

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-86217

(P2013-86217A)

(43) 公開日 平成25年5月13日(2013.5.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 4 B 37/24 (2012.01)	B 2 4 B 37/00 L	3 C 0 5 8
H 0 1 L 21/304 (2006.01)	H 0 1 L 21/304 6 2 2 F	4 J 0 3 4
C 0 8 G 18/32 (2006.01)	C 0 8 G 18/32 F	5 F 0 5 7

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2011-229669 (P2011-229669)	(71) 出願人	000002886 D I C株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22) 出願日	平成23年10月19日(2011.10.19)	(74) 代理人	100124970 弁理士 河野 通洋
		(72) 発明者	小田 善之 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C株 式会社堺工場内
		(72) 発明者	須崎 弘 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C株 式会社堺工場内
		Fターム(参考)	3C058 AA07 AA09 CA04 CB02 CB03 CB10 DA12 DA17
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 研磨パッド用ウレタン樹脂組成物、ポリウレタン研磨パッド及びポリウレタン研磨パッドの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明が解決しようとする課題は、研磨特性に優れる、即ち、高研磨レート、非スクラッチ性、平坦性に優れるCMP法の研磨パッドを提供することである。

【解決手段】 イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A)を含有する主剤と、イソシアネート基反応性化合物(B)を含有する硬化剤とを含む研磨パッド用ウレタン樹脂組成物であって、更にヒュームドシリカ(C)を含有することを特徴とする研磨パッド用ウレタン樹脂組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（A）を含有する主剤と、イソシアネート基反応性化合物（B）を含有する硬化剤を含む研磨パッド用ウレタン樹脂組成物であって、更にヒュームドシリカ（C）を含有することを特徴とする研磨パッド用ウレタン樹脂組成物。

【請求項 2】

前記ヒュームドシリカ（C）が、前記イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（A）100質量部に対し、0.5～2質量%使用されるものである、請求項1に記載の研磨パッド用ウレタン樹脂組成物。

10

【請求項 3】

前記硬化剤が、イソシアネート基反応性化合物（B）、発泡剤である水（D）を含有するものである、請求項1に記載の研磨パッド用ウレタン樹脂組成物。

【請求項 4】

前記イソシアネート基反応性化合物（B）が、ポリアミノクロロフェニルメタン化合物及び/又はポリオールである、請求項1に記載の研磨パッド用ウレタン樹脂組成物。

【請求項 5】

前記ポリアミノクロロフェニルメタン化合物が、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタンである、請求項4に記載の研磨パッド用ウレタン樹脂組成物。

20

【請求項 6】

請求項1～5のいずれか1項に記載の研磨パッド用ウレタン樹脂組成物を用いて得られるポリウレタン研磨パッド。

【請求項 7】

請求項1～5のいずれか1項に記載の研磨パッド用ウレタン樹脂組成物を、型内に注入して発泡、硬化させ、発泡成形物を型から取り出し、シート状にスライスすることを特徴とするポリウレタン研磨パッドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガラス基板、シリコンウェハ、半導体デバイスなどのガラス研磨分野に用いられる熱硬化性ウレタン（TSU）タイプの研磨パッド用ウレタン樹脂組成物、それを用いて得られるポリウレタン研磨パッド、及びポリウレタン研磨パッドの製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

液晶ディスプレイ（LCD）用ガラス基板、ハードディスク（HDD）用ガラス基板、記録装置用ガラスディスク、光学用レンズ、シリコンウェハ、半導体デバイス等は高度な表面平坦性と面内均一性が要求される。

半導体デバイスでは、半導体回路の集積度が急激に増大するにつれて高密度化を目的とした微細化や多層配線化が進み、加工面を一層高度に平坦化する技術が重要となっている。一方、液晶ディスプレイ用ガラス基板では、液晶ディスプレイの大型化に伴い、加工面のより高度な平坦性が要求されている。平坦性の要求が高度化するのに伴い、研磨加工における研磨精度や研磨効率等の要求性能が高まってきている。

40

【0003】

半導体デバイスや光デバイスの製造プロセスにおいて、優れた平坦性を有する表面を形成することができる研磨方法として、化学的機械的研磨法、いわゆるCMP（Chemical Mechanical Polishing）が広く採用されている。

CMP法では、通常、研磨加工時に、砥粒（研磨粒子）をアルカリ溶液または酸溶液に分散させたスラリー（研磨液）を供給して研磨する、いわゆる遊離砥粒方式が採用されている。すなわち、被研磨物（の加工面）は、スラリー中の砥粒による機械的作用と、アルカ

50

り溶液または酸溶液による化学的作用とで平坦化される。加工面に要求される平坦性の高度化に伴い、CMP法に求められる研磨精度や研磨効率等の研磨性能、具体的には、高研磨レート、非スクラッチ性、高平坦性の要求が高まっている。CMPの遊離砥粒方式の研磨パッドとしては、例えば、摩耗の度合いを適正化し研磨性能の安定化を図る技術が報告されている（例えば、特許文献1参照。）。一方、廃液処理やコスト問題から、遊離砥粒を用いないで固定砥粒型研磨パッドも提案されている（例えば、特許文献2参照。）。

