



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101952943 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 11

(21) 申请号 200980106103. 3

(22) 申请日 2009. 02. 26

(30) 优先权数据

2008-063034 2008. 03. 12 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 08. 23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/053481 2009. 02. 26

(87) PCT申请的公布数据

W02009/113399 JA 2009. 09. 17

(73) 专利权人 东洋橡胶工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 广濑纯司 福田武司

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 金龙河 樊卫民

(51) Int. Cl.

B24B 37/00 (2012. 01)

C08G 18/65 (2006. 01)

C08G 101/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2006035367 A, 2006. 02. 09, 全文.

WO 2008026451 A1, 2008. 03. 06, 全文.

JP 2007307700 A, 2007. 11. 29, 全文.

审查员 窦明生

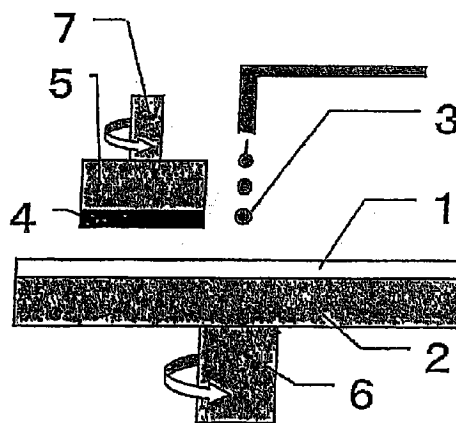
权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 1 页

(54) 发明名称

研磨垫

(57) 摘要

本发明目的在于提供耐久性优良、并且研磨速度的稳定性优良的研磨垫。本发明涉及一种研磨垫,在基材层上设置有研磨层,其特征在于,所述研磨层由热固性聚氨酯发泡体形成,所述热固性聚氨酯发泡体包含具有开口的近似球形的连续气泡,而且含有异氰酸酯成分和含活性氢基团的化合物作为原料成分,所述异氰酸酯成分含有二苯基甲烷二异氰酸酯和/或其改性物90重量%以上,所述含活性氢基团的化合物含有聚己内酯多元醇60~98重量%、以及与异氰酸酯基反应的官能团数为3的化合物15~40重量%,且相对于异氰酸酯成分和含活性氢基团的化合物的总量的异氰酸酯基浓度为10~15重量%,所述研磨层的干燥状态的压缩率A与湿润状态的压缩率B的变化率 $\left[\frac{B-A}{A} \times 100\right]$ 的绝对值为100以下。



1. 一种研磨垫,在基材层上设置有研磨层,其特征在于,所述研磨层由热固性聚氨酯发泡体形成,所述热固性聚氨酯发泡体包含具有开口的球形及长径 L 与短径 S 的比为 5 以下的椭球形的连续气泡,而且含有异氰酸酯成分和含活性氢基团的化合物作为原料成分,所述异氰酸酯成分含有二苯基甲烷二异氰酸酯和 / 或其改性物 90 重量%以上,所述含活性氢基团的化合物含有聚己内酯多元醇 60 ~ 98 重量%、以及与异氰酸酯基反应的官能团数为 3 的化合物 15 ~ 40 重量%,且相对于异氰酸酯成分和含活性氢基团的化合物的总量的异氰酸酯基浓度为 10 ~ 15 重量%,所述研磨层的干燥状态的压缩率 A 与湿润状态的压缩率 B 的变化率 $[(B-A)/A] \times 100$ 的绝对值为 100 以下。

2. 如权利要求 1 所述的研磨垫,其中,热固性聚氨酯发泡体在水中浸渍 24 小时后的重量变化率为 10% 以上。

3. 如权利要求 1 所述的研磨垫,其中,研磨层自粘合于基材层上。

4. 如权利要求 1 所述的研磨垫,其中,热固性聚氨酯发泡体具有平均气泡直径为 40 ~ 100 μm 、并且平均开口直径为 5 ~ 30 μm 的连续气泡结构。

5. 一种半导体器件的制造方法,包括:使用权利要求 1 所述的研磨垫研磨半导体晶片的表面的工序。

研磨垫

技术领域

[0001] 本发明涉及在对透镜、反射镜等光学材料、硅晶片、硬盘用玻璃衬底以及铝衬底等的表面进行研磨时使用的研磨垫（粗研磨用或者精研磨用）。本发明的研磨垫特别优选作为精加工用的研磨垫来使用。

背景技术

[0002] 一般在硅晶片等半导体晶片、透镜以及玻璃衬底等镜面研磨中，存在以平坦度及面内均匀度的调节为主要目的的粗研磨和以表面粗糙度的改善及划痕的去除为主要目的的精研磨。

[0003] 所述精研磨通常是通过在可旋转的平台上粘贴由软质发泡氨基甲酸酯形成的仿麂皮风格的人造皮革，向其上供给在碱性水溶液中含有胶态二氧化硅的研磨剂的同时磨擦晶片来进行（专利文献 1）。

[0004] 作为精研磨中使用的研磨垫，除以上之外还提出了以下的研磨垫。

[0005] 提出了一种仿麂皮风格的精研磨垫，其由在聚氨酯树脂中形成了大量利用发泡剂在厚度方向上形成的细长微孔（绒毛（nap））的绒毛层和用于加固绒毛层的基布形成（专利文献 2）。

[0006] 另外，提出了一种研磨布，其具有：厚度为 0.2～2.0mm、弹性压缩率为 4～50%的表面层；层压在该表面层的内表面侧的、厚度为 0.2～2mm、弹性压缩率为 0.1～2%的中间支撑层；和层压在该中间支撑层的内表面侧的、厚度为 0.15～2.0mm、弹性压缩率为 4～50%的内表面层（专利文献 3）。

