

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B24B 37/00

B24D 11/00

H01L 21/304



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01819489.3

[45] 授权公告日 2005 年 10 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1224499C

[22] 申请日 2001.11.28 [21] 申请号 01819489.3

[30] 优先权

[32] 2000.12.1 [33] JP [31] 367468/00

[32] 2000.12.1 [33] JP [31] 367469/00

[32] 2001.1.22 [33] JP [31] 13405/01

[32] 2001.3.6 [33] JP [31] 61221/01

[32] 2001.4.2 [33] JP [31] 103699/01

[32] 2001.7.26 [33] JP [31] 225568/01

[32] 2001.8.2 [33] JP [31] 234577/01

[32] 2001.9.6 [33] JP [31] 269928/01

[32] 2001.9.10 [33] JP [31] 274011/01

[86] 国际申请 PCT/JP2001/010363 2001.11.28

[87] 国际公布 WO2002/043921 日 2002.6.6

[85] 进入国家阶段日期 2003.5.26

[71] 专利权人 东洋橡胶工业株式会社

地址 日本国大阪府

[72] 发明人 小野浩一 下村哲生 中森雅彦
山田孝敏 驹井茂 堤正幸

审查员 冯宪萍

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

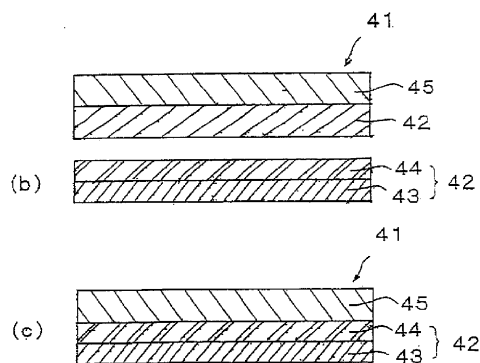
代理人 朱丹

权利要求书 2 页 说明书 96 页 附图 4 页

[54] 发明名称 研磨垫及其制造方法和研磨垫用缓冲层

[57] 摘要

一种研磨垫，稳定且以高的研磨速度对半导体装置用的硅晶片、存储盘、磁盘、光学透镜等要求高度表面平坦性的材料进行平坦化处理。本发明提供薄板化、槽等的表面加工等生产容易，厚度精度优异、研磨速度快、可得到均匀的研磨速度的研磨垫子；以及没有由个体差异的质量偏差，可容易改变加工图案，可进行微细加工，形成凹凸时不会有毛边的研磨垫子；以及可对应各种被研磨材料，能够把磨粒混合为极其高浓度、且即使分散磨粒，由于磨粒凝聚而引起的划痕产生少的研磨垫。做成研磨层由通过能量线固化的固化性组合物形成，并且上述研磨层表面具有通过光刻法形成的凹凸的研磨垫。做成分散有磨粒的研磨层树脂是具有 20~1500eq/ton 离子基的树脂的研磨垫。



ISSN 1008-4274

1、一种研磨垫，具有研磨层，其特征在于，所述研磨层是使用通过能量线进行固化的、在 25℃ 下不具有流动性的固体固化性组合物形成，所述固体固化性组合物含有在 25℃ 下不具有流动性的固体高分子化合物，并且所述研磨层具有通过光刻法形成的凹凸。

2、一种研磨垫，具有研磨层，其特征在于，所述研磨层是使用通过能量线进行固化的、在 25℃ 下不具有流动性的固体固化性组合物形成，所述固体固化性组合物含有在 25℃ 下不具有流动性的固体高分子化合物，并且所述研磨层具有通过光刻法形成的凹凸，在所述研磨层的背面设有缓冲层，所述研磨层不具有空穴，并且贮藏弹性率为 200MPa 以上，所述缓冲层的贮藏弹性率低于所述研磨层的贮藏弹性率。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的研磨垫，其特征在于，所述研磨层是由研磨表面层和背面层构成，所述背面层是使用通过能量线固化的在 25℃ 下不具有流动性的固体固化性组合物形成，并且所述背面层是具有通过光刻法形成的凹凸的缓冲层。

4、根据权利要求 1 或 2 所述的研磨垫，其特征在于，所述研磨层是由研磨表面层和背面层构成，所述研磨表面层的硬度高于所述背面层的硬度，其硬度差以肖氏 D 硬度为 3 以上。

5、根据权利要求 3 所述的研磨垫，其特征在于，所述研磨表面层和背面层是使用同一固体固化性组合物连续一体形成。

6、根据权利要求 4 所述的研磨垫，其特征在于，所述研磨表面层和背面层是使用同一固体固化性组合物连续一体形成。

7、根据权利要求 4 所述的研磨垫，其特征在于，所述研磨表面层和所述背面层是通过在由固体固化性组合物形成的薄板上负载能量线形成所述硬度差。

8、根据权利要求 1 或 2 所述的研磨垫，其特征在于，在研磨层表面上形成的凹凸是研磨时使用的料浆流动的槽。

9、根据权利要求 1 或 2 所述的研磨垫，其特征在于，在研磨层的表面上形成的凹凸是用于积存研磨时使用的料浆的槽。

10、一种具有研磨层的研磨垫的制造方法，其特征在于，根据以下的光刻方法制造所述研磨层；

- 5 (1) 通过至少含有引发剂和在不具有流动性的固体能量线反应性化合物并由能量线固化的在不具有流动性的固体固化性组合物，成形薄板状成形体的薄板化工序；
- (2) 向所述薄板状成形体照射能量线诱导改性，改变所述薄板状成形体对溶剂的溶解性的曝光工序；
- 10 (3) 利用溶剂，从照射能量线后的所述薄板状成形体中除去部分的所述固化性组合物，从而至少在一面上形成凹凸部图案的显影工序。

11、根据权利要求 10 所述的研磨垫的制造方法，其特征在于，所述薄板化工序是，在所述薄板状成形体的至少一面上层叠具有能量线透过性的支撑体的工序。

12、根据权利要求 10 所述的研磨垫的制造方法，其特征在于，所述照射工序，在所述薄板状成形体上重叠具有能量线的透过部和非透过部的图案薄膜，并从所述图案薄膜侧照射能量线。

13、一种具有研磨层的研磨垫的制造方法，其特征在于，所述研磨层是由研磨表面层和背面层构成，所述研磨表面层和所述背面层是使用由能量线固化的在不具有流动性的固体固化性组合物连续一体形成，并具有：将所述固体固化性组合物薄板化而制作薄板状成形体的薄板化工序；隔着掩膜材料，分别向所述薄板状成形体的研磨表面层形成面和背面层形成面，照射能量线的能量线的曝光工序；以及溶解去除未固化的固化性组合物，形成凹凸的显影工序。

14、一种具有研磨层的研磨垫的制造方法，其特征在于，所述研磨层具备连续一体形成的研磨表面层和背面层，所述研磨表面层的硬度比所述背面层的硬度高，其硬度差以肖氏硬度为 3 以上，并具有：使用通过能量线固化的在不具有流动性的固体固化性组合物，将所述固体固化性组合物做成薄板化成形体的薄板化工序和通过负载能量线，形成所述硬度差的固化工序。

30

研磨垫及其制造方法和研磨垫用缓冲层

5.

技术领域

本发明涉及一种研磨垫，它作为其特征为可在工业上容易进行微细表面加工的研磨垫而利用，并可作为以稳定且高研磨速度对作为半导体装置用的硅晶片、存储盘、磁盘、光学透镜或反射镜等的光学材料、玻璃板、金属等的要求高度表面平坦性的材料进行平坦化加工处理的研磨垫而使用。本发明的研磨垫，特别适合在将硅晶片、以及在之上形成有氧化物层、金属层等的设备（多层基板），在层叠·形成这些层之前进行平坦化的工序中使用。

本发明还涉及上述研磨垫的制造方法以及研磨垫的缓冲层。

15

背景技术

作为要求高度表面平坦性的材料的代表例，可列举制造半导体集成电路（IC、LSI）的、称作硅晶片的单晶硅的圆盘。硅晶片在 IC、LSI 等的制造工序中，为形成用于电路制作的各种薄膜的可信赖的半导体接合，在各薄膜制作工序中要求将表面高精度地平坦地加工。

通常，研磨垫被固定在称作压磨板（platen）的可旋转的支撑圆盘上，半导体晶片被固定在可进行自公转运动的被称作研磨头的圆盘上。通过双方的旋转运动，在压磨板和研磨头之间产生相对速度，一边使分散有在碱性溶液或酸性溶液中悬浮二氧化硅系或二氧化铈系等的微细颗粒（磨粒）的研磨材料的溶液（料浆）在研磨垫和晶片的间隙之间流动，一边进行研磨、平坦化加工。这时，研磨垫在晶片表面移动时，在接触点向晶片表面上推压磨粒。因此，通过晶片表面和磨粒之间的滑动摩擦作用，进行加工面的研磨，减少被研磨材料的阶差或表面粗糙度。这样的研磨加工通常称作 CMP 加工。

30 < (I) 研磨垫 >

作为用于上述研磨工序中的半导体晶片的镜面研磨用衬垫，公知的是聚氨酯发泡体型的研磨垫、在聚酯系无纺布中浸渍聚氨酯树脂的研磨布型的研磨垫、将这2种衬垫贴合在一起的层叠型研磨垫。

5 作为所述聚氨酯发泡体型的研磨垫，通常使用空化率为30~35%左右的聚氨酯发泡体薄板。并且在特表平8-500622号公报中所记载的在聚氨酯等的基质树脂中分散空心微小颗粒或水溶性高分子粉末等的研磨垫的技术也是公知的。

另外，这些研磨垫中，以提高料浆的流动、保持料浆作为目的，在研磨层表面上形成条沟、或通孔等凹凸的研磨垫也是公知的。作为在研
10 磨垫的研磨层形成凹凸的公知技术，在特开平11-48129号公报、特开平11-58219号公报或特开平11-70462号公报等公开了作业者使用刀、雕刻刀、金刚石旋盘等器具进行的技术。

