

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7621860号  
(P7621860)

(45)発行日 令和7年1月27日(2025.1.27)

(24)登録日 令和7年1月17日(2025.1.17)

|                       |                               |          |                          |
|-----------------------|-------------------------------|----------|--------------------------|
| (51)国際特許分類            |                               | F I      |                          |
| B 2 4 B               | 37/24 (2012.01)               | B 2 4 B  | 37/24 C                  |
| H 0 1 L               | 21/304 (2006.01)              | H 0 1 L  | 21/304 6 2 2 F           |
| C 0 8 G               | 18/12 (2006.01)               | C 0 8 G  | 18/12                    |
| C 0 8 G               | 18/44 (2006.01)               | C 0 8 G  | 18/44                    |
| C 0 8 G               | 18/48 (2006.01)               | C 0 8 G  | 18/48                    |
| 請求項の数 3 (全16頁) 最終頁に続く |                               |          |                          |
| (21)出願番号              | 特願2021-56761(P2021-56761)     | (73)特許権者 | 000005359                |
| (22)出願日               | 令和3年3月30日(2021.3.30)          |          | 富士紡ホールディングス株式会社          |
| (65)公開番号              | 特開2022-153967(P2022-153967 A) |          | 東京都中央区日本橋人形町1丁目18番12号    |
| (43)公開日               | 令和4年10月13日(2022.10.13)        | (74)代理人  | 100149799                |
| 審査請求日                 | 令和6年3月1日(2024.3.1)            |          | 弁理士 上村 陽一郎               |
|                       |                               | (72)発明者  | 立野 哲平                    |
|                       |                               |          | 愛媛県西条市大新田272 フジボウ愛媛株式会社内 |
|                       |                               | (72)発明者  | 栗原 浩                     |
|                       |                               |          | 愛媛県西条市大新田272 フジボウ愛媛株式会社内 |
|                       |                               | (72)発明者  | 山口 さつき                   |
|                       |                               |          | 愛媛県西条市大新田272 フジボウ愛媛株式会社内 |
|                       |                               | 最終頁に続く   |                          |

(54)【発明の名称】 研磨パッド及び研磨パッドの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

イソシアネート末端プレポリマー及び硬化剤由来のポリウレタン樹脂発泡体からなる研磨層を有する研磨パッドであって、

前記イソシアネート末端プレポリマーが、ポリイソシアネート化合物由来構成単位と、高分子量ポリオール由来構成単位とを含み、

前記高分子量ポリオール由来構成単位は、少なくともポリプロピレングリコール構成単位と、ポリエーテルポリカーボネートジオール構成単位とからなり、

前記ポリプロピレングリコール構成単位が、前記高分子量ポリオール由来構成単位に対して、30～70重量%である、研磨パッド。

10

【請求項2】

前記ポリエーテルポリカーボネートジオール構成単位は、600～2500の数平均分子量を有するポリエーテルポリカーボネートジオール由来である、請求項1に記載の研磨パッド。

【請求項3】

ポリウレタン樹脂発泡体からなる研磨層を有する研磨パッドの製造方法であって、

ポリイソシアネート化合物と、少なくともポリプロピレングリコール及びポリエーテルポリカーボネートジオールを含む高分子量ポリオールとを反応させ、イソシアネート末端プレポリマーを得る工程と、

前記イソシアネート末端プレポリマーと、硬化剤とを反応性させ、前記ポリウレタン樹

20

脂発泡体を得る工程と、

前記ポリウレタン樹脂発泡体を成形し、研磨層の形状にする工程と、を含み、

前記ポリプロピレングリコールが、前記高分子量ポリオール全量に対して30～70重量%である、製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は研磨パッドに関する。詳細には、本発明は、光学材料、半導体ウエハ、半導体デバイス、ハードディスク用基板等の研磨に好適に用いることができる研磨パッドに関する。

10

【背景技術】

【0002】

光学材料、半導体ウエハ、半導体デバイス、ハードディスク用基板の表面を平坦化するための研磨法として、化学機械研磨(chemical mechanical polishing, CMP)法が一般的に用いられている。

【0003】

CMP法について、図1を用いて説明する。図1のように、CMP法を実施する研磨装置1には、研磨パッド3が備えられ、当該研磨パッド3は、保持定盤16に保持された被研磨物8に当接するとともに、研磨を行う層である研磨層4と研磨層4を支持するクッション層6を含む。研磨パッド3は、被研磨物8が押圧された状態で回転駆動され、被研磨物8を研磨する。その際、研磨パッド3と被研磨物8との間には、スラリー9が供給される。スラリー9は、水と各種化学成分や硬質の微細な砥粒の混合物(分散液)であり、その中の化学成分や砥粒が流されながら、被研磨物8との相対運動により、研磨効果を増大させるものである。スラリー9は溝又は孔を介して研磨面に供給され、排出される。

20

【0004】

ところで、半導体デバイスの研磨には、イソシアネート成分(トルエンジイソシアネート(TDI)など)及び高分子量ポリオール(ポリオキシテトラメチレングリコール(PTMG)など)を含むプレポリマーとジアミン系硬化剤(4,4'-メチレンビス(2-クロロアニン)(MOCA)など)を反応させて得られた硬質ポリウレタン材料を研磨層4として用いた研磨パッドを用いることが一般的である。プレポリマーに含まれる高分子量ポリオールはウレタンのソフトセグメントを形成し、その取り扱いやすさや適度なゴム弾性を示すPTMGが高分子量ポリオールとして従来からよく用いられていた。

30

【0005】

しかし、近年、半導体デバイスの配線の微細化や求められ研磨性能の高度化に伴い、従来の研磨パッドでは、研磨レートやディフェクト性能が不十分である場合があり、高分子量ポリオールとしてPTMG以外を用いる検討がなされている。

【0006】

上記のような課題を検討した文献として、特許文献1には、プレポリマーの高分子量ポリオールとして、ポリプロピレングリコール(PPG)を用いることで、段差解消性能が高く、スクラッチが少ない研磨パッドが開示されている。

40

【0007】

また、特許文献2には、プレポリマーの高分子量ポリオールとして、PPG及びPTMGの混合物を用いることで、欠陥率を低減した研磨パッドがそれぞれ開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】特開2020-157415号公報