[0007] 另外，提出了一种精研磨用研磨布，其为仿麂皮风格，表面粗糙度以算术平均粗糙度（Ra）计为 5 μm 以下（专利文献 4）。

[0008] 另外，提出了一种精研磨用研磨布，其具有基材部和在该基材部上形成的表面层（绒毛层），所述表面层含有聚卤乙烯或卤乙烯共聚物（专利文献 5）。

[0009] 另外，提出了将基材浸渍于树脂溶液中后进行加热干燥而得到的研磨布（专利文献 6）。

[0010] 另外，提出了一种研磨布，其通过在基材上涂布含有聚卤乙烯或卤乙烯共聚物的树脂溶液，湿式凝固后，进行热处理而得到（专利文献 7）。

[0011] 现有的研磨垫，是通过所谓的湿式固化法制造的。湿式固化法是在基材上涂布将氨基甲酸酯树脂溶解于二甲基甲酰胺等水溶性有机溶剂中而形成的氨基甲酸酯树脂溶液，将其在水中处理而进行湿式凝固，从而形成多孔光面层，水洗干燥后磨削该光面层表面而形成表面层（绒毛层）的方法。例如，专利文献 8 中，通过湿式固化法制造具有平均直径 1～30 μm 的近似球形的孔的精研磨布。

[0012] 但是，现有的研磨垫，由于气泡为细长结构或者表面层材料本身的机械强度低，因此存在缺乏耐久性、平坦化特性逐渐变差的问题。另外，现有的研磨垫也存在研磨速度难以稳定的问题。

- [0013] 专利文献 1 :日本特开 2003-37089 号公报
[0014] 专利文献 2 :日本特开 2003-100681 号公报
[0015] 专利文献 3 :日本特开 2002-307293 号公报
[0016] 专利文献 4 :日本特开 2004-291155 号公报
[0017] 专利文献 5 :日本特开 2004-335713 号公报
[0018] 专利文献 6 :日本特开 2005-330621 号公报
[0019] 专利文献 7 :日本特开 2006-255828 号公报
[0020] 专利文献 8 :日本特开 2006-75914 号公报

发明内容

[0021] 本发明的目的在于提供耐久性优良、并且研磨速度的稳定性优良的研磨垫。

[0022] 为了解决上述问题,本发明人重复进行了深入的研究,结果发现,通过以下所示的研磨垫能够实现上述目的,从而完成了本发明。

[0023] 即,本发明涉及一种研磨垫,在基材层上设置有研磨层,其特征在于,所述研磨层由热固性聚氨酯发泡体形成,所述热固性聚氨酯发泡体包含具有开口的近似球形的连续气泡,而且含有异氰酸酯成分和含活性氢基团的化合物作为原料成分,所述异氰酸酯成分含有二苯基甲烷二异氰酸酯和 / 或其改性物 90 重量%以上,所述含活性氢基团的化合物含有聚己内酯多元醇 60 ~ 98 重量%、以及与异氰酸酯基反应的官能团数为 3 的化合物 15 ~ 40 重量%,且相对于异氰酸酯成分和含活性氢基团的化合物的总量的异氰酸酯基浓度为 10 ~ 15 重量%,所述研磨层的干燥状态的压缩率 A 与湿润状态的压缩率 B 的变化率 $[(B-A)/A] \times 100$ 的绝对值为 100 以下。

[0024] 现有的精加工用研磨垫由于气泡具有细长结构或者研磨层材料本身的机械强度低,因此,对研磨层反复施加压力时产生“皱缩”,耐久性变得不足。另一方面,如上所述,通过由热固性聚氨酯发泡体形成研磨层,且使该热固性聚氨酯发泡体包含具有开口的近似球形的连续气泡,能够提高研磨层的耐久性。因此,使用本发明的研磨垫时,能够长时间维持高平坦化特性。在此,近似球形是指球形及椭球形。椭球形的气泡是指长径 L 与短径 S 的比 (L/S) 为 5 以下,优选为 3 以下,更优选为 1.5 以下。

[0025] 另外,由上述原料成分形成的、包含具有开口的近似球形的连续气泡的热固性聚氨酯发泡体,由于具有适度的亲水性,并且浆料向内部的浸透快,因此,由该热固性聚氨酯发泡体形成的本发明的研磨层,具有研磨速度达到稳定所需的时间短(模拟(dummy)研磨时间短)的特征。

[0026] 本发明的研磨层,干燥状态的压缩率 A 与湿润状态的压缩率 B 的变化率 $[(B-A)/A] \times 100$ 的绝对值为 100 以下,干燥状态的压缩率与湿润状态的压缩率之差小,即使进行湿润,压缩率也难以降低,因此,可以缩短模拟研磨时间。

[0027] 异氰酸酯成分中的二苯基甲烷二异氰酸酯和 / 或其改性物的含量不足 90 重量%时,形成聚氨酯树脂的硬链段(hard domain)的异氰酸酯成分的凝聚力降低,难以形成连续气泡结构。

[0028] 含活性氢基团的化合物中的聚己内酯多元醇的含量低于 60 重量%时,或者含活性氢基团的化合物中与异氰酸酯基反应的官能团数为 3 的化合物不足 15 重量%时,干燥状

态的压缩率与湿润状态的压缩率之差增大,模拟研磨时间延长,因此不优选。

[0029] 另一方面,含活性氢基团的化合物中的聚己内酯多元醇的含量超过 98 重量%时,或者含活性氢基团的化合物中与异氰酸酯基反应的官能团数为 3 的化合物超过 40 重量%时,随着与浆料的融合变差,或研磨层的硬度上升,研磨速度降低,因此不优选。

[0030] 另外,相对于异氰酸酯成分和含活性氢基团的化合物的总量的异氰酸酯基浓度不足 10 重量%时,研磨层的硬度降低,因此研磨速度降低,超过 15 重量%时,研磨层的硬度变得过高,因此,研磨速度降低,或研磨对象物上容易产生划痕。

[0031] 另外,热固性聚氨酯发泡体在水中浸渍 24 小时后的重量变化率优选为 10%以上。重量变化率不足 10%时,与浆料的融合变差,因此具有研磨速度降低的倾向。