上述公知的空化率为30~35%左右的聚氨酯发泡体薄板，其局部的平坦化能力优异，但压缩率为0.5~1.0%左右，较小，因此，由于缓冲性
15 不足，所以难以向整个晶片面施加均匀的压力。因此，通常在聚氨酯发泡体薄板的背面另设柔软的缓冲层，进行研磨加工。

聚氨酯发泡体型的研磨垫或在特表8-500622号公报中记载的研磨垫，均构成研磨层，如果研磨面磨耗，则成为新表面的面构成研磨层。即因为整个研磨垫具有均匀的弹性特性，所以在研磨速度或被研磨物的
20 均匀性或阶差特性存在问题。即当构成被研磨物表面的原材料有硬度差异时，存在柔软的一方被多削去，从微观上看不能得到平坦性的问题。另外，进行研磨时，需要在背面即在压磨板安装侧设置在聚酯系的无纺布中浸渍聚氨酯树脂的缓冲层，除了研磨垫制造工序之外还必须有贴合缓冲层的工序，所以难以对应降低成本的要求。

25 这些研磨垫，在研磨过程中，在研磨层表面的孔中积存料浆中的磨粒、削屑等，使研磨速度降低，所以在研磨途中，需要定期进行用蒸镀金刚石磨粒的头，研磨表面，创出崭新表面的修整工序，由于研磨垫内的空穴没有均匀分散、空穴的大小、形态不一致等的原因，即使进行修整工序，更新表面也不会成为同一的表面，从而存在研磨特性不同的问
30 题。并且成为修正工序中不能进行研磨，使生产效率下降的原因。另外

存在通过修正工序削垫子时，除了研磨被研磨物以外，衬垫被消耗的问题。

另外，为了使研磨时所使用的料浆流动，并将其保持，所以在研磨面进行槽或同心圆或孔等的凹凸加工。作为该加工方法，采用了由雕刻
5 刀或切削机器等的切削、通过指定金属模的加压等的方法，前两方法存在，难以防止根据作业者的个体差异而导致的质量的偏差；难以改变加工图案；微细加工有局限；切削时产生毛边；在被研磨材料的研磨面上产生伤痕等的问题，后一方法中存在制作金属模的成本上升；由压力，加工周边部的物性发生变化等的问题。

10 作为解决上述后问题的方法，提出了在 WO9830356 中所记载的、使用感光性组合物，用紫外线、激光固化照射部而除去未露光部的、在支撑体上涂布液状的感光性树脂，利用光刻法的研磨面加工。

在使用上述液状感光性树脂进行涂布时，如果要制作一定程度厚度的衬垫，因液状树脂的缘故，过一定时间后展开，在厚度的精度方面出现
15 问题。如为了改善这一问题，而导入垫等进行生产的话，将导致效率的下降。另外，因为曝光之前是液状，所以曝光固体化之前为止的产品管理（温度管理等）难，制品的存放也困难，成为降低工作效率的主要原因。另外，不能解决在研磨过程中定期引入修整工序的问题。

20 发明内容

本发明的目的在于提供一种薄板化、槽等的表面加工等生产容易，厚度精度优异、研磨速度快、可得到均匀的研磨速度的研磨垫。

另外，在层叠缓冲层的层叠型研磨垫中，为了使与研磨层间的弹性特性有差异，并提高研磨特性，如特开平 11-48131 号公报所记载，进
25 行段分割中间层部的加工，而这时也存在与上述同样的问题。这样，在研磨垫子中，为了提高研磨特性，在研磨层或其以外的层进行各种凹凸加工，但均未消除上述的问题点。

本发明的另一目的在于，解决上述所记载的问题点，提供一种没有由个体差异的质量的不均一，并可容易改变加工图案，可进行微细加工，
30 可对应各种被研磨材料，并且形成凹凸时不会有毛边的研磨垫及其制造

方法。

本发明的又一目的在于提供一种研磨速度快、被研磨物的均匀性或阶差特性优异，且没有必要在压磨板安装面设置缓冲层的研磨垫。

5 上述的发泡体型的研磨垫，因为是弹性率低、较柔软的垫子，如图6所示，研磨过程中研磨层31本身将成为随半导体晶片内的电路图32的状态挠曲，图案33之间的绝缘膜34被过度地研磨，从微观上看，被研磨对象物的平坦化特性存在问题。另外，发泡体型的研磨垫，提高其研磨层的弹性率有局限，平坦化特性的提高也有局限。

至今为止，作为研磨层的物性，提高弹性率的研磨垫有以下的。①
10 向研磨层施加4~20psi的压缩力时的水压模数对于1psi的压缩力为250psi的研磨垫（特开平6-21028号公报）。②使用拉伸弹性率为1Mpa以上500Mpa以下的研磨层的研磨垫（特开2000-202763号公报）。③弯曲弹性率为3500~4000kg/cm²的研磨垫（特开2001-105300号公报）。但是，记载在上述这些中的研磨垫，虽然平坦化特性得到一定程度的提高，
15 但还不能说得到充分的平坦化特性。

本发明的另一目的在于提供被研磨对象物的平坦化特性优异的研磨垫。

以往的使用聚氨酯薄板、设有缓冲层的研磨垫具有以下的问题。

（1）作为缓冲层，广泛地使用浸渍具有连续空穴的树脂的无纺布，
20 但存在由无纺布的弥散、料浆液的浸水导致的压缩特性的变化等问题。

（2）虽然开始使用具有独立空穴的发泡聚氨酯泡沫塑料，但制造中存在发泡状态的稳定化困难，且由于具有空穴，对反复负荷的残留变形大的问题。

25 本发明的再一目的在于提供压缩特性的弥散少，由料浆的浸水引起的压缩特性的变化小，且能够降低研磨层的对反复负荷的残留变形影响的缓冲层。

<(II)无料浆的研磨垫>

作为在CMP使用的研磨垫，还公知以下的技术。

① 在弹性聚氨酯层，层叠作为研磨层的合成皮革层的（美国特许
30 3,504,457）。

② 在发泡聚氨酯层贴合浸渍聚氨酯的无纺布而构成的（特开平 6—21028 号公报）

③ 其特征在于，设有研磨表面，挨着所述研磨表面设有选定厚度和刚性的刚性部件，并且为了向所述刚性部件赋予实质上相同的力，而挨着所述刚性部件设置弹性部件，所述刚性部件和所述弹性部件向所述研磨表面赋予弹性弯曲力，以诱发在所述研磨表面控制的弯曲，并该弯曲适合所述加工物表面的全体形状且对于所述加工物表面的局部形状维持所控制的刚性（特开平 06—077185 号公报）。

④ 其特征在于，具有纵弹性系数 EA 大的表层 A 和纵弹性系数 EB 小的下层 B，并在两层 A 和 B 之间设置至少比所述 B 层纵弹性系数大的中间层 M 的研磨布（特开平 11—156724 号公报）。

⑤ 由研磨层、比研磨层弹性高的中间层和柔软的底层构成，并且中间层被分割的衬垫（特开平 11—48131 号公报）。

在上述的①~⑤中所记载的各种研磨垫存在以下的问题点。

① 该方式中，关于全面的均匀性，弹性聚氨酯层发挥均匀化施加到晶片上的负荷的作用，因为在最表层研磨层上使用柔软的合成皮革，虽然不存在划痕等问题，但存在在微小领域平坦化特性不良的问题。

② 在聚氨酯和无纺布的叠层中，无纺布发挥与上述①的弹性聚氨酯层相同的作用，并得到均匀性。另外，因为研磨层也具有硬质的发泡聚氨酯层，所以比合成皮革平坦化特性优异，但达不到近年，对微小领域平坦化特性要求水平的提高或在金属膜的研磨中要求的水平。另外，试图通过进一步提高硬质聚氨酯层的硬度的方法来能提高平坦化特性，但这时导致出现大量划痕，不实用。

③ 研磨层、刚性层、弹性层结构是，在表层的研磨层具有适当的硬度以不引起划痕，硬度没有提高而变差的平坦化特性在第 2 层的刚性层得到改善。这将解决上述②方式的问题点，但这时研磨层的厚度被指定为 0.003 英寸以下，以该厚度实际中使用时，研磨层被削掉，存在产品寿命短的缺点。

④ 该方式的基本思想与上述③方式相同，限定各层的弹性率范围，以便于得到效率更加的范围，但该方式中，实质上没有多少实现的

方法，难以制造研磨垫。

⑤ 该方式的基本思想也与上述③方式相同，为了进一步提高晶片面内的均匀性，将中间刚性层分割为规定的大小。但是，在该进行分割的工序花费成本，不能供给便宜的研磨垫。

5 另外，这些①至⑤的研磨垫，需要在研磨过程中使价格高的料浆流动，因而涉及制造成本的上升。因此，正开发一种在研磨层含有磨粒的所谓的固定磨粒式研磨垫。这样的固定磨粒式研磨垫不需象游离磨粒式研磨垫那样，在研磨工序中使高价格的料浆流动。

10 作为固定磨粒式研磨垫，例如公开了一种⑥在发泡聚氨酯树脂中混合氧化铈微粒这样结构的研磨垫（特开 2000-354950 号公报、特开 2000-354950 号公报）。但是，该研磨垫存在研磨层中的磨粒的浓度过高，欲要提高研磨速度，则不得不并用料浆的问题。

15 另外，公开了一种⑦在向溶解在溶剂中的粘合剂溶液分散磨粒，然后涂布在膜上这样结构的研磨垫（特开 2000-190235 号公报）。但是，该研磨垫，只是在溶剂中将树脂和磨粒混合在一起，所以存在引起微粒的凝聚，容易产生划痕的问题。

