

明 細 書

発明の名称：研磨パッド及び研磨パッドの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、研磨パッド及びその製造方法に関し、特にベアシリコン、半導体デバイス、磁気ディスクのディフェクトの発生を抑える仕上げ研磨パッド及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイス等の研磨に用いる研磨パッドは、硬質、軟質に大別され、硬質はウレタンプレポリマーを鎖伸長させながら成形する乾式法が、軟質はウレタン樹脂溶液を凝固浴で成形し乾燥する湿式法が主流である。近年、被研磨物の平坦性、均一性（ユニフォーミティ）が高度に要求されるようになり、仕上げ研磨工程等に軟質研磨パッドを利用するケースが増えている。

特に、ベアシリコン、半導体デバイス、磁気ディスクの仕上げ研磨工程には、研磨量、研磨平坦性に優れると共に、研磨傷（ディフェクトともいう）の発生を抑えることが特に望まれる。従来、仕上げ研磨工程は、湿式ウレタン樹脂フィルムを研磨層とする研磨パッドが用いられてきた（例えば特許文献1、2参照）。

しかしながら、従来の湿式研磨パッドは、依然として研磨傷を招きやすいという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平2-220838号公報

特許文献2：特開2011-067923号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上述のとおり、従来の湿式ウレタン樹脂フィルムを研磨層とする研磨パッドを用いると依然として研磨傷が生じやすいという問題がある。本発明者ら

は、研磨層を構成する樹脂マトリックスに添加する成膜助剤や発泡制御助剤などの成分の一部が樹脂フィルムの成膜において使用する溶媒に対して不溶であり、未溶解分として残存することが、研磨傷を助長する1つの原因であることをつきとめた。特に、カーボンブラック等のフィラーは、弾性特性の改質や研磨安定性を高めるなどの目的で、湿式樹脂フィルムに処方されているが、その不溶成分が研磨傷の主たる要因となることが見いだされた。

一方、成膜助剤や発泡制御助剤は膜形成において安定化剤の役割を果たすため、これらを除去したり、量を少なくすると成膜性に問題が生じる。

従って、本発明は、かかる欠点を克服し、研磨傷の少ない研磨を可能とし、かつ安定な膜を形成することができる仕上げ用研磨パッドの製造方法及び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

[0005] 本発明は以下の研磨パッド及びその製造方法により上記課題を解決するものである。

(1) 成膜基材上にポリウレタン樹脂フィルムを研磨層として有する研磨パッドの製造方法であって、

ポリウレタン樹脂及び添加剤を含むポリウレタン樹脂フィルム形成用組成物を、前記樹脂の可溶性溶媒に溶解する工程、

前記溶液中の不溶成分が、ポリウレタン樹脂フィルム形成用組成物の全質量（固形分質量）に対して1質量%未満となるように不溶成分を除去する工程、

前記不溶成分を除去した溶液に、貧溶媒を、樹脂の固形分質量1gに対して、式1：ポリウレタン樹脂の前記貧溶媒に対する凝固価（m l）×A（A＝0.007～0.027）により計算される量（m l）において添加し、混合する工程、

前記混合溶液を湿式凝固法により成膜基材上で成膜してポリウレタン樹脂フィルムを作成する工程、
を含む研磨パッドの製造方法。

(2) ポリウレタン樹脂の可溶性溶媒が水混和性の有機溶媒であることを特徴とする(1)記載の製造方法。

(3) 成膜基材上に、湿式凝固法により成膜したポリウレタン樹脂フィルムを研磨層として有する研磨パッドであって、前記フィルムを形成するポリウレタン樹脂の可溶性溶媒に前記ポリウレタン樹脂フィルムを溶解したときの不溶成分が、前記ポリウレタン樹脂フィルムの乾燥質量に対して1質量%未満であり、前記ポリウレタン樹脂の凝固価(水を貧溶媒とする)が8~20(m l)の範囲であり、かつ前記ポリウレタン樹脂フィルムからなる研磨層表面の発泡個数が100個/m m²~270個/m m²である研磨パッド。

(4) (1)または(2)記載の製造方法により製造され、かつポリウレタン樹脂の凝固価(水を貧溶媒とする)が8~20(m l)の範囲である、研磨パッド。

(5) ポリウレタン樹脂フィルムからなる研磨層表面の平均開口径が30 μm以上である、(3)または(4)に記載の研磨パッド。

発明の効果

[0006] 本発明の研磨パッド及びその製造方法により、ディフェクトの発生を抑制することができ、かつ安定した成膜性を有する研磨パッドを提供することができる。

本発明の研磨パッドの製造方法により、不溶解分(不溶成分)の局在、凝集等が軽減され、その結果得られた研磨パッドでは、研磨時のディフェクトの発生が抑制される。また、式1を満たす量の貧溶媒を添加することにより、カーボンブラック等の添加剤を入れない処方であっても、安定な成膜性を有するポリウレタン樹脂フィルムからなる研磨層を得ることができる。更に、本発明の研磨パッドの研磨層の適切な凝固価により、研磨時にスラリー循環斑による偏摩耗が起きにくいので、スラッジ溜まりによるディフェクト発生を抑えられる。硬度や発泡個数、電流値(=摩擦抵抗)などが好ましい範囲内にあると、研磨効率(レートや均一性)に優れる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]実施例1のポリウレタン樹脂フィルムの断面図（SEM35倍及び50倍）である。

