場合、溝間の間隔は、好ましくは1.0～50 mmであり、より好ましくは1.5～30 mmであり、更に好ましくは2.0～15 mmである。また、溝の幅は、好ましくは0.1～3.0 mmであり、より好ましくは0.2～2.0 mmである。また、溝の深さは研磨層の厚さ未満であって、好ましくは0.2～1.8 mmであり、より好ましくは0.4～1.5 mmである。また、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。

[0041] [研磨パッド]

本発明の研磨パッドは、本発明の研磨層を用いたものである。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、また、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。

クッション層としては、研磨層の硬度より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には、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。

[0042] クッション層として用いられる素材の具体例としては、不織布にポリウレタンを含浸させた複合体（例えば、「Suba400」（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やすい点から、発泡構造を有するポリウレタンが特に好ましい。

[0043] クッション層の厚さとしては、特に限定されないが、例えば0.5～5mm程度であることが好ましい。クッション層が薄すぎる場合には、被研磨面の全体の反りやうねりに対する追従効果が低下してグローバル平坦性が低下する傾向がある。一方、クッション層が厚すぎる場合には、研磨パッド全体が柔らかくなって安定した研磨が難しくなる傾向がある。研磨層にクッション層を積層する場合には、研磨パッドの厚みが0.3～5mm程度であることが好ましい。

[0044] <研磨方法>

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の形態について図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。

- [0045] 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。
- [0046] 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に、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。
- [0047] ここで、スラリーには、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があるが、例えば、水や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。
- [0048] 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。
- [0049] 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。

[0050] 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

[0051] 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。

[0052] [実施例1]

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)、ポリオールとしての数平均分子量600のポリエチレングリコール(PEG600)、鎖伸長剤としての1,9-ノナンジオール(ND)、及び、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、PTMG850:PEG600:ND:MDIの質量比が27.4:12.9:18.1:41.7の割合で混合しプレポリマーを調製した。

そして、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熱可塑性ポリウレタンのペレットを得た。そして、熱可塑性ポリウレタンを以下のような評価方法により評価した。

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、シートを成形した。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、研磨層用シートを得た。

得られた熱可塑性ポリウレタン及び研磨層用シートについて、後述する評価を行った。結果を表2に示す。

[0053] [実施例2～17、比較例1～9]

表 1 の配合としたこと以外は、実施例 1 と同様に、実施例 2 ～ 17 及び比較例 1 ～ 9 の熱可塑性ポリウレタン（非発泡体）を製造し、研磨層用シートを得た。評価結果を表 2 に示す。

[0054] なお、表 1 に記載の原料は以下のとおりである。

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

ポリオール：PEG600：数平均分子量 600 のポリエチレングリコール

鎖伸長剤：ND：1，9-ノナンジオール

鎖伸長剤：BD：1，4-ブタンジオール

鎖伸長剤：PD：1，5-ペンタンジオール

鎖伸長剤：DD：1，12-ドデカンジオール

鎖伸長剤（分岐構造を有する）：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

[0055] <ポリイソシアネートに由来する窒素含有量（N%）>

実施例 1 ～ 17 及び比較例 1 ～ 9 の熱可塑性ポリウレタン（非発泡体）について、ポリイソシアネートに由来する窒素含有量（N%）を下記のように測定した。測定結果を表 1 に示す。

はじめに、元素分析法により下記の条件で全窒素含有量を算出した。

- ・装置：パーキンエルマー社製 全自動元素分析装置 2400 シリーズ II 型（オートサンプラー標準装備）C・H・N・S/O 分析装置
- ・電気炉温度：975℃
- ・試料量：2mg
- ・助燃剤：なし
- ・試料容器：錫箔（助燃効果あり、1 枚使用）
- ・検量線作成用標準物質：スルファニルアミド