20 另外，公开了一种⑧在基材上，用粘合剂树脂固定作为研磨剂的将 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下的 1 次磨粒 2 次凝聚使其不含粘合剂树脂的 $1\sim 30\ \mu\text{m}$ 的造粒微粒的，这样结构的研磨衬垫（特开 2000-237962 号公报）。但是，该研磨垫，虽由于有效地将磨粒加入到树脂中，所以积极地凝聚磨粒，但存在该凝聚体易产生划痕的问题。

25 另外，公开了一种⑨把在常温下固体的平均粒径 $50\ \mu\text{m}$ 以下的树脂材料与最大粒径为 $2\ \mu\text{m}$ 的磨粒混合，然后把其填充到金属模中加压加热成形的研磨垫（特开 2000-190232 号公报）。但是，该研磨垫存在在初期难以均匀地混合脂粉状体和磨粒粉状体，如提高研磨垫中的磨粒浓度，则作为粘接剂的树脂减少成形的的问题。

如上述的说明，目前的状况是没有能够以固定磨粒式衬垫来满足要求的。

30 本发明的另一目的在于，在作为用于半导体晶片上形成微细的图案，把该图案的微小的凹凸平坦化的工序中的半导体晶片研磨用垫等而

使用的研磨垫中，提供一种适应无料浆的且研磨特性良好、划痕的发生少的研磨垫。

本发明的另一目的在于，在使用于半导体晶片上形成微细的图案并把该图案的微小的凹凸平坦化的工序中的研磨垫中，提供一种适应无料浆，能够把磨粒混合为极其高浓度，且尽管以高浓度地分散磨粒却由磨粒凝聚而引起的划痕产生少的半导体晶片研磨用衬垫。

<(I) 研磨垫 >

本发明是具有研磨层的研磨垫，其特征在于，所述研磨层是使用通过能量线固化的固化性组合物形成，并且所述研磨层在表面上具有通过光刻法形成的凹凸。

所述的研磨垫，其薄板化、槽等表面加工等的生产容易，厚度精度优异，研磨速度快，可得到均匀的研磨速度。

所述研磨层，理想的是在负荷为 4400gf 的玻璃之间的静摩擦系数为 1.49 以下，动摩擦系数为 1.27 以下。

所述研磨垫中，理想的是所述固化性组合物含有固体高分子化合物。

在所述研磨垫中，可以直接把研磨层作为研磨垫，也可以在背面（研磨面的反面）层叠缓冲层作为研磨垫。

具有研磨层的研磨垫中，理想的是所述研磨层不具有空穴，且贮藏弹性率为 200Mpa 以上，所述缓冲层的贮藏弹性率低于所述研磨层的贮藏弹性率。

以往，研磨层的弹性率与上述相同，是水压模数、拉伸弹性率、弯曲弹性率等均在任意的静态条件下测定的弹性率。但是，实际研磨时，作为研磨对象物的半导体晶片等和研磨垫在转动，研磨垫受到周期地受到反复的加压、释放。因此本发明中，将研磨垫的研磨层表面变形量的差异着眼于认为对应于动态条件下的弹性率的贮藏弹性率进行了探讨。其结果，发现通过使用比以往的研磨层贮藏弹性率高的材料，即贮藏弹性率为 200Mpa 以上的高贮藏弹性率的材料，可解决由以往的低贮藏弹性率的研磨层研磨垫中发生的、涉及研磨对象物的平坦化特性的问题。

本发明所述的贮藏弹性率是相当于动态粘弹性的弹性项的值，表示施加动态振动或变形时的材料的刚性。这类贮藏弹性率高的垫，如图 5

所示，对于周期性的变形，研磨垫 31 的变形量少，半导体晶片内的电路图 32 的图案 33 之间的绝缘膜 34 的平坦性良好。

所述研磨层的贮藏弹性率为 2000Mpa 以上是理想的，研磨层的贮藏弹性率的上限没有特别的限制，但如果贮藏弹性率过高，容易在半导体晶片上产生伤痕（划痕），所以贮藏弹性率理想的是 2Gpa 以下，更理想的是 1.5Gpa 以下，特别理想的是 1Gpa 以下。特别理想的是贮藏弹性率为 200 Mpa~2 Gpa、更理想的是 200 Mpa~1 Gpa。另外，理想的是研磨层为没有空穴的层。为了使研磨层的贮藏弹性率为 200 Mpa 以上，理想的是以发泡体等不含空穴的层形成研磨层。

理想的是，除了具有研磨层的贮藏弹性率为 200 Mpa 以上的所述研磨层，还具有贮藏弹性率比研磨层的贮藏弹性率低的缓冲层。研磨层具有高贮藏弹性率时，虽然被研磨对象物全体的弯曲、翘曲变高，但通过设置缓冲层，高刚性的研磨层与被研磨对象物之间的追随性变良好，由缓冲层消除被研磨对象物全体的起伏弯曲等。因此，即使使用贮藏弹性率高的研磨层，也不会损害被研磨对象物的被研磨面内的均匀性（平坦化特性）。缓冲层的贮藏弹性率，只要比研磨层的贮藏弹性率低，就没有特别的限制，理想的是 0.1~100Mpa 左右，更理想的是 0.1~50Mpa、特别理想的是 0.1~30Mpa 时平坦化特性良好。

在本发明的研磨垫中，理想的是所述研磨层是由研磨表面层和背面层构成，所述背面层是使用通过能量线固化的固化性组合物形成，并且所述背面层在表面上具有通过光刻法形成的凹凸。

具有上述结构的研磨垫，具有以下作用：即，没有由个体差异导致的质量的参差不一，容易地改变加工图案，可微细加工，可适应于各种被研磨材料，且形成凹凸时不产生毛边。

在上述研磨垫中，更理想的是，上述背面层是使用通过能量线固化的固化性组合物而形成，并且上述背面层具有通过光刻法形成的凹凸。

不用另层叠缓冲层也能够缓和在研磨面所受的压力，具有提高研磨特性的作用。另外，因不需要将缓冲层层叠的工序，所以成本低，并且具有和研磨层强烈地粘接，并一体化的缓冲层的研磨垫。

本发明的研磨垫中，研磨层是由研磨表面层和背面层组成，所述研

磨表面层的硬度高于所述背面层的硬度，其硬度差以肖氏 D 硬度为 3 以上。

5 通过这样的构成，能够得到研磨速度快，被研磨物的均匀性或阶差特性优异、没有必要在压磨板安装面贴合以不同材料形成的缓冲层的研磨垫。即通过在研磨垫本身，从研磨层表面向被安装在压磨板的安装面方向侧形成硬度低的背面层，而成为不必在研磨垫和压磨板之间另设缓冲层的研磨垫。硬度差小于 3 时，成为必须层叠用与以往相同的另一种材料形成的缓冲层的研磨垫。

背面层，可以形成为硬度从研磨层向压磨板安装面侧连续降低，也可以 10 可以是构成成为压磨板安装面侧的背面层表面部的硬度比中间部高的多层结构，另外也可以是背面层表面部和中间部的硬度相同即背面层形成均一硬度的 2 层结构。硬度差是背面层的最低硬度部分之间的差异。多层结构的情况下，研磨垫的研磨面和背面层表面部的硬度可以近似相同，这时可不用区分研磨垫的表面和背面，而将它们作为研磨面。另外，最 15 表面层和最背面层的硬度近似相等，而中间层的硬度比它们低时，硬度差是最表面层或最背面层和中间层之间的硬度差。

上述研磨垫，所述研磨层和背面层，是通过在由固化性组合物形成的薄板上负载能量线、热中的至少一种从而形成所述硬度差，因可简便地形成具有所定硬度差的研磨垫，所以理想。

20 负载，是指加热或照射能量线，使未反应的固化性组合物薄板按照各部形成所定的硬度差并固化。硬度差的形成，是通过控制负载来进行。对负载的控制，在加热时，是通过控制温度、时间等进行；而能量线的场合，是通过能量线的强度、照射时间等照射条件的控制或者通过对固化性组合物的透过性、光引发剂等组分的选择或添加量的调整等进行。

25 本发明的研磨垫，理想的是所述研磨层和所述背面层使用相同的固化性组合物连续地一体形成。

从而成为可更加简便地制造，研磨层和缓冲层一体化的研磨垫。

研磨垫的研磨层的压缩率，如果考虑缓冲性，理想的是 0.5% 以上。更理想的是 1.5 % 以上。加工后的研磨层的压缩回复率，如果考虑研磨层 30 的缓冲性，50% 以上是理想的。

为了提高研磨层的弹性率，可以通过机械发泡或化学发泡，进行发泡。

理想的是在研磨层的表面形成的凹凸，是研磨时使用的料浆流动的槽。

- 5 理想的是在研磨层的表面形成的凹凸，是研磨时使用的料浆积存的槽。

本发明的研磨垫，以研磨对象物为半导体晶片或精密机器用玻璃基板是理想的。

- 10 本发明是具有研磨层的研磨垫的制造方法，其特征在于通过以下的光刻法制造所述研磨层。

(1) 通过至少含有引发剂能量线反应性化合物，并由能量线固化的固化性组合物成形薄板状成形体的薄板化工序；

(2) 向所述薄板状成形体照射能量线诱导改性，改变所述薄板状成形体对溶剂的溶解性的曝光工序；

- 15 (3) 从照射能量线后的所述薄板状成形体，利用溶剂除去部分的所述固化性组合物，从而至少在一面上形成凹凸部的图案的显影工序。

所述制造方法为光刻法，通过该光刻法可制造出，没有由个体差异引起的质量的参差不一、容易地改变加工图案、可微细加工、可适应于各种被研磨材料、而且形成凹凸时不产生毛边的研磨垫。

- 20 所述研磨层和所述背面层，是使用由能量线固化的固化性树脂组合物连续一体形成，其特征在于具有：将所述固化性树脂组合物薄板状薄板化的薄板化工序；隔着掩膜材料照射能量线的曝光工序；以及溶解去除未固化的固化性组合物，形成凹凸的显影工序。