[図2]実施例2のポリウレタン樹脂フィルムの断面図（SEM35倍及び50倍）である。

[図3]比較例2のポリウレタン樹脂フィルムの断面図（SEM50倍及び100倍）である。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明を実施するための形態を説明する。

1. 研磨パッドの製造方法

本発明の研磨パッドの製造方法は、成膜基材上にポリウレタン樹脂フィルムを研磨層として有する研磨パッドの製造方法であって、以下の工程を含む。

ーポリウレタン樹脂及び添加剤を含むポリウレタン樹脂フィルム形成用組成物を、前記樹脂の可溶性溶媒に溶解する工程

ー前記溶液中の不溶成分が、ポリウレタン樹脂フィルム形成用組成物の全質量に対して1質量%未満となるように不溶成分を除去する工程

ー前記不溶成分を除去した溶液に、前記ポリウレタン樹脂に対し、貧溶媒を、樹脂の固形分1gに対して、式1：ポリウレタン樹脂の前記貧溶媒に対する凝固価（ml）×A（A=0.007～0.027）により計算される量（ml）において添加し、混合する工程ー前記混合溶液を湿式凝固法により成膜基材上で成膜させてポリウレタン樹脂フィルムを作成する工程

[0009] 各工程について説明する。

1. 1. ポリウレタン樹脂及び添加剤を含むポリウレタン樹脂フィルム形成用組成物を、ポリウレタン樹脂の可溶性溶媒に溶解する工程

本発明の研磨パッドの研磨層であるポリウレタン樹脂フィルムは、ポリウレタン樹脂を主成分として含む。主成分として含む、とは、フィルム乾燥質量に対して50質量%以上、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは90質量%以上含む、ことを意味する。

ポリウレタン樹脂の種類に特に制限はなく、種々のポリウレタン樹脂の中から使用目的に応じて選択すればよい。例えば、ポリエステル系、ポリエーテル系、又はポリカーボネート系の樹脂を用いることができる。

ポリエステル系の樹脂としては、エチレングリコールやブチレングリコール等とアジピン酸等とのポリエステルポリオールと、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート等のジイソシアネートとの重合物が挙げられる。ポリエーテル系の樹脂としては、ポリテトラメチレンエーテルグリコールやポリプロピレングリコール等のポリエーテルポリオールと、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート等のイソシアネートとの縮合物が挙げられる。ポリカーボネート系の樹脂としては、ポリカーボネートポリオールと、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート等のイソシアネートとの重合物が挙げられる。これらの樹脂は、DIC（株）製の商品名「クリスボン」や、三洋化成工業（株）製の商品名「サンブレン」、大日精化工業（株）製の商品名「レザミン」など、市場で入手可能な樹脂を用いてもよく、所望の特性を有する樹脂を自ら製造してもよい。

[0010] 本発明の研磨層には、ポリウレタン樹脂に加え、必要に応じた成膜助剤、発泡制御助剤等の添加剤を含む。添加剤は、好ましくは、成膜助剤、発泡制御助剤からなる群より選択される。

成膜助剤としては、疎水性活性剤等が挙げられる。疎水性活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、グリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステルなどのノニオン系界面活性剤や、アルキルカルボン酸などのアニオン系界面活性剤が挙げられる。

発泡制御助剤としては、親水性活性剤等が挙げられる。親水性活性剤としては、例えば、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、磷酸エステル塩等のアニオン界面活性剤が挙げられる。

成膜助剤を添加剤として添加する場合には、ポリウレタン樹脂フィルム形

成用組成物の固形分質量に対して0.2～10質量%添加することが好ましい。発泡抑制助剤を添加剤として添加する場合には、ポリウレタン樹脂フィルム形成用組成物の固形分質量に対して0.2～10質量%添加することが好ましい。

[0011] ポリウレタン樹脂の可溶性溶媒としては、水混和性の有機溶媒が挙げられる。前記有機溶媒としては、ポリウレタン樹脂を溶解することができ且つ水混和性であれば特に制限なく用いることが出来る。例としては、N、N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N、N-ジメチルアセトアミド（DMAc）、テトラヒドロフラン（THF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N-メチルピロリドン（NMP）、アセトンなどが挙げられる。これらの中でも、DMF又はDMAcが好ましく用いられる

