

明 細 書

発明の名称：研磨パッド

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、ハードダイ

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ズマ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、プラズマ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、被研磨材の平坦性（フラタリティー）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。被研磨材の平坦性及び面内均一性は、研磨層を高弾性率化することによりある程度改善できる。また、研磨速度は、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] 例えば、特許文献 1 には、段差を有する被平坦化材を平坦化するために用いる研磨布であって、研磨面が部分的に表面硬度の異なる部分を有し、該部分的に表面硬度の異なる部分は、表面部を構成する樹脂の相分離により形成されるものであることを特徴とする研磨布が開示されている。
- [0005] また、特許文献 2 には、平坦化するのに有用な研磨パッドであって、エラストマー性ポリマーを中に分散させた、室温を超えるガラス転移温度を有するポリマーマトリックスを含み、前記エラストマー性ポリマーが、少なくとも一つの方向に少なくとも 0.1 μm の平均長さを有し、研磨パッドの 1 ～ 45 容量%を構成し、室温未満のガラス転移温度を有するものであることを特徴とする研磨パッドが開示されている。
- [0006] 次世代素子への展開を考慮すると、平坦性をさらに向上できるような高硬度の研磨パッドが必要となる。平坦性を向上させるためには、無発泡系の硬い研磨パッドを用いることも可能である。しかし、このような硬いパッドを用いた場合、被研磨材の被研磨面にスクラッチ（傷）が生じやすいという問題がある。
- [0007] 特許文献 3 には、スクラッチの発生を抑制することを目的として、ポリウレタン樹脂発泡体からなる研磨層を有する Cu 膜研磨用研磨パッドであって、前記ポリウレタン樹脂発泡体は、イソシアネート成分と高分子量ポリオール成分とを原料成分として含有するイソシアネート末端プレポリマーと、鎖延長剤との反応硬化物であり、かつ前記高分子量ポリオール成分はポリエステルポリオールを 30 重量%以上含有することを特徴とする Cu 膜研磨用研磨パッドが開示されている。
- [0008] 特許文献 4 には、研磨層を有する研磨パッドにおいて、前記研磨層は、イソシアネート成分及びポリエステル系ポリオールを含むプレポリマー原料組成物（a）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）、イソシアネート成分及びポリエーテル系ポリオールを含むプレポリマー原料組成物（b）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により形成されてお

り、前記反応硬化体は相分離構造を有することを特徴とする研磨パッドが開示されている。当該研磨パッドは、研磨速度が大きく、平坦化特性に優れ、スクラッチの発生を抑制できることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開平8－11050号公報

特許文献2：特開2008－173760号公報

特許文献3：特開2007－42923号公報

特許文献4：特開2011－194563号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、3相分離構造を有する研磨層を有しており、研磨速度が大きく、平坦化特性に優れ、スクラッチの発生を抑制できる研磨パッドを提供することを目的とする。また、該研磨パッドを用いた半導体デバイス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

[0011] 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。

[0012] すなわち、本発明は、研磨層を有する研磨パッドにおいて、前記研磨層は

、
イソシアネート成分及びポリエステル系ポリオールを含むプレポリマー原料組成物（a）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）

、
イソシアネート成分及びポリエーテル系ポリオールを含むプレポリマー原料組成物（b）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により形成されており、

前記ポリエーテル系ポリオールは、数平均分子量1000以下のポリエーテル系ポリオール（C）及び数平均分子量1900以上のポリエーテル系ポリオール（D）を含み、

前記反応硬化体は3相分離構造を有することを特徴とする研磨パッド、に関する。

[0013] 本発明者らは、ポリエステル系ポリオールとポリエーテル系ポリオールが互いに相溶しない性質に着目して、別々に合成した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）とを原料として用い、これらと鎖延長剤等とを反応させて硬化させることにより、マクロ的な3相分離構造を有する反応硬化体を得られることを見出した。そして、当該反応硬化体を用いて研磨層を形成することにより、特許文献4に記載の2相分離構造を有する研磨パッドよりも研磨速度が大きく、平坦化特性に優れ、スクラッチの発生を抑制できる研磨パッドが得ることができるとを見出した。詳しくは、前記研磨層は、コンディショナーを用いたドレス処理（切削処理）によって表面目立てが非常に良好に行われ、それにより研磨性能が向上するため研磨速度が非常に大きい。また、前記研磨層は、全体としては非常に高硬度であるため平坦化特性に優れており、そして部分的に相分離による低硬度領域を有するためスクラッチの発生を効果的に抑制できる。