- 25 通过具有所述构成的方法，能够用一个工序制造研磨层表面的凹凸和具有缓冲部的背面层，从而得到低成本的研磨垫。

研磨层的曝光工序和背面层的曝光工序，可以分别单独进行，也可以同时从两面进行。

- 30 在所述研磨垫具备连续一体形成的研磨层和背面层，所述研磨层的硬度比所述背面层的硬度高，该硬度差以肖氏硬度为 3 以上的研磨垫的制造中，理想的是通过在所述固化性组合物的薄板状成形体上负载能量

线、热中的至少一种，而形成所述硬度差。

本发明的研磨垫，可以单独地没有缓冲层来使用，另外，可以层叠具有与研磨层不同压缩特性的薄膜、无纺布、织布等。

另外，本发明是至少含有研磨层和缓冲层的研磨垫，其特征在于研
5 磨层没有空穴、且贮藏弹性率为 200Mpa 以上，缓冲层的贮藏弹性率低于研磨层的贮藏弹性率。

所述研磨垫中，在研磨层的表面形成有研磨时使用的料浆流动的槽是其理想的一个形态。另外，所述研磨垫中，在研磨层的表面形成有储藏研磨时使用的料浆的槽是其理想的一个形态。作为所述研磨垫的被研
10 磨对象物，理想的可以例举半导体晶片或精密机器用玻璃基板。

本申请之另一发明是具备研磨层和背面层的研磨垫，其特征在于所述研磨层的硬度比所述背面层高，其硬度差以肖氏 D 硬度计为 3 以上。

在所述研磨垫中，理想的是在研磨层的表面形成有使研磨时使用的料浆流动的槽。

15 在所述研磨垫中，理想的是在使研磨层的表面形成有储藏研磨时使用的料浆的槽。

在所述研磨垫中，理想的是被研磨对象物为半导体晶片或精密机器用玻璃基板。

< (I) 研磨垫用缓冲层 >

20 本发明的研磨垫用缓冲层是由研磨层和缓冲层构成的研磨垫用缓冲层，其特征在于压缩回复率为 90% 以上。

所述缓冲层，压缩特性的离散少，由料浆液的浸水引起的压缩特性变化小，可降低由对研磨层的反复负载的残留变形的影响。

所述研磨垫用缓冲层以含具有橡胶弹性的化合物为理想。

25 另外，对研磨垫用缓冲层的表面（压磨板粘接面侧）进行凹凸加工是理想的。

通过在压磨板粘接侧实施槽或突起形状等的凹凸加工，减少其面积。由此，被负载的应力增加，而使压缩变形量大，从而可使压缩率大。

该凹凸，以槽结构、网络结构为理想。

30 在垫的研磨面侧有时出现，如果肖氏硬度小于 50，则硬度过低，并

且如果压缩率为 2.0%以上, 则平坦化精度下降的问题。压缩回复率小于 50%时, 也有时会引起压紧化, 不理想。

另外, 通过提高研磨面侧的刚性, 所述平坦化精度得到提高, 但面内的均匀性降低。因此, 要求设置缓冲层, 以提高衬垫全体的压缩率、
5 压缩回复率。

本发明的研磨垫用缓冲层以压缩回复率为 90%以上为理想。

<(II)无料浆的研磨垫 >

本发明的无料浆的研磨垫是如下的垫。

具有树脂中分散有磨粒的研磨层的研磨垫中, 其特征在于, 所述树脂是含有 20~1500eq/ton 范围的离子基的树脂。形成构成上述本发明的
10 研磨垫的研磨层的树脂, 离子基量为 20~1500eq/ton, 能够以稳定的分散状态含有磨粒进行复合化, 高浓度地含有磨粒的情况下也能降低由磨粒的凝聚引起的划痕。另外, 该树脂的离子基具有水可溶性或水分散性, 研磨工序中通过供给的水, 与被研磨物之间的亲和性提高, 而使研磨速度提高, 显示平坦性、均匀性优异的研磨特性。从所述点, 所述树脂所
15 具有的离子基, 理想的是 20eq/ton 以上, 更为理想的是 100 eq/ton 以上, 特别理想的是 200 eq/ton 以上。另外, 如果离子基过多, 则因为水可溶性或水分散性变得过强, 所以所述树脂所具有的离子基, 理想的是 1500eq/ton 以下, 更为理想的是 1200 eq/ton 以下, 特别理想的是 1100 eq/ton 以下。

20 所述研磨垫, 形成研磨层的树脂为聚酯树脂理想的, 且在构成聚酯树脂的总的羧酸成分中, 芳香族二羧酸的比例为 40 摩尔%以上是理想的。

形成研磨层的树脂, 不受特别的限制而可使用各种树脂, 但从可容易导入离子基团的点出发, 理想的是聚酯树脂。另外, 考虑研磨层表面的研磨性, 形成研磨层的树脂的玻璃化转变温度, 理想的是 10℃以上,
25 更为理想的是 20~90℃。例如通过使构成聚酯树脂的总的羧酸成分中的芳香族二羧酸的比例为 40 摩尔%以上, 可使玻璃化转变温度在上述范围之内。更为理想的是使芳香族二羧酸的所述含水率为 60 摩尔%以上。

另外, 本发明的研磨垫, 是具有磨粒分散在树脂中而成的研磨层的研磨垫, 其特征在于, 所述树脂的主链是, 在总羧酸成分中含有 60 摩尔%
30 %以上的芳香族二羧酸的聚酯, 且所述树脂的侧链是含有亲水性官能团

的自由基聚合性单体的聚合物。

另外，本发明的研磨垫，是具有磨粒分散在树脂中而成的研磨层的研磨垫，其特征在于，所述树脂的主链是把总羧酸成分中含有 60 摩尔 % 以上的芳香族二羧酸的聚酯作为主要组成组分的聚酯聚氨酯，且所述
5 树脂的侧链是含有亲水性官能团的自由基聚合性单体的聚合物。

所述研磨垫中，理想的是形成研磨层的树脂的比重为 1.05~1.35 的范围，玻璃化转变温度为 10℃ 以上。

形成研磨层的树脂的比重，理想的是 1.05~1.35 的范围，当玻璃化转变温度为 10℃ 以上时，制作研磨层时，在研磨表面产生粘性，良好地进行研磨，所以理想。
10

在所述研磨垫中，理想的是形成研磨层的树脂是将玻璃化转变温度为 60℃ 以上的树脂和 30℃ 以下的树脂混合而成。

作为用在本发明中的、分散磨粒的树脂，理想的是把玻璃化转变温度为 60℃ 以上的树脂和 30℃ 以下的树脂 2 种以上混合的结构。如果只是
15 玻璃化转变温度为 60℃ 以上的树脂，则进行涂布、干燥时有时产生涂膜的收缩，且涂膜不耐于其应力而在表面上产生皱纹。另外，如果仅用玻璃化转变温度为 30℃ 以下的树脂进行涂布，则涂膜表面虽然良好，但成为粘结的表面，进行研磨时的摩擦阻力显著地上升，而无法进行稳定的研磨。因此，需要混合玻璃化转变温度不同的 2 种以上的树脂，寻找其
20 平衡。

该树脂的玻璃化转变温度在 50℃ 以上是理想的，而另一个的玻璃化转变温度在 20℃ 以下是理想的。如果仅用玻璃化转变温度为 50℃ 以上的树脂来形成研磨层，干燥时在涂敷表面产生裂纹，无法得到良好的涂膜。

在所述研磨垫中，理想的是磨粒的平均粒径为 5~1000nm。

磨粒以平均粒径为 5~1000nm 的微微粒磨粒为理想。如果磨粒的平均粒径变小，向具有所述离子基的树脂的分散性变差，容易使其混合变困难，所以理想的是磨粒的平均粒径为 5nm 以上，更理想的是 10nm 以上，特别理想的是 20nm 以上。另外，用含有平均粒径大的磨粒的研磨层进行研磨时，因为可能对被研磨物带来很大伤害，所以理想的是磨粒的平均
25 粒径为 1000nm 以下，更为理想的是 500nm 以下，特别理想的是 100nm 以
30

下。

在所述研磨垫中，理想的是磨粒为至少一种选自氧化硅、氧化铈、氧化铝、氧化锆、氧化亚铁、氧化铬、以及金刚石中的1种。

在所述研磨垫中，理想的是研磨层中的磨粒的含量为20~95重量%。

5 因为若研磨层中含有的磨粒的含量变少，则不能得到充分的研磨速度，所以为了提高研磨速度，理想的是磨粒的含量在20重量%以上，更理想的是40重量%以上，特别理想的是60重量%以上。另外，如果磨粒的含量变多，因为有时会损害研磨层的成形性，所以理想的是磨粒的含量为95重量%以下，更为理想的是90重量%以下，特别理想的是85
10 重量%以下。

在所述研磨垫中，在研磨层有气泡是理想的。另外，气泡的平均粒径为10~100 μm 是理想的。

在研磨层中具有气泡的研磨垫能够得到更加稳定的高研磨速度。气泡直径（平均直径）没有特别的限制，但为了得到稳定的研磨速度，理想的是气泡直径为10 μm 以上，更为理想的是20 μm 以上。另外，气泡
15 直径如果变大，则容易使与被研磨的对象物相接触的实际面积下降，为了得到高的研磨速度，理想的是气泡直径为100 μm 以下，更为理想的是50 μm 以下。研磨层中的气泡的比例，可以根据被研磨物等作出适当的决定，通常是，研磨层体积的5~40%左右、理想的是10~30%。

20 本发明的研磨垫，理想的是所述研磨层在分子基板上形成。

作为所述分子基板，理想的是聚酯薄板、丙烯酸薄板、ABS树脂基板、聚碳酸酯薄板或氯乙烯树脂薄板。特别理想的是，所述分子基板为聚酯薄板。

在所述研磨垫中，可以使用研磨层形成在分子基板上的。作为所
25 述分子基板，没有特别的限制，所述例示的为理想，但从粘接性、强度、环境载荷等方面出发，特别理想的是聚酯薄板。

