

明 細 書

発明の名称： 研磨パッド

技術分野

[0001] 本発明は、研磨パッド、詳しくは、半導体ウエハ、半導体デバイス、シリコンウエハ、ハードディスク、ガラス基板、光学製品、または、各種金属等を研磨するための研磨パッドに関する。

背景技術

[0002] 集積回路を形成するための基板として使用される半導体ウエハの鏡面加工や、半導体デバイスの絶縁膜や導電体膜の凹凸を平坦化加工するために用いられる研磨方法として、化学機械研磨（Chemical Mechanical Polishing、以下「CMP」ともいう）が知られている。CMPは、半導体ウエハ等の被研磨基板の表面を、砥粒及び反応液を含む研磨スラリー（以下、単にスラリーとも称する）を用いて研磨パッドで研磨する方法である。

[0003] CMPでは、研磨パッドの研磨層の特性により研磨結果が大きく変化する。例えば、柔らかい研磨層は、被研磨面に発生する研磨欠陥であるスクラッチの発生を低減させる一方、被研磨面に対する局所的な平坦化性や研磨速度を低下させる。また、硬い研磨層は、被研磨面に対する局所的な平坦化性を向上させる一方、被研磨面に発生するスクラッチを増加させる。

[0004] 被研磨面のスクラッチの発生の低減、被研磨面の平坦化性の向上、または、研磨速度の向上を目的として、種々の研磨パッドが提案されている。

[0005] 例えば、下記特許文献1は、共役ジエン共重合体等の高分子マトリクス材に、ポリオキシエチレン等の主鎖にエーテル結合を含む重合体及びシクロデキストリン等の水溶性粒子を、分散させてなる研磨層を備える研磨パッドを開示する。そして、特許文献1は、このような研磨パッドは、高い研磨速度を与え、被研磨面におけるスクラッチの発生を十分に抑制し、さらに、被研磨面内の研磨速度の均一性を向上させることができることを開示する。

[0006] また、下記特許文献2は、熱可塑性ポリウレタンを80質量部以上99質

量部以下と、ポリオキシエチレン等の吸水率３％以上３０００％以下の高分子化合物を１質量部以上２０質量部以下と、を含有する組成物から形成された研磨層を有する化学機械研磨パッドを開示する。特許文献２は、このような研磨パッドが、スラリーと接触した水溶性粒子が遊離することにより空孔を形成させ、形成された空孔にスラリーを保持させて、高い平坦化性を維持し、スクラッチの発生も低減させることを開示する。

[0007] また、下記特許文献３は、樹脂及び炭酸カルシウムの粒子等の第一の粒子を含む研磨層を有する研磨パッドであって、第一の粒子の平均粒子径 D_{50} が $1.0 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 未満であり、研磨層全体に対する第一の粒子の含有量が $6.0 \sim 18.0$ 体積％であり、第一の粒子のモース硬度が、被研磨基板のモース硬度未満である研磨パッドを開示する。

[0008] ところで、CMPに用いられる研磨パッドの研磨層の研磨面には、通常、被研磨基板の被研磨面にスラリーを均一かつ十分に供給するために役立つ、同心円状や放射状や格子状等の溝や穴（以下、単にこれらをまとめて凹部とも称する）が形成されている。このような凹部は、スクラッチの発生の原因となる研磨屑の排出や、研磨パッドの吸着によるウエハ破損の防止にも役立つ。

[0009] 研磨面に凹部を形成した場合には、表面粗さを最適化するためのドレッシングに用いられるドレッサーや被研磨基板が、繰り返し研磨面に接触することにより、研磨層が摩耗する際に、凹部のコーナー部にバリが発生することがあった。そして、発生したバリが凹部を閉塞させた場合には、研磨スラリーの供給性が低下して、研磨速度が低下したり、研磨均一性が低下したりすることがあった。また、大きなバリは、スクラッチを発生させることもある。

[0010] 下記特許文献４は、上述した課題を解決すべく、熱可塑性ポリウレタン（Ａ）およびそれ以外のポリマー（Ｂ）を含む研磨層を有する研磨パッドであって、熱可塑性ポリウレタン（Ａ）が、高分子ジオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤を反応させることにより得られるものであり、ポリマー

(B) が、ガラス転移温度が $60 \sim 120^{\circ}\text{C}$ である非晶性ポリマーであり、且つ熱可塑性ポリウレタン (A) 中に分散しており、研磨層の $-80 \sim -50^{\circ}\text{C}$ における損失正接の最大値が 8.00×10^{-2} 以下である研磨パッドを開示する。そして、ポリマー (B) として、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリルおよびスチレンからなる群から選ばれる少なくとも一つのモノマーに由来する構造単位を有するポリマーを開示する。特許文献 4 は、このような研磨パッドによれば、凹部のコーナー部に発生するバリを低減できることを記載する。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献 1：国際公開第 2007/089004 号

特許文献 2：特開 2011-151373 号公報

特許文献 3：特開 2019-155507 号公報

特許文献 4：特開 2015-226940 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 特許文献 1 及び特許文献 2 に開示された研磨パッドは、凹部のコーナー部に発生するバリの低減と、高い研磨速度と、高い平坦化性と、スクラッチの発生しにくい低スクラッチ性とを兼ね備えることが困難であった。

[0013] また、特許文献 3 に開示された研磨パッドによれば、第一の粒子の粒子径が比較的大きいために、スクラッチが発生しやすくなる懸念があった。

[0014] また、特許文献 4 に開示された研磨パッドにおいては、マトリクスである熱可塑性ポリウレタンに、熱可塑性ポリウレタン以外のポリマー (B) が、実質的に非相溶の状態で分散している。そのために、ポリマー (B) の含有割合を比較的高くしなければ、バリの発生を十分に抑制できなかった。また、ポリマー (B) の含有割合を高くした場合には、熱可塑性ポリウレタンを

主体とする研磨層の特性が低減することがあった。

[0015] また、とくに、JIS K 7215準拠のタイプDデュロメータで60～75程度の中程度の硬さを有する研磨層の研磨面に凹部を形成した場合、ドレッシングの際のドレッサーや被研磨基板が、凹部のコーナー部に長時間繰り返し接触することにより、コーナー部にバリが発生しやすかった。そして、発生したバリが凹部を徐々に閉塞させることにより、研磨面へのスラリーの供給量が徐々に低減することがあった。その結果、研磨速度や平坦化性が徐々に低下したり、研磨均一性が低下したり、被研磨面に発生するスクラッチが増加したり、しやすくなるという問題があった。

[0016] 本発明は、高い研磨速度と、低スクラッチ性と、高い平坦化性と、のバランスに優れた中程度の硬さを有する研磨層において、研磨面に形成された凹部のコーナー部にバリが発生しにくい、研磨パッド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

[0017] 本発明の一局面は、ポリウレタン組成物の成形体である研磨層を含む研磨パッドであって、ポリウレタン組成物は、有機ジイソシアネート単位として非脂環式ジイソシアネート単位を含む熱可塑性ポリウレタン90～99.9質量%と、吸湿率0.1%以上の吸湿性高分子0.1～10質量%と、を含有する。そして、成形体は、JIS K 7215準拠のタイプDデュロメータで荷重保持時間5秒間の条件で測定された、60以上75未満のD硬度を有する、研磨パッドである。このような研磨パッドによれば、高い研磨速度と、低スクラッチ性と、高い平坦化性と、のバランスに優れた中程度の硬さを有する研磨層において、研磨面に形成された凹部のコーナー部にバリが発生しにくい、研磨パッドが得られる。

[0018] 熱可塑性ポリウレタンは、有機ジイソシアネート単位の総量中に、非脂環式ジイソシアネート単位である4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート単位を90～100モル%含むことが好ましい。このような場合には、吸湿性高分子が熱可塑性ポリウレタンにとくに相溶性よく分散する。