【0004】

しかしながら、前記の遊離砥粒方式の研磨パッドは、摩耗量を制御すべくR値が0.7～0.9と低く設定している為、ウレタン樹脂がやや脆く、熟成期間が数カ月に及ぶなど品質が安定しない問題がある。又、前記した非遊離砥粒方式である固定砥粒型研磨パッドはどうしてもスクラッチが発生しやすい問題がある。

10

【0005】

以上、産業界からは、精密研磨に絶えず要求される高研磨レート、非スクラッチ性、平坦性を満足する研磨パッドが強く求められているものの、未だ見出されていないのが実情である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2010-76075号公報

【特許文献2】特開2011-142249号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明が解決しようとする課題は、研磨特性に優れる、即ち、高研磨レート、非スクラッチ性、平坦性に優れるCMP法の研磨パッドを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者等は、前記課題を解決すべく研究を進める中で、まず、ウレタン樹脂の組成について鋭意検討を行った。しかしながら、種々の組成を検討したが前記課題を解決することができなかった。

30

そこで、本発明者等は、R値をなるべく1.0に近づけて品質振れを少なくとも適度な磨耗性を有し、更に、スラリー保持力を高めるべく連続気泡タイプ(低独立気泡率タイプ)の研磨パッドを目標に、シリカの添加を検討した。

その結果、ヒュームドシリカを添加した研磨パッドは、前記課題を満足する研磨パッドが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

即ち、本発明は、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A)を含有する主剤と、イソシアネート基反応性化合物(B)を含有する硬化剤とを含む研磨パッド用ウレタン樹脂組成物であって、更にヒュームドシリカ(C)を含有することを特徴とする研磨パッド用ウレタン樹脂組成物、ポリウレタン研磨パッド、及びポリウレタン研磨パッドの製造方法を提供するものである。

40

【発明の効果】

【0010】

本発明の研磨パッド用ウレタン樹脂組成物は、高研磨レート、非スクラッチ性、平坦性に優れる研磨パッドを提供することができる。また、経時使用されても研磨特性が低下しにくく、耐久性に優れるものである。

【0011】

従って、本発明の研磨パッド用ウレタン樹脂組成物を用いて得られる研磨パッドは、液晶ディスプレイ(LCD)用ガラス基板、ハードディスク(HDD)用ガラス基板、記録装置用ガラスディスク、光学用レンズ、シリコンウェハ、半導体デバイス、LED用サフ

50

アイヤ基板、炭化珪素基板、ヒ化ガリウム基板等の半導体基板、光学基板、磁性基板など、高度な表面平坦性と面内均一性が要求されるような高い精度の研磨加工に有用である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の研磨パッド用ウレタン樹脂組成物は、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A)を含有する主剤と、イソシアネート基反応性化合物(B)を含有する硬化剤と、ヒュームドシリカ(C)と、を含有するものである。

【0013】

次に、本発明で使用するイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A)について説明する。

【0014】

前記イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A)(以下、プレポリマー(A)と略す。)は、ポリイソシアネート(a1)とポリオール(a2)を従来公知の方法に従い、反応させて得られるものである。前記プレポリマー(A)を得る際の反応方法は、特に限定されない。

【0015】

前記プレポリマー(A)を製造する際には、必要に応じて三級アミン触媒や有機金属系触媒等を使用して反応を促進することができる。

【0016】

前記プレポリマー(A)のイソシアネート基当量(NCO当量)としては、200~750の範囲であることが好ましく、250~700の範囲がより好ましい。なお、前記プレポリマー(A)の当量の単位は、g/eqを用いるが略記する。

【0017】

前記ポリイソシアネート(a1)としては、特に限定されないが、例えば、トリレンジイソシアネート(TDI-100; 2, 4-体のトルエンジイソシアネート、TDI-80; 2, 4-体と2, 6-体のトルエンジイソシアネートの混合物で、2, 4-体/2, 6-体=80/20質量比)、トリジンジイソシアネート(TODI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(略称MDI; その4, 4'-体、2, 4'-体、又は2, 2'-体、若しくはそれらの混合物)、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、カルボジイミド化ジフェニルメタンポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、1, 5-ナフタレンジイソシアネート(NDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香族系ジイソシアネート、あるいはイソホロンジイソシアネート(IPDI)、水添ジフェニルメタンジイソシアネート(水添MDI)、水添キシリレンジイソシアネート(水添XDI)等の脂環族系ジイソシアネート、あるいはヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂肪族系ジイソシアネート等が挙げられ、これらの中ではトリレンジイソシアネート(TDI)、トリジンジイソシアネート(TODI)、水添ジフェニルメタンジイソシアネート(水添MDI)が、研磨特性をより向上できたり、作業時の反応性の制御がより容易であるため好ましい。これらは、単独使用でも2種以上を併用してもよい。