[0014] ポリエーテル系ポリオール（C）の数平均分子量が1000を超えると、3相分離構造が形成されず、表面目立て性が低下するため研磨速度を大きくすることができない。また、ポリエーテル系ポリオール（D）の数平均分子量が1900未満の場合にも、3相分離構造が形成されず、表面目立て性が低下するため研磨速度を大きくすることができない。

[0015] 前記3相分離構造は、第1島部と第2島部と海部を有しており、第1島部の平均最大長さが0.05～100 μ mであり、第2島部の平均最大長さが

0.05～100 μm であることが好ましい。3相分離構造が、第1島部と第2島部と海部とを有する海島構造である場合には上記効果がより向上する。第1島部は軟質相であり、第2島部は結晶相であり、海部は硬質相である。第1島部はイソシアネート末端プレポリマー（A）を主成分とする反応硬化体により形成されており、第2島部はイソシアネート末端プレポリマー（B）を主成分とする反応硬化体のうち、ポリエーテル系ポリオール（D）成分により形成されており、海部はイソシアネート末端プレポリマー（B）を主成分とする反応硬化体のうち、ポリエーテル系ポリオール（D）成分以外の硬化部分により形成されていると考えられる。結晶相である第2島部は非常に脆くて脱離しやすい。そのため、ドレス処理によって表面目立てが非常に良好に行われ、研磨速度が大きくなったと考えられる。また、第1島部は海部と比べて軟質であるため、スクラッチの発生が効果的に抑制されたと考えられる。

[0016] 第1島部の平均最大長さが0.05 μm 未満の場合には、スクラッチの抑制効果が不十分となる傾向にある。一方、100 μm を超える場合には、平坦化特性が悪化する傾向にある。

[0017] 第2島部の平均最大長さが0.05 μm 未満の場合には、ドレスによる表面目立て性が不十分になるため研磨速度が大きくなり難い傾向にある。一方、100 μm を超える場合には、耐磨耗性が低下するためパッド寿命が短くなる傾向にある。

[0018] 前記プレポリマー原料組成物（a）及び（b）に含まれる高分子量ポリオール全重量に対するポリエーテル系ポリオール（D）の含有量は4～50重量%であることが好ましい。ポリエーテル系ポリオール（D）の含有量が4重量%未満の場合には、3相分離構造を有する反応硬化体を形成し難くなる傾向にある。一方、50重量%を超える場合には、結晶相の割合が多くなり、耐磨耗性が低下するためパッド寿命が短くなる傾向にある。

[0019] ポリエーテル系ポリオール（C）の含有量は、ポリエーテル系ポリオール（D）100重量部に対して100～1000重量部であることが好ましい

。ポリエーテル系ポリオール（C）の含有量が100重量部未満の場合には、結晶相の割合が多くなり、耐磨耗性が低下するためパッド寿命が短くなる傾向にあり、1000重量部を超える場合には、3相分離構造を有する反応硬化体を形成し難くなる傾向にある。

[0020] ポリウレタン原料組成物は、イソシアネート末端プレポリマー（A）100重量部に対してイソシアネート末端プレポリマー（B）を50～500重量部含有することが好ましい。イソシアネート末端プレポリマー（B）が50重量部未満の場合には、3相分離構造を有する反応硬化体を形成し難くなり、500重量部を超える場合には、軟質相の割合が多くなり、平坦化特性が悪化する傾向にある。