次に、下記の条件でNMRの測定によりポリイソシアネートに由来する窒素原子及び鎖伸長剤に由来する窒素原子を検出した。

- ・装置：日本電子製核磁気共鳴装置 Lambda 500
- ・測定条件：共鳴周波数； 1H 500MHz／プローブ；TH5FG2
- ・溶媒：DMSO-d6 濃度；5wt％／vol
- ・測定温度：80℃
- ・積算回数：64s

そして、元素分析法及びNMRの結果から、ポリイソシアネートのイソシアネート基に由来する窒素含有割合を算出した。算出した結果を表1に示す。

[0056] ＜ポリオール中のPEG比率＞

ポリオール中のPEG比率は、表1におけるポリオールの質量％の数値を用いて算出した。例えば、実施例1については、「 $(12.9 \div 600) \div ((27.4 \div 850) + (12.9 \div 600)) \times 100 = 40$ 」との計算式により算出した。算出した結果を表2に示す。

[0057] [評価方法]

実施例1～17及び比較例1～9で得られた各熱可塑性ポリウレタン及び各研磨層用シートについて後述する方法にしたがって、各評価を行った。

[0058] ＜D硬度＞

実施例1～17及び比較例1～9で得た各研磨層用シートについて、50℃の水に48時間浸漬することにより水膨潤サンプルを作製した。作製した水膨潤サンプルをJISK 7311：1995に準拠して、D硬度（JIS-D硬度）を測定した。測定結果を表2に示す。

[0059] ＜「水との接触角」及び「接触角の変化」＞

実施例1～17及び比較例1～9で得た各熱可塑性ポリウレタンを、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 230°C で2分間予熱した後、厚さ $200\ \mu\text{m}$ になるようなプレス圧で1分間プレスした。そして、熱プレス成形機から熱可塑性ポリウレタンを介在させた2枚の金属板を取り出して冷却した後、プレス成形シートを離型させた。得られた厚さ $200\ \mu\text{m}$ のプレス成形シートについて、室温 (23°C)、 $50\% \text{RH}$ 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、表面に室温 (23°C) の水 $2.5\ \mu\text{L}$ を滴下した2秒後と、表面に室温 (23°C) の水 $2.5\ \mu\text{L}$ を滴下してから15分経過後に、協和界面科学株式会社製 *DropMaster 500* を用いて水との接触角を測定した。表面に水 $2.5\ \mu\text{L}$ を滴下した2秒後の接触角を、「接触角 (直後)」として表2に表す。

そして、室温 (23°C) の水 $2.5\ \mu\text{L}$ を滴下した15分後の接触角をA、室温 (23°C) の水 $2.5\ \mu\text{L}$ を滴下した直後の接触角をBとして、水に対する接触角の変化を、下記式 (1) により算出した。算出した結果を、「接触角変化 (15分後/直後)」として表2に表す。

$$A/B \times 100 \cdots (1)$$

[0060] <破断伸度 (dry)>

実施例1～17及び比較例1～9で得た各熱可塑性ポリウレタンを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°C で2分間予熱した後、厚さ $500\ \mu\text{m}$ になるようなプレス圧で1分間プレスした。そして、熱プレス成形機から熱可塑性ポリウレタンを介在させた2枚の金属板を取り出して冷却した後、プレス成形シートを離型させた。得られた厚さ $500\ \mu\text{m}$ のプレス成形シートについて、破断伸度 (dry) を株式会社島津製作所製オートグラフ *SHIMADZU AGS-H* を用いて $50\text{mm}/\text{min}$ の引張条件で測定した。測定結果を表2に示す。

[0061] <破断伸度 (wet)>

実施例1～17及び比較例1～9で得た各熱可塑性ポリウレタンを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°C で2分間予熱した後、厚さ $500\mu\text{m}$ になるようなプレス圧で1分間プレスした。そして、熱プレス成形機から熱可塑性ポリウレタンを介在させた2枚の金属板を取り出して冷却した後、プレス成形シートを離型させた。得られた厚さ $500\mu\text{m}$ のプレス成形シートについて、 50°C の水に48時間浸漬することにより湿潤した状態とし、破断伸度(wet)を株式会社島津製作所製オートグラフSHIMADZU AGS-Hを用いて $50\text{mm}/\text{min}$ の引張条件で測定した。測定結果を表2に示す。