【0018】

前記ポリオール(a2)としては、特に限定はないが、例えば、低分子量ポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリブタジエンポリオール、シリコンポリオールからなる群から選択される少なくとも一つを使用することができるが、これら以外のポリオールでも良い。これらポリオールの種類及び量は使用される用途により適宜選択されるが、耐加水分解性の観点から、ポリエーテルポリオールが好ましく、ポリテトラメチレンエーテルグリコールを使用することが特に好ましい。

【0019】

前記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-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチ

10

20

30

40

50

ル - 2 - エチル - 1 , 3 - プロパンジオール、 1 , 3 - ブタンジオール、 1 , 4 - ブタンジオール、ネオペンチルグリコール (2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - プロパンジオール)、 2 - イソプロピル - 1 , 4 - ブタンジオール、 3 - メチル - 2 , 4 - ペンタンジオール、 2 , 4 - ペンタンジオール、 1 , 5 - ペンタンジオール、 3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオール、 2 - メチル - 2 , 4 - ペンタンジオール、 2 , 4 - ジメチル - 1 , 5 - ペンタンジオール、 2 , 4 - ジエチル - 1 , 5 - ペンタンジオール、 1 , 5 - ヘキサジオール、 1 , 6 - ヘキサジオール、 2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサジオール、 2 - エチル - 1 , 6 - ヘキサジオール、 1 , 7 - ヘプタンジオール、 3 , 5 - 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、シクロヘキサジメタノール (例えば 1 , 4 - シクロヘキサジメタノール)、シクロヘキサジオール (例えば 1 , 3 - シクロヘキサジオール、 1 , 4 - シクロヘキサジオール)、 2 - ビス (4 - ヒドロキシシクロヘキシル) - プロパン等の脂環式ジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ヘキシトール類、ペンチトール類、グリセリン、ポリグリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、テトラメチロールプロパン等の三価以上のポリオールが挙げられる。

10

【 0 0 2 0 】

前記ポリエステルポリオールとしては、例えば、前記低分子量ポリオール等のポリオールと、多価カルボン酸、多価カルボン酸のエステル形成性誘導体 (エステル、無水物、ハライド等)、ラクトン、ヒドロキシカルボン酸等とのエステル化物が挙げられる。前記多価カルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、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、ドデカン二酸、 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、脂肪族ジカルボン酸 (例えば水添ダイマー酸、ダイマー酸等)、芳香族ジカルボン酸 (例えばフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等)、脂環式ジカルボン酸 (例えばシクロヘキサジカルボン酸等)、トリカルボン酸 (例えばトリメリット酸、トリメシン酸、ひまし油脂肪酸の三量体等)、テトラカルボン酸 (例えばピロメリット酸) 等が挙げられる。前記多価カルボン酸のエステル形成性誘導体としては、例えば、酸無水物、ハライド (クロライド、プロマイド等)、エステル (例えば、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、イソブチルエステル、アミルエステル等の低級脂肪族エステル) 等が挙げられる。前記ラクトンとしては、例えば、 γ -カプロラクトン、 δ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、ジメチル γ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -ブチロラクトン等が挙げられる。また、前記ヒドロキシカルボン酸は、例えば、前記ラクトンが開環した構造のヒドロキシカルボン酸であっても良い。

20

30

【 0 0 2 1 】

前記ポリエーテルポリオールとしては、例えば、エチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物、ポリテトラメチレングリコール、前記低分子ポリオールのオキサイド付加物等が挙げられる。前記エチレンオキサイド付加物としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等が挙げられ、前記プロピレンオキサイド付加物としては、例えば、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等が挙げられる。前記低分子ポリオールのオキサイド付加物としては、例えば、エチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。

40

【 0 0 2 2 】

前記ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、炭酸エステル及び / またはホスゲンと、後述するポリオールとを反応させて得られるものを使用することができる。

【 0 0 2 3 】

前記炭酸エステルとしては、例えばメチルカーボネートや、ジメチルカーボネート、エ

50

チルカーボネート、ジエチルカーボネート、シクロカーボネート、ジフェニルカーボネート等を使用することができる。

【0024】

また、前記炭酸エステルやホスゲンと反応しうるポリオールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリ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、1,5-ペンタンジオール、1,5-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、2,5-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、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4,4'-ビフェノール等の比較的分子量のジヒドロキシ化合物や、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等のポリエーテルポリオールや、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリヘキサメチレンサクシネート、ポリカプロラクトン等のポリエステルポリオール等を使用することができる。

10

20

【0025】

低分子量ポリオールを除く前記ポリオール(a2)の数平均分子量としては、ウレタン樹脂の優れた強度伸度、粘弾性の観点から、500~5000であることがより好ましく、特に500~2000であることが更に好ましい。なお、前記ポリオール(a2)の数平均分子量は、水酸基価、酸価から求められる数平均分子量を示す。

$$\text{数平均分子量} = (56100 \times f) / (\text{水酸基価} + \text{酸価})$$

尚、f：官能基数

【0026】

次に、前記プレポリマー(A)を含有する主剤と組合せて、配合し混合する硬化剤について説明する。

30

【0027】

前記硬化剤は、必須成分であるイソシアネート基反応性化合物(B)(以下、反応性化合物(B)と略す。)と共に、発泡剤である水(D)、及び触媒、シリコーン整泡剤などを含有してもよい。