[0032] 研磨层优选自粘合于基材层上。由此,能有效地防止研磨中研磨层与基材层剥离。

[0033] 另外,热固性聚氨酯发泡体优选具有平均气泡直径为 40 ~ 100 μm 、并且平均开口直径为 5 ~ 30 μm 的连续气泡结构。通过将平均气泡直径以及平均开口直径调节至上述范围内,不妨碍水向研磨层中浸透,水立刻遍布整个研磨层,达到饱和 / 稳定状态。另外,压缩作用时通过水(流体)的孔眼效应(由流体出入连通孔而产生的阻力)能够防止由溶胀引起的压缩率略微降低。

[0034] 另外,本发明涉及半导体器件的制造方法,其包括使用上述研磨垫研磨半导体晶片的表面的工序。

附图说明

[0035] 图 1 是表示 CMP 研磨中使用的研磨装置的一例的示意结构图。

[0036] 标记说明

[0037] 1:研磨垫

[0038] 2:研磨平台

[0039] 3:研磨剂(浆料)

[0040] 4:研磨对象物(半导体晶片、透镜、玻璃板)

[0041] 5:支撑台(磨头)

[0042] 6、7:旋转轴

具体实施方式

[0043] 本发明的研磨垫,包括由热固性聚氨酯发泡体(以下称为聚氨酯发泡体)形成的研磨层和基材层,其中,所述热固性聚氨酯发泡体包含具有开口的近似球形的连续气泡。并且,所述热固性聚氨酯发泡体含有异氰酸酯成分和含活性氢基团的化合物作为原料成分,所述异氰酸酯成分含有二苯基甲烷二异氰酸酯和 / 或其改性物 90 重量%以上,所述含活性氢基团的化合物含有聚己内酯多元醇 60 ~ 98 重量%、以及与异氰酸酯基反应的官能团数为 3 的化合物 15 ~ 40 重量%,相对于异氰酸酯成分和含活性氢基团的化合物的总量的异氰酸酯基浓度为 10 ~ 15 重量%。

[0044] 聚氨酯树脂的耐磨损性优良,通过对原料组成进行各种改变能够容易地得到具有所需物性的聚合物,并且通过机械发泡法(包括机械起泡法)能够容易地形成近似球形的微小气泡,因此,优选作为研磨层的形成材料。

[0045] 聚氨酯树脂由异氰酸酯成分和含活性氢基团的化合物（高分子量多元醇、低分子量多元醇、醇胺以及增链剂等）形成。

[0046] 在本发明中，作为异氰酸酯成分，需要使用二苯基甲烷二异氰酸酯和 / 或其改性物。作为二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)，可以列举例如：2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、以及 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯等。作为改性的 MDI，可以列举例如：碳二亚胺改性的 MDI、氨基甲酸酯改性的 MDI、脲基甲酸酯改性的 MDI、以及缩二脲改性的 MDI 等。

[0047] 二苯基甲烷二异氰酸酯和 / 或其改性物的异氰酸酯基数优选为 2 ~ 2.1。

[0048] 二苯基甲烷二异氰酸酯和 / 或其改性物，在全部异氰酸酯成分中需要使用 90 重量%以上，优选 98 重量%以上。

[0049] 作为其他的异氰酸酯成分，可以不受特别限制地使用聚氨酯领域中公知的化合物。可以列举例如：2,4- 甲苯二异氰酸酯、2,6- 甲苯二异氰酸酯、1,5- 萘二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、间苯二异氰酸酯、对苯二亚甲基二异氰酸酯、间苯二亚甲基二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯；乙二异氰酸酯、2,2,4- 三甲基己二异氰酸酯、1,6- 己二异氰酸酯等脂肪族二异氰酸酯；1,4- 环己烷二异氰酸酯、4,4'- 二环己基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、降冰片烷二异氰酸酯等脂环式二异氰酸酯。这些物质可以使用一种，也可以组合使用两种以上。

[0050] 在本发明中，作为高分子量多元醇，需要使用聚己内酯多元醇。作为聚己内酯多元醇，可以列举例如：聚己内酯二醇、聚己内酯三醇、聚己内酯四醇等。这些物质可以使用一种，也可以组合使用两种以上。特别优选使用聚己内酯二醇以及聚己内酯三醇。此时，聚己内酯二醇优选使用聚己内酯三醇的 0.2 ~ 10 重量倍。聚己内酯多元醇在全部含活性氢基团的化合物中需要使用 60 ~ 98 重量%，优选 65 ~ 90 重量%。通过使用特定量的聚己内酯多元醇，干燥状态的压缩率与湿润状态的压缩率之差变小，并且，能对研磨层赋予适度的与浆料的融合。另外，也容易形成连续气泡结构。

[0051] 聚己内酯多元醇的数均分子量没有特别的限定，从所得到的聚氨酯的弹性特性等观点考虑，优选为 500 ~ 2000，更优选为 500 ~ 1500。数均分子量如果不足 500，则使用其的聚氨酯不具有充分的弹性特性，容易成为脆性聚合物。因此，由该聚氨酯发泡体形成的研磨层变得过硬，容易在研磨对象物的表面产生划痕。另一方面，数均分子量如果超过 2000，则使用其的聚氨酯变得过软。因此由该聚氨酯发泡体形成的研磨层具有耐久性变差的倾向。

[0052] 作为其他高分子量多元醇，可以列举聚氨酯技术领域通常使用的多元醇。可以列举例如：以聚四亚甲基醚二醇、聚乙二醇等为代表的聚醚多元醇；以聚己二酸丁二醇酯等为代表的聚酯多元醇；以聚己内酯这样的聚酯二醇与碳酸亚烷酯的反应物等为例的聚酯聚碳酸酯多元醇；使碳酸亚乙酯与多元醇反应、然后使得到的反应混合物与有机二羧酸反应而得到的聚酯聚碳酸酯多元醇；通过多羟基化合物与碳酸芳酯的酯交换反应而得到的聚碳酸酯多元醇；作为分散有聚合物粒子的聚醚多元醇的聚合物多元醇等。这些物质可以单独使用，也可以两种以上组合使用。

[0053] 另外，在本发明中，需要使用与异氰酸酯基反应的官能团数为 3 的化合物。作为该化合物，可以列举：聚己内酯三醇等官能团数为 3 的高分子量多元醇；三羟甲基丙烷、甘油、