【文献】特開2011-040737号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

## 【 0 0 0 9 】

しかしながら、特許文献 1 に記載の研磨パッドは、研磨層の耐摩耗性が悪く研磨パッドのライフが短く研磨レートが十分ではないという問題点があった。また、特許文献 2 に記載の研磨パッドは、PTMG が含まれるためディフェクト性能が十分なものではないという問題点があった。また、通常高い研磨レートを実現するためには、研磨パッドを高硬度とする必要があり、高硬度の研磨パッドはディフェクト性能（スクラッチ性能）が劣ってしまい、研磨レートとディフェクト性能はトレードオフの関係にあった。

## 【 0 0 1 0 】

本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、高い研磨レートを実現し、ディフェクト性能に優れ、さらに耐摩耗性に優れた研磨パッドを提供することを目的とする。

10

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 1 】

本発明者は、鋭意研究の結果、研磨パッドが有する研磨層に使用する材料であるポリオールを特定のポリオールにすることにより、高い研磨レートを実現し、ディフェクト性能に優れ、しかも、耐摩耗性に優れた研磨パッドにすることができることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は以下を包含する。

[ 1 ] イソシアネート末端プレポリマー及び硬化剤由来のポリウレタン樹脂発泡体からなる研磨層を有する研磨パッドであって、

前記イソシアネート末端プレポリマーが、ポリイソシアネート化合物由来構成単位と、高分子量ポリオール由来構成単位とを含み、

20

前記高分子量ポリオール由来構成単位は、少なくともポリプロピレングリコール構成単位と、ポリエーテルポリカーボネートジオール構成単位とからなり、

前記ポリプロピレングリコール構成単位が、前記高分子量ポリオール由来構成単位に対して、80重量%未満である、研磨パッド。

[ 2 ] 前記ポリプロピレングリコール構成単位が、前記高分子量ポリオール由来構成単位に対して、30～70重量%である、[ 1 ] に記載の研磨パッド。

[ 3 ] 前記ポリエーテルポリカーボネートジオール構成単位は、600～2500の数平均分子量を有するポリエーテルポリカーボネートジオール由来である、[ 1 ] 又は[ 2 ] に記載の研磨パッド。

[ 4 ] ポリウレタン樹脂発泡体からなる研磨層を有する研磨パッドの製造方法であって、

30

ポリイソシアネート化合物と、少なくともポリプロピレングリコール及びポリエーテルポリカーボネートジオールを含む高分子量ポリオールとを反応させ、イソシアネート末端プレポリマーを得る工程と、

前記イソシアネート末端プレポリマーと、硬化剤とを反応性させ、前記ポリウレタン樹脂発泡体を得る工程と、

前記ポリウレタン樹脂発泡体を成形し、研磨層の形状にする工程と、を含み、

前記ポリプロピレングリコールが、前記高分子量ポリオール全量に対して80重量%未満である、製造方法。

## 【発明の効果】

## 【 0 0 1 2 】

40

本発明の研磨パッドによれば、ポリプロピレングリコール及びポリエーテルポリカーボネートジオールを含む高分子量ポリオールを研磨層の材料として用いることにより、高い研磨レートを実現し、ディフェクト性能に優れ、しかも、耐摩耗性に優れた研磨パッドを得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 1 3 】

【図 1】図 1 は、研磨装置 1 の斜視図である。

【図 2】図 2 は、研磨パッドの断面図である。

【図 3】図 3 は、実施例及び比較例の研磨パッドの摩耗量（厚さ）の変化を示すグラフである。

50

【図 4】図 4 は、実施例及び比較例の研磨パッドの研磨レートの評価結果を示すグラフである。

【図 5】図 5 は、実施例及び比較例のディフェクト性能の研磨試験結果である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、発明を実施するための形態について説明するが、本発明は、発明を実施するための形態に限定されるものではない。

【0015】

<< 研磨パッド >>

【0016】

研磨パッド 3 の構造について図 2 ( a ) を用いて説明する。研磨パッド 3 は、図 2 ( a ) のように、研磨層 4 と、クッション層 6 とを含む。研磨パッド 3 の形状は円盤状が好ましいが、特に限定されるものではなく、また、大きさ ( 径 ) も、研磨パッド 3 を備える研磨装置 1 のサイズ等に応じて適宜決定することができ、例えば、直径 10 cm ~ 2 m 程度とすることができる。

なお、本発明の研磨パッド 3 は、好ましくは図 2 ( a ) に示すように、研磨層 4 がクッション層 6 に接着層 7 を介して接着されている。

研磨パッド 3 は、クッション層 6 に配設された両面テープ等によって研磨装置 1 の研磨定盤 10 に貼付される。研磨パッド 3 は、研磨装置 1 によって被研磨物 8 を押圧した状態で回転駆動され、被研磨物 8 を研磨する ( 図 1 参照 ) 。

【0017】

< 研磨層 >

( 構成 )

研磨パッド 3 は、被研磨物 8 を研磨するための層である研磨層 4 を備える。研磨層 4 を構成する材料は、特定のポリウレタン樹脂である。

研磨層 4 の大きさ ( 径 ) は、研磨パッド 3 と同様であり、直径 10 cm ~ 2 m 程度とすることができる。研磨層 4 の厚みは、通常 1 ~ 5 mm 程度とすることができる。

研磨層 4 は、研磨装置 1 の研磨定盤 10 と共に回転され、その上にスラリー 9 を流しながら、スラリー 9 の中に含まれる化学成分や砥粒を、被研磨物 8 と一緒に相対運動させることにより、被研磨物 8 を研磨する。

研磨層 4 は、中空微小球体 4 A が分散されていてもよい。中空微小球体 4 A が分散されている場合は、研磨層 4 が摩耗されると中空微小球体 4 A が研磨面に露出され研磨面に微少な空隙が生じ、この微少な空隙がスラリーを保持することで被研磨物 8 の研磨をより進行させることができる。