【0028】

前記反応性化合物(B)は、イソシアネート基を有する化合物に対して、良好な反応性を有するものであれば特に限定はないが、例えば、ジアミン化合物やポリオール類が挙げられる。

前記ジアミン化合物の代表例としては、エチレンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、1,4-シクロヘキサジアミン、1,2-プロパングジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ポリアミノクロロフェニルメタン化合物、パンデックス E-50(商標：DIC株式会社製、ポリアミノクルルフェニルメタン化合物)等のアミン化合物、及びヒドラジン、酸ヒドラジド等のヒドラジン類が挙げられる。

40

前記ポリオール類としては、前記したポリテトラメチレン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、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、低分子量ポリオール等が挙げられる。これらは単独又は2種以上を併用してもよい。即ち、アミン化合物がポリオールに溶解したものを使用してもよい。また、前記し

50

たもののなかで2種以上を併用する場合は、前記主剤と、2種以上の反応性化合物(B)を含有する硬化剤と、の2液系のウレタン樹脂組成物としてもよいし、硬化剤を2液以上(例えば、反応性化合物(B)と、前記(B)とは別の反応性化合物(B)')に分けてもよい。

【0029】

前記反応性化合物(B)としては、前記した中でも、ポリアミノクロロフェニルメタン化合物が耐熱水性、耐摩耗性の観点から好ましく、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタンが特に好ましい。

【0030】

前記反応性化合物(B)の配合量としては、前記プレポリマー(A)100質量部に対して、好ましくは15~80質量部の範囲であり、より好ましくは20~60質量部の範囲である。

10

【0031】

また、前記水(D)は、水発泡法における発泡剤の役割を果たすために配合するものである。水の配合量としては、前記反応性化合物(B)100質量部に対して、好ましくは、0.05~3質量部の範囲であり、より好ましくは0.5~2質量部の範囲である。

【0032】

主剤と硬化剤を混合する際の前記水(D)の添加方法としては、特に限定しないが、例えば、予め硬化剤として、反応性化合物(B)と水(D)と必要に応じて触媒やシリコーン整泡剤等の添加剤を加えて混合しておき、次いで、第一成分(A)と第二成分(B+D+添加剤)を混合し、発泡、硬化させる方法や、例えば反応性化合物(B)の融点が100以上の場合は、融点100以下の別の反応性化合物(B')に水(D)と必要に応じて触媒やシリコーン整泡剤等の添加剤を加えて混合しておき、次いで、第一成分(A)と第二成分(B)と第三成分(B'+D+添加剤)を混合し、発泡、硬化させる方法が挙げられる。

20

【0033】

前記触媒の種類及び添加量は、触媒の混合後から型内に流し込むまでの時間、温度、最終的な発泡状態などを考慮して選択すればよく、特に限定はない。

【0034】

前記触媒としては、特に限定しないが、例えば、トリエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロパンジアミン、N,N,N',N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N,N',N'-トリメチルアミノエチルピペラジン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、ビス(3-ジメチルアミノプロピル)-N,N-ジメチルプロパンジアミン、N,N-ジシクロヘキシルメチルアミン、ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル、N,N',N''-トリス(3-ジメチルアミノプロピル)ヘキサヒドロ-S-トリアジン、N,N-ジメチルベンジルアミン、N,N-ジメチルアミノエトキシエタノール、N,N-ジメチルアミノヘキサノール、N,N-ジメチルアミノエトキシエタノール、N,N,N'-トリメチルアミノエチルエタノールアミン、N,N,N'-トリメチル-2-ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、1-メチルイミダゾール、1-イソブチル-2-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン系触媒、ジブチルスズジウラレート、ジオクチルチンジウラレート、オクチル酸スズ2-エチルヘキサン酸、オクチル酸カリウム、ジブチルスズラウリルメルカプタイト、ビスマストリス(2-エチルヘキサノエート)等の金属系触媒などが挙げられ、これらの中では、泡化特性の強い第3級アミンが好ましいが、脱型性、物性等で問題なければ、いずれの触媒も使用できる。これらは単独使用でもよく2種以上を併用してもよい。

30

40

【0035】

前記触媒の配合量は、前記反応性化合物(B)100質量部に対して、好ましくは、0.01~1.0質量部の範囲であり、より好ましくは、0.05~0.3質量部の範囲で

50

ある。前記触媒の配合量がかかる範囲であるならば、安定した発泡状態を有する研磨パッドを得ることができる。

【0036】

次に、本発明で使用するヒュームドシリカ(C)について説明する。

【0037】

前記ヒュームドシリカ(C)は、前記主剤又は前記硬化剤のどちらに配合されてもよいが、配合量を多く入れられることから、配合比の大きい前記プレポリマー(A)の第一成分に配合されていることがより好ましい。