- [0019] また、ポリウレタン組成物が、熱可塑性ポリウレタン 99～99.9 質量%と、吸湿性高分子 0.1～1 質量%と、を含有することが好ましい。このような場合には、タイプ D デュロメータ硬度をより高く維持しやすくなり、より高い平坦化性を保持しやすくなる。
- [0020] また、吸湿性高分子としては、例えば、ポリエチレンオキサイドやポリエチレンオキサイドープロピレンオキサイドブロック共重合体が挙げられる。
- [0021] また、吸湿性高分子は、重量平均分子量が 70,000～4,000,000 であることが好ましい。このような場合には、熱可塑性ポリウレタンとの相溶性にとくに優れる。
- [0022] また、成形体は、50℃の水で飽和膨潤させたときの、飽和膨潤時破断伸度が 250～400%であることが好ましい。このような場合には、より高い研磨速度の研磨パッドが得られやすい。
- [0023] また、成形体が、湿度 48 RH%、23℃における、乾燥時破断伸度が 150～250%であることが好ましい。このような場合には、より高い研磨速度を示す、研磨パッドが得られやすい。
- [0024] また、成形体は、上記飽和膨潤時破断伸度 S_1 と上記乾燥時破断伸度 S_2 との比 S_1/S_2 が 1.0～2.0 であることが好ましい。このような場合には、より高い研磨速度を示す、研磨パッドが得られやすい。
- [0025] また、成形体は、厚さ 0.5 mm のシートを 50℃の水で飽和膨潤させたときの、波長 550 nm のレーザー光透過率が 60%以上であることが好ましい。このような場合には、ウエハ等の被研磨基板の被研磨面を研磨するときに、研磨終点を決定するための光学的な検知手段を採用しやすくなる。
- [0026] また、成形体は、ビッカース硬さが 5 以上 21 未満であることが好ましい。このような場合には、低スクラッチ性により優れた研磨パッドが得られやすい。
- [0027] また、成形体は、50℃の水で飽和膨潤させたときの、貯蔵弾性率が 0.1～1.0 GPa であることが好ましい。このような場合には、より高い平坦化性を保持させやすい研磨層が得られやすくなる。

[0028] また、成形体が無発泡成形体であることが好ましい。このような場合には、研磨層の硬度がより高くなりやすくなることにより、より高い平坦化性や高い研磨速度を実現しやすくなる。また、スラリー中の砥粒が空孔内に侵入して形成される砥粒の凝集体が発生しにくくなるために、ウエハ表面を凝集体が引掻いて発生するスクラッチが、発生しにくくなる。

発明の効果

[0029] 本発明によれば、高い研磨速度と、低スクラッチ性と、高い平坦化性とのバランスに優れた中程度の硬さを有する研磨層であって、研磨面に形成された凹部のコーナー部にバリが発生しにくい、研磨パッドが得られる。

図面の簡単な説明

[0030] [図1]図1は、実施形態の研磨パッド10を用いたCMPを説明するための説明図である。

[図2]図2は、実施例におけるバリ試験で撮影されたSEM写真である。

発明を実施するための形態

[0031] 以下、研磨パッドの一実施形態について、詳しく説明する。

[0032] 本実施形態の研磨パッドは、ポリウレタン組成物の成形体である研磨層を含む。ポリウレタン組成物は、有機ジイソシアネート単位として非脂環式ジイソシアネート単位を含む熱可塑性ポリウレタン（以下、非脂環式熱可塑性ポリウレタンとも称する）90～99.9質量%と、吸湿性高分子0.1～10質量%とを含有する。そして、成形体は、JIS K 7215準拠のタイプDデュロメータで荷重保持時間を5秒間の条件で測定された、デュロメータD硬度60以上75未満のD硬度を有する。

[0033] 非脂環式熱可塑性ポリウレタンは、有機ジイソシアネート、高分子ジオール及び鎖伸長剤を含むポリウレタン原料を反応させて得られる熱可塑性ポリウレタンである。そして、非脂環式熱可塑性ポリウレタンは、非脂環式ジイソシアネートを含む有機ジイソシアネートを用いて得られる、熱可塑性ポリウレタンである。非脂環式熱可塑性ポリウレタンの有機ジイソシアネート単位の総量中に含まれる、非脂環式ジイソシアネート単位の含有割合としては

、60～100モル%、さらには90～100モル%、とくには95～100モル%、ことには99～100モル%であることが好ましい。非脂環式ジイソシアネート単位の含有割合が低すぎる場合には、非脂環式熱可塑性ポリウレタンと吸湿性高分子との相溶性が低くなる傾向がある。

[0034] 研磨パッドの研磨層として、このようなポリウレタン組成物の成形体を用いることにより、高い研磨速度と、低スクラッチ性と、高い平坦化性のバランスに優れた中程度の硬さを有する研磨層において、研磨面に形成された凹部のコーナー部にバリが発生しにくい研磨層を備えた、研磨パッドが得られる。

[0035] このようなポリウレタン組成物の成形体においては、非脂環式熱可塑性ポリウレタンと吸湿性高分子との相溶性が高くなることにより、成形体中の吸湿性高分子の分散性が高くなる。詳しくは、非脂環式熱可塑性ポリウレタンの高分子ジオールに由来するソフトセグメントと吸湿性高分子とが相溶しやすくなる。そして、成形体である研磨層がスラリーを含水したときに成形体の表面の延伸性が適度に向上する。そして、研磨層表面の延伸性が適度に向上することにより、ドレッシングの際に、研磨面がドレッサーに削られて発生する毛羽が、ドレッサーに引っ掛かりやすくなって、バリが削り取られやすくなる。その結果、バリによる凹部の閉塞が抑制されやすくなる。また、吸湿性高分子の高い延伸性により、ドレス性も向上し、さらに、その親水性によりスクラッチの発生も低減しやすくなる。

[0036] 一方、非脂環式熱可塑性ポリウレタンに含まれる、鎖伸長剤に由来する結晶性のハードセグメントと吸湿性高分子とは、相溶性が低い。そのために結晶性の硬いハードセグメントは、維持されやすくなる。その結果、非脂環式熱可塑性ポリウレタンの硬度は低下しにくくなる。すなわち、吸湿性高分子はソフトセグメントに対して相溶性が高く、ハードセグメントに対して相溶性が低い。

[0037] 非脂環式熱可塑性ポリウレタン中のソフトセグメントは、吸湿性高分子との相溶性が高いために、研磨層の表面の延伸性が向上する。そのために、ド

レッシングにより生じる研磨パッド表面の毛羽が、ドレッサーに引っ掛かりやすく、バリが削り取られやすくなるために、バリによる凹部の閉塞を抑制することができる。

[0038] 非脂環式熱可塑性ポリウレタンの製造に用いられる非脂環式ジイソシアネートとは、脂環式ジイソシアネート以外のジイソシアネートであり、具体的には、脂肪族環式構造を有しない、芳香族ジイソシアネートまたは直鎖脂肪族ジイソシアネートである。

[0039] 芳香族ジイソシアネートは、分子構造内に芳香環を含有するジイソシアネート化合物である。その具体例としては、例えば、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、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、等が挙げられる。

[0040] また、直鎖脂肪族ジイソシアネートは、分子構造内に環構造を有しない直鎖脂肪族の骨格を有するジイソシアネート化合物である。その具体例としては、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、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、等が挙げられる。

[0041] 非脂環式熱可塑性ポリウレタンは、原料として用いられる有機ジイソシア

ネートとして、例えば、60モル%以上、好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上、特に好ましくは99モル%以上、ことに好ましくは100モル%の非脂環式ジイソシアネートを含む有機ジイソシアネートを用いて得られる。

[0042] 各非脂環式ジイソシアネートは単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中では有機ジイソシアネートが、芳香族ジイソシアネート、さらには、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、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、及びイソホロンジイソシアネートを含むこと、とくには、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを100モル%含むことが、平坦化性がとくに優れた研磨パッドが得られる点からとくに好ましい。