【0018】

研磨層 4 は、イソシアネート末端プレポリマーと、硬化剤 ( 鎖伸長剤 ) と、必要により中空微小球体 4 A とを混合した、を混合した混合液を注型し硬化させた発泡体をスライスすることで形成されている。すなわち、研磨層 4 は、乾式成型されている。

【0019】

( 中空微小球体 )

本発明の研磨パッドにおける研磨層 4 に含有してもよい中空微小球体 4 A は、研磨層 4 の研磨面や研磨層 4 の断面に中空体として確認でき、当該中空体は、通常、2 ~ 200  $\mu$  m の開口径 ( 中空微小球体 4 A の直径 ) を有する。中空微小球体 4 A の形状は、球状、楕円状、及びこれらに近い形状のものが挙げられる

【0020】

中空微小球体 4 A は、市販のバルーンを用いることができるが、既膨張タイプのもの、及び、未膨張のものが挙げられる。未膨張のものは、加熱膨張性微小球状体であり、加熱膨張させることができる。本発明では、必要に応じ使い分けることができる。

【0021】

( 溝加工 )

10

20

30

40

50

本発明の研磨層４の被研磨物８側の表面には、溝加工を設けることができる。溝は、特に限定されるものではなく、研磨層４の周囲に連通しているスラリー排出溝、及び研磨層４の周囲に連通していないスラリー保持溝のいずれでもよく、また、スラリー排出溝とスラリー保持溝の両方を有してもよい。スラリー排出溝としては、格子状溝、放射状溝などが挙げられ、スラリー保持溝としては、同心円状溝、パーフォレーション（貫通孔）などが挙げられ、これらを組み合わせることもできる。

#### 【００２２】

<クッション層>

（構成）

本発明の研磨パッド３は、クッション層６を有する。クッション層６は、研磨層４の被研磨物８への当接をより均一にすることが望ましい。クッション層６の材料としては、樹脂を含浸させた含浸不織布、合成樹脂やゴム等の可撓性を有する材料、気泡構造を有する発泡体等のいずれから構成されていてもよい。例えば、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリブタジエン、シリコーン等の樹脂や天然ゴム、ニトリルゴム、ポリウレタンゴム等のゴムなどが挙げられる。密度及び圧縮弾性率の調整の観点で、含浸不織布が好ましく、不織布に含浸させる樹脂材料としてポリウレタンを用いることが好ましい。

10

#### 【００２３】

また、クッション層６は、スポンジ状の微細気泡を有するポリウレタン樹脂製のものも好ましく用いられる。

#### 【００２４】

本発明の研磨パッド３におけるクッション層６の圧縮弾性率、密度、気泡は特に限定されるものではなく、公知の特性値を有するクッション層６を用いることができる。

20

#### 【００２５】

<接着層>

接着層７は、クッション層６と研磨層４を接着させるための層であり、通常、両面テープ又は接着剤から構成される。両面テープ又は接着剤は、当技術分野において公知のもの（例えば、接着シート）を使用することができる。

研磨層４およびクッション層６は、接着層７で貼り合わされている。接着層７は、例えば、アクリル系、エポキシ系、ウレタン系から選択される少なくとも１種の粘着剤で形成することができる。例えば、アクリル系粘着剤が用いられ、厚みが０．１ｍｍに設定することができる。

30

#### 【００２６】

本発明の研磨パッドは、高い研磨レートを実現し、ディフェクト性能に優れ、しかも、耐摩耗性に優れたものである。

ここで、研磨レートとは、単位時間あたりに研磨によって除去されるウエハの表面除去量であり、値が大きいほど特性が優れている。

#### 【００２７】

また、「ディフェクト」とは、被研磨物の表面に付着した細かい粒子が残留したものを示す「パーティクル（Particle）」、被研磨物の表面に付着した研磨層の屑を示す「パッド屑（Pad Debris）」、被研磨物の表面についた傷を示す「スクラッチ（Scratch）」等を含めた欠陥の総称を意味し、ディフェクト性能とはこの「ディフェクト」を少なくする性能のことを言う。

40

#### 【００２８】

そして、摩耗性とは、摩耗に対する耐性のことを言う。

#### 【００２９】

<<研磨パッドの製造方法>>

本発明の研磨パッド３の製造方法について説明する。

#### 【００３０】

<研磨層の材料>

研磨層の材料としては、本発明では、主成分としてはポリウレタン樹脂である。具体的

50

な主成分の材料としては、例えば、イソシアネート末端プレポリマーと硬化剤とを反応させて得られるポリウレタン樹脂発泡体材料を挙げることができる。

【0031】

イソシアネート末端プレポリマーと硬化剤とを用いた研磨層4の製造方法としては、例えば、イソシアネート末端プレポリマーを調製する調製工程；イソシアネート末端プレポリマー、硬化剤、任意選択的な添加剤、及び任意選択的な中空微小球体を準備する材料準備工程；イソシアネート末端プレポリマー、硬化剤、任意選択的な添加剤、及び任意選択的な中空微小球体を混合して成形体成形用の混合液を得る混合工程；前記成形体成形用混合液から研磨層を成形する硬化工程、を含む製造方法が挙げられる。

【0032】

以下、調製工程；材料準備工程、混合工程、成形工程に分けて、それぞれ説明する。

【0033】

<調製工程>

本発明で用いられるイソシアネート末端プレポリマーは、ポリイソシアネート化合物と、少なくともポリプロピレングリコール及びポリエーテルポリカーボネートジオールを含む高分子量ポリオールとを反応させることにより得ることができるものであり、イソシアネート基を分子末端に含むものである。ポリイソシアネート化合物とポリオール化合物とを反応させて合成したものをを用いてもよい。前記反応に特に制限はなく、ポリウレタン樹脂の製造において公知の方法及び条件を用いて付加重合反応すればよい。例えば、40に加温したポリオール化合物に、窒素雰囲気にて攪拌しながら50に加温したポリイソシアネート化合物を添加し、30分後に80まで昇温させ更に80にて60分間反応させるといった方法で製造することができる。

【0034】

以下、各成分について説明する。

【0035】

(ポリイソシアネート化合物)