【0038】

前記ヒュームドシリカ(C)は、非変成のヒュームドシリカ(煙霧質シリカ)及びヒュームドシリカの粒子表面を、各種表面処理剤により疎水変性したもののどちらでもよい。

【0039】

前記ヒュームドシリカとは、乾式法で得られるものであり、具体的には、四塩化ケイ素を気化し、高温の炎中で加水分解した二酸化ケイ素である。ただし、製造工程においては、これらが凝集したものが形成される。

【0040】

前記凝集した二酸化ケイ素の表面には、シロキサン及びシラノール基が存在しており、親水性を示す。一方、このシラノール基に表面処理剤を反応させることで、疎水性が付与される。

【0041】

前記表面処理剤としては、例えば、ジメチルジクロロシランやジメチルシリコーンオイル、ヘキサメチルジシラザン、オクチルシラン、ヘキサデシルシラン、アミノシラン、メタクリルシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ポリジメチルシロキサン等を挙げることができる。

【0042】

また、前記ヒュームドシリカ(C)のBET法による比表面積としては、 $30 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが好ましく、 $60 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることがより好ましい。

【0043】

前記ヒュームドシリカ(C)の市販品の親水性タイプとしては、アエロジル50、アエロジル90G、アエロジル130、アエロジル200、アエロジル200CF、アエロジル200V、アエロジル300、アエロジル300CF(以上、日本アエロジル(株)製)等が入手できる。

また、疎水性タイプとしては、アエロジルDT4、アエロジルNA200Y、アエロジルNA50H、アエロジルNA50Y、アエロジルNAX50、アエロジルR104、アエロジルR106、アエロジルR202、アエロジルR202W90、アエロジルR504、アエロジルR711、アエロジルR700、アエロジルR7200、アエロジルR805、アエロジルR805VV90、アエロジルR812、アエロジルR812S、アエロジルR816、アエロジルR8200、アエロジルR972、アエロジルR972V、アエロジルR974、アエロジルRA200HS、アエロジルRX200、アエロジルRX300、アエロジルRX50、アエロジルRY200、アエロジルRY200S、アエロジルRY300、アエロジルRY50(以上、日本アエロジル(株)製)等が入手できる。日本アエロジル(株)以外には(株)トクヤマからも同様なヒュームドシリカが入手できる。

【0044】

前記ヒュームドシリカ(C)の使用量としては、前記イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A)100質量部に対し、 $0.5 \sim 2.0$ 質量%であることが、液粘度及び研磨特性の観点からより好ましい。

【0045】

次に、本発明の研磨パッド用ウレタン樹脂組成物について説明する。

【0046】

10

20

30

40

50

本発明の研磨パッド用ウレタン樹脂組成物を得るための前記主剤と前記硬化剤の配合比、即ち、 R 値 $[R] = [\text{反応性化合物} (B) \text{ と水} (D) \text{ を含めた硬化剤中のイソシアネート基と反応し得る基の合計モル数}] / [\text{主剤であるプレポリマー} (A) \text{ 中のイソシアネート基の全モル数}]$ は、好ましくは $0.7 \sim 1.1$ の範囲であり、より好ましくは $0.8 \sim 1.0$ の範囲となるように配合比を決定すれば良い。

【0047】

本発明の研磨パッド用ウレタン樹脂組成物には、例えば、整泡剤、酸化防止剤、脱泡剤、紫外線吸収剤、砥粒、充填剤、顔料、増粘剤、界面活性剤、難燃剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、耐熱安定剤、ブレンド用樹脂など、公知慣用の添加剤を本発明の目的を阻害しない範囲で、製造工程の何れの段階においても用いることができる。尚、本発明で記載する添加剤は一例であって、特にその種類を限定するものではない。

10

【0048】

前記整泡剤としては、微細な気泡を安定的に形成可能なものであれば特に限定せず、例えば、シリコン系界面活性剤としてポリエーテル変性シリコンの、SZ-1919、SH-192、SH-190、SZ-580、SRX-280A、SZ-1959、SZ-1328E、SF-2937F、SF-2938F、SZ-1671、SH-193、SZ-1923（東レ・ダウコーニング（株）製）等が挙げられる。

【0049】

前記充填材としては、例えば、炭酸塩、珪酸、珪酸塩、水酸化物、硫酸塩、硼酸塩、チタン酸塩、金属酸化物、炭素物、有機物等が挙げられる。

20

【0050】

次に、本発明のポリウレタン研磨パッド、及びその製造方法について以下に説明する。

【0051】

本発明のポリウレタン研磨パッドは、前記研磨パッド用ウレタン樹脂組成物を用いて得られるものであり、例えば、前記研磨パッド用ウレタン樹脂組成物に、必要に応じて、前記のような添加剤を加え混合し、所定の形状の型内に注入して発泡、硬化させ、発泡成形物を型から取り出し、シート状などの適当な形状にスライスなど加工して得る。

【0052】

本発明のポリウレタン研磨パッドの製造方法としては、上述の水発泡法以外にも、例えば、中空ビーズを添加させる方法、メカニカルフロス法、混合チャンバー内に非反応性気体を導入混合させる機械発泡法、化学的発泡法など、公知慣用の方法を採用することができ、特に制限しない。