[0062] <tan δ が最大となる温度>

実施例1～17及び比較例1～9で得た各熱可塑性ポリウレタンを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°C で2分間予熱した後、厚さ $500\mu\text{m}$ になるようなプレス圧で1分間プレスした。そして、熱プレス成形機から熱可塑性ポリウレタンを介在させた2枚の金属板を取り出して冷却した後、プレス成形シートを離型させた。得られた厚さ $500\mu\text{m}$ のプレス成形シートから $5.0\times 25(\text{mm})$ の試験片を切り出した。切り出した試験片を動的粘弾性測定装置(「Rheogel-E4000」、株式会社UBM製)を用いて、 $-120\sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲において周波数 11Hz で動的粘弾性率の温度依存性を測定した。そして、得られた動的粘弾性率の温度依存性のチャートから $-30\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲で損失正接(tan δ)が最大となる温度(tan δ 最大値温度)を求めた。結果を表2に示す。

[0063] < 50°C の水で飽和膨潤させた後の引張弾性率>

実施例1～17及び比較例1～9で得た各熱可塑性ポリウレタンを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°C で2分間予熱した後、厚さ $500\mu\text{m}$ になるようなプレス圧で1分間プレスした。そして、熱プレス成形機から熱可塑性ポリウレタンを介在させた2枚の金

属板を取り出して冷却した後、プレス成形シートを離型させた。得られた厚さ $500\mu\text{m}$ のプレス成形シートから3号型試験片(JIS K 6251:2010)を打ち抜いた。そして、 23°C 、 $50\%\text{RH}$ の条件下に3日間放置して状態調節した。そして、打ち抜いた3号型試験片を 50°C の水に48時間浸漬することにより水で飽和膨潤させた。そして、水から取り出した3号型試験片の表面の水分を拭き取った後、室温(23°C)の蒸留水に30分浸漬させ、水から取り出した3号型試験片の表面の水分を拭き取って状態調節した。

そして、状態調節されたそれぞれの3号型試験片を用いて引張弾性率を測定した。引張弾性率の測定は、いずれもインストロン社製3367を用い、環境条件 23°C 、 $50\%\text{RH}$ 、チャック間距離 40mm 、引張速度 $500\text{mm}/\text{分}$ 、 $N=5$ 本の条件で行った。測定結果を表2に示す。

[0064] <研磨パッドの作製>

(溝加工)

実施例1～17及び比較例1～9で得られた各研磨層用シートの一面である研磨面に、螺旋溝形状のパターンを有する溝を切削加工で形成した。

[0065] (クッション層積層)

実施例1～17及び比較例1～9で得られた各研磨層用シートの研磨層の研磨面に対する裏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。クッション層としては、厚さ 0.8mm の発泡ポリウレタン製シートである株式会社イノアックコーポレーション製「ポロンH48」を用いた。

[0066] <研磨試験>

次いで、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倍に希釈して調整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、 $200\text{mL}/\text{分}$ 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 2000 nm 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 11.6 cm））を用い、ドレッサー回転数 70 rpm、研磨パッド回転数 100 rpm、ドレッサー荷重 35 N の条件で、150 mL / 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再度研磨し、さらに、30 秒間コンディショニングを行った。そして、60 秒間の研磨後、研磨パッドのコンディショニングを 30 秒間行った。そして、別のシリコンウェハを再度研磨し、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。

[0067]（研磨速度）

そして、10 枚目に研磨したシリコンウェハの研磨前および研磨後の酸化ケイ素膜の膜厚をウェハ面内で各 49 点測定し、各点における研磨速度（nm / min）を求めた。具体的には、49 点の研磨速度の平均値を研磨速度（nm / min）とした。得られた研磨速度（nm / min）を表 2 に示す。