在所述研磨垫中，理想的是研磨层的厚度为10~500 μm 。

另外，本发明的研磨垫，其特征在于，具有在形成有研磨层的分子基板上层叠比研磨层柔软材料的缓冲层的结构。

30 在所述研磨垫中，理想的是所述缓冲层的阿斯卡 C (Asker C) 硬度

为 60 以下。

在所述研磨垫中，理想的是，被层叠的缓冲层为由聚酯纤维的无纺布、在该无纺布中浸渍聚氨酯树脂的、聚氨酯树脂发泡体、或者聚乙烯树脂发泡体。

5 在本发明中，通过层叠支撑分散有磨粒的树脂层（研磨层）的高分子基板和比其更柔软的缓冲层，提高在研磨后的硅晶片整个面上的研磨速度的均匀性。在本发明中所使用的该缓冲层，为了确保晶片的均匀性，阿斯卡 C 硬度为 60 以下是理想的。并且本发明的缓冲层，为了实现阿斯卡 C 硬度在 60 以下，理想的是使用由聚酯纤维的无纺布、在该无纺布中
10 浸渍聚氨酯树脂的。特别理想的是使用聚氨酯树脂发泡体或聚乙烯树脂发泡体。该缓冲层的厚度，为了在研磨中不影响研磨的均匀性，理想的是 0.5mm~2mm 的范围。

在所述研磨垫中，研磨层的厚度为 250 μm~2mm 是理想的。

所述研磨垫，进行横切试验时研磨层和高分子基板的粘合强度，残
15 存数为 90 以上是理想的。

所述研磨垫，理想的是用粘接剂或两面胶带把高分子基板和缓冲层贴合在一起。

所述研磨层，理想的是高分子基板和缓冲层的粘接强度，在 180 度剥离试验中具有 600g/cm 以上的强度。

20 本发明的研磨垫，理想的是在研磨层形成有槽。

理想的是所述槽为格子状。另外，槽的槽间距在 10mm 以下为理想。另外，槽为同心圆状是理想的。另外，槽的深度为 300 μm 以上是理想的。

可以在本发明的研磨垫的研磨层实施槽加工。研磨层上没有槽时，当研磨晶片时，晶片贴附在研磨层而产生极大的摩擦力，以至于有时不能保持晶片，不能进行研磨。本发明的槽的加工形状，可以是任意的形状，如果举例的话，可以例举穿孔形状、放射状槽形状、格子状、同心圆状、螺旋状、圆弧状等，理想的是格子状或者同心圆状。本发明的槽的深度，从排水性、研磨渣排出性等的观点出发，理想的是有 300 μm 以上的深度。另外，在本发明中形成格子状槽的情况下，槽的间距至少在 10mm
25 30 以下是理想的。如果槽间距大于 10mm，槽的形成效果变差，发生上述的

晶片的贴附。本发明的槽的制作方法没有特别的限制，作为其中的一例，可以例举：由使用磨具的磨削，形成槽的方法；通过金属切削刀的切削，形成槽的方法；通过二氧化碳气体激光等的激光，形成槽的方法；在涂布、干燥混合有磨粒的树脂层之前向模挤压，形成槽的方法；完全形成涂布层之后挤压槽形状的槽，形成槽的方法等。

附图说明

图 1 是表示研磨垫的结构的概念图。

图 2 是表示在固化性组合物的薄板状成形体上放置掩模材料进行曝光，以形成具有在厚度方向贯通的凹部的研磨层的状况的图。

图 3 是表示在固化性组合物的薄板状成形体上放置掩模材料进行曝光，以形成具有凹凸的研磨层的状态的图。

图 4 是表示在单层结构的固化性树脂组合物的薄板状成形体的两面上形成凹凸，作为研磨垫的工序的图。

图 5 是表示使用本发明的研磨垫的研磨对象物的研磨的概念图。

图 6 是表示使用以往的研磨垫的研磨对象物的研磨的概念图。

具体实施方式

< (I) 研磨垫 >

在图 1 中表示了研磨垫的结构。

图 1 (a) 是表示由研磨层 42 和缓冲层 45 构成的通常结构的研磨垫 41 的图。图 1 (b) 是表示使用通过照射能量线固化的固化性组合物的薄板状成形体，形成研磨表面层 43 和背面层 44 的研磨层 42 的图，背面层 44 具有作为缓冲层的特性时，可直接作为研磨垫而使用。图 1 (c) 是在图 1 (b) 所示的研磨层 42 的背面层 44 侧还层叠缓冲层 45 的研磨垫的例子。

在本发明中，使用能量线反应性组合物形成研磨层或研磨垫时，能量线反应性组合物包括引发剂和能量线反应性化合物。作为能量线反应性化合物，可以是固体的能量线反应性高分子化合物，也可以是液体的能量线反应性高分子化合物，但液体的能量线反应性高分子化合物的情

况下，理想的是还含有固体高分子化合物（高分子树脂）。另外，由能量线变得不溶于溶剂的情况下，理想的是使用固体的能量线反应性高分子化合物和液体的能量线反应性高分子化合物两者来作为能量线反应性化合物，以便于使由能量线的反应快速进行（以下有时将能量线反应性化合物称为光固化性化合物）。

本发明中的固体，是指在 25℃不具有流动性的物质，流动性，是指在平坦的面上放置其物质时，过一段时间后能够看见铺展的物质。橡胶或粘弹性的物质因为经时间不能看到铺展，所以被纳入本发明的固体范围。

本发明的固体能量线固化性组合物，是指通过能量线，发生化学反应特别是聚合反应的、在室内没有流动性的组合物。这里所说的能量线，是指可见光线、紫外线、电子线、ArF 激光、KrF 激光等。

作为能量线固化性化合物，特别是光固化性化合物，只要是通过光进行聚合、交联反应的化合物，就不受限制均可以使用，可以使用单体、低聚物、聚合物或它们的混合物。作为相关的化合物，可以例举多价醇的（甲基）丙烯酸酯（丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯、环氧（甲基）丙烯酸酯、分子中具有苯环的（甲基）丙烯酸酯、聚氧化烯多元醇的（甲基）丙烯酸酯，这些可以单独使用，也可以组合 2 种以上使用。作为各（甲基）丙烯酸酯类，具体可以例举以下的化合物。

作为多元醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，可以例举二乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、六丙二醇二丙烯酸酯、三甲醇丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、三甲醇丙烷三甲基丙烯酸酯、低丁二烯二醇二丙烯酸酯、月桂基甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、N,N-二甲胺丙基甲基丙烯酰胺、三甲醇丙烷三丙烯酸酯、三甲醇丙烷三甲基丙烯酸酯等。

作为环氧丙烯酸酯，可以例举 2,2-双（4-甲基丙烯酰氧基苯基）丙烷、2,2-双（4-丙烯酰氧基苯基）丙烷、三甲醇丙烷一缩水甘油醚或者二缩水甘油醚丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、把双酚 A/表氯醇系的环氧树脂（双酚类环氧树脂）的羟基用丙烯酸或甲基丙烯酸酯化的衍生物等。

另外，作为分子中具有苯环的（甲基）丙烯酸酯，可以例举邻苯二甲酸酐-季戊二醇-丙烯酸的缩合物等的低分子不饱和聚酯等。

作为聚氧化烯多元醇的（甲基）丙烯酸酯，可以例举甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、苯氧基聚丙二醇丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇甲基丙烯酸酯、
5 苯氧基聚乙二醇丙烯酸酯、苯氧基聚丙二醇甲基丙烯酸酯、苯氧基聚丙二醇丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇甲基丙烯酸酯、壬基苯氧基聚乙二醇丙烯酸酯、壬基苯氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、壬基苯氧基聚丙二醇丙烯酸酯、壬基苯氧基聚丙二醇甲基丙烯酸酯等。

替代上述的（甲基）丙烯酸酯，或者是与（甲基）丙烯酸酯一同使用氨基甲酸酯系固化性化合物、尤其使用氨基甲酸酯系（甲基）丙烯酸酯化合物也是理想的形态。作为氨基甲酸酯系固化性化合物，通过反应
10 多官能活性氢化合物和聚异氰酸酯化合物、以及具有活性氢基的乙烯聚合性化合物而获得。

作为构成氨基甲酸酯系固化性化合物的聚异氰酸酯化合物，可以不受限制地使用在聚氨酯领域公知的化合物。具体地可以例举 2, 4-甲苯二异氰酸酯（TDI）、4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）等的芳香族二异氰酸酯；六甲撑二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等脂肪族或脂环族二异氰酸酯类；苯二甲基二异氰酸酯等。

作为具有构成氨基甲酸酯系固化性化合物的活性氢基的乙烯聚合性化合物，具体可以例举 2-羟乙基丙烯酸酯或 2-羟丙基丙烯酸酯等具有羟基和乙烯性不饱和基的化合物。

作为构成氨基甲酸酯系固化性化合物的多官能活性氢化合物，可以例举使乙二醇或丙二醇等低分子量多元醇、分子量为 400~8000 的聚氧丙烯多元醇、聚乙二醇、聚氧化四亚甲基多元醇等的环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃等的环状醚开环的聚醚多元醇；由己二酸、壬二酸、苯二甲酸等的二羧酸和乙二醇构成的聚酯多元醇；或作为 ϵ -己内酯等的内酯类的开环聚合物的聚酯多元醇；聚碳酸酯多元醇等。这些多元醇化合物中，使用聚醚系的多元醇为理想，因为这样提高压缩特性的效果好。这些氨基甲酸酯系固化性化合物可以单独使用，也可以混合 2 种以上使用。
30 用。

氨基甲酸酯系固化性化合物例如可以按照以下的方法制造。

(1) 作为多官能性活性氢化合物的乙二醇和二异氰酸酯化合物，以异氰酸酯基和活性氢基的当量比 (NCO/OH) 为 2，进行反应作为 NCO 末端预聚物，然后使具有羟基和乙烯性不饱和基的化合物与 NCO 末端预聚物，以 NCO/OH=1 进行反应。