[0021] ポリエステル系ポリオールは、ポリエチレンアジペートグリコール、ポリブチレンアジペートグリコール、及びポリヘキサメチレンアジペートグリコールからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。また、ポリエーテル系ポリオール（C）及び（D）は、ポリテトラメチレンエーテルグリコールであることが好ましい。

[0022] 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

[0023] [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である。

[図2]実施例1で作製した研磨層の表面を走査型プローブ顕微鏡で測定した画像（30 μ m×30 μ m及び5 μ m×5 μ m）である。

[図3]実施例2で作製した研磨層の表面を走査型プローブ顕微鏡で測定した画像（30 μ m×30 μ m及び5 μ m×5 μ m）である。

発明を実施するための形態

[0024] 本発明の研磨パッドは、ポリウレタン樹脂を含む研磨層を有する。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。

[0025] ポリウレタン樹脂は耐磨耗性に優れ、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。

[0026] 前記研磨層は、イソシアネート成分及びポリエステル系ポリオールを含むプレポリマー原料組成物（a）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）、イソシアネート成分及びポリエーテル系ポリオールを含むプレポリマー原料組成物（b）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により形成されており、前記反応硬化体は3相分離構造を有している。

[0027] 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、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。

[0028] 上記ジイソシアネートの他に、3官能以上の多官能イソシアネートを用いてもよい。

[0029] ポリエステル系ポリオールとしては、例えば、ポリエチレンアジペートグリコール、ポリプロピレンアジペートグリコール、ポリブチレンアジペートグリコール、ポリヘキサメチレンアジペートグリコール、及びポリカプロラクトンポリオールなどの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等の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生成

物、及び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てなる生成物などのポリエスチル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1種で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのうち、ポリエチレンアジペートグリコール、ポリアチレンアジペートグリコール、及びポリヘキサメチレンアジペートグリコールからなる群より選択される少なくとも1種のポリエスチルポリオールを用いることが好ましい。

[0030] ポリエスチル系ポリオールの数平均分子量は特に限定されるものではないが、得られるポリウレタン樹脂の3相分離構造及び粘弾性特性の観点から200～5000であることが好ましく、より好ましくは500～2000である。数平均分子量が200未満であると、3相分離構造を形成し難くなる傾向にある。一方、数平均分子量が5000を超えると、得られるポリウレタン樹脂が軟らかくなり、平坦化特性が悪化する傾向にある。

[0031] プレポリマー原料組成物(a)中には、高分子量ポリオールとして前記ポリエスチル系ポリオールのみを添加することが好ましいが、本発明の目的を損なわない範囲で他の公知の高分子量ポリオール(数平均分子量が200～5000程度のもの)を添加してもよい。

[0032] ポリエスチル系ポリオールは、数平均分子量1000以下のポリエスチル系ポリオール(C)及び数平均分子量1900以上のポリエスチル系ポリオール(D)を含む。

[0033] ポリエスチル系ポリオールとしては、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(PPG)、ポリテトラメチレンエチルグリコール(PTMG)及びポリヘキサメチレンエチルグリコール(PHMG)などのポリエスチルポリオール; 1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ポリプロピレングリコール及び/又はポリテトラメチレングリコールなどのジオールと、ホスゲン又はジアルキルカーボネート(例えばジフェニルカーボネート)もしくは環式カーボネート(例えばプロピレンカーボネート)との反応生成物などのポリ

エーテル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1種で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのうち、ポリテトラメチレンエーテルグリコールを用いることが好ましい。

[0034] ポリエーテル系ポリオール（C）の数平均分子量は850以下であることが好ましい。ポリエーテル系ポリオール（D）の数平均分子量は2000以上であることが好ましい。

[0035] プレポリマー原料組成物（b）中のポリエーテル系ポリオール（C）の含有量は、ポリエーテル系ポリオール（D）100重量部に対して100～1000重量部であることが好ましい。

[0036] また、プレポリマー原料組成物（a）及び（b）に含まれる高分子量ポリオール全重量に対するポリエーテル系ポリオール（D）の含有量は4～50重量%であることが好ましく、より好ましくは5～30重量%である。