[0043] なお、本発明の効果を損なわない範囲で、非脂環式ジイソシアネートに脂環式ジイソシアネートを組み合わせて用いてもよい。脂環式ジイソシアネートは、脂肪族環式構造を含有するジイソシアネート化合物である。その具体例としては、例えば、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、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシ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、等が挙げられる。脂環式ジイソシアネートの含有割合が高すぎる場合には、吸湿性高分子との相溶性が低くなり、また、平坦化性も低下し易くなる傾向がある。

[0044] 高分子ジオールは、数平均分子量が300以上のジオールであり、例えば、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、またはこれらを組み合わせた高分子ジオール等が挙げられる。

[0045] 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)、ポリ(オキシプロピレングリコール)、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。これらは単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中では、ポリ（エチレングリコール）及びポリ（テトラメチレングリコール）が、非脂環式熱可塑性ポリウレタンのハードセグメントとの相溶性にとくに優れる点から好ましい。

[0046] ポリエステルジオールとは、ジカルボン酸または、そのエステル、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またはエステル交換反応させることにより製造された主鎖にエステル構造を有する高分子ジオールである。

[0047] 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）及びその水素添加物（水添ダイマー酸）；1,4-シクロヘキサンジカルボン酸など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。これらは単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0048] 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-ヘキサンジオール、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；1,4-シクロヘキサンジメタノール等のシクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジオール等のシクロヘキサンジオール等の脂環式ジオール；などが挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これら

の中では、炭素数3～12、さらには炭素数4～9の低分子ジオールが好ましい。

- [0049] また、ポリカーボネートジオールは、低分子ジオールと、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のカーボネート化合物と、の反応により得られる。低分子ジオールとしては、上述したような低分子ジオールが挙げられる。また、ジアルキルカーボネートの具体例としては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートが挙げられる。また、アルキレンカーボネートの具体例としては、例えば、エチレンカーボネートが挙げられる。また、ジアリールカーボネートの具体例としては、例えば、ジフェニルカーボネートが挙げられる。
- [0050] 高分子ジオールの中では、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）等のポリエーテルジオールや、ポリ（ノナメチレンアジペート）ジオール、ポリ（2-メチル-1,8-オクタメチレンアジペート）ジオール、ポリ（2-メチル-1,8-オクタメチレン-*c o*-ノナメチレンアジペート）ジオール、ポリ（メチルペンタンアジペート）ジオール等のポリエステルジオール、とくには炭素数6～12の低分子ジオール単位を含むポリエステルジオールが、非脂環式熱可塑性ポリウレタンの鎖伸長剤単位に由来するハードセグメントとの相溶性にとくに優れる点から好ましい。
- [0051] 高分子ジオールの数平均分子量は300以上であり、300超～2,000、さらには350～2,000、とくには500～1,500、ことには600～1,000であることが、非脂環式熱可塑性ポリウレタンのハードセグメントとの相溶性を高く維持することができ、それにより、とくに被研磨面にスクラッチを発生させにくくしやすい点から好ましい。なお、高分子ジオールの数平均分子量は、JIS K 1557に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量である。
- [0052] 鎖伸長剤としては、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以下の化合物である、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が用いられる。

[0053] 鎖伸長剤の具体例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、1,2-, 1,3-, 2,3-または1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、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、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、m-またはp-キシリレングリコールなどのジオール類；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、1,3-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-, m-または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、R (+)-2,2'-ジアミノ-1,1'-ビナフタレ

ン、S (+) -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)C3-10アルカン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)C3-10アルカン、1,5-ビス(4-アミノフェノキシ)C3-10アルカン等の1,n-ビス(4-アミノフェノキシ)C3-10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などのジアミン類などが挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

- [0054] 鎖伸長剤の中では、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、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール及び1,4-シクロヘキサンジメタノールが、高分子ジオール単位に由来するソフトセグメントとの相溶性に優れる点からとくに好ましい。
- [0055] 鎖伸長剤の分子量は300以下であり、60~300であることがハードセグメントとソフトセグメントとの相溶性に優れる点からとくに好ましい。
- [0056] 非脂環式熱可塑性ポリウレタンは、上述したように、非脂環式ジイソシアネートを含む有機ジイソシアネート、高分子ジオール、及び鎖伸長剤、を含むポリウレタン原料を反応させて得られる。非脂環式熱可塑性ポリウレタンの製造には、ウレタン化反応を行うプレポリマー法またはワンショット法等を用いた、公知のポリウレタンの合成方法がとくに限定なく用いられる。とくには、実質的に溶剤の不存在下で、ポリウレタン原料を溶融重合させる方法、とくには、多軸混練押出機を用いてポリウレタン原料を連続溶融重合させる方法が、連続生産性に優れる点からとくに好ましい。
- [0057] ポリウレタン原料における、高分子ジオール、有機ジイソシアネート及び鎖伸長剤の配合割合は、適宜調整されるが、高分子ジオール及び鎖伸長剤に含まれる活性水素原子1モルに対して、有機ジイソシアネートに含まれるイソシアネート基が0.95~1.30モル、さらには0.96~1.10モル、とくには0.97~1.05モルになるように各成分を配合することが好ましい。
- [0058] また、ポリウレタン原料における、高分子ジオールと有機ジイソシアネー

トと鎖伸長剤との質量比（高分子ジオールの質量：有機ジイソシアネート及び鎖伸長剤の合計質量）としては、10：90～50：50、さらには、15：85～40：60、とくには20：80～30：70であることが好ましい。

[0059] 非脂環式熱可塑性ポリウレタンの、イソシアネート基由来の窒素原子の含有割合としては、4.5～7.5質量%、さらには、5.0～7.3質量%、とくには5.3～7.0質量%であることが、高い研磨速度と、低スクラッチ性と、高い平坦化性とのバランスに優れた中程度の硬さを有する研磨層が得られやすい点から好ましい。

[0060] このようにして得られる非脂環式熱可塑性ポリウレタンとしては、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）、ポリ（ノナメチレンアジペート）ジオール、ポリ（2-メチル-1,8-オクタメチレンアジペート）ジオール、ポリ（2-メチル-1,8-オクタメチレン-*c o*-ノナメチレンアジペート）ジオール及びポリ（メチルペンタンアジペート）ジオール等の高分子ジオールと、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート及び2,6-トリレンジイソシアネート等の非脂環式ジイソシアネートを含む有機ジイソシアネートと、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、1,6-ヘキサンジオール、及び1,4-シクロヘキサジメタノール等からなる群から選ばれる少なくとも一つの鎖伸長剤とを反応させて得られるものが、光透過性に優れるために、CMPにおいて研磨量を光学的に検知する手段を採用しやすい点から好ましい。

[0061] 非脂環式熱可塑性ポリウレタンの重量平均分子量としては、80,000～200,000、さらには120,000～180,000であることが、吸湿性高分子との相溶性にとくに優れる点から好ましい。なお、重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィーで測定されたポリスチレン換算された重量平均分子量である。

[0062] なお、本実施形態のポリウレタン組成物には、本発明の効果を損なわない

範囲で、有機ジイソシアネート単位に非脂環式ジイソシアネートを含まない熱可塑性ポリウレタン（以下、脂環式熱可塑性ポリウレタンとも称する）を含有してもよい。脂環式熱可塑性ポリウレタンを含有する場合、ポリウレタン組成物中の脂環式熱可塑性ポリウレタンの含有割合としては、0～9.9質量%、さらには、0～5質量%であることが好ましい。

[0063] 本実施形態のポリウレタン組成物は吸湿性高分子を含む。吸湿性高分子は、ポリウレタン組成物の成形体である研磨層の凹部に発生するバリを抑制し、またドレス性を向上させる作用をする。