(2) 使具有羟基和乙烯性不饱和基的化合物与二异氰酸酯化合物以 NCO/OH=2 进行反应作为具有 NCO 基和乙烯性不饱和基的化合物，然后使该化合物和多元醇化合物以 NCO/OH=1 进行反应。

作为氨基甲酸酯系固化性化合物，作为市售商品有 UA-306H、UA-306T、UA-101H、Actilane167、Actilane270、Actilane200 (AKCROS CHEMICALS 社) 等，可以适当地使用。

作为液状的光反应性化合物，只要是通过光进行化学反应的物质就可不受限制地使用，但为了提高灵敏度，理想的是使用单位分子中的感光基重量浓度高的。感光基重量浓度为 30 重量%以上的为理想。具体可以例举 C7 以下的烷基二醇二甲基丙烯酸酯、三甲醇丙烷三甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯等，但并不限于这些。这些液状的光反应性化合物可以与固体的高分子化合物并用。作为固体的高分子化合物，理想的是固体的光反应性高分子化合物。

作为固化性组合物的构成材料而使用的固体的光反应性高分子化合物，只要是通过光进行化学反应的物质就不受限制地使用，具体地

① 在分子的主链或侧链导入含有活性乙烯基的化合物或芳香族多环化合物的；

将聚乙烯肉桂酸酯、对亚苯基二丙烯酸与乙二醇缩聚的不饱和聚酯；在聚乙烯醇酯化亚肉桂基乙酸的物质；在分子的主链或侧链导入桂皮烯醛基、亚肉桂基、苯基苯乙烯残基、异香豆素残基、2,5-二甲氧基芪残基、苯乙烯基吡啶鎓残基、胸腺嘧啶残基、 α -苯基马来酸酐缩亚胺、葱残基、2-香豆灵等感光基的；

②在分子的主链或侧链上导入重氮基或迭氮基的；

对重氮二苯基胺的仲甲醛缩合物、苯重氮基-4-(苯胺基)-磷酸酯的仲甲醛缩合物、甲氧基苯重氮基-4-(苯胺基)的盐加成物的仲甲

醛缩合物、聚乙烯-对迭氮亚苄树脂、迭氮丙烯酸酯等。

③在主链或侧链上导入苯酚酯的高分子；

5 导入(甲基)丙烯酰基等的饱和碳-碳双键的高分子、饱和聚酯、饱和聚氨酯、饱和聚酰胺、在侧链上以酯键导入饱和碳-碳双键的聚丙烯酸、环氧丙烯酸酯、酚醛清漆丙烯酸酯等。

另外，可以把各种感光性聚酰亚胺、感光性聚酰胺酸、感光性聚酰胺亚胺等以及苯酚树脂与迭氮基化合物组合使用。另外，可以将导入环氧树脂或化学交联型部位的聚酰胺与光阳离子聚合引发剂组合使用。也可以把天然橡胶、合成橡胶、环化橡胶与双迭氮基化合物组合使用。

10 使用固化性组合物制造本发明的研磨垫时，在固化性组合物中加入光引发剂是一个理想的形态。作为引发剂，只要是通过能量线的照射吸收能量而产生开裂等，并产生聚合活性种，引发聚合反应等的公知化合物，可不受限制地使用。例如可以例举引发光交联的物质、引发光聚合的物质(自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合)、通过光，改变结构使溶解特性改变的物质、通过光产生酸等的物质等。

作为光自由基聚合引发剂，例如将*i*线(365nm)附近的紫外线作为光源使用时，可以例举芳香族酮类、苯偶因类、苄基衍生物、咪唑类、吡啶衍生物、N-苄基氨基酸、双迭氮基化合物等。具体可以例举以下的化合物。

20 芳香族酮类：二苯甲酮、4,4'-双(二甲胺基)二苯甲酮、4,4'-双(二乙胺基)二苯甲酮、4-甲氧基-4'-二甲胺基二苯甲酮、2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-吗啉代苄基)-丁烷-1-酮、2-乙基蒽醌、菲醌等。

苯偶因类：甲基苯偶因、乙基苯偶因等。

25 苄基衍生物：苄基二甲醛缩苯乙酮等。

咪唑类：2-(*o*-氯苄基)-4,5-二苄基咪唑二聚体；2-(*o*-氯苄基)-4,5-二(*m*-甲氧基苄基)咪唑二聚体；2-(*o*-氟苄基)-4,5-苄基咪唑二聚体；2-(*o*-甲氧基苄基)-4,5-二苄基咪唑二聚体；2-(对甲氧基苄基)-4,5-二苄基咪唑二聚体；2-(2,4-二甲氧基苄基)-4,5-二苄基咪唑二聚体等。

丫啶衍生物：9-苯基丫啶、1,7-双(9,9'-丫啶基)庚烷等。

所述光引发剂可以单独或组合2种以上使用。这些光引发剂的添加量，相对于固化性组合物，理想的是0.001~20重量%左右。

作为光阳离子聚合引发剂，可以例举通过光产生酸的物质。具体地，
5 有芳基重氮𨮗盐、二芳基碘𨮗盐、三芳基铊盐、三芳基锑盐、二烷基苯酰甲基铊盐、二烷基-4-羟苯基铊盐、磺酸酯、铁-芳烃化合物、硅烷醇-铝配位化合物等。

本发明中作为构成固化性组合物的固体高分子，为提高研磨垫的弹性率（杨氏率）、体积硬度、压缩率、压缩回复率等机械特性或为了
10 减少光反应之前的研磨垫随时间厚度发生变化而可以加入。可以例举聚（甲基）丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚酰亚胺、聚酰胺亚胺、聚碳酸酯、聚乙烯或聚丙烯等的聚烯烃或它们的复合物，混合物等，只要是能达到上述目的的固体高分子，没有限定。

固化性组合物，可以使用市售的，而作为感光性薄板，可以使用
15 作成薄板状销售的固化性组合物。

根据附图说明使用本发明的能量线固化性组合物，通过光刻法制造在表面上具有凹凸的研磨层的方法。

图2表示在研磨垫中的研磨层形成凹凸的情况。使用固化性组合物的薄板状成形体1形成于基材薄膜5和保护膜3之间。向保护膜3侧放
20 上研磨材料M，照射所定量的光L。在掩膜上遮掩部MS和透光部MP被配置为形成所定图案的凹凸，通过光的照射，形成曝光部1S和未曝光部1H。如果固化性组合物是负型，用溶剂等除去未曝光部1H（显影工序）时，由薄板状成形体形成形成有希望图案的凹凸的研磨层1。

本发明的研磨垫为无发泡体时，在晶片或玻璃板等的被研磨材料之
25 间发生吸附现象，例如有时在晶片的研磨过程中，发生晶片脱离其固定台的情况。如果研磨垫为发泡体，则该研磨垫和被研磨材料之间的吸附现象难以成为大问题。认为这是因为，当研磨垫为发泡体时，在研磨层的表面上存在很多的微孔，从微观看是起毛的状态，所以与被研磨材料之间的摩擦降低，使吸附不成为大问题。

30 根据上述现象，探讨在一定负荷下玻璃和研磨垫的摩擦系数的结果，

设定研磨表面的图案，使静摩擦系数为 1.49 以下，动摩擦系数为 1.27 时，即使研磨垫为无发泡体的情况下，也能够防止发生晶片或玻璃板等的被研磨材料之间的吸附现象。

5 所述研磨表面的凹凸效果，也适用于研磨工序中去掉修整工序的场合。修整工序是指，因为在研磨过程中在研磨表面的孔积存料浆中的磨粒、研磨屑等，使研磨速度下降，所以每隔一段时间后，使用蒸镀金刚石磨粒的头，修整研磨表面，而创出新的研磨面的工序。取消所述的修整工序，作为无修整的研磨垫，使用本发明的研磨垫时，也能够维持上述摩擦系数的效果。

10 但是，上述修整工序不包括为了提高研磨垫的平坦性，而开始研磨时进行修整的修整。

通过在该研磨层 1 层叠作为缓冲层的背面层，可得到研磨垫。

在图 2 所示的例子中，凹凸的凹部是贯通研磨层的，例如适用孔加工。图 3 是例示也适合于槽加工的凹凸的形成方法。薄板状成形体 11 是
15 与图 2 相同，形成于基材薄膜 13 和保护膜 17 之间，在凹凸形成侧放上掩模材料 M，而基材薄膜面 13 侧没有掩模材料，进行曝光。基材薄膜面 13 侧形成全部被曝光的固化层 15，在保护膜 17 侧形成未曝光部 11H、曝光部 11S，通过显影工序，成为具有凹部 11S 和凸部 11H 的研磨层 11。调整照射基材薄膜面 13 侧的光，使得形成所定厚度的固化层 15。

20 凹凸的凹部的厚度，可以根据用途、材料等适当地设定，不受限定，调整凹部的深度，使其为 $100\ \mu\text{m}$ (0.1mm)以上且衬垫厚度的 2/3 以内为理想。凹部的深度也可以通过显影来调整。

在上述例中说明了制造研磨层的例子，也可同样地形成作为缓冲层的背面层的凹凸。

25 在图 2 的制造方法中，如果替代基材薄膜 5 而使用公知的填料材料，则成为具备缓冲层的研磨垫。另外，替代基材薄膜 5，使用公知的研磨垫，且作为固化性组合物，使用适合缓冲层形成的材料，也可形成研磨垫。

研磨层 1 和背面层可以隔着中间层分别形成。中间层，可以固化本发明中使用的固化性组合物而使用，也可以使用其它材料。也可以用图 3
30 中所示的方法制作研磨层，剥离基材薄膜之后，用其替代图 2 中的基材