30

【0053】

本発明のポリウレタン研磨パッドの製造方法として、例えば、〔工程1〕～〔工程5〕を含む一連の製造方法を例示できる。

【0054】

尚、前記添加剤が支障なく添加でき、且つ、均一な配合と混合が支障なく可能であるならば、何れの工程で如何なる方法を選択しても差し支えない。

【0055】

〔工程1〕主剤（第一成分）の調整工程。

40

窒素導入管、冷却コンデンサー、温度計、冷却機を備えた反応装置に、例えば、ポリイソシアネート（a1）とポリオール（a2）を各々仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら、好ましくは、 $70 \sim 90$ の範囲、より好ましくは $75 \sim 85$ の範囲で反応させ、プレポリマー（A）を合成し、前記プレポリマー（A）、及び好ましくは疎水性シリカ（C）を含有する主剤を得る。

【0056】

〔工程2〕主剤と硬化剤との混合工程。

次いで、前記プレポリマー（A）を含有する主剤（第一成分）と、イソシアネート基反応性化合物（B）、好ましくは水（C）及び触媒（D）を含有する硬化剤（第二成分）を混合して攪拌して反応液とする。但し、イソシアネート基反応性成分の融点が 100 以

50

上の場合は、例えば、別の反応性化合物（B）'に水（C）及び触媒（D）を溶解させた第三成分とし、第一成分/第二成分/第三成分を混合して攪拌して反応液としても良い。その際、非反応性気体を混合チャンバー内に導入して気体分散反応液としても良い。

混合の際にはプレポリマー（A）を含有する主剤（第一成分）と、反応性化合物（B）を含有する硬化剤（第二成分）、場合によっては前記第三成分を混合注型機のそれぞれのタンクへ入れて、前記プレポリマー（A）を含有する主剤（第一成分）を好ましくは40～80に加温し、前記硬化剤（第二成分）を好ましくは40～120に加温し、場合によっては第三成分を30～70に加熱し、それぞれを混合注型機で混合する。

【0057】

〔工程3〕注型工程。

混合注型機から吐出した前記反応液（場合によっては非反応性気体分散反応液）を、ホースなどを使って、好ましくは40～120に予め加温した型内に注入する。

【0058】

〔工程4〕硬化工程。

型内に注入された状態で反応液を適切な温度範囲（例えば、40～120の範囲）にて加熱保持し、発泡、硬化させ、好ましくは30分～2時間、40～120の金型内で放置した後、該成形品を取り出し、好ましくは100～120、8～17時間の条件でアフターキュアを行い、成形品とする。

【0059】

〔工程5〕スライス工程。

前記成形品を適切な厚みにシート状にスライスする。スライス後のシート厚は、研磨の目的に応じて設定すればよく、特に制限はないが、例えば、0.6～2.0mmの範囲が好ましい。

【0060】

以上のようにして得られたポリウレタン研磨パッドは、例えば、両面テープにて定盤に固定され、固定されたポリウレタン研磨パッドを定盤とともに回転させ、その上に研磨砥粒を含んだ研磨スラリーを常時供給しながら、半導体基板、光学基板、磁性基板等をポリウレタン研磨パッドに押し付けて研磨が行われる。

【0061】

前記砥粒としては、コロイダルシリカ、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、アルミナ等が使用できる。

【実施例】

【0062】

以下、本発明を実施例により、一層具体的に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例のみに限定されるものではない。

また、本発明では、特に断りのない限り、「部」は「重量部」、「%」は「重量%」である。

なお、本発明で用いた測定方法及び評価方法は、以下の通りである。

【0063】

[実施例1] ポリウレタン研磨パッド（P-1）の製造

窒素導入管、冷却用コンデンサー、温度計、攪拌機を備えた4ッ口丸底フラスコに、トリレンジイソシアネート（TDI-100）37部を仕込み、攪拌を開始した。次いで、ポリテトラメチレングリコール（数平均分子量1000）63部を仕込み混合し、窒素気流下60で8時間反応を行い、イソシアネート基当量335のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（A-1）を得た。得られたプレポリマー（A-1）に親水性シリカ（商品名：「レオロシールQS20L」、比表面積=220m²/g、（株）トクヤマ製）を1.25部添加し、ディスパー分散機で十分に混合し、第一成分とした。得られた第一成分のイソシアネート基当量は、342であった。

次いで、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノフェニルメタン（MBOCA）を120で溶融し、第二成分とした。

10

20

30

40

50

次に、ポリプロピレングリコール（PPG、数平均分子量3000 $f = 3$ ）100部と、イオン交換水7.0部、ビス（ジメチルアミノエチル）エーテル 0.5部及び表面張力21.3 mN/m（25℃）のポリエーテル変性シリコーン整泡剤を4部配合し、十分に攪拌混合して第三成分とした。

次に、ミキシング型エラストマー注型機（EA-408型、東邦機械工業（株）製）の3つのタンクに前記第一成分、第二成分、第三成分をそれぞれ仕込み、減圧脱泡した。次いで、60℃に温調した金型（内寸500×500×20mm）に、R値=0.9になる様、第一成分/第二成分/第三成分=74.1/22.0/3.9（質量比）の配合比で、3350g（第一+第二+第三成分）を注入した。