[0037] プレポリマー原料組成物（b）中には、高分子量ポリオールとして前記ポリエーテル系ポリオール（C）及び（D）のみを添加することが好ましいが、本発明の目的を損なわない範囲で他の公知の高分子量ポリオール（数平均分子量が200～5000程度のもの）を添加してもよい。

[0038] プレポリマー原料組成物（a）及び（b）中には、低分子量ポリオール、低分子量ポリアミン、及びアルコールアミンなどの低分子量成分（分子量200以下）を添加してもよい。

[0039] 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。

[0040] 低分子量ポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルメタレンジアミン、及びジエチレントリ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。

[0041] アルコールアミンとしては、例えば、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。

[0042] プレポリマー原料組成物（b）中の低分子量成分の配合量は特に限定されず、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。

[0043] ポリウレタン樹脂をプレポリマー法で製造する場合には、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、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

チルー4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジエチルー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-ブチルー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又は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。

[0044] イソシアネート末端プレポリマー(A)、イソシアネート末端プレポリマー(B)、及び鎖延長剤の比は、各々の分子量や研磨パッドの所望物性などにより種々変え得る。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50~500重量部であることが好ましく、より好ましくは100~300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(NCO Index)は、0.8~1.2であることが好ましく、より好ましくは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。

[0045] ポリウレタン樹脂(反応硬化体)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。

[0046] 本発明のポリウレタン樹脂は、プレポリマー法により製造する。プレポリマー法にて得られるポリウレタン樹脂は、物理的特性が優れており好適である。

[0047] なお、イソシアネート末端プレポリマー(A)及び(B)は、分子量が300~5000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。

[0048] 本発明のポリウレタン樹脂は、イソシアネート末端プレポリマー(A)、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

原料組成物を反応硬化させて製造する。

[0049] ポリウレタン樹脂は発泡体であってもよく、無発泡体であってもよい。ポリウレタン樹脂の製造は、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よく、または攪拌装置に各成分を連続供給して攪拌し、混合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。

[0050] また、イソシアネート末端プレポリマー（A）及び（B）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んでポリウレタン樹脂ブロックを作製し、そのブロックをスライサーを用いてスライスして研磨層を製造してもよく、又は前述の注型の段階で、薄いシート状に加工して研磨層を製造してもよい。また、原料となるポリウレタン樹脂を溶解し、Tダイから押し出し成形して直接シート状の研磨層を得てもよい。

[0051] ポリウレタン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（メカニカルフロス法を含む）、化学的発泡法などが挙げられる。なお、各方法を併用してもよいが、特にポリアルキルシロキサンとポリエーテルとの共重合体であるシリコーン系界面活性剤を使用した機械的発泡法が好ましい。シリコーン系界面活性剤としては、SH-192及びL-5340（東レダウコーニングシリコーン社製）、B8443、B8465（ゴールドシュミット社製）等が好適な化合物として例示される。シリコーン系界面活性剤は、ポリウレタン原料組成物中に0.05～10重量%添加することが好ましく、より好ましくは0.1～5重量%である。

[0052] 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。

[0053] 研磨パッド（研磨層）を構成する微細気泡タイプの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製造方法は、以下の工程を有する。

1) 気泡分散液を作製する発泡工程

イソシアネート末端プレポリマー（A）及び（B）を含む第1成分にシリコーン系界面活性剤をポリウレタン発泡体中に0.05～10重量%になる

ように添加し、非反応性気体の存在下で攪拌し、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。前記プレポリマーが常温で固体の場合には適宜の温度に予熱し、溶融して使用する。

2) 硬化剤（鎖延長剤）混合工程

上記の気泡分散液に鎖延長剤を含む第2成分を添加、混合、攪拌して発泡反応液とする。

3) 注型工程

上記の発泡反応液を金型に流し込む。

4) 硬化工程

金型に流し込まれた発泡反応液を加熱し、反応硬化させる。

[0054] 前記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等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。