[0012] 上述したポリウレタン樹脂可溶性溶媒中のポリウレタン樹脂濃度は、好ましくは15～50質量%、より好ましくは20～40質量%である。上記範囲内の濃度であれば、ポリウレタン含有溶液が適度な流動性を有し、後の塗布工程において成膜基材に均一に塗布することができる。

[0013] 1. 2. 溶液中の不溶成分が、ポリウレタン樹脂フィルム形成用組成物の全質量（固形分質量）に対して1質量%未満となるように不溶成分を除去する工程

上述したポリウレタン樹脂及び添加剤を含むポリウレタン樹脂フィルム形成用組成物をポリウレタン樹脂可溶性溶媒に溶解した後、溶液中の不溶成分が、ポリウレタン樹脂フィルム形成用組成物の全質量（固形分質量）に対して1質量%未満となるように、より好ましくは0.5質量%未満、更に好ましくは0質量%となるように不溶成分を除去する。

溶液中の不溶成分を除去する方法としては、遠心分離、濾過、粉碎等の方法が挙げられるが、濾過による方法が簡便であり好ましい。濾過では5～30 μ mのフィルター孔径を有する不織布フィルターを使用することが好ましい。フィルターの材質としてはナイロン、ポリエステル、ポリプロピレン、グラスファイバー、フッ素系(PTFE/PFA)、ステンレスが挙げられるが、いず

れのものを使用してもよい。耐薬品性とコンタミネーション（汚染物質の混入）防止の観点から、フッ素系、ポリエステル、ポリプロピレンを材質とするフィルターを用いることが好ましい。

[0014] 1. 3. 不溶成分を除去した溶液に、ポリウレタン樹脂に対し、貧溶媒を、樹脂の固形分 1 g に対して、式 1 : ポリウレタン樹脂の前記貧溶媒に対する凝固価 (m l) $\times$ A (A = 0.007 ~ 0.027) により計算される量 (m l) において添加し、混合する工程

本発明において、貧溶媒は溶解度を下げるような溶媒と定義することができる。ポリウレタン樹脂に対する貧溶媒の例としては、水、低級アルコール、低炭素数のケトン類が挙げられ、水であることが好ましい。

ポリウレタン樹脂に対する貧溶媒を、式 1 : ポリウレタン樹脂の凝固価 (m l) $\times$ A (A = 0.007 ~ 0.027) により計算される量 (m l / g (ポリウレタン樹脂質量)) において添加する。貧溶媒を添加することで発泡制御助剤や成膜安定助剤がなくても安定した成膜ができる。貧溶媒の添加量は式 1 で算出される値の範囲よりも少ないと、発泡構造が不十分で成膜が安定せず、逆に多いと凝集が過多になり樹脂フィルムの均一性が阻害されることになる。

式 1 における A は、ポリウレタン樹脂フィルムを用いて実際に研磨パッドを作成した後、研磨レート、均一性、ディフェクト (D e f e c t) を評価し、好ましい範囲の水添加量と凝固価から求めた値である。

[0015] 本明細書において「凝固価」とは、ポリウレタン樹脂含有溶液中のポリウレタン樹脂が 1 質量%になるように、ポリウレタン樹脂形成用組成物の希釈に実際に使用されるポリウレタン樹脂可溶性溶媒で希釈した希釈樹脂含有溶液を作成し、この溶液 100g を 25℃ に温度調整しながら、スターラーで攪拌しつつ、25℃ の貧溶媒を滴下し、ポリウレタン樹脂がゲル化して白濁が消えなくなる点に到達するのに要した滴下水量 (m l) で表される。

ポリウレタン樹脂は、貧溶媒が水である場合に、凝固価が 8 ~ 20 (m l) であることが好ましく、8 ~ 15 (m l) であることがより好ましい。凝

固価が上記範囲内であると、良好な気泡形状が得られやすくなる。

[0016] 1. 4. 混合溶液を湿式凝固法により成膜基材上で成膜させてポリウレタン樹脂フィルムを作成する工程

不溶成分を除去した溶液に貧溶媒を混合した混合溶液を、湿式凝固法により成膜基材上で成膜する。

本発明において、成膜基材とは、研磨パッドの基体の役割をする材料であり、本技術分野で通常用いられる基材であれば特に制限なく用いることができる。例としては、ポリエステルフィルム、ポリオレフィンフィルム等の可撓性のある高分子フィルム、弾性樹脂を含浸固着させた不織布等が挙げられ、中でもポリエステルフィルムが好ましく用いられる。

[0017] 湿式凝固法とは、ポリウレタン樹脂フィルム形成用組成物を含む溶液から成膜基材上に膜を形成する方法であって、塗工工程、凝固工程及び洗浄乾燥工程を含む成膜方法である。

塗工工程は、ポリウレタン樹脂フィルム形成用組成物を含む溶液を、ナイフコーター、リバースコーター等により成膜基材上に略均一となるように、連続的に塗布する工程である。

[0018] 凝固工程は、ポリウレタン樹脂フィルム形成用組成物を含む溶液が塗布された基材を、ポリウレタン樹脂に対して貧溶媒である水を主成分とする凝固液に浸漬する工程である。