[0068]（最大研磨温度）

さらに、シリコンウェハの研磨（60 秒間 / 枚）における研磨温度（℃）を、株式会社荏原製作所製の研磨装置「F・REX300」内蔵の研磨温度測定器を用いて測定し、最大研磨温度（℃）を得た。得られた最大研磨温度（℃）を表 2 に示す。

[0069]

[表1]

表 1

(質量%)	PTMG850	PEG600	ND	BD	PD	DD	MPD	MDI	N%
実施例 1	27.4	12.9	18.1	0.0	0.0	0.0	0.0	41.7	4.7
実施例 2	19.2	20.3	18.1	0.0	0.0	0.0	0.0	42.4	4.7
実施例 3	34.7	10.5	13.4	0.0	0.0	0.0	0.6	40.8	4.6
実施例 4	36.6	6.5	15.5	1.0	0.0	0.0	0.0	40.4	4.5
実施例 5	38.2	6.7	14.6	0.0	1.1	0.0	0.0	39.4	4.4
実施例 6	25.2	17.7	13.5	0.0	0.0	0.0	2.5	41.1	4.6
実施例 7	33.9	4.9	19.2	0.0	0.0	0.0	0.0	42.0	4.7
実施例 8	40.3	7.1	0.0	7.9	0.0	0.0	2.6	42.1	4.7
実施例 9	38.4	6.8	5.4	7.1	0.0	0.0	0.0	42.3	4.7
実施例 10	39.2	6.9	14.1	0.0	1.0	0.0	0.0	38.8	4.3
実施例 11	40.0	5.0	3.7	8.4	0.0	0.0	0.0	42.9	4.8
実施例 12	38.9	4.8	3.9	8.7	0.0	0.0	0.0	43.7	4.9
実施例 13	35.4	5.5	16.9	0.8	0.0	0.0	0.0	41.4	4.6
実施例 14	41.4	0.0	14.8	0.0	0.0	0.0	2.7	41.1	4.6
実施例 15	16.2	17.1	21.4	0.0	0.0	0.0	0.0	45.3	5.1
実施例 16	31.0	14.6	0.0	0.0	0.0	0.0	12.6	41.8	4.7
実施例 17	28.2	13.2	17.5	0.0	0.0	0.0	0.0	41.1	4.6
比較例 1	33.6	0.0	0.0	15.0	0.0	0.0	0.0	51.4	5.8
比較例 2	20.1	9.5	0.0	16.0	0.0	0.0	0.0	54.4	6.5
比較例 3	14.4	0.0	0.0	14.7	0.0	0.0	8.3	62.6	7.0
比較例 4	28.3	0.0	0.0	12.3	0.0	0.0	5.4	54.0	6.0
比較例 5	16.5	1.3	0.0	13.9	0.0	0.0	7.8	60.5	6.8
比較例 6	26.9	2.1	0.0	0.0	18.3	0.0	0.0	52.7	5.9
比較例 7	32.9	0.0	22.4	0.0	0.0	0.0	0.0	44.7	5.0
比較例 8	32.5	0.0	0.0	15.6	0.0	0.0	0.0	51.9	5.8
比較例 9	33.0	0.0	0.0	0.0	0.0	25.6	0.0	41.4	4.6

[0070]

[表2]