[0055] 非反応性気体を微細気泡状にしてシリコン系界面活性剤を含む第1成分に分散させる攪拌装置としては、公知の攪拌装置は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）等が例示される。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。目的とするポリウレタン発泡体を得るためには、攪拌翼の回転数は500～2000rpmであることが好ましく、より好ましくは800～1500rpmである。また、攪拌時間は目的とする密度に応じて適宜調整する。

[0056] なお、発泡工程において気泡分散液を作成する攪拌と、混合工程における鎖延長剤を添加して混合する攪拌は、異なる攪拌装置を使用することも好ましい態様である。特に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。発泡工程と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

転速度を調整する等の攪拌条件の調整を行って使用することも好適である。

[0057] ポリウレタン発泡体の製造方法においては、発泡反応液を型に流し込んで流動しなくなるまで反応した発泡体を、加熱、ポストキュアすることは、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。金型に発泡反応液を流し込んで直ちに加熱オープン中に入れてポストキュアを行う条件としてもよく、そのような条件下でもすぐに反応成分に熱が伝達されないのので、気泡径が大きくなることはない。硬化反応は、常圧で行うことが気泡形状が安定するために好ましい。

[0058] なお、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。

[0059] ポリウレタン発泡体の平均気泡径は、 $20 \sim 70 \mu\text{m}$ 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。

[0060] ポリウレタン発泡体の場合、アスカーD硬度は $35 \sim 65$ 度であることが好ましく、より好ましくは $40 \sim 65$ 度である。

[0061] ポリウレタン無発泡体の場合、アスカーD硬度は $45 \sim 75$ 度であることが好ましく、より好ましくは $45 \sim 65$ 度である。

[0062] ポリウレタン発泡体の比重は $0.4 \sim 1.0$ であることが好ましい。

[0063] 上記ポリウレタン樹脂からなる研磨層は3相分離構造を有している。特に、3相分離構造は、第1島部と第2島部と海部を有しており、第1島部の平均最大長さは $0.05 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、第2島部の平均最大長さは $0.05 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0064] 本発明の研磨パッド（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。

[0065] 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。

[0066] 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、前記微細発泡体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。

[0067] 本発明の研磨パッドは、前記研磨層とクッションシートとを貼り合わせたものであってもよい。

[0068] 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、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。

[0069] 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。

[0070] 研磨層とクッションシート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。

[0071] 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。クッションシート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。

[0072] 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。

[0073] 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。

[0074] 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ー等に用いられる。

実施例

[0075] 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。

[0076] [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： $1.0\text{ml}/\text{min}$

濃度： $1.0\text{g}/\text{l}$

注入量： $40\mu\text{l}$

カラム温度： 40°C

溶離液：テトラヒドロフラン

[0077] (第1島部及び第2島部の平均最大長さの測定)

作製したポリウレタン発泡体を切り出し（大きさ任意）、 -80°C の環境下において、ウルトラミクロトーム（ライカ社製、LEICA EM UC 6）を用いて、ダイヤモンドナイフにて平滑面を切り出した。その後、走査型プローブ顕微鏡（島津製作所製、SPM-9500）及びカンチレバー（

オリンパス社製、OMCL-AC200TS-R3、ばね定数：9 N/m、共振周波数：150 Hz）を用い、カンチレバーの走査速度1 Hz、測定温度23℃の条件下で、粘弾性測定システムの位相検出モードにて当該平滑面（測定範囲：30 μm×30 μm及び5 μm×5 μm）を測定した。得られた画像の濃淡範囲を2 Vとした際に、濃淡により島部が明確に判断できる画像を画像解析ソフト（WinRoof、三谷商事（株））を用いて表示し、測定範囲30 μm×30 μm及び5 μm×5 μmにおける第1島部10個及び第2島部10個の最大長さをそれぞれ測定し、それらの値から平均最大長さを算出した。