イソシアネート末端プレポリマーは、ポリイソシアネート化合物を原料として用いる。

【0036】

ポリイソシアネート化合物としては、市販されているものをを用いてもよく特に限定されない。

本明細書において、ポリイソシアネート化合物とは、分子内に2つ以上のイソシアネート基を有する化合物を意味する。

ポリイソシアネート化合物としては、分子内に2つ以上のイソシアネート基を有していれば特に制限されるものではない。例えば、分子内に2つのイソシアネート基を有するジイソシアネート化合物としては、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、2,6-トリレンジイソシアネート(2,6-TDI)、2,4-トリレンジイソシアネート(2,4-TDI)、ナフタレン-1,4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)、4,4'-メチレン-ビス(シクロヘキシルイソシアネート)(水添MDI)、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジフェニルジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレン-1,4-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、トリ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、プロピレン-1,2-ジイソシアネート、ブチレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,4-ジイソシアネート、p-フェニレンジイソチオシアネート、キシリレン-1,4-ジイソチオシアネート、エチリジンジイソチオシアネート等を挙げることができる。これらのポリイソシアネート化合物は、単独で用いてもよく、複数のポリイソシアネート化合物を組み合わせ用いてもよい。

【0037】

ポリイソシアネート化合物としては、2,4-TDI及び/又は2,6-TDIを含むことが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 8 】

( イソシアネート末端プレポリマーの原料としての高分子量ポリオール )

本明細書において、「ポリオール」とは、分子内に 2 つ、またはそれ以上の水酸基 ( O H ) を有する化合物を意味する。また、「高分子量」とは、分子量 5 0 0 以上のことを言う。

本発明では、イソシアネート末端プレポリマーの原料としての高分子量ポリオールとして、少なくとも、ポリプロピレングリコール及びポリエーテルポリカーボネートジオールを用いる。

本発明で用いられるポリプロピレングリコールは、特に限定されるものではなく、例えば、5 0 0 ~ 2 0 0 0、より好ましくは 6 5 0 ~ 1 0 0 0 の数平均分子量 ( M n ) を有するポリプロピレングリコールが挙げられる。

10

なお、数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー ( G e l P e r m e a t i o n C h r o m a t o g r a p h y : G P C ) により測定することができる。なお、ポリウレタン樹脂からポリオール化合物の数平均分子量を測定する場合は、アミン分解等の常法により各成分を分解した後、G P C によって推定することもできる。

## 【 0 0 3 9 】

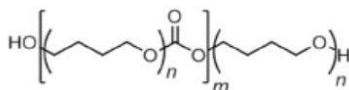
本発明では、イソシアネート末端プレポリマーの原料としての高分子量ポリオールとして、ポリエーテルポリカーボネートジオールを用いる。本明細書において、ポリエーテルポリカーボネートジオールは、2 つ以上のエーテル系ポリオール部分と、2 つ以上のカーボネート基を含むものである。

20

ポリエーテルポリカーボネートジオールにおけるエーテル系ポリオール部分の炭素数は特に限定されるものではなく、例えば炭素数 2 ~ 8 などが挙げられ、直鎖上でもよいし、分岐鎖を有していてもよい。

本発明のポリエーテルポリカーボネートジオールは、例えば、以下の構造を有するポリエーテルポリカーボネートジオールなどがある。

## 【 化 1 】



30

上記式において、m 及び n は互いに独立な実数を示す。

## 【 0 0 4 0 】

市販のポリエーテルポリカーボネートジオールとしては、P E P C D N T 1 0 0 2、P E P C D N T 2 0 0 2、P E P C D N T 2 0 0 6 ( いずれも三菱ケミカル株式会社製 ) など挙げられる。

## 【 0 0 4 1 】

ポリエーテルポリカーボネートジ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、ソフトセグメントとして研磨パッドに必要なゴム弾性を示す観点から 6 0 0 ~ 2 5 0 0 の数平均分子量を有することが好ましい。

## 【 0 0 4 2 】

40

ポリプロピレングリコールは、高分子量ポリオール全体に対して、8 0 重量 % 未満である。8 0 重量 % を超えると、耐摩耗性が悪くなってしまう。好ましくは、ポリプロピレングリコールは、高分子量ポリオール全体に対して 3 0 ~ 7 0 重量 % である。

また、ポリエーテルポリカーボネートジオールは、高分子量ポリオール全体に対して、8 0 重量 % 未満である。8 0 重量 % を超えると、研磨レートが低くなってしまう。好ましくは、ポリエーテルポリカーボネートジオールは、高分子量ポリオール全体に対して 3 0 ~ 7 0 重量 % である。

ポリプロピレングリコールとポリエーテルポリカーボネートジオールの合計量は、高分子量ポリオール全体に対して 8 0 重量 % 以上であることが好ましい。8 0 重量 % 以上であれば、効果が顕著に表れるためである。

50

## 【 0 0 4 3 】

本発明において、高分子量ポリオールとして、ポリプロピレングリコール及びポリエーテルポリカーボネートジオール以外の高分子量ポリオールを必要により用いてもよいが、本発明の効果を損なわない範囲で用いる。例えば、ポリオキシテトラメチレングリコールは、高分子量ポリオール全体に対して、好ましくは 10 重量 % 以下、より好ましくは 5 重量 % 以下、さらに好ましくは 3 重量 % 以下である。10 重量 % を超えて含むと、段差解消性能やディフェクト性能が不十分になる場合がある。

## 【 0 0 4 4 】

## &lt; 材料準備工程 &gt;

本発明の研磨層 4 の製造のために、イソシアネート末端プリポリマー、硬化剤、任意選択的な添加剤、及び任意選択的な中空微小球体を準備する。イソシアネート末端プレポリマーについては、すでに説明したので、ここでは、硬化剤、添加剤、及び中空微小球体について説明する。

## 【 0 0 4 5 】

## ( 硬化剤 )

本発明の研磨層 4 の製造方法では、混合工程において硬化剤（鎖伸長剤ともいう）をイソシアネート末端プレポリマーなどと混合させる。硬化剤を加えることにより、その後の成形体成形工程において、ウレタン結合含有ポリイソシアネート化合物の主鎖末端が硬化剤と結合してポリマー鎖を形成し、硬化する。