凝固液としては、水、水とDMF等の極性溶媒との混合溶液などが用いられる。中でも、水又は水とDMF等の極性溶媒との混合溶液が好ましい。極性溶媒としては、ポリウレタン樹脂を溶解するのに用いた水混和性の有機溶媒、例えばDMF、DMAc、THF、DMSO、NMP、アセトンが挙げられる。また、水と極性溶媒との混合溶媒中の極性溶媒の濃度は0.5～30質量%が好ましい。

凝固液の温度や浸漬時間に特に制限はなく、例えば5～80℃で5～60分間浸漬すればよい。

[0019] 洗浄乾燥工程は、凝固浴で凝固させて得られたフィルム状のポリウレタン

樹脂を成膜基材から剥離した後又は剥離せずに洗浄、乾燥処理を行う工程である。

洗浄処理により、ポリウレタン樹脂中に残留する有機溶媒が除去される。洗浄に用いられる洗浄液としては、水が挙げられる。

洗浄後、ポリウレタン樹脂を乾燥処理する。乾燥処理は従来行われている方法で行えばよく、例えば80～150℃で5～60分程度乾燥機内で乾燥させればよい。上記の工程を経て、ポリウレタン樹脂フィルムを得ることができる。

[0020] さらに、本発明では、必要に応じて、ポリウレタン樹脂フィルムの表面及び／又は裏面を研削処理したり、溝加工やエンボス加工を表面に施してもよく、基材及び／又は粘着層を研磨層と張り合わせてもよく、光透過部を備えてもよい。

表面の研削処理を行うことが特に好ましい。研削処理の方法に特に制限はなく、公知の方法により研削することができる。具体的には、サンドペーパーによる研削が挙げられる。研削量は目標のフィルム厚さ、開口径、開口率に合わせて適宜設定することができるが、例えば50～500 μm 程度である。

溝加工及びエンボス加工の形状に特に制限はなく、例えば、格子型、同心円型、放射型などの形状が挙げられる。

[0021] 上記の製造方法により得られた本発明の研磨パッドは、成膜時の膜形成用組成物の溶媒への不溶成分が少ないため、成膜時に不均一性が生じにくく、均一な樹脂フィルムを作成できる。

また、本発明の製造方法では、凝固価（水を貧溶媒とする）が特定の範囲の樹脂を使用し、貧溶媒を所定量添加して製造した結果、研磨時に、研磨スラリーとの親和性が高くなり、スラリー循環がスムーズとなるという予想外の効果が得られる。樹脂溶液に貧溶媒の水が混合されていることで、樹脂溶液の凝固前に、樹脂溶液内部でポリウレタン樹脂の一部に凝集が生じる。この凝集に伴い、凝固液中で緻密なスキン層が形成されにくくなり、樹脂溶液

への凝固液の浸入と、凝固液への溶媒の抜けとが滞ることなく進行し安定して置換される。

例えば、ポリウレタン樹脂フィルム形成用組成物を溶解する溶媒としてDMFを使用した場合、DMFと凝固液との置換の進行により連続状の発泡構造を有するシート状のポリウレタン樹脂が形成される。DMFが樹脂溶液から脱溶媒し、DMFと凝固液とが置換することにより、スキン層より内側のポリウレタン樹脂中にセルが形成され、セルを網目状に連通する連通孔が形成される。このとき、成膜基材のPET製フィルムが水を浸透させないため、樹脂溶液の表面側（スキン層側）で脱溶媒が生じて成膜基材側が表面側より大きなセルが形成される。

[0022] 2. 研磨パッド

本発明の研磨パッドの1つの態様は、成膜基材上に、湿式凝固法により成膜したポリウレタン樹脂フィルムを研磨層として有する研磨パッドであって、前記フィルムのポリウレタン樹脂の可溶性溶媒に前記ポリウレタン樹脂フィルムを溶解したときの不溶成分が、ポリウレタン樹脂フィルム形成用組成物の全質量(固形分質量)に対して1質量%未満であり、凝固価（水を貧溶媒とする）が8～20（m l）の範囲である研磨パッドである。

また、本発明の研磨パッドの他の態様は、成膜基材上に、湿式凝固法により成膜したポリウレタン樹脂フィルムを有する研磨パッドであって、ポリウレタン樹脂の凝固価（水を貧溶媒とする）が8～20（m l）の範囲であり、上述した製造方法により製造された研磨パッドである。

成膜基材、ポリウレタン樹脂、添加剤、ポリウレタン樹脂の可溶性溶媒、凝固価、貧溶媒はいずれも、製造方法に関して記載したものと同一である。

[0023] 本発明の研磨パッドに用いられるポリウレタン樹脂の凝固価（水を貧溶媒とする）は8～20（m l）の範囲であり、好ましくは8～15（m l）である。凝固価（水を貧溶媒とする）が前記特定の範囲の樹脂を使用し、貧溶媒を所定量添加して成膜すると、緻密なスキン層が形成されにくく、研磨スラリーとの親和性が高くなるからである。