[0078] （平均気泡径の測定）

作製したポリウレタン発泡体を厚み1 mm以下になるべく薄くマイクロームカッターで平行に切り出したものを平均気泡径測定用試料とした。試料をスライドガラス上に固定し、SEM（S-3500N、日立サイエンスシステムズ（株））を用いて100倍で観察した。得られた画像を画像解析ソフト（WinRoof、三谷商事（株））を用いて、任意範囲の全気泡径を測定し、平均気泡径（μm）を算出した。

[0079] （硬度の測定）

JIS K6253-1997に準拠して行った。作製したポリウレタン発泡体を2 cm×2 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℃±2℃、湿度50%±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、任意の10箇所における硬度を測定し、その平均値を求めた。

[0080] （比重の測定）

JIS Z8807-1976に準拠して行った。作製したポリウレタン発泡体を4 cm×8.5 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℃±2℃、湿度50%±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。

[0081] (研磨特性の評価)

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、研磨特性の評価を行った。研磨速度は、8インチのシリコンウエハに熱酸化膜を1 μ m製膜したものを、60秒研磨してこのときの研磨量より算出した。酸化膜の膜厚測定には、光干渉式膜厚測定装置（ナノメトリクス社製、装置名：Nanospec）を用いた。研磨条件としては、スラリーとして、シリカスラリー（SS12 キャボット社製）を研磨中に流量150ml/min添加した。研磨荷重としては350g/cm²、研磨定盤回転数35rpm、ウエハ回転数30rpmとした。

[0082] 平坦化特性は削れ量により評価した。8インチシリコンウエハに熱酸化膜を0.5 μ m堆積させた後、所定のパターニングを行った後、p-TEOSにて酸化膜を1 μ m堆積させ、初期段差0.5 μ mのパターン付きウエハを作製した。このウエハを前述条件にて研磨を行い、研磨後、各段差を測定して削れ量を算出した。削れ量とは、幅270 μ mのラインが30 μ mのスペースで並んだパターンと幅30 μ mのラインが270 μ mのスペースで並んだパターンにおいて、前記2種のパターンのライン上部の段差が2000Å以下になるときの270 μ mのスペースの削れ量である。270 μ mのスペースの削れ量が少ない場合、削れて欲しくない部分の削れ量が少なく、平坦性が高いことを示す。

[0083] スクラッチの評価は、前記条件で8インチのダミーウエハを3枚研磨し、その後、厚み10000Åの熱酸化膜を堆積させた8インチのウエハを1分間研磨し、そして、KLA テンコール社製の欠陥評価装置（Surfscan SP1）を用いて、研磨後のウエハ上に0.19 μ m以上の条痕がいくつあるかを測定することにより行った。

[0084] 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）259重量部、及び数平均分子量1000のポリエチレンアジペートグリコール741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（A）を得た。

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）392重量部、イソホロンジイソシアネート88重量部、数平均分子量2000のポリテトラメチレンエーテルグリコール53重量部、数平均分子量1000のポリテトラメチレンエーテルグリコール106重量部、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103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258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（B）を得た。

前記プレポリマー（A）33重量部、前記プレポリマー（B）67重量部、及びシリコン系界面活性剤（ゴールドシュミット社製、B8465）3重量部を重合容器内に加えて混合し、70℃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℃に熔融した4，4'－メチレンビス（o－クロロアニリン）27.2重量部を添加した（NCO Index：1.1）。該混合液を約70秒間攪拌した後、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1.27mm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。研磨層表面は、第1島部と第2島部と海部とを有する海島構造であり、第1島部と第2島部の形状は円形であった（図2参照）。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シート（東レ社製、ポリエチレンフォーム、トーレペフ、厚み0.8 mm）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、クッションシート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。

[0085] 実施例2及び3、比較例1

表1に記載の配合を採用した以外は実施例1と同様の方法で研磨パッドを作製した。実施例2及び3の研磨層は第1島部と第2島部と海部とを有する3相分離構造であった。図3は、実施例2で作製した研磨層の表面を走査型プローブ顕微鏡で測定した画像（30 μm $\times$ 30 μm 及び5 μm $\times$ 5 μm ）である。比較例1の研磨層は島部と海部とを有する2相分離構造であった。