硬化剤としては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、ジシクロヘキシルメタン - 4 , 4 ' - ジアミン、3 , 3 ' - ジクロロ - 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルメタン ( M O C A )、4 - メチル - 2 , 6 - ビス ( メチルチオ ) - 1 , 3 - ベンゼンジアミン、2 - メチル - 4 , 6 - ビス ( メチルチオ ) - 1 , 3 - ベンゼンジアミン、2 , 2 - ビス ( 3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロパン、2 , 2 - ビス [ 3 - ( イソプロピルアミノ ) - 4 - ヒドロキシフェニル ] プロパン、2 , 2 - ビス [ 3 - ( 1 - メチルプロピルアミノ ) - 4 - ヒドロキシフェニル ] プロパン、2 , 2 - ビス ( 3 , 5 - ジアミノ - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロパン、2 , 6 - ジアミノ - 4 - メチルフェノール、トリメチルエチレンビス - 4 - アミノベンゾネート、及びポリテトラメチレンオキサイド - d i - p - アミノベンゾネート等の多価アミン化合物；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1 , 4 - 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 , 2 - ブタンジオール、3 - メチル - 1 , 2 - ブタンジオール、1 , 2 - ペンタンジオール、1 , 4 - ペンタンジオール、2 , 4 - ペンタンジオール、2 , 3 - ジメチルトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、3 - メチル - 4 , 3 - ペンタンジオール、3 - メチル - 4 , 5 - ペンタンジオール、2 , 2 , 4 - トリメチル - 1 , 3 - ペンタンジオール、1 , 6 - ヘキサンジオール、1 , 5 - ヘキサンジオール、1 , 4 - ヘキサンジオール、2 , 5 - ヘキサンジオール、1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、トリメチロールメタン、ポリ ( オキシテトラメチレン ) グリコール、ポリエチレングリコール、及びポリプロピレングリコール等の多価アルコール化合物が挙げられる。また、多価アミン化合物が水酸基を有していてもよく、このようなアミン系化合物として、例えば、2 - ヒドロキシエチルエチレンジアミン、2 - ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、ジ - 2 - ヒドロキシエチルエチレンジアミン、ジ - 2 - ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、2 - ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、ジ - 2 - ヒドロキシプロピルエチレンジアミン等を挙げることができる。多価アミン化合物としては、ジアミン化合物が好ましく、例えば、3 , 3 ' - ジクロロ - 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルメタン ( メチレンビス - o - クロロアニリン ) ( 以下、M O C A と略記する。 ) を用いることがさらに好ましい。

## 【 0 0 4 6 】

10

20

30

40

50

( 添加剤 )

研磨層 4 の材料として、酸化剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。本発明においては、本発明の効果を阻害するものでなければ、特に限定されるものではない。

【 0 0 4 7 】

( 中空微小球体 )

研磨層 4 は、必要により、外殻を有し、内部が中空状である中空微小球体 4 A を含む。上記したように、中空微小球体 4 A の材料としては、市販のものを使用することができる。あるいは、常法により合成することにより得られたものを使用してもよい。中空微小球体 4 A の外殻の材質としては、特に制限されないが、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコール、ポリヒドロキシエーテルアクリライト、マレイン酸共重合体、ポリエチレンオキシド、ポリウレタン、ポリ(メタ)アクリロニトリル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル及び有機シリコーン系樹脂、並びにそれらの樹脂を構成する単量体を 2 種以上組み合わせた共重合体が挙げられる。また、市販品の中空微小球体としては、以下に限定されないが、例えば、エクспанセルシリーズ(アクゾ・ノーベル社製商品名)、マツモトマイクロスフェア(松本油脂(株)社製商品名)などが挙げられる。

【 0 0 4 8 】

中空微小球体 4 A の材料は、イソシアネート末端プレポリマー 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 質量部、より好ましくは 1 ~ 5 質量部、さらにより好ましくは 1 ~ 3 質量部となるように添加する。

【 0 0 4 9 】

また、上記の成分以外に、本発明の効果を損なわない範囲において、従来使用されている発泡剤を、中空微小球体 4 A と併用してもよく、下記混合工程中に前記各成分に対して非反応性の気体を吹き込んでよい。該発泡剤としては、水その他、炭素数 5 又は 6 の炭化水素を主成分とする発泡剤が挙げられる。該炭化水素としては、例えば、n - ペンタン、n - ヘキサンなどの鎖状炭化水素や、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

プレポリマーを製造する方法は、例えば、ポリイソシアネート化合物と、ポリプロピレングリコールと、ポリエーテルポリカーボネートジオールとを混ぜて反応させてもよいし、ポリイソシアネート化合物とポリプロピレングリコールとの混合物 1 と、ポリイソシアネート化合物とポリエーテルポリカーボネートジオールとの混合物 2 とを、混合することによって、反応させてもよい。

【 0 0 5 1 】

< 混合工程 >

混合工程では、前記準備工程で得られた、イソシアネート末端プレポリマー、硬化剤、任意選択的な添加剤、任意選択的な中空微小球体を混合機内に供給して攪拌・混合する。混合工程は、上記各成分の流動性を確保できる温度に加温した状態で行われるが、加熱しすぎると、中空微小球体が、膨張してしまい、所定の開口分布を有さなくなってしまうため、注意が必要である。

【 0 0 5 2 】

< 成形工程 >

成形体成形工程では、前記混合工程で調製された成形体成形用混合液を 3 0 ~ 1 0 0 に予熱した棒状の型枠内に流し込み一次硬化させた後、1 0 0 ~ 1 5 0 程度で 1 0 分 ~ 5 時間程度加熱して二次硬化させることにより硬化したポリウレタン樹脂(ポリウレタン樹脂成形体)を成形する。このとき、イソシアネート末端プレポリマー、硬化剤が反応してポリウレタン樹脂発泡体を形成することにより該混合液は硬化する。

イソシアネート末端プレポリマーは、粘度が高すぎると、流動性が悪くなり混合時に略均一に混合することが難しくなる。温度を上昇させて粘度を低くするとポットライフが短くなり、却って混合斑が生じて得られる発泡体に含まれる中空微小球体の大きさにバラツ