[0024] また、本発明のポリウレタン樹脂フィルムのショアA硬度は、40°以下であることが好ましく、10～40°であることが更に好ましい。

A硬度が上記の範囲より小さくなると、弾性が極度に大きくなるため被研磨物と接触した際にパッド自体が大きく変形し、平坦化性能が悪くなる。一方で上記の範囲より大きくなると、弾性が欠如することによりディフェクトが発生するようになる。

[0025] 本発明のポリウレタン樹脂フィルム（研磨層）は、以下の研磨条件にて研磨するときの研磨機定盤の電流値が10～20Aの範囲になるよう、エンボス加工または溝加工、パンチング加工して、接触面積を調整することが好ましい。

特にエンボス加工を行うことが好ましい。その場合、樹脂マトリックスの流動開始温度は220℃以下が好ましく、150～220℃であることが更に好ましい。流動開始温度が低すぎると、研磨加工時の発熱によるポリウレタン樹脂フィルムのへたりが大きくなるため、被研磨物の平坦性を損なうこととなる。反対に、流動開始温度が高すぎると、元々の樹脂が硬くなるため、被研磨物に対するディフェクトが発生しやすくなる。

[0026] また、本発明のポリウレタン樹脂フィルムの発泡個数は100個/mm²～270個/mm²であることが好ましく、130個/mm²～240個/mm²であることが更に好ましい。上記範囲であると、研磨レート及び均一性の双方が良好であり、更にディフェクトの発生を抑制することができる。なお、本明細書において「発泡個数」とは、ポリウレタン樹脂フィルムからなる研磨層表面（研削処理後）の単位面積当たりの気泡の個数を意味する。「発泡個数」は、例えば、電子顕微鏡等で表面を拡大し、画像処理ソフトを用いて測定することができる。

[0027] 本発明の研磨パッドにおけるポリウレタン樹脂フィルムの開口面積比率は、5～30%の範囲内であり、10～30%がより好ましい。本明細書において、開口面積比率とは、ポリウレタン樹脂シートからなる研磨層表面（研削処理後）の全面積に対する開口面積の割合（%）を意味する。開口面積比

率（％）の測定は、例えば、走査型電子顕微鏡により観察して得られる、ある一定面積における開口部（気泡）の面積から求めることができる。

[0028] 本発明のポリウレタン樹脂フィルムからなる研磨層表面（研削処理後）の平均開口径は、 $30\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $30\sim 50\mu\text{m}$ の範囲内であることが更に好ましく、更に $35\sim 50\mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましい。平均開口径が上記範囲内であると、面品位の高い研磨をすることができる。本明細書において、平均開口径は、マイクロスコープ（VH-6300、KEYENCE製）でパッド表面の約 1.3mm 四方の範囲（溝やエンボスの部分を除く）を175倍に拡大して観察し、得られた画像を画像処理ソフト（Image Analyzer V20LAB Ver. 1.3、ニコン製）により二値化処理して気泡個数を確認し、また、各々の気泡の面積から円相当径及びその平均値（平均気泡径）を算出した。なお、気泡径のカットオフ値（下限）を $10\mu\text{m}$ とし、ノイズ成分を除外した。

[0029] 本発明の研磨パッドは、ポリウレタン樹脂フィルム全体に渡って厚さ方向に縦長で丸みを帯びた円錐状（断面縦長三角状）の発泡が略均等に分散した状態で形成されている。発泡の縦長方向の長さは、ポリウレタン樹脂フィルムの厚さの範囲でバラツキを有している。発泡は、研磨面側の孔径が裏面側の孔径より小さく形成されている。

[0030] 本発明のポリウレタン樹脂は、 $1\sim 20\text{MPa}$ の樹脂モジュラスを有することが好ましく、 $3\sim 10\text{MPa}$ であることがより好ましい。樹脂モジュラスとは、樹脂の硬さを表す指標であり、無発泡の樹脂フィルムを100%伸ばしたとき（元の長さの2倍に伸ばしたとき）に掛かる荷重を単位面積で割った値である（以下、100%モジュラスと呼ぶことがある。）。この値が高い程、硬い樹脂である事を意味する。樹脂モジュラスが上記範囲内であると、研磨パッドに求められる適度な弾性特性から、被研磨物を効率良く高品位で研磨できるといった効果が得られる。樹脂モジュラスが低すぎると、研磨パッドの表面が被研磨物の表面の凹凸に追従しすぎて、研磨平坦性が得られにくくなり、逆に高すぎると、ディフェクトを招き易くなるので、好まし