[0064] 吸湿性高分子とは、吸湿率が0.1%以上の高分子であり、好ましくは、0.1～5.0%、さらに好ましくは0.1～3.0%、とくに好ましくは0.5～3.0%、ことに好ましくは0.7～2.5%、の吸湿率を有する高分子と定義される。なお、吸湿性高分子の吸湿率は、混合される吸湿性高分子の5.0gの粒子をガラス製の皿に薄く広げ、50℃の熱風乾燥機内で48時間放置して乾燥させた後、23℃、50%RHの恒温恒湿条件で24時間放置したときの質量の変化に基づいて計算される。具体的には、23℃、50%RHの恒温恒湿条件での処理の直前における重量（W1）と、上記23℃、50%RHの恒温恒湿条件での処理後の重量（W2）を測定し、下記の計算式から求められる。

$$\text{吸湿率 (\%)} = \{ (W2 - W1) / W1 \} \times 100$$

[0065] このような吸湿性高分子としては、ポリメチレンオキサイド構造，ポリエチレンオキサイド構造，ポリプロピレンオキサイド構造，ポリテトラメチレンオキサイド構造，ポリブチレンオキサイド構造等のポリアルキレンオキサイド構造を有する高分子が挙げられる。

[0066] このような吸湿性高分子の具体例としては、例えば、ポリエチレンオキサイド（PEO），ポリプロピレンオキサイド（PPO），PEO-PPOブロックコポリマー，ポリエステル系熱可塑性エラストマー（TPEE），ポリメチレンオキサイドアルキルエーテル，ポリエチレンオキサイドアルキルエーテル，ポリエチレンオキサイドアルキルフェニルエーテル，ポリエチレ

ンオキサイドステロールエーテル、ポリエチレンオキサイドラノリン誘導体、ポリエチレンオキサイド-ポリプロピレンオキサイドコポリマー、ポリエチレンオキサイド-ポリプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル型の吸湿性高分子；ポリエチレンオキサイドグリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレンオキサイドソルビタン脂肪酸エステル、ポリエチレンオキサイドソルビトール脂肪酸エステル、ポリエチレンオキサイド脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、等のエーテルエステル型の吸湿性高分子；等が挙げられる。

[0067] 吸湿性高分子の重量平均分子量としては、5,000~10,000,000、さらには10,000~10,000,000、さらには30,000~7,000,000、とくには50,000~7,000,000、ことには70,000~4,000,000であることが非脂環式熱可塑性ポリウレタンとの相溶性にとくに優れる点から好ましい。なお、吸湿性高分子の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ポリスチレン換算）によって測定された値である。

[0068] 吸湿性高分子は、非脂環式熱可塑性ポリウレタンの親水性のソフトセグメントとの相溶性が高い。一方、非脂環式熱可塑性ポリウレタンのハードセグメントとは相溶性が低い。

[0069] ポリウレタン組成物中の非脂環式熱可塑性ポリウレタンの含有割合は90~99.9質量%であり、95~99.5質量%、さらには、95~99.0質量%であることが好ましい。非脂環式熱可塑性ポリウレタンの含有割合が90質量%未満である場合には、研磨パッドの平坦化性及び研磨速度が低下する。また、非脂環式熱可塑性ポリウレタンの含有割合が99.9質量%超である場合には、吸湿性高分子の含有割合が0.1質量%未満になり、凹部に発生するバリを十分に抑制する効果が低下する。

[0070] また、ポリウレタン組成物における吸湿性高分子の含有割合は0.1~10質量%であり、0.5~10質量%、さらには、0.5~5質量%であることが好ましい。吸湿性高分子の含有割合が0.1質量%未満である場合に

は、凹部に発生するバリを抑制する効果が低下する。また、吸湿性高分子の含有割合が10質量%超である場合には、研磨パッドの平坦化性及び研磨速度が低下する。

[0071] 本実施形態のポリウレタン組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、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、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（酸化アンチモンなど）、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。なお、本実施形態のポリウレタン組成物の成形体は無発泡成形体であることが好ましいために、発泡剤は含有しないことが好ましい。

[0072] ポリウレタン組成物は、非脂環式熱可塑性ポリウレタン、吸湿性高分子及び必要に応じて配合されるその他の熱可塑性ポリウレタンや添加剤を含む配合物を溶融混練することにより調製される。さらに詳しくは、非脂環式熱可塑性ポリウレタン、吸湿性高分子、及び必要に応じて配合されるその他の熱可塑性ポリウレタンや添加剤をヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、V型ブレンダー、タンブラー等により均一に混合して調製された配合物を、一軸又は多軸混練押出機、ロール、バンバリーミキサー、ラボプラストミル（登録商標）やブラベンダー等で溶融混練することにより調製される。溶融混練する際の温度と混練時間は、非脂環式熱可塑性ポリウレタンの種類、成分や割合、溶融・混練機の種類等により適宜選択する。一例としては、溶融温度は200～300℃の範囲が好ましい。

[0073] ポリウレタン組成物は研磨層用の成形体に成形される。成形方法は特に限定されないが、溶融混合物を、Tダイを用いて押出成形したり射出成形したりする方法が挙げられる。とくには、Tダイを用いた押出成形が、均一な厚さの研磨層用の成形体が容易に得られる点から好ましい。このようにして研磨層用の成形体を得られる。

[0074] 研磨層用の成形体は、無発泡成形体であることが、硬度が高くなるために

特に優れた平坦化性を発揮する点、表面に気孔がなく研磨屑の堆積が起こらないためにスクラッチの発生を低減させる点、及び、研磨層の摩耗速度が小さく長時間使用可能になる点から好ましい。

[0075] 成形体は、JIS K 7215準拠のタイプDデュロメータで荷重保持時間5秒間の条件で測定された、デュロメータD硬度が、60以上75未満、好ましくは65以上75未満である。このような中程度の硬さの硬度を有することにより、高い研磨速度と、低スクラッチ性と、高い平坦化性とのバランスに優れた研磨層が得られる。デュロメータD硬度が60未満の場合、研磨層が柔らかくなり過ぎて、研磨速度や平坦化性が低下する。また、デュロメータD硬度が75以上の場合、スクラッチが発生しやすくなったり、凹部のコーナ一部にバリが発生しやすくなったりする。

[0076] また、成形体は、ビッカース硬さが5以上21未満であることが、スクラッチの発生がとくに少なくなる点から好ましい。ここで、ビッカース硬さとは、JIS Z 2244準拠のビッカース圧子で測定される硬さと定義される。また、ビッカース硬が高すぎる場合にはバリが発生し易くなる傾向がある。

[0077] また、成形体の延伸性、とくに、スラリーを吸収したときの延伸性が高い場合には、研磨面のドレス性が向上するとともに、ドレッサーにより荒らされた研磨面に発生した毛羽がドレッシングの際に除去され易くなることにより、バリが残りにくくなる傾向がある。このようにバリをより除去されやすくさせるために、成形体の、50℃の水で飽和膨潤させたときの、飽和膨潤時破断伸度 S_1 としては、250～400%、さらには250～350%、とくに250～330%であることが好ましい。また、成形体の、湿度48RH%、23℃における乾燥時破断伸度 S_2 としては、130～250%、さらには150～250%であることが好ましい。また、飽和膨潤時破断伸度 S_1 と乾燥時破断伸度 S_2 との比 S_1/S_2 が1.0～2.0であることが、より研磨速度の高い研磨パッドが得られやすい点から好ましい。

[0078] また、成形体は、50℃の水で飽和膨潤させたときの、厚さ0.5mmのシートにおける550nmのレーザー波長に対するレーザー光透過率が60

%以上であることが、ウエハ等の被研磨基板の被研磨面を研磨しながら研磨終点を決定する光学的手段を用いた検査方法が採用しやすい点から好ましい。

[0079] また、成形体は、50℃の水で飽和膨潤させたときの貯蔵弾性率が、0.1～1.0 GPa、さらには0.1～0.5 GPa、とくには0.1～0.4 GPaであることが、より高い平坦化性を保持させやすい点から好ましい。50℃の水で飽和膨潤させたときの貯蔵弾性率が低すぎる場合には、研磨層が柔らかくなり、平坦化性が低下したり、研磨速度が低下したりしやすくなる傾向がある。また、50℃の水で飽和膨潤させたときの貯蔵弾性率が高すぎる場合には、凹部のコーナー部に発生したバリが除去されにくくなることがある。