10

20

30

40

50

キが生じる。特に、反応温度が高すぎると、未膨張タイプの中空微小球体を用いた場合、必要以上に膨張してしまい、所望の開孔を得られなくなる。反対に粘度が低すぎると混合液中で気泡が移動してしまい、中空微小球体が略均等に分散した発泡体を得ることが難しくなる。このため、イソシアネート末端プレポリマーは、温度50～80における粘度を500～4000 mPa・sの範囲に設定することが好ましい。このことは、例えば、イソシアネート末端プレポリマーの分子量（重合度）を変えることで粘度を設定することができる。イソシアネート末端プレポリマーは、50～80程度に加熱され流動可能な状態とされる。

#### 【0053】

成形工程では、必要により注型された混合液を型枠内で反応させ発泡体を形成させる。このとき、イソシアネート末端プレポリマーと硬化剤との反応によりイソシアネート末端プレポリマーが架橋硬化する。

#### 【0054】

成形体を得た後、シート状にスライスして複数枚の研磨層4を形成する。スライスには、一般的なスライス機を使用することができる。スライス時には研磨層4の下層部分を保持し、上層部から順に所定厚さにスライスされる。スライスする厚さは、例えば、1.3～2.5 mmの範囲に設定されている。厚さが50 mmの型枠で成型した発泡体では、例えば、発泡体の上層部および下層部の約10 mm分をキズ等の関係から使用せず、中央部の約30 mm分から10～25枚の研磨層4が形成される。硬化成型ステップで内部に中空微小球体4Aが略均等に形成された発泡体を得られる。

#### 【0055】

得られた研磨層4の研磨面に、必要により溝加工を施してもよい。本発明においては、溝加工の方法及びその形状は特に限定されない。

#### 【0056】

このようにして得られた研磨層4は、その後、研磨層4の研磨面とは反対側の面に両面テープが貼り付けられる。両面テープに特に制限はなく、当技術分野において公知の両面テープの中から任意に選択して使用することが出来る。

#### 【0057】

##### <クッション層6の製造方法>

クッション層6は、樹脂を含浸してなる含浸不織布で構成することが好ましい。不織布に含浸させる樹脂としては、好ましくは、ポリウレタン及びポリウレタンポリウレア等のポリウレタン系、ポリアクリレート及びポリアクリロニトリル等のアクリル系、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル及びポリフッ化ビニリデン等のビニル系、ポリサルホン及びポリエーテルサルホン等のポリサルホン系、アセチル化セルロース及びブチリル化セルロース等のアシル化セルロース系、ポリアミド系並びにポリスチレン系などが挙げられる。不織布の密度は、樹脂含浸前の状態（ウェットの状態）で、好ましくは0.3 g/cm<sup>3</sup>以下であり、より好ましくは0.1～0.2 g/cm<sup>3</sup>である。また、樹脂含浸後の不織布の密度は、好ましくは0.7 g/cm<sup>3</sup>以下であり、より好ましくは0.25～0.5 g/cm<sup>3</sup>である。樹脂含浸前及び樹脂含浸後の不織布の密度が上記上限以下であることにより、加工精度が向上する。また、樹脂含浸前及び樹脂含浸後の不織布の密度が上記下限以上であることにより、基材層に研磨スラリーが浸透することを低減することができる。不織布に対する樹脂の付着率は、不織布の重量に対する付着させた樹脂の重量で表され、好ましくは50重量%以上であり、より好ましくは75～200重量%である。不織布に対する樹脂の付着率が上記上限以下であることにより、所望のクッション性を有することができる。

#### 【0058】

##### <接合工程>

接合工程では、形成された研磨層4およびクッション層6を接着層7で貼り合わせる（接合する）。接着層7には、例えば、アクリル系粘着剤を用い、厚さが0.1 mmとなるように接着層7を形成する。すなわち、研磨層4の研磨面と反対側の面にアクリル系粘着

10

20

30

40

50

剤を略均一の厚さに塗布する。研磨層 4 の研磨面 P と反対側の面と、クッション層 6 の表面と、を塗布された粘着剤を介して圧接させて、研磨層 4 およびクッション層 6 を接着層 7 で貼り合わせる。そして、円形等の所望の形状に裁断した後、汚れや異物等の付着が無いことを確認する等の検査を行い、研磨パッド 3 を完成させる。

#### 【実施例】

##### 【0059】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

##### 【0060】

各実施例及び比較例において、特段の指定のない限り、「部」とは「質量部」を意味するものとする。

10

##### 【0061】

また、NCO当量とは、 $\frac{(\text{ポリイソシアネート化合物の質量(部)} + \text{ポリオール化合物の質量(部)})}{[(\text{ポリイソシアネート化合物 1 分子当たりの官能基数} \times \text{ポリイソシアネート化合物の質量(部)} / \text{ポリイソシアネート化合物の分子量}) - (\text{ポリオール化合物 1 分子当たりの官能基数} \times \text{ポリオール化合物の質量(部)} / \text{ポリオール化合物の分子量})]}$ で求められるNCO基 1 個当たりのプレポリマー (PP) の分子量を示す数値である。

##### 【0062】

##### (研磨層の製造)

2, 4 - トリレンジイソシアネート (TDI)、表 1 に示す高分子量ポリオールを反応させてなるNCO当量 420 のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー 100 部に、殻部分がアクリロニトリル - 塩化ビニリデン共重合体からなり、殻内にイソブタンガスが内包された未膨張タイプの中空微小球体 3 部を添加混合し、混合液を得た。得られた混合液を第 1 液タンクに仕込み、保温した。次に、第 1 液とは別途に、硬化剤としてMOC A 28 . 6 部を第 2 液タンクに仕込み、第 2 液タンク内で保温した。第 1 液タンク、第 2 液タンクの夫々の液体を、注入口を 2 つ具備した混合機に夫々の注入口からプレポリマー中の末端イソシアネート基に対する硬化剤に存在するアミノ基及び水酸基の当量比を表わす R 値が 0 . 90 となるように注入した。注入した 2 液を混合攪拌しながら 80 に予熱した成形機の金型へ注入した後、型締めをし、30 分間、加熱し一次硬化させた。一次硬化させた成形物を脱型後、オープンにて 120 で 4 時間二次硬化し、ウレタン成形物を得た。得られたウレタン成形物を 25 まで放冷した後に、再度オープンにて 120 で 5 時間加熱してから 1 . 3 mm の厚みにスライスし、各研磨層を得た。