くない。

[0031] 本発明の研磨パッドは、ポリウレタン樹脂フィルムの研磨層のみからなる単層構造であってもよく、研磨層の研磨面とは反対の面側に他の層（下層、支持層）を貼り合わせた複層からなっているいてもよい。他の層の特性は特に限定されるものではないが、研磨層の反対の面側に研磨層よりも硬い（A硬度の高い）層が張り合わされていることが好ましい。研磨層よりも硬い層が設けられることにより、研磨定盤の微小な凹凸が研磨面の形状に影響することを回避でき、研磨平坦性が更に向上する。また、研磨布の剛性が総じて高くなることにより、研磨布を定盤に貼着させる際の、皺の発生などを抑制することができる。

[0032] また、本発明において、研磨パッドが複層構造を有する場合には、複数の層同士を両面テープや接着剤などを用いて、必要により加圧しながら接着・固定すればよい。この際用いられる両面テープや接着剤に特に制限はなく、当技術分野において公知の両面テープや接着剤の中から任意に選択して使用することが出来る。

[0033] 本発明の研磨パッドを使用するときは、研磨パッドを研磨層の研磨面が被研磨物と向き合うようにして研磨機の研磨定盤に取り付ける。そして、スラリーを供給しつつ、研磨定盤を回転させて、被研磨物の加工表面を研磨する。

本発明の研磨パッドにより加工される被研磨物としては、ベアシリコン、半導体デバイス、磁気ディスクなどが挙げられる。中でも、本発明の研磨パッドは、半導体デバイスの仕上げ研磨に特に適しており好ましい。

[0034] なお、本発明の研磨パッドは、表面研削（バフ処理）を行うことや表面をスライスして除去することを妨げるものではない。

[0035] （本発明の作用効果）

本発明では、成膜時の膜形成用組成物の溶媒への不溶成分が少ないため、成膜時に不均一性が生じにくく、均一な樹脂フィルムを作成できる。

また、本発明の研磨パッドは、凝固価（主に水を貧溶媒とする）が特定の

範囲の樹脂を使用した結果、研磨時に、研磨スラリーとの親和性が高くなり、スラリー循環がスムーズとなるという予想外の効果も得られた。これは、特定の凝固価を有する樹脂の成膜時に貧溶媒を加えると、樹脂溶液内部で樹脂成分の一部が凝集し、この凝集によって、凝固浴内での緻密なスキン層形成がされにくくなることによると考えられる。すなわち、樹脂溶液への凝固液の侵入と、凝固液への溶媒の抜け速度が速くなり、安定して溶媒の置換が行われる結果、緻密なスキン層が形成されなくなったものと考えられる。

実施例

[0036] [実施例 1]

下記表 1 に示すように、凝固価（水を貧溶媒とする）10.8 のポリエステル系ポリウレタン樹脂（30 質量部）及び DMF（70 質量部）を含む溶液 100 質量部に、別途 DMF 60 質量部、水 5 質量部を添加し、混合することにより樹脂含有溶液を得た。

得られた樹脂含有溶液を、濾過することにより、不溶成分を除去した。前記溶液をポリエステルフィルム上にキャストした。その後、樹脂含有溶液をキャストしたポリエステルフィルムを凝固浴（凝固液は水）に浸漬し、該樹脂含有溶液を凝固させた後、洗浄・乾燥させて、樹脂フィルムを得た。得られた樹脂フィルムの表面を研削処理したのち、樹脂フィルムと両面テープとを貼り合わせ研磨パッドを得た。なお、表 1 において、特に断りのない限り、「部」とは、質量部を意味する。

樹脂 1：ポリエステル系ポリウレタン樹脂、100%モジュラス 7.8 MPa、凝固価 10.8

樹脂 2：ポリエステル系ポリウレタン樹脂、100%モジュラス 6.0 MPa、凝固価 13.3

[0037] [実施例 2～5 及び比較例 1～3]

実施例 2～5 については、樹脂の種類及び貧溶媒量（表 1 に記載されたもの）以外の条件を実施例 1 と同様にして、研磨パッドを製造した。

比較例 1 はカーボンブラックを添加して貧溶媒を使用しない以外は実施例

2と同様に製造した。比較例2は貧溶媒を添加しない以外は実施例2と同様に製造した。比較例3は貧溶媒の添加量を増やした以外は実施例2と同様に製造した。

[0038] <物性評価>

「未溶解分」の測定値、および測定方法

ポリウレタン樹脂を溶解可能な溶媒DMFで、ポリウレタン樹脂フィルムを、固形分濃度1質量%になるように溶解し、遠心分離後に濾過（濾過フィルター孔径：1 μm 、材質：セルロース）して、濾紙を風乾、重量から未溶解分を求めた。

[0039] 「発泡個数」の測定方法

平均気泡径（ μm ）、1 mm^2 当たりの気泡個数は、マイクロ스코プ（VH-6300、KEYENCE製）でパッド表面の約1.3 mm 四方の範囲（溝やエンボスの部分を除く）を175倍に拡大して観察し、得られた画像を画像処理ソフト（Image Analyzer V20LAB Ver. 1.3、ニコン製）により二値化処理して気泡個数を確認し、また、各々の気泡の面積から円相当径及びその平均値（平均気泡径）を算出した。なお、気泡径のカットオフ値（下限）を10 μm とし、ノイズ成分を除外した。