三乙醇胺、1,2,6-己烷三醇等低分子量三醇；单乙醇胺、二乙醇胺、单丙醇胺等醇胺。这些化合物可以使用 1 种，也可以组合使用 2 种以上。特别优选使用聚己内酯三醇以及三羟甲基丙烷。该官能团数为 3 的化合物，在全部含活性氢基团的化合物中需要使用 15 ~ 40 重量%，优选 25 ~ 40 重量%。通过使用特定量的该官能团数为 3 的化合物，能够抑制湿润状态下的溶胀、以及由研磨层的高硬化引起的划痕产生。另外，容易形成连续气泡结构。

[0054] 另外，也可以组合使用如下低分子量成分：乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、1,4-环己烷二甲醇、3-甲基-1,5-戊二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,4-双(2-羟基乙氧基)苯、季戊四醇、四羟甲基环己烷、甲基葡萄糖苷、山梨醇、甘露醇、卫矛醇、蔗糖、2,2,6,6-四(羟甲基)环己醇、以及 N-甲基二乙醇胺等低分子量多元醇；乙二胺、甲苯二胺、二苯基甲烷二胺和二亚乙三胺等低分子量多胺；2-(2-氨基乙基氨基)乙醇等醇胺等。这些低分子量成分可以单独使用一种，也可以两种以上组合使用。

[0055] 它们之中，优选使用羟值或胺值为 1000 ~ 2000mgKOH/g 的低分子量成分。更优选羟值或胺值为 1000 ~ 1500mgKOH/g 的低分子量成分。羟值或胺值不足 1000mgKOH/g 时，具有不能充分得到连续气泡化的提高效果的倾向。另一方面，羟值或胺值超过 2000mgKOH/g 时，具有容易在晶片表面产生划痕的倾向。特别优选使用二乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇。

[0056] 低分子量成分在全部含活性氢基团的化合物中优选使用 2 ~ 15 重量%，更优选 2 ~ 12 重量%。通过使用特定量的低分子量成分，不仅气泡膜变得容易破裂，容易形成连续气泡，而且聚氨酯发泡体的机械特性变良好。

[0057] 在通过预聚物法制造聚氨酯树脂时，在异氰酸酯封端的预聚物的固化中使用增链剂。增链剂是具有至少两个以上活性氢基团的有机化合物，作为活性氢基团，可以例示羟基、伯氨基或仲氨基、巯基(SH)等。具体而言，可以列举以 4,4'-亚甲基双(邻氯苯胺)(MOCA)、2,6-二氯对苯二胺、4,4'-亚甲基双(2,3-二氯苯胺)、3,5-双(甲巯基)-2,4-甲苯二胺、3,5-双(甲巯基)-2,6-甲苯二胺、3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺、3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺、丙二醇二对氨基苯甲酸酯、1,2-双(2-氨基苯巯基)乙烷、4,4'-二氨基-3,3'-二乙基-5,5'-二甲基二苯基甲烷、N,N'-二仲丁基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二乙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、间苯二甲胺、N,N'-二仲丁基对苯二胺、间苯二胺以及对苯二甲胺等为例的多胺类、或者上述低分子量多元醇或低分子量多胺等。这些物质可以使用一种，也可以两种以上混合使用。

[0058] 另外，在本发明中，相对于异氰酸酯成分和含活性氢基团的化合物的总量的异氰酸酯基浓度需要为 10 ~ 15 重量%，优选为 12 ~ 13 重量%。

[0059] 异氰酸酯成分、含活性氢基团的化合物的比可以根据各自的分子量或聚氨酯发泡体的所期望物性等进行各种改变。为了得到具有所期望特性的发泡体，异氰酸酯成分的异氰酸酯基数相对于含活性氢基团的化合物的活性氢基团(羟基+氨基)总数优选为 0.80 ~ 1.20、更优选为 0.99 ~ 1.15。异氰酸酯基数在上述范围之外时，具有产生固化不良、得不到所要求的比重、硬度及压缩率等的倾向。

[0060] 聚氨酯树脂可以应用熔融法、溶液法等公知的氨基甲酸酯化技术来制造，在考虑成本和作业环境等的情况下，优选通过熔融法制造。

[0061] 聚氨酯树脂的制造也可以采用预聚物法、一步法的任意一种。

[0062] 另外,在预聚物法的情况下,分子量约为 800 ~ 约 5000 的异氰酸酯封端的预聚物,加工性、物理特性等优良,因此优选。

[0063] 上述聚氨酯树脂的制造,是指将含有含异氰酸酯基化合物的第一成分、以及含有含活性氢基团的化合物的第二成分混合并使其固化。在预聚物法中,异氰酸酯封端的预聚物作为含异氰酸酯基化合物,增链剂作为含活性氢基团的化合物。在一步法中,异氰酸酯成分作为含异氰酸酯基化合物,增链剂以及多元醇成分(高分子量多元醇、低分子量多元醇、醇胺等)作为含活性氢基团的化合物。

[0064] 作为本发明的研磨层的形成材料的聚氨酯发泡体,可以通过使用有机硅类表面活性剂的机械发泡法(包括机械起泡法)来制作。

[0065] 特别优选使用聚烷基硅氧烷、或烷基硅氧烷与聚醚烷基硅氧烷的共聚物作为有机硅类表面活性剂的机械发泡法。作为所述的有机硅类表面活性剂,可以列举 SH-192 及 L-5340(東レダウコーニングシリコン公司制)、B-8443(ゴールドシュミット公司制)等作为优选的化合物。

[0066] 有机硅类表面活性剂,在聚氨酯发泡体中优选添加 2 ~ 10 重量%,更优选 3 ~ 6 重量%。

[0067] 另外,根据需要,也可以添加抗氧化剂等稳定剂、润滑剂、颜料、填充剂、防静电剂、其它添加剂。

[0068] 以下对构成研磨层的聚氨酯发泡体的制造方法的例子进行说明。所述聚氨酯发泡体的制造方法具有以下工序。

[0069] (1) 在使异氰酸酯成分和高分子量多元醇等反应得到的异氰酸酯封端的预聚物中添加有机硅类表面活性剂而得到第一成分,在非反应性气体的存在下对该第一成分进行机械搅拌,使非反应性气体以微小气泡的形式分散,得到气泡分散液。然后,在该气泡分散液中添加含有增链剂的第二成分并进行混合,制备气泡分散的氨基甲酸酯组合物。第二成分中可以适当添加催化剂。