・吐出量 = 7500g/min（第一+第二+第三成分）

・ミキサー回転数 = 3500rpm

・混合チャンバー内乾燥空気導入 = 無

その後、直ちに、金型の蓋を閉め、60℃で30分保持した後、成形品を取り出した。更に得られた成形品を110℃で16時間のアフターキュアを行った。

得られた成形品をスライサーで厚さ1.4mmに切り出し、シート状のポリウレタン研磨パッド（P-1）を得た。尚、成形品厚み中央部で得られた研磨パッドの性状を表1に示す。

【0064】

[実施例2] ポリウレタン研磨パッド（P-2）の製造

混合チャンバー内乾燥空気導入量を10リットル/minの割合で導入混合させる機械発泡法を用いた以外は実施例1と同様にしてポリウレタン研磨パッド（P-2）を得た。

【0065】

[実施例3] ポリウレタン研磨パッド（P-3）の製造

親水性シリカ（商品名：「レオロシールQS20L」）をジメチルシリコーンオイルで疎水変性したヒュームドシリカ（商品名：「アエロジルRY200S」、比表面積 = 130 m²/g、日本アエロジル（株）製）に変更した以外は、実施例1と同様にしてポリウレタン研磨パッド（P-3）を得た。尚、得られた研磨パッドの性状を表1に示す。

【0066】

[実施例4] ポリウレタン研磨パッド（P-4）の製造

混合チャンバー内乾燥空気導入量を10リットル/minの割合で導入混合させる機械発泡法を用いた以外は実施例3と同様にしてポリウレタン研磨パッド（P-4）を得た。

【0067】

[比較例1] ポリウレタン研磨パッド（P'-1）の製造

第一成分をヒュームドシリカを導入せずにイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（A-1）とし、配合比として第一成分/第二成分/第三成分 = 73.7/22.3/3.9（質量比）にした以外は実施例1と同様にしてポリウレタン研磨パッド（P'-1）を得た。尚、得られた研磨パッドの性状を表2に示す。

【0068】

[比較例2] ポリウレタン研磨パッド（P'-2）の製造

混合チャンバー内乾燥空気導入量を10リットル/minの割合で導入混合させる機械発泡法を用いた以外は比較例1と同様にしてポリウレタン研磨パッド（P'-2）を得た。

【0069】

[プレポリマー（A）のイソシアネート基当量（NCO当量）の測定方法]

プレポリマー（A）のNCO当量の測定は、JIS K 7301に準拠して、試料を乾燥トルエンに溶解し、過剰のジ-n-ブチルアミン溶液を加えて反応させ、残存するジ-n-ブチルアミンを塩酸標準溶液で逆滴定して求めた。

【0070】

[数平均分子量の測定方法]

実施例及び比較例で使用したポリオールの数平均分子量は、以下のように求めた。

$$\text{数平均分子量} = (56100 \times f) / (\text{水酸基価} + \text{酸価})$$

10

20

30

40

50

尚、f：官能基数

尚、水酸基価及び酸価の測定方法は、JIS K 1557に準じて測定した。

【0071】

[研磨パッド厚みの測定方法]

ダイヤルゲージ(有効数字：0.01mm)で測定し(n=8)、平均値を研磨パッドの厚みとした。

【0072】

[研磨パッドの密度の測定方法]

長さ(有効数字：0.1mm)をメジャーにて(n=2)、厚みを(有効数字：0.01mm)をダイヤルゲージにて(n=8)、重量(有効数字：0.01g)を天秤にて(n=2)測定し、下記式により算出した。

密度(g/cm³) = 平均重量 / (平均長さ1 × 平均長さ2 × 平均厚み)

【0073】

[研磨パッドの硬度の測定方法]

JIS A 7312に準じて測定した。

【0074】

[研磨パッドのセル平均径の測定方法]

画像解析装置によりセル径を測定した。

装置：Pore Scan (Goldlucke製)

条件：ポジション 12

Exposure：1000 Gain：30

Threshold：Auto

5回測定(パッチ処理)

300μm²以下はカウントせず

【0075】

[巨大セルの有無]

実施例及び比較例で得られたポリウレタン研磨パッドを目視で観察し、巨大セルの有無を確認した。

なお、直径が1mm以上のセルがポリウレタン研磨パッド上に1個でも存在する場合は、「あり」、

ない場合は、「なし」と表記した。

【0076】

[研磨パッドの独立気泡率測定方法]

研磨パッドから38×250mmに2枚切り取り、「空気式見掛け容積測定器」(東京サイエンス(株)製 空気比較式比重計1000型)に2枚を丸めて投入して測定した。ASTM D-2856に準じて測定した。

【0077】

[研磨レートの評価方法]

両面テープの片面に実施例及び比較例で得られたポリウレタン研磨パッドを貼付け、両面テープの他方片面に研磨機の定盤を貼付け、以下の装置、条件、計算式で研磨レートを測定した。