[0080] また、成形体の水との接触角は、80度以下、さらには78度以下、とくには75度以下であり、50度以上、さらには60度以上であることが好ましい。接触角が高すぎる場合には、被研磨面にスクラッチが発生しやすくなる傾向がある。

[0081] 次に、このような研磨層用の成形体を研磨層として含む研磨パッドについて説明する。本実施形態の研磨パッドは、研磨層用の成形体から円形等の断片を切り出すことにより形成される研磨層を含む。

[0082] 研磨層は、上記のようにして得られた研磨層用の成形体を切削、スライス、バフ、打ち抜き加工等により寸法、形状、厚さ等を調整して製造される。

[0083] また、研磨層の研磨面には、研磨面にスラリーを均一かつ十分に供給させるために、上述したようなスラリーを保持するため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、スクラッチの発生の原因となる研磨屑の排出や、研磨パッドの吸着によるウエハ破損の防止にも役立つ。

[0084] スラリーを保持するための溝の形状は特に限定されず、従来の研磨パッドにおいて形成されてきた研磨面にスラリーを保持させるための、同心円状、螺旋状、格子状、放射状の溝、これらが2種以上組み合わせられた溝、又は複数の穴からなるような溝または凹部が特に限定なく採用できる。これらの中

では、同心円状または螺旋状の溝が研磨速度などの研磨特性に優れる点から好ましい。

[0085] スラリーを保持するための溝の溝ピッチ、溝幅、及び溝深さは特に限定されないが、例えば、溝ピッチが1.5～20.0mm、さらには2.5～15.0mmであり、溝幅が0.1～5.0mm、さらには0.3～3.5mmであり、溝深さが0.1～1.7mm、さらには0.3～1.5mmであることが、スラリーの保持性を十分に確保する点から好ましい。

[0086] 研磨層の厚さは特に限定されないが、例えば、0.8～3.0mm、さらには1.0～2.5mm、とくには1.2～2.0mmであることが好ましい。

[0087] 研磨パッドは、上述したような研磨層用の成形体である研磨層を含む研磨パッドであり、研磨層のみからなる単層型研磨パッドであっても、研磨層の裏面にクッション層等をさらに積層した複層型研磨パッドであってもよい。クッション層としては、研磨層の硬度よりも低い硬度を有する層である場合には、平坦化性を維持しながら、研磨均一性を向上させることができる点から好ましい。

[0088] 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）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。これらの中では、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とくに好ましい。

[0089] 以上説明した本実施形態の研磨パッドはCMPに好ましく用いられる。次に、本実施形態の研磨パッド10を用いたCMPの一実施形態について説明する。

[0090] CMPにおいては、例えば、図1に示すような円形のプラテン1と、スラ

リー 6 を供給するためのスラリー供給ノズル 2 と、キャリア 3 と、ドレッサー 4 とを備えた CMP 装置 20 が用いられる。プラテン 1 の表面に、研磨パッド 10 が両面粘着シート等により貼付けられる。また、キャリア 3 は被研磨基板 5 を支持する。

[0091] CMP 装置 20 においては、プラテン 1 は、図略のモータにより、例えば、矢印に示す方向に回転する。また、キャリア 3 は、被研磨基板 5 の被研磨面を研磨パッド 10 の研磨面に圧接しながら、図略のモータにより例えば矢印に示す方向に回転する。ドレッサー 4 は、例えば矢印に示す方向に回転する。

[0092] 研磨パッドを用いるとき、被研磨基板の研磨に先立って、または、研磨しながら、研磨パッドの研磨面を細かく荒らして研磨に適した粗さを形成するためのドレッシングが行われる。具体的には、プラテン 1 に固定されて回転する研磨パッド 10 の表面に水を流しながら、CMP 用のドレッサー 4 を押し当て、研磨パッド 10 の表面のドレッシングを行う。ドレッサーとしては、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ダイヤモンドドレッサーが用いられる。

[0093] ドレッサーの種類としては、ダイヤモンド番手 # 60 ~ 200 が好ましいが、研磨層の樹脂組成や研磨条件に合わせて適宜選択することができる。また、ドレッサー荷重としては、ドレッサーの直径にもよるが、直径 150 mm 以下の場合には 5 ~ 50 N、直径 150 ~ 250 mm の場合には 10 ~ 250 N、直径 250 mm 以上の場合には 50 ~ 300 N 程度が好ましい。また、回転速度としては、ドレッサーとプラテンがそれぞれ 10 ~ 200 rpm であることが好ましいが、回転の同期を防ぐためにドレッサーとプラテンの回転数が異なることが好ましい。

[0094] また、本実施形態の研磨パッドは、ドレス性にも優れているために、ドレッシングにより研磨面が十分に粗くなり、また、ドレッシングの時間も短縮化される。このような、本実施形態の研磨パッドにおいては、算術表面粗さ Ra が 3.0 ~ 8.0 μm 、さらには、4.2 ~ 8.0 μm であるような粗い

研磨層の研磨面を形成することが、バリの発生量とドレッサーにより取り除かれるバリの量が均衡しやすくなり、バリ成長が抑制されやすくなる点から好ましい。また、本実施形態の研磨パッドにおいては、10点平均高さ(Rz)が20~50 μm 、さらには、25~45 μm である研磨層の研磨面を有することが好ましい。

[0095] そして、ドレッシングが完了した後、または、ドレッシングをしながら、被研磨基板の被研磨面の研磨を開始する。研磨においては、回転する研磨パッドの表面にスラリー供給ノズルからスラリー6を供給する。スラリーは、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，炭化ケイ素等の研磨剤；塩基，酸，界面活性剤，酸化剤，還元剤，キレート剤等を含有している。またCMPを行うに際し、必要に応じ、スラリーと共に、潤滑油、冷却剤などを併用してもよい。そして、研磨面にスラリーが満遍なく行き渡った研磨パッドに、キャリアに固定されて回転する被研磨基板を押し当てる。そして、所定の平坦度や研磨量が得られるまで、研磨が続けられる。研磨時に作用させる押し付け力やプラテンの回転とキャリア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。

[0096] 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、定盤及び被研磨基板のそれぞれの回転速度は300rpm以下の低回転が好ましい。また、研磨パッドの研磨面に圧接するために被研磨基板に掛ける圧力は、研磨後に傷が発生しないようにするという見地から、150kPa以下とすることが好ましい。また、研磨している間、研磨パッドには、研磨面にスラリーが満遍なく行き渡るようにスラリーを連続または不連続に供給することが好ましい。

[0097] そして、研磨終了後の被研磨基板をよく洗浄した後、スピンドライヤ等を用いて被研磨基板に付着した水滴を払い落として乾燥させる。このようにして、被研磨面が平滑な面になる。

[0098] このような本実施形態のCMPは、各種半導体デバイス、MEMS (Micro

Electro Mechanical Systems) 等の製造プロセスにおける研磨に好ましく用いられる。研磨対象の例としては、例えば、シリコン、炭化ケイ素、窒化ガリウム、ガリウムヒ素、酸化亜鉛、サファイヤ、ゲルマニウム、ダイヤモンドなどの半導体基板；所定の配線を有する配線板に形成されたシリコン酸化膜、シリコン窒化膜、low-k 膜などの絶縁膜や、銅、アルミニウム、タングステンなどの配線材料；ガラス、水晶、光学基板、ハードディスク等が挙げられる。本実施形態の研磨パッドは、とくには、半導体基板上に形成された絶縁膜や配線材料を研磨する用途に好ましく用いられる。

実施例

[0099] 以下、本発明を実施例により具体的に説明する。本発明の範囲はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