薄膜，形成薄板状成形体，并利用图 2 所示的方法形成背面层。

在图 4 中，例示了研磨层由研磨表面层和背面层组成的例子。在该例子中例示了制造，在表面和背面形成凹凸，研磨表面层和背面层连续一体形成的研磨垫的例子。作为研磨垫的薄板状成形体 25 是由作为研磨表面层 21 的层和作为背面层 23 的层构成，薄板状成形体的两面被保护膜 26、28 被覆。在研磨表面层 21 形成面的保护膜 26 和背面层 23 形成面的保护膜 28，分别放上适合研磨面的凹凸图案的掩膜材料 M1 和适合背面层 23 形成面的凹凸图案的掩膜材料 M2，通过该掩膜材料 M1、M2，用光 L 进行曝光工序，接着进行显影工序而制作研磨垫。

10 本发明中，向固体薄板状成形体照射能量线，然后溶解于溶剂中做成凹凸形状。

照射能量线时有以下方法，即直接根据所要求的凹凸形状，照射激光或节流的能量线的方法、或在一面层叠具有对应凹凸形状的透过部和非透过部的薄膜，从该薄膜面照射能量线的方法。另外，这时为提高薄膜和薄板状构成体的粘合度，可在真空下照射。

另外，在能量线的照射中，也可从构成图案的面和反对侧的面照射能量线光固化，直至不影响图案深度的厚度为止进行。

另外，通过调节从背面的照射强度、从表面的照射强度，可制作出在垫的厚度方向具有硬度分配，具有最佳的厚度方向平衡的研磨垫。

20 本发明中，通过由能量线的化学反应，使能量线的透过部分和非透过部分对溶剂的溶解性存在差异，用适当的溶剂选择性地去除。作为溶剂，没有特别的限定，可以根据所使用的原料适当地选择。根据情况的不同，为了提高除去效率，有时把除去溶剂加温至一定的温度之后使用。

25 作为垫表面的图案，可以例举圆柱状、圆锥状、直线槽、正交槽、棱锥型、孔或它们的复合体等，但对于凹凸形状、宽度、间距、深度等没有特别的限定，根据被研磨材料的硬度或弹性特性、使用的料浆的磨粒大小或形状或硬度，层叠时，根据研磨层以外的层的硬度、弹性特性等，选择最适合各条件的凹凸形状。

30 另外，本发明的研磨垫为无发泡体的情况下，与晶片或玻璃板等的被研磨体之间发生吸附，有时在研磨过程中产生晶片脱离晶片的固定台

的问题。为发泡体的情况下，在研磨层的表面上存在很多微孔，微观上呈起毛的状态，与被研磨体之间的摩擦降低，与晶片之间的吸附难以成为大问题。因此，在本发明中，以一定负荷下的玻璃和研磨垫的摩擦系数作为基础进行探讨的结果，当使用使动摩擦系数为 1.27 以下，静摩擦系数为 1.49 以下的表面图案时，解除了上述问题，为理想。

另外，上述结果也适合于取消研磨工序内的修整工序的情况。修整工序是指，发泡体的场合，因为在研磨过程中在研磨表面的孔积存料浆中的磨粒、研磨屑等，使研磨速度下降，所以每隔一段时间后，使用蒸镀金刚石磨粒的头，修整研磨表面，而创出新的研磨面的工序。取消所述的修整工序，并作为没有进行修整的研磨垫，使用本发明的研磨垫时，上述摩擦系数也有效。

但是，上述修整工序不包括为了提高研磨垫的平坦性，而开始研磨时进行的修整。

另外，在研磨过程中，也可不削衬垫表面而通过用刷子洗涤，用高压水洗涤等减少凹凸内的堵塞。

本发明的研磨垫，在使用的能量线的波长下，透过率为 1% 以上是理想的。如果小于 1%，光的照射能不足，不能有效地进行反应。

本发明的研磨垫中，作为制造在构成研磨层和背面层的表面部或中间部上具有硬度差的研磨垫或研磨垫的研磨层的方法中，可以把固化性组合物，例如含能量线固化性组合物或热固化性组合物的组合物作成薄板状成形体，然后向该成形体负载能量线、热的至少一种而进行。具体地，通过控制用于诱导这些固化性组合物的反应和固化的能量线或热，制造本发明的研磨垫。

使用含有能量线固化性化合物的组合物，在研磨层和背面层制造硬度差的方法，例如可通过控制照射光等的能量线的强度、照射时间等照射条件、控制固化性组合物的透过率等的至少一种方法实施。根据控制透过性的方法，照射能量线在层中一点一点地被吸收，从能量线照射部沿着到达薄板状成形体内部方向照射强度降低，在离能量线源近的研磨层和背面层之间发生交联反应的差异，由此形成硬度等机械物性的差异。

另外，通过控制上述添加物的添加或组合物各成分的折射率，可控

制固化性组合物的透过率，并通过使光能在层内发生改变，引起层内交联反应的差异，而使研磨层内的硬度、压缩特性等机械特性有差异。因此，可在 1 层的薄板上同时形成研磨层和缓冲层的研磨垫同时具有必要的表面硬度和缓冲性，能够提高被研磨物的平坦性和均匀性。

- 5 制造上述的研磨垫或构成研磨垫的研磨层时的薄板状成形体，可以通过将组合物混合，用以往的薄板成形法做成薄板状成型体，然后使用紫外线等能量线源光固化而得。另外，也可以利用在基材上涂布组合物的方法得到。

10 把溶剂作为固化性组合物的 1 个成分时，混合后减压下除去溶剂形成薄板状成形体。或者也可形成薄板状成形体之后，固化前或固化后干燥、去除。

研磨垫的厚度，根据使用用途适宜设定，没有特别的限定，例如在 0.1~10mm 的范围使用。研磨垫的厚度，更理想的是 0.2~5mm，特别理想的是 0.3~5mm。另层叠背面层时，研磨层的厚度为 0.1~5mm 是理想的，更理想的是 0.2~3mm，特别理想的是 0.3~2mm。

研磨层，被做成通过机械发泡或化学发泡使固化性组合物发泡的薄板状成形体，然后通过进行曝光工序、显影工序作发泡体的层也是理想的形态。

15 在保护膜或支撑体中，使用不防碍曝光并对能量线具有透过性的材料的薄膜。保护膜和基材薄膜可以是同样的也可以是不同的。作为支撑体，可以是基材薄膜等薄的物体，也可以是塑料板等厚的物体。作为该薄膜或支撑体，可以使用公知的树脂薄膜、例如 PET 薄膜、聚酰胺薄膜、聚酰亚胺薄膜、芳香族聚酰胺树脂薄膜、聚丙烯薄膜等，根据需要进行脱模处理。薄板状成形体可以用薄膜覆盖两面。

- 20 薄板状成形体没有粘附性，并直接放上掩膜材料也不存在掩膜材料的粘接或污染等问题的情况下，可以没有保护膜或基材薄膜。

作为保护膜，如果使用为防止剥离时的静电等而涂布静电防止剂的保护膜，则灰尘等难以进入，所以理想。对于凹凸的形状、宽度、间距、深度等没有限定，根据被研磨材料的硬度或弹性特性、使用的料浆的磨粒大小或形状或硬度，有层叠的场合下，根据研磨层以外的层的硬度、

弹性特性等，选择最适合各条件的凹凸形状。

通过在研磨层表面上制作凹凸，能够得到提高料浆的流动性或提高料浆的保持性或提高研磨层表面的弹性特性的效果。在背面层形成凹凸时，可赋予适合背面层的缓冲性。

- 5 本发明的研磨垫中的研磨层，可以使用含有通过热进行反应、固化的热固化性化合物的固化性组合物形成。作为使用所述的热固化性组合物在研磨层和背面层的表面部或中间部制造硬度差的方法，例如可通过控制赋予组合物的热量来实施，通过在负载的热量制造差异，而在高温部即受大量热量的部分和低温部之间产生交联反应的差异，由此，在硬
- 10 度等的机械物性上形成差异。

- 作为热固化性树脂，只要是由热进行固化反应的化合物，就不受限制地使用。具体地双酚 A 型环氧树脂；双酚 F 型环氧树脂；双酚酚醛清漆型环氧树脂；甲酚酚醛清漆型环氧树脂；酯类环氧树脂；醚类环氧树脂；氨基甲酸酯改性环氧树脂；具有环己烷或二环戊二烯、茚等的骨架
- 15 的脂环型环氧树脂；位阻酚类环氧树脂；氨基类环氧树脂等的环氧树脂；马来酸酐缩亚胺树脂；含异氰酸酯基的化合物；三聚氰胺树脂；苯酚树脂、丙烯酸类树脂等。这些可以单独或组合 2 种以上使用。另外，对这些热固化性树脂加入固化剂作成固化性组合物使用也是理想的形态。

- 作为固化剂，可以例举双（4-氨基苯基）砒、双（4-氨基苯酮）甲烷、
- 20 1, 5-二胺萘、对苯二胺、间苯二胺、邻苯二胺、2, 6-二氯-1, 4-苯二胺、1, 3-二（对氨基苯基）丙烷、间苯二甲基二胺等芳香族胺类化合物；乙撑二胺、二乙撑三胺、四乙撑五胺、二乙胺基丙胺、1, 6-己二胺、孟烯二胺、异佛尔酮二胺、双（4-氨基-3-甲基二环己基）甲烷、聚亚甲基二胺、聚醚二胺等脂肪族胺类化合物；聚胺酰胺类化合物、
- 25 月桂基琥珀酸酐、聚己二酸酐、聚壬二酸酐等的脂肪族酸酐；六氢化邻苯二甲酸酐、甲基六氢化邻苯二甲酸酐等的脂环族酸酐；邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、二苯甲酮四羧酸酐、乙二醇双偏苯三酸酯、丙三醇三偏苯三酸酯等的芳香族酸酐；苯酚树脂类；氨基树脂类；脲醛树脂类；三聚氰胺树脂类；二氰二酰胺及二胍化合物类；咪唑化合物类；路易斯酸、
- 30 以及 Brensted 酸类、聚硫醇化合物类；异氰酸酯和封端基异氰酸酯化合