[0086] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
プレポリマー(A)	トルエンジイソシアネート(重量部)	259	259	259	259
	ポリエチレンアジベートグリコール(重量部)	741	741	741	741
プレポリマー(B)	トルエンジイソシアネート(重量部)	392	432	432	341
	イソホロンジイソシアネート(重量部)	88	97	97	—
	4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(重量部)	—	—	—	76
	Mn2000のポリテトラメチレンエーテルグリコール(重量部)	53	234	234	0
	Mn1000のポリテトラメチレンエーテルグリコール(重量部)	106	0	0	528
	Mn650のポリテトラメチレンエーテルグリコール(重量部)	103	0	0	0
	Mn250のポリテトラメチレンエーテルグリコール(重量部)	258	336	336	0
	ジエチレングリコール(重量部)	—	—	—	55
ポリウレタン	プレポリマー(A)(重量部)	33	40	30	25
	プレポリマー(B)(重量部)	67	60	70	75
	4, 4'-メチレンビス(オ-クロロアニリン)(重量部)	27.2	26.1	28.2	24.2
	NCO Index	1.1	1.1	1.1	1.1
	シリコン系界面活性剤(重量部)	3	3	3	3
研磨パッドの物性	相分離構造	3相	3相	3相	2相
	第1島部の平均最大長さ(μm)	0.3	0.1	0.2	30
	第2島部の平均最大長さ(μm)	0.5	8	15	—
	平均気泡径(μm)	52	53	55	45
	D硬度(度)	57	55	57	48
	比重	0.846	0.846	0.841	0.811
	平均研磨速度($\text{\AA}/\text{min}$)	1797	1758	1727	1840
	削れ量($\text{\AA}$)	1020	1100	1040	1250
	スクラッチ(個/ウエハ)	45	46	54	81

産業上の利用可能性

[0087] 本発明の研磨パッドはレンズ、反射ミラー等の光学材料、シリコンウエハ、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

- [0088] 1：研磨パッド（研磨層）
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] 研磨層を有する研磨パッドにおいて、前記研磨層は、
- イソシアネート成分及びポリエステル系ポリオールを含むプレポリマー原料組成物（a）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）、
- イソシアネート成分及びポリエーテル系ポリオールを含むプレポリマー原料組成物（b）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により形成されており、
- 前記ポリエーテル系ポリオールは、数平均分子量1000以下のポリエーテル系ポリオール（C）及び数平均分子量1900以上のポリエーテル系ポリオール（D）を含み、
- 前記反応硬化体は3相分離構造を有することを特徴とする研磨パッド。
- [請求項2] 3相分離構造は、第1島部と第2島部と海部を有しており、第1島部の平均最大長さが0.05～100 μ mであり、第2島部の平均最大長さが0.05～100 μ mである請求項1記載の研磨パッド。
- [請求項3] プレポリマー原料組成物（a）及び（b）に含まれる高分子量ポリオール全重量に対するポリエーテル系ポリオール（D）の含有量が4～50重量％である請求項1又は2記載の研磨パッド。
- [請求項4] ポリエーテル系ポリオール（C）の含有量は、ポリエーテル系ポリオール（D）100重量部に対して100～1000重量部である請求項1～3のいずれかに記載の研磨パッド。
- [請求項5] ポリウレタン原料組成物は、イソシアネート末端プレポリマー（A）100重量部に対してイソシアネート末端プレポリマー（B）を50～500重量部含有する請求項1～4のいずれかに記載の研磨パッド。

- [請求項6] ポリエステル系ポリオールは、ポリエチレンアジペートグリコール、ポリブチレンアジペートグリコール、及びポリヘキサメチレンアジペートグリコールからなる群より選択される少なくとも1種である請求項1～5のいずれかに記載の研磨パッド。
- [請求項7] ポリエーテル系ポリオール（C）及び（D）は、ポリテトラメチレンエーテルグリコールである請求項1～6のいずれかに記載の研磨パッド。
- [請求項8] 請求項1～7の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。