[0100] はじめに本実施例で用いた吸湿性高分子を以下にまとめて示す。

[0101] <吸湿性高分子>

- ・ 重量平均分子量5,000のポリエチレンオキサイド (PE05,000) ；吸湿率0.4% (0.1~3.0%の範囲)
- ・ 重量平均分子量30,000のポリエチレンオキサイド (PE030,000) ；吸湿率0.7% (0.1~3.0%の範囲)
- ・ 重量平均分子量100,000のポリエチレンオキサイド (PE0100,000) ；吸湿率0.5%
- ・ 重量平均分子量1,000,000のポリエチレンオキサイド (PE01,000,000) ；吸湿率1.6% (0.1~3.0%の範囲)
- ・ 重量平均分子量7,000,000のポリエチレンオキサイド (PE07,000,000) ；吸湿率2.5% (0.1~3.0%の範囲)
- ・ 重量平均分子量100,000のポリエチレンオキサイドープロピレンオキサイド (PE0-PP0100,000) ；吸湿率0.7% (0.1~3.0%の範囲)
- ・ 重量平均分子量1,000,000のポリエチレンオキサイドープロピレンオキサイド (PE0-PP01,000,000) ；吸湿率1.3% (0.1~3.0%の範囲)
- ・ 重量平均分子量7,000,000ポリエチレンオキサイドープロピレンオキサイド

(PEO-PP07,000,000) ; 吸湿率 2.1 % (0.1 ~ 3.0 % の範囲)

・ ポリエステル系熱可塑性エラストマー (TPEE) ; 吸湿率 1.2 % (0.1 ~ 3.0 % の範囲)

[0102] <アクリルニトリル-スチレン共重合体>

・ アクリルニトリル-スチレン共重合体 ; 吸湿率 0.08 %

[0103] なお、高分子の吸湿率は、以下のようにして測定した。

[0104] 各高分子の 5.0 g の粒子をガラス製の皿に薄く広げ、50℃の熱風乾燥機内で 48 時間放置して乾燥させた。その後、23℃、50 % RH の恒温恒湿条件で 24 時間放置した。そして、23℃、50 % RH の恒温恒湿条件での処理の直前における重量 (W1) と、上記 23℃、50 % RH の恒温恒湿条件での処理後の重量 (W2) を測定し、下記の計算式から求めた。

[0105] 吸湿率 (%) = { (W2 - W1) / W1 } × 100

[0106] また、本実施例で用いたポリウレタンの製造例を以下に示す。

[0107] [製造例 1]

数平均分子量 850 のポリ (テトラメチレングリコール) [略称 : PTMG]、数平均分子量 600 のポリ (エチレングリコール) [略号 : PEG]、1,4-ブタンジオール [略号 : BD]、1,5-ペンタンジオール [略号 : MPD]、及び 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート [略号 : MDI] を、PTMG : PEG : BD : MPD : MDI の質量比が 16.0 : 7.5 : 10.5 : 0.73 : 58.1 となるような割合で配合した配合物を調製した。

[0108] そして、配合物を定量ポンプにより同軸で回転する 2 軸押出機に連続的に供給し、溶融した配合物をストランド状に水中に連続的に押出した後、ペレタイザーで細断してペレット化した。このようにしてポリウレタン原料を連続溶融重合させることにより、非脂環式熱可塑性ポリウレタン I を製造した。非脂環式熱可塑性ポリウレタン I は、有機ジイソシアネート単位の総量中に非脂環式ジイソシアネート単位である MDI を 100 モル%含む。非脂環式熱可塑性ポリウレタン I の重量平均分子量は 120,000 であり、イソシアネー

ト基由来の窒素原子の含有量は6.5質量%であった。そして、得られたペレットを70℃で20時間除湿乾燥した。

[0109] [製造例2]

数平均分子量850のポリ(テトラメチレングリコール) [略号: PTMG]、数平均分子量600のポリ(エチレングリコール) [略号: PEG]、1,4-ブタンジオール [略号: BD]、及び4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート [略号: MDI] を、PTMG:PEG:BD:MDIの質量比が16.2:7.6:18.1:58.1となるような割合で配合した配合物を調製した。この配合物を用いた以外は、製造例1と同様にしてポリウレタン原料を連続溶融重合させることにより、非脂環式熱可塑性ポリウレタンⅠⅠを製造した。非脂環式熱可塑性ポリウレタンⅠⅠは、有機ジイソシアネート単位の総量中に非脂環式ジイソシアネート単位であるMDIを100モル%含む。非脂環式熱可塑性ポリウレタンⅠⅠの重量平均分子量は120,000であり、イソシアネート基由来の窒素原子の含有量は6.5質量%であった。そして、得られたペレットを70℃で20時間除湿乾燥した。

[0110] [製造例3]

数平均分子量850のポリ(テトラメチレングリコール) [略称: PTMG]、数平均分子量600のポリ(エチレングリコール) [略号: PEG]、1,4-ブタンジオール [略号: BD]、1,5-ペンタンジオール [略号: MPD]、及びヘキサメチレンジイソシアネート [略号: HDI] を、PTMG:PEG:BD:MPD:HDIの質量比が7.9:3.7:28.2:1.9:58.1となるような割合で配合した配合物を調製した。この配合物を用いた以外は、製造例1と同様にしてポリウレタン原料を連続溶融重合させることにより、脂環式熱可塑性ポリウレタンⅠⅠⅠを製造した。非脂環式熱可塑性ポリウレタンⅠⅠⅠは、有機ジイソシアネート単位の総量中に非脂環式ジイソシアネート単位であるHDIを100モル%含む。脂環式熱可塑性ポリウレタンⅠⅠⅠの重量平均分子量は120,000であり、イソシアネート基由来の窒素原子の含有量は6.5質量%であった。そして、得られたペレツ

トを70℃で20時間除湿乾燥した。

[0111] [製造例4]

数平均分子量850のポリ(テトラメチレングリコール) [略称: PTMG]、数平均分子量600のポリ(エチレングリコール) [略号: PEG]、1,4-ブタンジオール [略号: BD]、1,5-ペンタンジオール [略号: MPD]、及びイソホロンジイソシアネート [略号: IPDI] を、PTMG: PEG: BD: MPD: IPDIの質量比が13.9:6.5:20.0:1.4:58.1となるような割合で配合した配合物を調製した。この配合物を用いた以外は、製造例1と同様にしてポリウレタン原料を連続溶融重合させることにより、脂環式熱可塑性ポリウレタンⅤを製造した。脂環式熱可塑性ポリウレタンⅤは、有機ジイソシアネート単位の総量中に脂環式ジイソシアネート単位であるIPDIを100モル%含む。脂環式熱可塑性ポリウレタンⅤの重量平均分子量は120,000であり、イソシアネート基由来の窒素原子の含有量は6.5質量%であった。そして、得られたペレットを70℃で20時間除湿乾燥した。

[0112] [製造例5]

数平均分子量850のポリ(テトラメチレングリコール) [略称: PTMG]、数平均分子量600のポリ(エチレングリコール) [略号: PEG]、1,4-ブタンジオール [略号: BD]、及びシクロヘキサンメチルイソシアネート [略号: CHI] を、PTMG: PEG: BD: CHIの質量比が19.5:9.2:16.4:54.9となるような割合で配合した配合物を調製した。この配合物を用いた以外は、製造例1と同様にしてポリウレタン原料を連続溶融重合させることにより、脂環式熱可塑性ポリウレタンⅤを製造した。脂環式熱可塑性ポリウレタンⅤは、有機ジイソシアネート単位の総量中に脂環式ジイソシアネート単位であるCHIを100モル%含む。脂環式熱可塑性ポリウレタンⅤの重量平均分子量は120,000であり、イソシアネート基由来の窒素原子の含有量は6.5質量%であった。そして、得られたペレットを70℃で20時間除湿乾燥した。なお、シクロヘキサンメチルイ

ソシアネートとしては、1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexane（三井化学（株）タケネート600 登録商標）を用いた。

[0113] [実施例1]