20

30

##### 【0063】

##### (クッション層の製造)

ポリエステル繊維からなる不織布をウレタン樹脂溶液 (DIC 社製、商品名「C1367」) に浸漬した。浸漬後、1 対のローラ間を加圧可能なマングルローラを用いて樹脂溶液を絞り落として、不織布に樹脂溶液を略均一に含浸させた。次いで、室温の水からなる凝固液中に浸漬することにより、含浸樹脂を凝固再生させて樹脂含浸不織布を得た。その後、樹脂含浸不織布を凝固液から取り出し、さらに水からなる洗浄液に浸漬して、樹脂中の N, N - ジメチルホルムアミド (DMF) を除去した後、乾燥させた。乾燥後、バフイ

40

##### 【0064】

##### (実施例及び比較例)

表 1 に示す成分から形成される各研磨層およびクッション層を厚さ 0 . 1 mm の両面テープ (PET 基材の両面にアクリル系樹脂からなる接着剤を備えるもの) で接合し、実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 の研磨パッドを製造した。従来公知の研磨パッド IC1000 (ニッタ・ハース社製) を比較例 2 として用いた。

また、PEPCD は数平均分子量 1000 のポリエーテルポリカーボネートジオールを、PPG は数平均分子量 1000 のポリプロピレングリコールを、PTMG は数平均分子量 850 のポリオキシテトラメチレングリコールを、それぞれ示す。

50

比較例 1 としては、実施例 1 ～ 3 と同等の密度・硬度を示す高分子量ポリオールとして P T M G のみを用いた研磨パッドを製造した。

【 0 0 6 5 】

【 表 1 】

|       | プレポリマー              |         |        | 硬化剤  | R 値  | 密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | D 硬度<br>(°) |
|-------|---------------------|---------|--------|------|------|----------------------------|-------------|
|       | 高分子量ポリオール重量比        | PPG 配合比 | NCO 当量 |      |      |                            |             |
| 実施例 1 | PPG : PEPCD = 3 : 7 | 30      | 420    | MOCA | 0.90 | 0.778                      | 63.5        |
| 実施例 2 | PPG : PEPCD = 5 : 5 | 50      |        |      |      | 0.781                      | 63.5        |
| 実施例 3 | PPG : PEPCD = 7 : 3 | 70      |        |      |      | 0.780                      | 63.5        |
| 比較例 1 | PTMG : 100%         | 0       |        |      |      | 0.783                      | 62.0        |

10

【 0 0 6 6 】

( 密度 )

研磨層の密度 ( g / c m <sup>3</sup> ) は、日本工業規格 ( J I S K 6 5 0 5 ) に準拠して測定した。

( D 硬度 )

研磨層の D 硬度は、日本工業規格 ( J I S - K - 6 2 5 3 ) に準拠して、D 型硬度計を用いて測定した。ここで、測定試料は、少なくとも総厚さ 4 . 5 m m 以上になるように、必要に応じて複数枚の研磨層を重ねること得た。

【 0 0 6 7 】

20

( 摩耗試験 )

得られた研磨パッドについて、小型摩擦摩耗試験機を用いて、下記条件にて摩耗試験を行った。摩耗量 ( 厚み ) を縦軸、P P G 配合比率を横軸に取ったものを図 3 に示す。

【 0 0 6 8 】

( 摩耗試験条件 )

使用研磨機 : 小型摩擦摩耗試験機

圧子側 : P A D ( 1 7 φ )

定盤側 : 1 8 0 サンドペーパー

荷重 : 3 0 0 g

液 : 水

流量 : 4 5 m l / 分

定盤回転数 : 4 0 r p m

時間 : 1 0 分

厚み測定荷重 : 3 0 0 g

【 0 0 6 9 】

図 3 から分かるように、高分子量ポリオール中の P P G 配合比率を上げていくと摩耗量が大きくなり、耐摩耗性が悪化する。P P G の配合比率が低めの場合、摩耗量の増加が抑えられてる一方、P P G の配合比率が所定の値を超えると、摩耗量が急激に増加する。この傾向は、エステル A および B のいずれも同様であった。

なお、P E P C D の配合比率を 1 0 0 % としたものは研磨レートが比較例 1 及び 2 と同等程度のものであった。

40

【 0 0 7 0 】

( 研磨性能評価 )

得られた実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 ～ 2 の研磨パッドを用いて、下記研磨条件で研磨試験を実施した。

【 0 0 7 1 】

( 研磨条件 )

用研磨機 : F - R E X 3 0 0 X ( 荏原製作所社製 )

D i s k : A 1 8 8 ( 3 M 社製 )

研磨剤温度 : 2 0

50

研磨定盤回転数：85rpm

研磨ヘッド回転数：86rpm

研磨圧力：3.5psi

研磨スラリー（金属膜）：CSL-9044C（CSL-9044C原液：純水＝重量比1：9の混合液を使用）（フジミコーポレーション製）

研磨スラリー流量：200ml/min

研磨時間：60秒

被研磨物（金属膜）：Cu膜基板

パッドブレード：35N 10分

コンディショニング：Ex-situ、35N、4スキャン

【0072】

（研磨レート）

研磨パッドを、研磨装置の所定位置にアクリル系接着剤を有する両面テープを介して設置し、上記研磨条件にて研磨加工を施した。そして、研磨処理枚数が15枚目・25枚目・50枚目の基板の研磨レート（単位：オングストローム）を測定した。結果を図4に示す。

（ディフェクト性能評価）

研磨処理枚数が15枚目・25枚目・50枚目の基板を、表面検査装置（KLAテンコール社製、Surfscan SP2XP）の高感度測定モードを用いて、大きさが90nm以上となるディフェクト（表面欠陥）を検出した。検出された各ディフェクトについて、レビューSEMを用いて撮影したSEM画像の解析を行い、スクラッチの個数を計測した。結果を図5に示す。