[0070] (2) 在含有异氰酸酯成分(或异氰酸酯封端的预聚物)的第一成分以及含有含活性氢基团的化合物的第二成分中的至少一种成分中添加有机硅类表面活性剂,在非反应性气体的存在下对添加了有机硅类表面活性剂的成分进行机械搅拌,使非反应性气体以微小气泡的形式分散,得到气泡分散液。然后,向该气泡分散液中添加其余的成分并进行混合,制备气泡分散的氨基甲酸酯组合物。

[0071] (3) 在含有异氰酸酯成分(或异氰酸酯封端的预聚物)的第一成分以及含有含活性氢基团的化合物的第二成分中的至少一种成分中添加有机硅类表面活性剂,在非反应性气体的存在下对所述第一成分和第二成分进行机械搅拌,使非反应性气体以微小气泡的形式分散,制备气泡分散的氨基甲酸酯组合物。

[0072] 另外,气泡分散的氨基甲酸酯组合物也可以通过机械起泡法制备。机械起泡法是将原料成分装入混合头的混合室内、同时混入非反应性气体、利用欧克斯(Oakes)混合器等混合器进行混合搅拌、由此使非反应性气体成为微小气泡状态而分散到原料混合物中的方法。机械起泡法通过调节非反应性气体的混入量能够容易地调节聚氨酯发泡体的密度,因此是优选的方法。另外,由于能够连续形成具有近似球形的微小气泡的聚氨酯发泡体,因

此制造效率高。

[0073] 作为上述用于形成微小气泡的非反应性气体,优选不可燃性气体,具体地可以列举氮气、氧气、二氧化碳、氦气或氩气等惰性气体、以及它们的混合气体,从成本方面考虑最优选使用进行干燥而除去水分后的空气。

[0074] 作为使非反应性气体呈微小气泡状而分散的搅拌装置,可以没有特定限制地使用公知的搅拌装置,具体可以列举均化器、溶解器、双轴行星式混合器(planetary mixer)、机械起泡发泡机等。搅拌装置的搅拌叶片的形状也没有特别限制,使用搅打器型搅拌叶片能够得到微小气泡,因此优选。为了得到目标聚氨酯发泡体,搅拌叶片的转速优选为 500 ~ 2000rpm,更优选为 800 ~ 1500rpm。另外,搅拌时间根据目标密度适当调节。

[0075] 另外,在发泡工序中制备气泡分散液的搅拌与将第一成分和第二成分混合的搅拌使用不同的搅拌装置也是优选的方式。混合工序中的搅拌不形成气泡也可以,优选使用不会卷入大气泡的搅拌装置。作为这样的搅拌装置,行星式混合器是优选的。制备气泡分散液的发泡工序与将各成分混合的混合工序的搅拌装置也可以使用相同的搅拌装置,优选根据需要进行调节搅拌叶片的旋转速度等搅拌条件的调节后使用。

[0076] 然后,将通过上述方法制备的气泡分散的氨基甲酸酯组合物涂布到基材层上,使该气泡分散的氨基甲酸酯组合物固化,在基材层上直接形成聚氨酯发泡体(研磨层)。

[0077] 基材层没有特别限制,可以列举例如:聚丙烯、聚乙烯、聚酯、聚酰胺及聚氯乙烯等塑料膜;聚氨酯泡沫、聚乙烯泡沫等高分子树脂发泡体;丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶等橡胶树脂;感光树脂等。其中,优选使用聚丙烯、聚乙烯、聚酯、聚酰胺及聚氯乙烯等塑料膜、聚氨酯泡沫、聚乙烯泡沫等高分子树脂发泡体。另外,作为基材层,也可以使用双面胶带、单面粘合胶带(单面的胶粘层用于粘贴到台板上)。

[0078] 为了赋予研磨垫韧性,优选基材层具有与聚氨酯发泡体同等的硬度或者比其更硬。另外,基材层(在双面胶带及单面粘合胶带的情况下是基材)的厚度没有特别限制,从强度、可挠性等观点考虑优选为 20 ~ 1000 μm 、更优选为 50 ~ 800 μm 。

[0079] 作为将气泡分散的氨基甲酸酯组合物涂布到基材层上的方法,可以采用例如:凹版、辊舐(Kiss)、刮刀(Comma)等辊涂机、狭缝、模池(Fountain)等模涂机、挤压涂布机、帘涂机等涂布方法,只要能够在基材层上形成均匀的涂膜,则任何一种方法都可以。

[0080] 将气泡分散的氨基甲酸酯组合物涂布到基材层上并反应至不流动为止而得到聚氨酯发泡体,将该聚氨酯发泡体加热而进行后固化,这具有提高聚氨酯发泡体的物理特性的效果,因此非常优选。后固化优选在 30 ~ 80℃下进行 10 分钟~ 6 小时,而且在常压下进行时气泡形状稳定,因此优选。

[0081] 在聚氨酯发泡体的制造中,也可以使用叔胺类等公知的促进聚氨酯反应的催化剂。催化剂的种类和添加量考虑在各成分的混合工序后涂布到基材层上所用的流动时间而进行选择。

[0082] 聚氨酯发泡体的制造可以是将各成分计量后投入容器并进行机械搅拌的间歇方式,或者也可以是将各成分和非反应性气体连续供给到搅拌装置中并进行机械搅拌、输出气泡分散的氨基甲酸酯组合物并制造成形品的连续生产方式。

[0083] 另外,优选在基材层上形成聚氨酯发泡体后或者在形成聚氨酯发泡体的同时,将聚氨酯发泡体的厚度调节均匀。将聚氨酯发泡体的厚度调节均匀的方法没有特别限制,可