[0040] 「ショアA硬度」の測定は、発泡シートから試料片（10 $\text{cm} \times 10 \text{cm}$ ）を切り出し、複数枚の試料片を厚さが4.5 mm 以上となるように重ね、A型硬度計（日本工業規格、JIS K 7311）にて測定した。例えば、1枚の試料片の厚さが1.4 mm の場合は、4枚を重ねて測定した。

[0041] 平均開口径（ μm ）および開口面積比率（%）の測定は、走査型電子顕微鏡（日本電子株式会社製、JSM-5500LV）で約5 mm 四方の範囲を1000倍に拡大し9カ所観察した。この画像を画像処理ソフト（Image Analyzer V20LAB Ver. 1.3、ニコン製）により二値化処理して開口個数（気泡個数）を確認し、各々の開口（気泡）の面積から円相当径及びその平均値を平均開口径として算出した。また、5 mm 四方の範囲における開口（気泡）の面積割合を開口面積比率（%）として算出

した。なお、気泡径のカットオフ値（下限）を $11\mu\text{m}$ とし、ノイズ成分を除外した。

[0042] <研磨試験>

各実施例及び比較例の研磨パッドについて、以下の研磨条件で研磨加工を行い、研磨レート、研磨均一性及びディフェクトの有無を測定した。被研磨物としては、12インチのシリコンウェハ上にテトラエトキシシランをCVDで絶縁膜を $1\mu\text{m}$ の厚さになるように形成した基板（均一性（CV%）が13%）を用いた。25枚の基板を準じ研磨し、1枚目、10枚目、25枚目の研磨レートと研磨均一性からレートの安定性を評価した。

研磨機 EBARA F-REX300

研磨ヘッド GII

スラリー Planar社 Slurry

ワーク 300mm ϕ SI02 (TEOS)

パッド径 740mm ϕ

パッドブレイク 9N $\times$ 30分、ダイヤモンドドレッサー54rpm、定盤回転数80rpm、超純水200ml/min

研磨 定盤回転数70rpm、ヘッド回転数71rpm、スラリー流量200ml/min、研磨時間60秒

[0043] （研磨レート）

研磨レートは、1分間あたりの研磨量を厚さ（Å）で表したものである。研磨加工前後の基板の絶縁膜について各々121箇所の厚み測定結果から平均値を求めた。なお、厚み測定は、光学式膜厚膜質測定器（KLAテンコー社製、A S E T - F 5 x）のDBSモードにて測定した。

（研磨均一性）

研磨均一性は、研磨レートを求める際に測定した121箇所の研磨加工前後の厚み測定結果から求めた研磨量（厚さ）のバラツキ（標準偏差÷平均値）（%）である。

[0044] （ディフェクトの有無）

ディフェクトの評価では、25枚の基板を繰り返し3回順次研磨し、研磨加工後の21～25枚目の基板5枚について、パターンなしウェハ表面検査装置（KLAテンコール社製、Surfscan SP1DL S）の高感度測定モードにて測定し、基板表面におけるディフェクトの有無を評価した。

[0045] <結果>

実施1～5及び比較例1～3の得られた研磨パッドの断面写真を図1（a）（b）に示し、各評価結果を表1に示す。

表1に示す通り、実施例1はカーボンブラックを添加せず貧溶媒により発泡を制御したことで未溶解分が含まれず、被研磨物のディフェクトが大幅に減少した。これに対して、比較例1のパッドは被研磨物のディフェクトが多かった。これはカーボンブラックを添加したことで未溶解分が7.1質量%含まれていることが原因であった。

実施例4～5は実施例1と貧溶媒の添加量を変更した以外は同様に製造したが、安定した成膜を行うことができ、得られた研磨パッドも、被研磨物のディフェクト、レート（RR）、均一性（Uni）ともに問題なかった。

実施例2、実施例3は樹脂、貧溶媒の添加量を変更した以外は実施例1と同様に製造した。安定した成膜を行うことができ、得られた研磨パッドも、被研磨物のディフェクト、レート（RR）、均一性（Uni）ともに問題なかった。

比較例2はカーボンブラックの添加はないが貧溶媒の添加もなかった。このため、発泡形状が安定せず均一性（Uni）が低下する結果となった。

比較例3は、貧溶媒の添加量を増やした以外は実施例1と同様に製造した。貧溶媒を設定範囲以上に添加したことで樹脂溶液内部の樹脂成分が凝集して安定した成膜ができなかった。また、発泡個数も少なくレートも低い結果となった。