【0073】

図4から分かるように、実施例1～3の研磨パッドは、同様の密度・硬度を示す高分子量ポリオールとしてPTMGのみからなる比較例1の研磨パッドや従来公知の比較例2の研磨パッドよりも研磨レートが5～10%程度高いものであった。

また、図5から分かるように、実施例1～3の研磨パッドは、従来公知の比較例2の研磨パッドよりもスクラッチが大幅に減少しており、比較例1と比べても若干スクラッチが減少しており、優れたディフェクト性能を示す。

【産業上の利用可能性】

【0074】

本発明は、研磨パッドの製造、販売に寄与するので、産業上の利用可能性を有する。

【0075】

1 研磨装置

3 研磨パッド

4 研磨層

4A 中空微小球体

6 クッション層

7 接着層

8 被研磨物

9 スラリー

10 研磨定盤

10

20

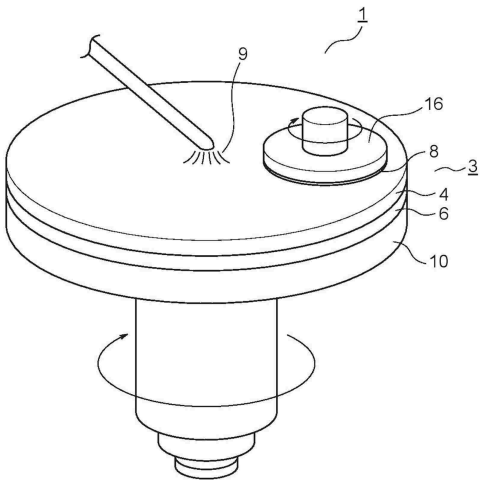
30

40

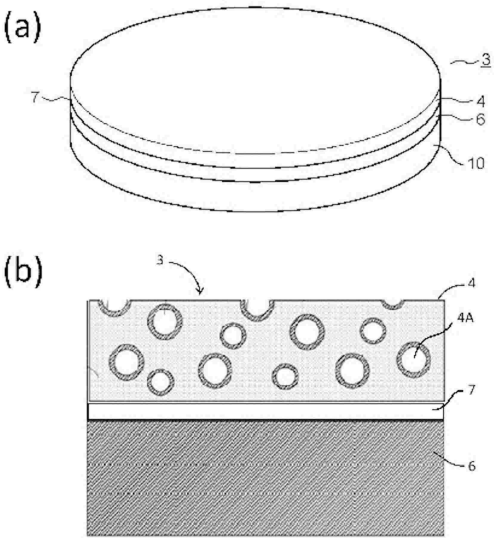
50

【図面】

【図 1】



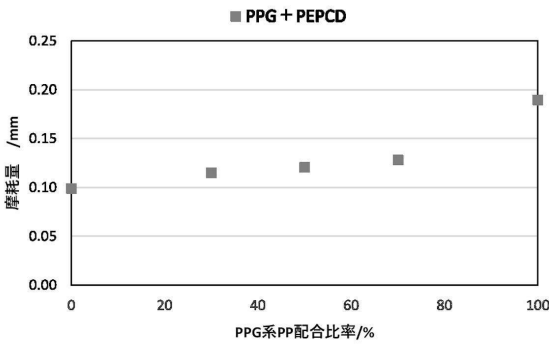
【図 2】



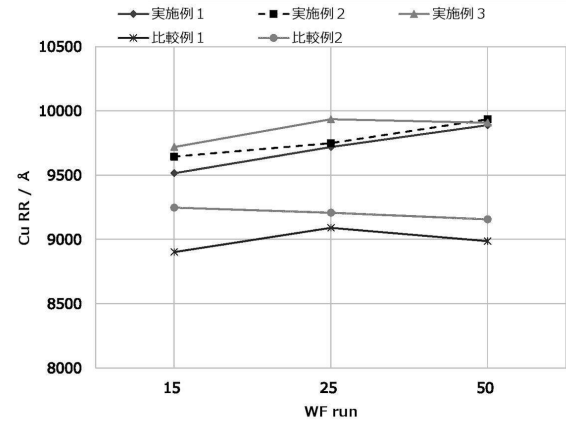
10

20

【図 3】



【図 4】

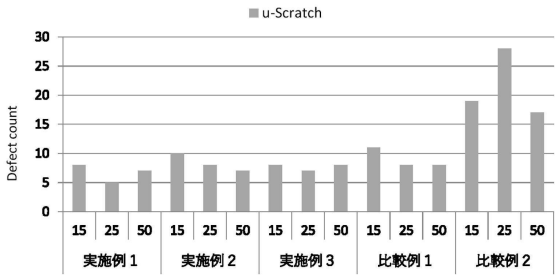


30

40

50

【 図 5 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

|                          |                |       |  |
|--------------------------|----------------|-------|--|
| (51)国際特許分類               | F I            |       |  |
| C 0 8 G 18/40 (2006.01)  | C 0 8 G 18/40  | 0 0 9 |  |
| C 0 8 G 18/65 (2006.01)  | C 0 8 G 18/65  |       |  |
| C 0 8 G 101/00 (2006.01) | C 0 8 G 101:00 |       |  |

(72)発明者 ▲高▼見沢 大和  
愛媛県西条市大新田 2 7 2 フジボウ愛媛株式会社内

審査官 須中 栄治

- (56)参考文献 特開 2 0 2 0 - 1 5 7 4 3 2 ( J P , A )  
特開 2 0 1 3 - 0 8 9 7 6 7 ( J P , A )  
特開 2 0 2 1 - 0 0 3 7 9 0 ( J P , A )  
特開 2 0 1 8 - 1 1 1 8 0 1 ( J P , A )

- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)  
B 2 4 B 3 / 0 0 - 3 / 6 0  
B 2 4 B 2 1 / 0 0 - 3 9 / 0 6  
H 0 1 L 2 1 / 3 0 4 ; 2 1 / 4 6 3  
C 0 8 G 1 8 / 0 0 - 1 8 / 8 7  
C 0 8 G 7 1 / 0 0 - 7 1 / 0 4