評価項目	D硬度 (wet)	接触角 (前後)	接触角 変化 (15分後/直後)	破断伸度 (dry)	破断伸度 (wet)	引張弾性率 (50℃の水)	$\tan \delta$ 最大値温度	ポリオール中 のPEG比率	研磨速度	研磨温度
単位	—	[°]	[%]	[%]	[%]	[MPa]	[°C]	[%]	[nm/min]	[°C]
実施例 1	46	67	54	542	583	70	-3	40	310	35
実施例 2	43	64	53	608	642	62	-6	60	330	37
実施例 3	45	69	59	583	600	56	0	30	308	34
実施例 4	41	69	52	538	552	54	-12	20	324	32
実施例 5	34	67	41	542	573	50	-15	20	340	30
実施例 6	44	70	39	532	598	53	-3	50	304	31
実施例 7	46	68	62	572	591	65	-4	17	306	35
実施例 8	48	67	58	502	514	115	24	20	305	34
実施例 9	46	65	55	512	528	79	20	20	311	32
実施例 10	32	69	52	551	582	49	-17	20	304	29
実施例 11	48	68	59	504	508	98	32	15	302	38
実施例 12	49	70	59	491	501	99	25	15	303	39
実施例 13	44	69	55	524	532	57	-11	18	318	32
実施例 14	47	69	59	511	518	72	15	0	305	36
実施例 15	47	66	55	592	624	67	-1	60	308	37
実施例 16	44	68	57	508	522	73	-4	40	305	38
実施例 17	47	68	52	525	608	81	-3	40	312	34
比較例 1	64	70	70	320	367	150	48	0	205	47
比較例 2	68	70	38	250	280	252	45	40	198	52
比較例 3	80	72	70	30	150	1200	96	0	180	57
比較例 4	69	71	73	302	312	170	52	0	195	58
比較例 5	77	67	71	65	180	715	78	10	178	55
比較例 6	60	70	60	380	420	160	32	10	170	50
比較例 7	52	71	61	485	492	110	21	0	203	45
比較例 8	65	70	72	264	293	350	-7	0	168	52
比較例 9	54	72	74	252	271	121	31	0	201	47

[0071] 表2の結果より明らかな通り、本発明によれば、研磨温度を低くしてディフェクトの発生を抑制しつつ、高い研磨速度で研磨することができる研磨層を構成する研磨層用熱可塑性ポリウレタン、それを用いた研磨層、及び研磨パッドを提供することができることが分かる。

符号の説明

- [0072]
- 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] 厚さ2 mmのシートにおいて、50℃の水で飽和膨潤させた後のD硬度が50未満であり、且つ、厚さ200 μmのシートにおいて、水との接触角が70°以下である、研磨層用熱可塑性ポリウレタン。
- [請求項2] 厚さ200 μmのシートにおいて、下記式(1)から算出される接触角の変化が40～60%である、請求項1に記載の研磨層用熱可塑性ポリウレタン。
- $$A/B \times 100 \cdots (1)$$
- (前記式(1)において、Aは水2.5 μLを滴下した15分後の接触角を表し、Bは水2.5 μLを滴下した直後の接触角を表す。)
- [請求項3] 厚さ500 μmのシートにおいて、50℃の水で飽和膨潤させた後の引張弾性率が100 MPa以下である、請求項1又は2に記載の研磨層用熱可塑性ポリウレタン。
- [請求項4] 厚さ500 μmのシートにおいて、-30～100℃の範囲で損失正接(tan δ)が最大となる温度が-15～25℃の範囲内にある、請求項1～3のいずれか1項に記載の研磨層用熱可塑性ポリウレタン。
- [請求項5] 厚さ500 μmのシートにおいて、破断伸度が500%以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載の研磨層用熱可塑性ポリウレタン。
- [請求項6] 鎖伸長剤に由来する構造単位、ポリオールに由来する構造単位、及びポリイソシアネートに由来する構造単位を少なくとも含む研磨層用熱可塑性ポリウレタンであって、
- 前記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1～5のいずれか1項に記載の研磨層用熱可塑性ポリウレタン。
- [請求項7] 鎖伸長剤に由来する構造単位、ポリオールに由来する構造単位、及びポリイソシアネートに由来する構造単位を少なくとも含む研磨層用

熱可塑性ポリウレタンであって、

前記ポリイソシアネートのイソシアネート基に由来する窒素含有割合が4.0～5.0質量%である、請求項1～6のいずれか1項に記載の研磨層用熱可塑性ポリウレタン。

[請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の研磨層用熱可塑性ポリウレタンを用いた研磨層。

[請求項9] 前記研磨層用熱可塑性ポリウレタンが非発泡体である、請求項8に記載の研磨層。

[請求項10] 請求項8又は9に記載の研磨層を備える研磨パッド。