以列举例如：用研磨材料抛光的方法、用压板挤压的方法、用切片机切片的方法等。挤压的情况下，优选使气泡分散的氨基甲酸酯组合物的厚度尽可能地接近目标研磨层的厚度。具体而言，将气泡分散的氨基甲酸酯组合物的厚度调节为目标研磨层的厚度的 80 ~ 100%。通过使气泡分散的氨基甲酸酯组合物的厚度尽可能地变薄，能够抑制固化时的内部发热，由此能够抑制气泡直径的偏差。

[0084] 另外，将通过上述方法制备的气泡分散的氨基甲酸酯组合物涂布到基材层上，并在该气泡分散的氨基甲酸酯组合物上层压脱模片。然后，可以在利用挤压手段使厚度均匀的同时使气泡分散的氨基甲酸酯组合物固化而形成聚氨酯发泡体。

[0085] 另一方面，将通过上述方法制备的气泡分散的氨基甲酸酯组合物涂布到脱模片上，并在该气泡分散的氨基甲酸酯组合物上层压基材层。然后，可以在利用挤压手段使厚度均匀的同时使气泡分散的氨基甲酸酯组合物固化而形成聚氨酯发泡体。

[0086] 脱模片的形成材料没有特别限制，可以列举一般的树脂或纸等。优选脱模片由热引起的尺寸变化小。另外，脱模片的表面可以进行脱模处理。

[0087] 使由基材层、气泡分散的氨基甲酸酯组合物（气泡分散的氨基甲酸酯层）及脱模片构成的夹层片材的厚度均匀的挤压手段没有特别限制，可以列举例如通过涂布辊、夹辊等压缩至一定厚度的方法。考虑到压缩后发泡体中的气泡增大约 1.1 倍~约 1.5 倍，优选在压缩时使（涂布机或夹辊的间隙）-（基材层及脱模片的厚度）=（固化后的聚氨酯发泡体的厚度的 80 ~ 90%）。

[0088] 然后，在使所述夹层片材的厚度均匀后进行反应至不流动为止而得到聚氨酯发泡体，将该聚氨酯发泡体加热而进行后固化，形成研磨层。后固化的条件与前述相同。

[0089] 之后，将聚氨酯发泡体的上表面侧或下表面侧的脱模片剥离，得到研磨垫。此时，由于在聚氨酯发泡体上形成有表皮层，通过抛光等除去表皮层。另外，如上所述通过机械发泡法形成聚氨酯发泡体时，与聚氨酯发泡体的上表面侧相比下表面侧的气泡偏差小。因此，通过将下表面侧的脱模片剥离而使聚氨酯发泡体的下表面侧为研磨表面时，由于成为气泡偏差小的研磨表面，因此研磨速度的稳定性进一步提高。

[0090] 另外，可以不直接在基材层上形成聚氨酯发泡体（研磨层），而在形成研磨层后使用双面胶带等粘贴在基材层上。

[0091] 本发明的研磨垫的形状没有特别限制，可以是长度为约数米的长条形状，也可以是直径为数十厘米的圆形。

[0092] 聚氨酯发泡体的平均气泡直径优选为 40 ~ 100 μm ，更优选为 60 ~ 80 μm 。

[0093] 聚氨酯发泡体的平均开口直径优选为 5 ~ 30 μm ，更优选为 20 ~ 30 μm 。

[0094] 聚氨酯发泡体的比重优选为 0.2 ~ 0.6、更优选为 0.3 ~ 0.5。比重小于 0.2 时，具有研磨层的耐久性降低的倾向。另外，比重大于 0.6 时，为了得到一定程度的弹性模量，需要使材料具有低交联密度。此时，具有永久变形增大、耐久性变差的倾向。

[0095] 聚氨酯发泡体的硬度以 Asker C 硬度计优选为 10 ~ 95 度，更优选为 40 ~ 90 度。Asker C 硬度低于 10 度时，具有研磨层的耐久性下降或者研磨后的被研磨材料的表面平滑性变差的倾向。另一方面，超过 95 度时，容易在被研磨材料的表面产生划痕。

[0096] 热固性聚氨酯发泡体在水中浸渍 24 小时后的重量变化率优选为 10% 以上，更优选为 12 ~ 30%。

[0097] 由上述热固性聚氨酯发泡体形成的研磨层,干燥状态的压缩率 A 与湿润状态的压缩率 B 的变化率 $[(B-A)/A] \times 100$ 的绝对值为 100 以下,优选为 60 以下。

[0098] 研磨层的表面也可以具有用于保持和更新浆料的凹凸结构。由发泡体形成的研磨层,在研磨表面具有许多开口,起到保持和更新浆料的作用,通过在研磨表面形成凹凸结构,能够更有效地进行浆料的保持和更新,而且能够防止因与研磨对象物的吸附而造成的研磨对象物破坏。凹凸结构只要是可保持和更新浆料的形状则没有特别限定,可以列举例如:XY 格子沟、同心圆状沟、贯通孔、未贯通孔、多棱柱、圆柱、螺旋状沟、偏心圆状沟、放射状沟以及这些沟的组合。另外,这些凹凸结构一般具有规则性,但是为了得到期望的浆料保持和更新性能,也可以在每个预定范围改变沟间距、沟宽度、沟深度等。

[0099] 上述凹凸结构的制作方法没有特别限制,可以列举例如:使用规定尺寸的车刀那样的工具进行机械切削的方法、通过将树脂倒入具有规定表面形状的模具并使其固化而进行制作的方法、利用具有规定表面形状的压板挤压树脂而进行制作的方法、使用光刻法进行制作的方法、使用印刷方法进行制作的方法、使用二氧化碳激光器等激光制作方法等。