研磨機：FAM 18 GP AW (Speed Fam製 定盤直径 = 457.2mm)

研磨条件：

(パッド前処理) パッド表面に赤色鉛筆で2cm間隔で縦横に描いた線が消えるまで、ダイヤモンドドレッサーにてドレス処理(パッドの平坦化)を行った。給水量200ml/分

(研磨対象) 単結晶シリコンウェハ 4インチ(t = 0.45mm)

(スラリー) コロイダルシリカ溶液 PH = 11 (シリカ濃度 = 2%)

(スラリー流量) 60ml/分

(定盤回転数) 50rpm (連れ回り式)

(研磨圧力) 30 kPa

(研磨時間) 20分

(研磨レート) 研磨前後のポリウレタン研磨パッドの重量差から算出した。即ち、
研磨レート ($\mu\text{m}/\text{min}$) = (研磨前のシリコンウェハの重量 (g) - 研磨後のシリコンウェハの重量 (g)) \times 10000 / (単結晶シリコンの密度 (g/cm^3) \times シリコンウェハの面積 (cm^2) \times 研磨時間 (min))

単結晶シリコンの密度 = 2.329 (g/cm^3)

シリコンウェハの面積 = 20.4 cm^2

【0078】

[スクラッチの評価方法]

前記 [研磨レートの評価方法] にて研磨した後のシリコンウェハにスクラッチ傷があるか否かを目視で観察し、以下のように評価した。

スクラッチ傷がない: 「」

スクラッチ傷がある: 「」

【0079】

[平坦性の評価方法]

平坦性の評価は、前記 [研磨レートの評価方法] にて研磨した後の単結晶シリコンウェハを表面粗さ計を用いて測定した。

装置: フォームタリサーフ i120 (Tayer Hobson製)

条件: 走査スピード: 0.5 mm/min

測定部位: 直径方向 102 mmの内99 mmを評価

評価基準: 高低差が $\pm 1.0 \mu\text{m}$ に収まる線分の長さが90 mm以上であるものは「」と評価した

高低差が $\pm 1.0 \mu\text{m}$ に収まる線分の長さが90 mm未満であるものは、「」と評価した

【0080】

【表1】

表1		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
第一成分	イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)
	ヒュームドシリカ(C)	レオロシール QS20L	レオロシール QS20L	アエロジル RY200S	アエロジル RY200S
第二成分	イソシアネート基反応性化合物(B)	MBOCA	MBOCA	MBOCA	MBOCA
第三成分	イソシアネート基反応性化合物(B)'	PPG	PPG	PPG	PPG
	水(D)	イオン交換水	イオン交換水	イオン交換水	イオン交換水
	触媒	ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル	ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル	ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル	ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル
	シリコーン整泡剤	ポリエーテル変性シリコーン整泡剤	ポリエーテル変性シリコーン整泡剤	ポリエーテル変性シリコーン整泡剤	ポリエーテル変性シリコーン整泡剤
混合攪拌時の乾燥空気導入の有無		なし	あり	なし	あり
ポリウレタン研磨パッドの性状	厚み(mm)	1.37	1.37	1.37	1.37
	セル平均径(μm)	122	111	123	108
	巨大セルの有無	なし	あり	なし	あり
	硬度(JIS A)	86	88	88	90
	独立気泡率(%)	0	0	0	14
	密度(g/cm^3)	0.51	0.51	0.51	0.51
研磨特性	研磨レート($\mu\text{m}/\text{min}$) 50rpm、30kPa	0.456	0.452	0.468	0.453
	非スクラッチ性	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	平坦性	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

【0081】

【表 2】

表2		比較例1	比較例2
第一成分	イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A)	(A-1)	(A-1)
	ヒュームドシリカ(C)	—	—
第二成分	イソシアネート基反応性化合物(B)	MBOCA	MBOCA
第三成分	イソシアネート基反応性化合物(B)'	PPG	PPG
	水(D)	イオン交換水	イオン交換水
	触媒	ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル	ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル
	シリコーン整泡剤	ポリエーテル変性シリコーン整泡剤	ポリエーテル変性シリコーン整泡剤
混合攪拌時の乾燥空気導入の有無		なし	あり
ポリウレタン 研磨パッド の性状	厚み(mm)	1.42	1.43
	セル平均径(μm)	85	86
	巨大セルの有無	なし	なし
	硬度(JIS A)	88	90
	独立気泡率(%)	26	37
	密度(g/cm^3)	0.51	0.51
研磨特性	研磨レート($\mu\text{m}/\text{min}$) 50rpm、30kPa	0.397	0.386
	非スクラッチ性	○	○
	平坦性	×	×

10

20

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J034 BA07 CA03 CA14 CB03 CB04 CC03 CC12 CC26 DH02 DH05
HA01 HA07 HA08 HB12 HC03 HC12 HC13 HC17 HC22 HC45
HC46 HC52 HC54 HC61 HC64 HC67 HC71 HC73 JA01 LA08
NA03 PA05 QC01 QC08 QD03 RA14
5F057 AA03 AA14 AA24 BA12 BB03 DA03 EB03 EB07 EB10 EB30