非脂環式熱可塑性ポリウレタンⅠを小型ニーダーに仕込み、温度240℃、スクリュウ回転数100rpm、混練時間1分間の条件で溶融混練した。そして、非脂環式熱可塑性ポリウレタンⅠ：PE0100,000＝99.5：0.5の質量比になるように、PE0100,000を小型ニーダーに添加し、さらに、温度240℃、スクリュウ回転数60rpm、混練時間2分間の条件で溶融混練した。さらに、温度240℃、スクリュウ回転数100rpm、混練時間4分間の条件で溶融混練した。

[0114] そして、得られた溶融混合物を減圧乾燥機内で、70℃で16時間以上放置して、乾燥した。そして、乾燥された溶融混合物を金属板に挟み、熱プレス成形機（（株）神森工業所 卓上用テストプレス）に挟み、溶融混合物を加熱温度230℃で2分間の条件で溶融させた後、ゲージ圧40kg/cm²で加圧して1分間放置した。そして、それらを室温で冷却した後、熱プレス成形機及び金属板に挟まれた厚さ2.0mmの成形体を取り出した。

[0115] そして、得られた厚さ2.0mmの成形体を110℃で3時間熱処理した後、切削加工することにより30mm×50mmの矩形の試験片を切り出した。そして、その試験片に切削加工することにより、同心円状の筋状溝（幅1.0mm、深さ1.0mm、溝間隔6.5mm）を形成した。そして、厚さ2.0mmの円形の同じ非脂環式熱可塑性ポリウレタンⅠの成形体にその試験片を収容する凹部を形成し、その凹部に試験片をはめ込むことにより、評価用の無発泡の研磨層を得た。そして、以下のように評価した。

[0116] [成形体のデュロメータD硬度]

JIS K 7215準拠のタイプDデュロメータ（（株）島津製作所製のHARDNESS-TESTER）を用いて、荷重保持時間5秒間の条件で、厚さ2.0mmの成形体のタイプDデュロメータの硬度を測定した。

[0117] [成形体のビッカース硬さ]

JIS Z2244準拠のビッカース硬さ計（（株）アカシ製HARDNESS-TESTER MVK-E2）を用いて、厚さ2.0 mmの成形体の、ビッカース硬さを測定した。

[0118] [成形体の乾燥時破断伸度、及び50℃の水で飽和膨潤させたときの飽和膨潤時破断伸度]

厚さ2.0 mmの成形体の代わりに、厚さ0.3 mmの成形体を製造した。そして、厚さ0.3 mmの成形体から2号型試験片（JIS K7113）を打ち抜いた。そして、2号型試験片を湿度48 RH%、23℃で48時間状態調整した。そして、精密万能試験機（（株）島津製作所製のオートグラフAG5000）を用いて状態調整された2号型試験片の引張試験を行い、破断伸度を測定した。引張試験の条件は、チャック間距離40 mm、引張速度500 mm/分、湿度48 RH%、23℃で行った。5本の2号型試験片の破断伸度を測定し、その平均値を乾燥時破断伸度S2（%）とした。一方、50℃の温水に2日間浸漬することにより、2号型試験片を50℃の水で飽和膨潤させた。そして、飽和膨潤させた2号型試験片についても同様の条件で破断伸度を測定し、50℃の水で飽和膨潤させたときの飽和膨潤時破断伸度S1を求めた。

[0119] [50℃の水で飽和膨潤させたときの、成形体の貯蔵弾性率E’]

ゲージ圧40 kg/cm²で加圧して1分間放置して得られた厚さ2.0 mmの成形体を製造した代わりに、ゲージ圧50 kg/cm²で加圧して1分間放置した以外は同様にして、厚さ0.3 mmの成形体を製造した。そして、厚さ0.3 mmの成形体を110℃で3時間熱処理した後、30 mm×5 mmの矩形の型で試験片を打ち抜くことにより、30 mm×5 mmの貯蔵弾性率評価用の試験片を打ち抜いた。そして、50℃の温水に2日間浸漬することにより、貯蔵弾性率評価用の試験片を50℃の水で飽和膨潤させた。そして、動的粘弾性測定装置〔DVEレオスペクトラー（商品名、（株）レオロジー製）〕を用いて、-100～180℃の測定範囲、周波数11.0 Hzで、70℃における動的粘弾性率を測定することにより、50℃の水で飽和膨潤させたときの成形体の貯蔵弾性率E’を求めた。2本の試験片の貯蔵弾性率E’を測定し、その平均値を貯蔵弾性率E’（GPa）とした。

[0120] [50℃の水で飽和膨潤させたときの、成形体の光透過率]

厚さ2.0mmの成形体の代わりに、厚さ0.5mmの成形体を製造した。そして、厚さ0.5mmの成形体を110℃で3時間熱処理した後、切削加工することにより30mm×50mmの矩形に切り出した。そして、50℃の温水に2日間浸漬することにより、試験片を50℃の水で飽和膨潤させた後、表面の水滴を拭きとった。そして、紫外可視分光高度計（（株）島津製作所製の「UV-2450」）を用いて、成形体の試験片の波長550nmの光透過率を下記の条件で測定した。

- ・光源：レーザー波長（550nm）
- ・WIランプ：50W
- ・検出ヘッド出力ヘッド間距離：10cm
- ・試験片の測定位置：検出ヘッドと出力ヘッドとの中間位置

[0121] [水との接触角]

厚さ0.2mm（200μm）に変更した以外は、破断伸度の測定において作成した方法と同様にしてプレス成形シートを得た。そして、プレス成形シートを20℃および65%RHの条件下に3日間放置した後、該シートの接触角を、協和界面化学（株）製DropMaster500を用いて測定した。結果を下記表に示す。

[0122] [研磨特性評価]

評価用の研磨層をCMP装置（（株）荏原製作所製FREX300）のプラテンにセットした。そして、ダイヤモンド番手#100のダイヤモンドドレッサー（（株）旭ダイヤモンド）を用いて、スラリー（Klebosol(R)（株）DuPont）を200mL／分の速度で流しながらドレッサー回転数100rpm、ターンテーブル回転数70rpm、ドレッサー荷重40Nの条件で被研磨基板の表面を研磨した。被研磨基板としては、シリコン基板上にTEOS膜（tetraethoxy silane膜）を3000nm積層させた「SEMATECH764（SKW Associates社製）」を用いた。上述の条件でCMPを行い、平坦化性の指標として、幅250μm（50%デンシティ）のパターンが連続した部分について、凸

部と凹部との差分（以下、残存段差とも称する）を精密段差計（（株）ブルカー製 Dektak XTL）を用いて測定した。なお、残存段差は、30 nm 以下、さらには25 nm 以下である場合には、高い平坦化性を有すると判定した。また、同様にして、凸部の残った膜が100 nm 未満になるまでの研磨時間を測定することにより、研磨速度を評価した。なお、研磨時間は、180 sec 以下、さらには170 sec 以下、とくには160 sec 以下である場合には、高い研磨速度を有すると判定した。

[0123] そして、ウエハ欠陥検査装置（（株）ケーエルエー・テンコール社製SP-3）を用いて、研磨後の被研磨基板の表面の全面における、0.207 μ m よりも大きいスクラッチの個数を計数した。なお、スクラッチが40個未満、さらには30個未満、とくには25個未満である場合には、スクラッチの発生が抑制されていると判定した。

[0124] [バリ評価（溝閉塞の評価）]

評価用の研磨層をCMP装置（（株）荏原製作所製FREX300）のプラテンにセットした。そして、ダイヤ番手#100のダイヤモンドドレッサー（（株）旭ダイヤモンド）を用いて、蒸留水を200 mL／分の速度で流しながらドレッサー回転数100 rpm、ターンテーブル回転数70 rpm、ドレッサー荷重40 Nの条件で研磨パッドの表面を2時間ドレッシングした。

[0125] そして、研磨終了後の評価用の研磨層の溝を走査型電子顕微鏡（SEM）により写真撮影し、バリにより溝が閉塞されているか否かを観察した。なお、50 μ m を超えるバリによって溝が閉塞されている場合をバリが「有り」と評価し、50 μ m を超えるバリが存在せず、溝が閉塞されていない場合を、バリが「無し」と評価した。