[0100] 研磨层的厚度没有特别的限定,通常为约 0.2mm ~ 约 2mm,优选为 0.5 ~ 1.5mm。

[0101] 本发明的抛光垫,可以在与台板粘合的面上设置双面胶带。

[0102] 半导体器件经由使用上述研磨垫对半导体晶片的表面进行研磨的工序而制造。半导体晶片一般是在硅晶片上层压布线金属及氧化膜而成的晶片。半导体晶片的研磨方法、研磨装置没有特别限制,例如可以使用如图 1 所示的研磨装置等进行,其具有:支撑研磨垫 1 的研磨平台 2、支撑半导体晶片 4 的支撑台(磨头)5、用于对晶片进行均匀加压的衬垫材料和研磨剂 3 的供给装置。研磨垫 1 例如通过用双面胶带粘贴而安装在研磨平台 2 上。研磨平台 2 和支撑台 5 以使各自所支撑的研磨垫 1 和半导体晶片 4 相对的方式设置,各自具有旋转轴 6 和 7。另外,支撑台 5 侧设置有用将半导体晶片 4 压在研磨垫 1 上的加压装置。研磨时,在使研磨平台 2 和支撑台 5 旋转的同时将半导体晶片 4 压在研磨垫 1 上,一边供给浆料一边进行研磨。浆料的流量、研磨载荷、研磨平台转速以及晶片转速没有特别限制,适当调节后进行。

[0103] 由此能够改善半导体晶片 4 表面的表面粗糙度,除去划痕。然后,通过切割、焊接和封装等制造半导体器件。半导体器件用于运算处理装置或存储器等。另外,透镜或硬盘用玻璃衬底也可以通过与前述同样的方法进行精研磨。

[0104] 实施例

[0105] 以下,列举实施例说明本发明,但是本发明不限于这些实施例。

[0106] [测定、评价方法]

[0107] (平均开口直径以及平均气泡直径的测定)

[0108] 将制作的聚氨酯发泡体用剃刀片尽可能薄地平切至厚度 1mm 以下作为样品。将样品固定到载玻片上,用 SEM(S-3500N、日立サイエンスシステムズ株式会社)在 100 倍下进行观察。对于得到的图像,使用图像分析软件(WinRoof、三谷商事株式会社)测定任意范围的所有连续气泡的开口直径以及气泡直径,并计算平均开口直径以及平均气泡直径。其中,在椭球形的开口或气泡的情况下,将其面积换算为圆的面积,将圆等效直径作为开口直径或气泡直径。

[0109] (比重的测定)

[0110] 根据 JIS Z8807-1976 进行测定。将制作的聚氨酯发泡体切割为 4cm×8.5cm 的短条形（厚度：任意）作为样品，在温度 23℃ ±2℃、湿度 50% ±5% 的环境中静置 16 小时。在测定中使用比重计（ザルトリウス公司制）测定比重。

[0111] （硬度的测定）

[0112] 根据 JIS K-7312 进行测定。将制作的聚氨酯发泡体切割为 5cm×5cm（厚度：任意）的大小作为样品，在温度 23℃ ±2℃、湿度 50% ±5% 的环境中静置 16 小时。测定时将样品重叠，使厚度为 10mm 以上。使用硬度计（高分子计器公司制，Asker C 型硬度计、加压面高度：3mm），测定接触加压面 60 秒后的硬度。

[0113] （热固性聚氨酯发泡体的重量变化率的测定）

[0114] 将制作的热固性聚氨酯发泡体切割成 5mm×5mm×厚 1mm 的尺寸，得到样品。将该样品在 70℃ 的烘箱中干燥 24 小时，测定干燥后的重量 (W1)。将干燥后的样品浸渍于 23℃ 的纯水中 24 小时，之后将从水中取出的样品装入密闭容器中，使用离心分离机（久保田制作所制，KUBOTA-6800）在转速 10000rpm/ 分钟的条件下去除水分。然后，测定样品的重量 (W2)。

[0115] 重量变化率 (%) 通过下式计算。

[0116] 重量变化率 (%) = $\{(W2-W1)/W1\} \times 100$

[0117] （干燥状态的压缩率以及湿润状态的压缩率的测定）

[0118] 1. 干燥状态的压缩率测定

[0119] 将切割成直径 7mm 的圆形（厚 1mm）的热固性聚氨酯发泡体在温度 23℃、湿度 50% 的环境下静置 40 小时。使用热分析测定器 TMA (SEICOINSTRUMENTS 制，SS6000) 在下述条件下测定压缩率 A。

[0120] 压缩率 A (%) = $\{(T1-T2)/T1\} \times 100$

[0121] T1：对样品从无负荷状态开始负荷 29.4kPa (300g/cm²) 的应力并保持 60 秒时样品的厚度

[0122] T2：从 T1 的状态开始进一步负荷 176.4kPa (1800g/cm²) 的应力并保持 60 秒时样品的厚度

[0123] 2. 湿润状态的压缩率测定

[0124] 将切割成直径 7mm 的圆形（厚 1mm）的热固性聚氨酯发泡体浸渍于 23℃ 的纯水中 24 小时，之后从水中取出，按照与上述同样的方法测定压缩率 B。

[0125] 3. 压缩率的变化率通过下式计算。

[0126] 变化率 = $\{(\text{压缩率 B} - \text{压缩率 A}) / \text{压缩率 A} \} \times 100$

[0127] （模拟研磨时间以及平均研磨速度的测定）

[0128] 使用制作的研磨垫，在下述条件下对工件 (work) 进行研磨，并且每 10 分钟测定研磨速度，将从初期值至达到稳定值的时间作为模拟研磨时间。另外，测定达到稳定值后的平均研磨速度。

[0129] 研磨机：MAT 公司制，BC-15

[0130] 压力：100g/cm²

[0131] 磨头速度：50rpm

[0132] 平台速度：40rpm

[0133] 浆料:氧化铈(昭和电工制, SHOROX F-3)/水(100g/L)

[0134] 浆料供给量:100mL/分钟

[0135] 工件:Φ76 0.8t B270(SCHOTT DES AG 公司制)

[0136] 其中,由从第(n-5)片至第n片的平均研磨速度、其连续进行5次的研磨速度的最大研磨速度和最小研磨速度,通过下式求得初期研磨速度稳定性(%),将该初期研磨速度稳定性为10%以下的时间点判断为稳定值。