[0046]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
樹脂	樹脂 2	樹脂 1	樹脂 1	樹脂 2	樹脂 2	樹脂 1	樹脂 1	樹脂 2
樹脂 100%モジュラス (MPa)	6.0	7.8	7.8	6.0	6.0	7.8	7.8	6.0
流動開始温度 (°C)	195	215	215	195	195	215	215	195
凝固価	10.8	13.3	13.3	10.8	10.8	13.3	13.3	10.8
カーボンブラック(質量%)*1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.0	0.0	0.0
凝固価 × A(0.007 - 0.027)	0.08 - 0.29	0.09 - 0.36	0.09 - 0.36	0.08 - 0.29	0.08 - 0.29	0.09 - 0.36	0.09 - 0.36	0.08 - 0.29
(ml/g ポリマー樹脂固形分質量)								
水(ml/g ポリマー樹脂固形分質量)	0.17	0.10	0.35	0.08	0.29	0.0	0.0	0.33
成膜後								
厚み(mm)	0.9	1.1	1.2	1.0	1.1	1.0	1.0	1.1
密度(g/cm ³)	0.29	0.25	0.25	0.29	0.29	0.26	0.26	0.29
圧縮率(%)	19	15	18	20	23	8	12	26
圧縮弾性率(%)	98	96	98	98	98	91	95	98
A 硬度(°)	21.8	18.0	14.8	21.2	19.7	21.5	19.1	19.4
研削処理後								
厚み(mm)	0.80	0.81	0.81	0.80	0.80	0.79	0.81	0.80
密度(g/cm ³)	0.28	0.23	0.22	0.28	0.28	0.24	0.26	0.28
圧縮率(%)	21	17	25	25	31	14	17	31
圧縮弾性率(%)	97	98	97	95	96	93	96	98
A 硬度(°)	18.7	14.34	10.78	18.27	16.60	20.3	16.8	16.38
平均開孔径 SEM50 倍 (μm)	45.5	40.2	43.2	36.0	40.2	30.7	33.4	38.9
開孔率 SEM50 倍 (%)	25.4	25.4	22.1	23.2	18.2	22.1	26.0	18.7
発泡個数(/mm ²)	157	200	107	228	143	300	297	96
電流値(A)	14.7	14.8	12.8	15.5	13.7	22.1	15.3	12.8
研削レート(A)	612	765	569	687	598	783	793	478
均一性(%)	3.6	3.2	3.1	3.2	3.1	3.5	4.3	3.2
ディフェクト(Wide 個)	63	73	97	58	74	152	86	85
ディフェクト(Narrow 個)	26	39	65	28	38	131	48	48
未溶解分(質量%)*2	0	0	0	0	0	7.1	0	0

*1: カーボンブラック量は、ポリウレタン樹脂溶液の固形分に対する質量%を意味する。

*2: 未溶解分は、ポリウレタン樹脂フィルム中の乾燥質量に対する質量%を意味する。

請求の範囲

- [請求項1] 成膜基材上にポリウレタン樹脂フィルムを研磨層として有する研磨パッドの製造方法であって、
- ポリウレタン樹脂及び添加剤を含むポリウレタン樹脂フィルム形成用組成物を、前記樹脂の可溶性溶媒に溶解する工程、
- 前記溶液中の不溶成分が、ポリウレタン樹脂フィルム形成用組成物の全質量（固形分質量）に対して1質量%未満となるように不溶成分を除去する工程、
- 前記不溶成分を除去した溶液に、貧溶媒を、樹脂の固形分質量1gに対して、式1：ポリウレタン樹脂の前記貧溶媒に対する凝固価（ $m l$ ） $\times A$ （ $A = 0.007 \sim 0.027$ ）により計算される量（ $m l$ ）において添加し、混合する工程、
- 前記混合溶液を湿式凝固法により成膜基材上で成膜してポリウレタン樹脂フィルムを作成する工程、
- を含む研磨パッドの製造方法。
- [請求項2] ポリウレタン樹脂の可溶性溶媒が水混和性の有機溶媒であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。
- [請求項3] 成膜基材上に、湿式凝固法により成膜したポリウレタン樹脂フィルムを研磨層として有する研磨パッドであって、前記フィルムを形成するポリウレタン樹脂の可溶性溶媒に前記ポリウレタン樹脂フィルムを溶解したときの不溶成分が、前記ポリウレタン樹脂フィルムの乾燥質量に対して1質量%未満であり、前記ポリウレタン樹脂の凝固価（水を貧溶媒とする）が8～20（ $m l$ ）の範囲であり、かつ前記ポリウレタン樹脂フィルムからなる研磨層表面の発泡個数が100個/ $m m$ ²～270個/ $m m$ ²である研磨パッド。
- [請求項4] 請求項1または2記載の製造方法により製造され、かつポリウレタン樹脂の凝固価（水を貧溶媒とする）が8～20（ $m l$ ）の範囲である、研磨パッド。

[請求項5] ポリウレタン樹脂フィルムからなる研磨層表面の平均開口径が30 μm 以上である、請求項3または4に記載の研磨パッド。