[0126] 評価結果を下記表1に示す。また、バリ評価で撮影されたSEM写真を図2に示す。

[0127]

[表1]

実施例番号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ポリウレタン組成物	種類	I	I	I	I	I	I	I	I	I	II	III	I
	非脂肪式熱可塑性ポリウレタン	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	HDI	MDI
	ジイソシアネート単位												
	質量部	99.5	99	99	90	99	99	99	99	99	99	99	99
	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	脂環式熱可塑性ポリウレタン												
	ジイソシアネート単位												
	質量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	種類	PEO	PEO	PEO	PEO	PEO	PEO	PEO-PPO	PEO-PPO	PEO-PPO	PEO	PEO	TPEE
	吸湿性高分子	100,000	30,000	100,000	100,000	1,000,000	7,000,000	100,000	1,000,000	7,000,000	100,000	100,000	100,000
成形体	デュロメータD硬度	0.5	1	1	10	1	10	1	10	1	10	10	1
	ピッカース硬さ	72	72	71	64	72	72	73	73	73	72	71	70
	飽和膨潤時破断伸びS1(%)	17	19	14	10	16	17	20	19	20	15	15	18
	乾燥時破断伸びS2(%)	255	319	280	302	287	320	313	308	300	297	320	260
	SI/S2	185	212	198	212	208	185	230	217	224	214	233	170
	50℃の水で飽和膨潤したときの550nmの光の透過率(%)	1.4	1.5	1.4	1.4	1.4	1.7	1.4	1.4	1.3	1.4	1.4	1.5
	50℃の水で飽和膨潤したときの貯蔵弾性率E' [GPa]	78	70	76	73	69	63	71	64	65	68	68	77
	水との接触角(度)	0.19	0.20	0.23	0.17	0.18	0.16	0.21	0.19	0.22	0.20	0.17	0.18
	水との接触角(度)	77	76	75	78	76	77	79	75	75	76	74	73
	バリ評価	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
評価結果	残存段差 (mm)	20	32	21	28	24	14	18	19	18	23	20	22
	研磨時間 (sec)	156	150	150	175	168	152	143	150	166	156	163	155
	スクラッチ数(個)	10	8	8	4	5	12	7	5	13	10	17	10

[0128] [実施例2～12、比較例1～8]

ポリウレタン組成物の種類を表1または表2に示したような組成に変更した以外は、実施例1と同様にして成形体または研磨層の特性を評価した。結果を表1または下記表2に示す。なお、比較例7では吸湿率0.08%のアク

リルニトリルースチレン共重合体を用いた。

[0129] [表2]

比較例番号			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
ポリウレタン組成物	非脂環式熱可塑性ポリウレタン	種類	I	I	I	I	I	I	I	III
		ジイソシアネート単位	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	HDI
		質量部	100	85	85	85	80	99	99	85
	脂環式熱可塑性ポリウレタン	種類	—	—	IV	V	—	—	—	—
		ジイソシアネート単位	—	—	IPDI	CHI	—	—	—	—
		質量部	—	—	14	14	—	—	—	—
	吸湿性高分子	種類	—	PEO 100,000	PEO 1,000,000	PEO 1,000,000	PEO 1,000,000	PEO 5,000	—	PEO 100,000
		質量部	—	15	1	1	20	1	—	15
	アクリルニトリルースチレン共重合体	質量部	—	—	—	—	—	—	1	—
成形体	デュロメータD硬度		73	58	74	73	57	77	72	59
	ビッカース硬さ		21	9	25	18	7	32	13	8
	飽和膨潤時破断伸度S1(%)		219	101	96	85	213	236	192	121
	乾燥時破断伸度S2(%)		167	88	67	56	178	153	101	90
	S1/S2		1.31	1.15	1.43	1.52	1.20	1.54	1.90	1.34
	50℃の水で飽和膨潤したときの550nmの光の透過率(%)		72	60	12	18	65	68	26	66
	50℃の水で飽和膨潤したときの貯蔵弾性率E' [GPa]		0.25	0.12	0.31	0.28	0.11	0.32	0.29	0.12
	水との接触角(度)		76	81	82	80	79	78	77	73
評価結果	バリ評価		有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
	残存段差(nm)		32	65	35	36	68	28	45	41
	研磨時間(sec)		180	213	209	205	198	221	197	200
	スクラッチ数(個)		17	38	27	41	27	29	47	45

[0130] 上記表に示しているように、実施例1～12の研磨パッドでは、バリ試験において、バリが発生せず、凹部である溝が閉塞されなかった。また、残存段差も小さく、平坦化性にも優れていた。また、研磨時間も短く、高い研磨速度が得られた。さらに、スクラッチの発生も少なかった。このように、本発明に係る研磨パッドは、高い研磨速度、高い平坦化性、及び発生するスクラッチの低減と、ドレス性の向上とを両立させることができた。一方、破断伸度の小さい比較例1～8の研磨パッドでは、バリ試験において、バリが発生し、溝が閉塞された。

符号の説明

[0131] 1 プラテン

- 2 スラリー供給ノズル
- 3 キャリア
- 4 ドレッサー
- 5 被研磨基板
- 10 研磨パッド
- 20 CMP装置

請求の範囲

- [請求項1] ポリウレタン組成物の成形体である研磨層を含む研磨パッドであって、
- 前記ポリウレタン組成物は、有機ジイソシアネート単位として非脂環式ジイソシアネート単位を含む熱可塑性ポリウレタン90～99.9質量%と、吸湿率0.1%以上の吸湿性高分子0.1～10質量%とを含有し、
- 前記成形体は、JIS K 7215準拠のタイプDデュロメータで、荷重保持時間を5秒間の条件で、測定された、60以上75未満のD硬度を有する、ことを特徴とする研磨パッド。
- [請求項2] 前記熱可塑性ポリウレタンは、前記有機ジイソシアネート単位の総量中に、前記非脂環式ジイソシアネート単位である4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート単位を90～100モル%含む、請求項1に記載の研磨パッド。
- [請求項3] 前記ポリウレタン組成物は、前記熱可塑性ポリウレタン99～99.9質量%と、前記吸湿性高分子0.1～1質量%とを含有する、請求項1または2に記載の研磨パッド。
- [請求項4] 前記吸湿性高分子は、ポリエチレンオキサイド及びポリエチレンオキサイドープロピレンオキサイドブロック共重合体から選ばれる少なくとも1種を含む請求項1～3の何れか1項に記載の研磨パッド。
- [請求項5] 前記吸湿性高分子は、重量平均分子量が70,000～4,000,000である請求項1～4の何れか1項に記載の研磨パッド。
- [請求項6] 前記成形体は、50℃の水で飽和膨潤させたときの、飽和膨潤時破断伸度が250～400%である、請求項1～5の何れか1項に記載の研磨パッド。
- [請求項7] 前記成形体は、湿度48RH%、23℃における、乾燥時破断伸度が150～250%である、請求項1～6の何れか1項に記載の研磨パッド。

- [請求項8] 前記成形体は、前記飽和膨潤時破断伸度 S_1 と前記乾燥時破断伸度 S_2 との比 S_1/S_2 が $1.0 \sim 2.0$ である、請求項7に記載の研磨パッド。
- [請求項9] 前記成形体は、 50°C の水で飽和膨潤させたときの、厚さ 0.5 mm のシートにおいて、波長 550 nm のレーザー光透過率が 60% 以上である、請求項1～8のいずれか1項に記載の研磨パッド。
- [請求項10] 前記成形体は、ビッカース硬さが5以上21未満である、請求項1～9のいずれか1項に記載の研磨パッド。
- [請求項11] 前記成形体は、 50°C の水で飽和膨潤させたときの貯蔵弾性率が $0.1 \sim 1.0\text{ GPa}$ である、請求項1～10のいずれか1項に記載の研磨パッド。
- [請求項12] 前記成形体が無発泡成形体である、請求項1～11のいずれか1項に記載の研磨パッド。