[0137] 初期研磨速度稳定性(%) = {(最大研磨速度 - 最小研磨速度) / 平均研磨速度} × 100

[0138] 实施例1

[0139] 在容器中加入数均分子量为650的聚四亚甲基醚二醇(PTMG650)38重量份、聚己内酯二醇(ダイセル化学工业公司制, プラクセル 205, 羟值:208mgKOH/g, 官能团数:2)25重量份、聚己内酯三醇(ダイセル化学工业公司制, プラクセル 305, 羟值:305mgKOH/g, 官能团数:3)35重量份、三羟甲基丙烷(羟值:1128mgKOH/g, 官能团数:3)2重量份、有机硅类表面活性剂(ゴールドシユミット公司制, B8443)10重量份及催化剂(花王制, No. 25)0.1重量份, 并进行混合, 制备第二成分(25℃)。然后, 使用搅拌叶片以转速900rpm进行约4分钟剧烈搅拌, 使气泡混入反应体系内。之后, 在容器内添加作为第一成分的碳二亚胺改性的MDI(日本聚氨酯工业制, ミリオネート MTL, NCO重量%:29重量%, 25℃)72.21重量份(NCO/OH = 1.1), 并搅拌约1分钟, 制备气泡分散的氨基甲酸酯组合物。

[0140] 将制备的气泡分散的氨基甲酸酯组合物涂布到进行了脱模处理的脱模片(东洋纺织制, 聚对苯二甲酸乙二醇酯, 厚度:0.1mm)上, 形成气泡分散的氨基甲酸酯层。然后, 在该气泡分散的氨基甲酸酯层上覆盖基材层(聚对苯二甲酸乙二醇酯, 厚度:0.2mm)。利用夹辊将气泡分散的氨基甲酸酯层的厚度调节为1.5mm, 然后在70℃下进行30分钟固化, 形成聚氨酯发泡体(连续发泡结构, 平均气泡直径:68.5μm, 平均开口直径:24μm, 比重:0.47, C硬度:50度)。之后, 剥离聚氨酯发泡体下的脱模片。然后, 使用带锯型的切片机(フェツケン公司制)对聚氨酯发泡体的表面进行切片, 使厚度为0.6mm, 进一步通过抛光调节厚度精度, 形成厚度为0.5mm的研磨层。聚氨酯发泡体具有近似球形的连续气泡。之后, 使用层压机在基材层表面上粘贴双面胶带(ダブルタックテープ, 积水化学工业制), 制成研磨垫。

[0141] 实施例2、3及比较例1、2

[0142] 除了采用表1所示的配比之外, 通过与实施例1同样的方法制作研磨垫。表1中的化合物如下。

[0143] • PTMG1000:数均分子量为1000的聚四亚甲基醚二醇

[0144] • PTMG650:数均分子量为650的聚四亚甲基醚二醇

[0145] • プラクセル 210N:聚己内酯二醇(ダイセル化学工业公司制, 羟值:110mgKOH/g, 官能团数:2)

[0146] • プラクセル 205:聚己内酯二醇(ダイセル化学工业公司制, 羟值:208mgKOH/g, 官能团数:2)

[0147] • プラクセル 305:聚己内酯三醇(ダイセル化学工业公司制, 羟值:305mgKOH/g, 官能团数:3)

- [0148] • DEG : 乙二醇 (羟值 : 1057mgKOH/g, 官能团数 : 2)
 [0149] • TMP : 三羟甲基丙烷 (羟值 : 1128mgKOH/g, 官能团数 : 3)
 [0150] • B8443 : 有机硅类表面活性剂 (ゴールドシユミツト 公司制)
 [0151] • No. 25 : 催化剂 (花王制)
 [0152] • ミリオネート MTL : 碳二亚胺改性的 MDI (日本聚氨酯工业制, NCO 重量% : 29 重量%)

[0153] 表 1

[0154]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2
PTMG1000	—	—	—	—	62.5
PTMG650	38	—	—	—	—
プラクセル 210N	—	80	62.5	74.5	—
プラクセル 205	25	—	—	—	—
プラクセル 305	35	18	24.5	11	24.5
DEG	—	—	11	12.5	11
TMP	2	2	2	2	2
B8443	10	6	10	6	4
No. 25	0.1	0.1	0.05	0.1	0.1
ミリオネート MTL	72.21	47.71	80.90	77.46	80.90
异氰酸酯基浓度 (重量%)	12.2	10.0	13.0	12.7	13.0

[0155] 表 2

[0156]

	平均 气泡 直径 (μm)	平均 开口 直径 (μm)	比重	C 硬度 (度)	重量 变化率 (%)	压缩率(%)		压缩率 的 变化率	模拟研磨 时间 (分钟)	平均研磨 速度 ($\text{\AA}/\text{分钟}$)
						干燥 状态	湿润 状态			
实施例 1	68.5	24	0.47	50	10.9	5.31	8.39	58.13	30	4418
实施例 2	72	26.1	0.49	43	23.1	14.83	12.78	-13.86	40	4555
实施例 3	78	29.4	0.46	61	14.1	3.86	7.65	98.18	40	4561
比较例 1	86	35.7	0.45	39	9.5	7.68	20.46	166.41	90	4535
比较例 2	101	41.5	0.48	53	17.0	4.72	9.52	101.72	60	3814

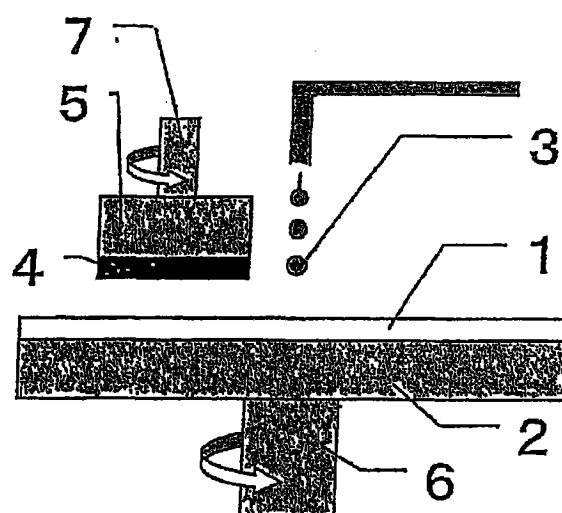


图 1