物类等，但并不限于这些。这些固化剂和其配合量，根据使用的热固化性树脂而适当选择使用。

另外，在本发明中，由热或能量线固化的固化性组合物中，为提高研磨性、机械特性、加工性等，根据需要可以加入研磨磨粒或其它的各种添加剂。例如可以例举抗氧化剂、紫外线吸收剂、静电防止剂、颜料、填充剂、没有光固化性或热固化性的高分子树脂、增粘剂、热聚合抑制剂等。作为研磨磨粒，根据研磨对象而不同，没有特别的限制，可以例举由数微米或其以下的微粒构成的氧化硅（二氧化硅）、氧化铝（氧化铝）、氧化铈（二氧化铈）等。

10 另外，研磨层没有空穴为理想时，加入到研磨层中的泡最好是中间实心的泡。

在上述的本发明中，薄板状成形体是，利用通常的涂布方法或薄板成形法制作。作为通常的涂布方法，可以采用加热或溶解于溶剂中，进行刮刀或旋涂等的涂布方法。作为薄板成形法，可以采用加热后使用压力机、压辊等，或者从模的挤出成形法，压延加工法等公知的薄板成形法。

本发明中，薄板状成形体可以各种形态使用。例如片状，圆状、带状、辊状、带状等。最好根据研磨的方式，进行选择。

使用通过能量线特别是通过光而固化的固化性组合物，涂布、成形薄板状成形体时，根据使用的装置、机械条件，也可包括将光引发剂或光反应性化合物等溶解在溶剂中混炼，然后于成形之前或成形之后除去溶剂的工序。

另外，本发明的研磨垫，可以与其它的薄板状物进行层叠。作为层叠的其它物体，可以例举压缩率比研磨垫大的缓冲性的物体、弹性率比研磨垫高且赋予研磨垫以刚性的物体等。

作为压缩率比研磨垫大的缓冲性物体，可以例举发泡聚氨酯、发泡聚乙烯、发泡橡胶等树脂发泡体；橡胶、凝胶状物等的不发泡高分子物质；无纺布；浸渍树脂的无纺布；起毛的布等。层叠这些缓冲性的物体时，提高微观上看到的、部分的研磨速度的均匀性。

30 弹性率高于研磨垫的弹性率并且向研磨垫赋予刚性的物体，可以例

举为聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙、聚碳酸酯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚丙烯酸酯等的树脂薄膜或板；铝、铜、不锈钢等的金属箔；等。通过层叠这些刚性物质，研磨对象周边部的过度削去或多个原材料露出的研磨对象的场合下的研磨平坦性得到提高。

- 5 为了提高平坦性、确保研磨速度的均匀性，理想的是在缓冲性的物体和本发明的研磨垫的中间层叠给予刚性的层。

另外，作为层叠方法，可以采用粘接剂或两面胶带、热熔融等任意方法。

- 10 本发明的研磨垫的研磨层只要其贮藏弹性率在 200Mpa 以上，对于其形成材料没有特别的限定。例如可以例举聚酯树脂、聚氨酯树脂、聚醚树脂、丙烯酸树脂、ABS 树脂、聚碳酸酯树脂、或者是这些树脂的掺合物或感光性树脂等。其中理想的是聚酯树脂、聚氨酯树脂或感光性树脂。

（聚酯树脂）

- 15 聚酯树脂，是由一种或两种以上的、选自含二羧酸的多价羧酸以及它们的酯形成性衍生物和一种或两种以上的、选自含乙二醇的多元醇而构成；或者是由羟基羧酸和它们的酯形成性衍生物构成；或者是由环状酯构成；聚酯树脂是将它们缩聚而得。

- 20 作为二羧酸，可以例举以草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二羧酸、十二烷二羧酸、十四烷二羧酸、十六烷二羧酸、1, 3-环丁烷二羧酸、1, 3-环戊烷二羧酸、1, 2-环己烷二羧酸、1, 3-环己烷二羧酸、1, 4-环己烷二羧酸、2, 5-降冰片烷二羧酸、二聚酸等为例的饱和脂肪族二羧酸或它们的酯形成性衍生物；以富马酸、马来酸、衣康酸等为例的不饱和脂肪族二羧酸或
25 它们的酯形成性衍生物；以偏苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、5-（碱金属）硫代间苯二甲酸、联苯宁酸、1, 3-萘二羧酸、1, 4-萘二羧酸、1, 5-萘二羧酸、2, 6-萘二羧酸、2, 7-萘二羧酸、4, 4'-联苯二羧酸、4, 4'-联苯磺基二羧酸、4, 4'-联苯醚基二羧酸、1, 2-
30 双（苯氧基）乙烷-p,p'-二羧酸、pamoic acid、蒽二羧酸等为例的芳香族二羧酸或它们的酯形成性衍生物。这些二羧酸中，理想的是对苯二甲酸

和萘二羧酸，特别理想的是 2, 6-萘二羧酸。

作为这些二羧酸以外的多价羧酸，可以例举乙烷三羧酸、丙烷三羧酸、丁烷四羧酸、均苯四甲酸、偏苯三酸、均苯三甲酸、3, 4, 3', 4'-联苯四羧酸、以及它们的酯形成性衍生物等。

- 5 作为二醇，可以例举以乙二醇、1, 2-丙二醇、1, 3-丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1, 2-丁二醇、1, 3-丁二醇、2, 3-丁二醇、1, 4-丁二醇、1, 5-戊二醇、新戊二醇、1, 6-己二醇、1, 2-环己二甲醇、1, 3-环己二甲醇、1, 4-环己二甲醇、1, 2-环己二甲醇、1, 3-环己二甲醇、1, 4-环己二甲醇、1, 4-环己二乙醇、1, 10-癸二
- 10 醇、1, 12-十二烷二醇、聚乙二醇、聚三甲撑二醇、聚四甲撑二醇为例的脂肪族醇；对苯二酚、4, 4'-二羟基双酚、1, 4-双(β-羟乙氧基)苯、1, 4-双(β-羟乙氧苯基)砒、双(对羟基苯基)醚、双(对羟基苯基)砒、双(对羟基苯基)甲烷、1, 2-双(对羟基苯基)乙烷、双酚 A、双酚 C、2, 5-萘二醇、在这些醇加成环氧乙烷的醇为例的芳香
- 15 族醇。这些醇中，理想的是乙二醇和 1, 4-丁二醇。

作为这些醇以外的多元醇，可以例举三羟甲基甲烷、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、丙三醇、己三醇等。

- 作为羟基羧酸，可以例举乳酸、柠檬酸、苹果酸、酒石酸、羟基乙酸、3-羟基丁酸、对羟基苯甲酸、对(2-羟基乙氧基)苯甲酸、4-羟
- 20 基环己烷羧酸、或者是它们的酯形成性衍生物等。

作为环状酯，可以例举 ε-己内酯、β-丙内酯、β-甲基-β-丙内酯、δ-戊内酯、乙交酯、丙交酯等。

(聚氨酯树脂)

- 聚氨酯树脂是聚异氰酸酯和多元醇根据需要还有链增长剂一同反应
- 25 而得。这些聚氨酯树脂，可以把所述成分总括进行反应，也可以从聚异氰酸酯和多元醇制备异氰酸酯末端氨基甲酸乙酯预聚物，再反应链增长剂而获得。作为聚氨酯树脂，理想的是异氰酸酯末端氨基甲酸乙酯预聚物与链增长剂反应而得的。

- 作为聚异氰酸酯，其一例为 2, 4-和/或 2,6-二异氰酸酯甲苯、2,
- 30 2'-、2, 4'-和/或 4, 4'-二异氰酸酯联苯甲烷、1, 5-萘二异氰酸

酯、对和间亚苯基二异氰酸酯、dimethyl diisocyanate、苯二甲基二异氰酸酯、二苯基-4, 4'-二异氰酸酯、1, 3-和 1, 4-四甲代苯二甲撑二异氰酸酯、四甲撑二异氰酸酯、1, 6-六甲撑二异氰酸酯、十二甲撑二异氰酸酯、环己烷-1, 3-和 1, 4-二异氰酸酯、1-异氰酸根合-3-异氰酸甲酯基-3, 5, 5-三甲基环己烷二异氰酸酯 (=异尔佛酮二异氰酸酯)、

双-(4-异氰酸酯基环己基)甲烷 (=加氢 MDI)、2-和 4-异氰酸酯基环己基-2'-异氰酸酯基环己基甲烷、1, 3-和 1, 4-双-(异氰酸酯基甲基)-环己烷、双(4-异氰酸酯基-3-甲基环己基)甲烷等。

10 聚异氰酸酯, 根据注射成形时需要的贮存期适当进行选择, 同时因为需要使异氰酸酯末端氨基甲酸乙酯预聚物成为低熔融粘度, 所以单独或以 2 种以上的混合物的形式使用。

作为多元醇, 可以例举高分子多元醇和低分子多元醇。作为多元醇, 通常使用高分子多元醇。作为高分子多元醇, 可以例举例如羟基末端的

15 聚酯、聚醚、聚碳酸酯、聚酯碳酸酯、聚醚碳酸酯、聚酯酰胺等。

作为羟基末端的聚酯, 可以例举二元醇和二碱性羧酸的反应生成物, 但为了提高耐水解性, 酯键间的距离长为好, 理想的是均为长链成分的组合。作为二元醇, 没有特别的限定, 例如乙二醇、1, 3-和 1, 2-丙二醇、1, 4-和 1, 3-和 2, 3-丁二醇、1, 6-己二醇、1, 8-辛二醇、

20 辛戊二醇、环己烷二甲醇、1, 4-双(羟甲基)-环己烷、2-甲基-1, 3-丙二醇、3-甲基-1, 5-戊二醇、2, 2, 4-三甲基-1, 3-戊二醇、二乙二醇、二丙二醇、三甘醇、三丙二醇、二丁二醇等。

作为二碱性羧酸, 有脂肪族、脂环族、芳香族和/或杂环式的, 为使异氰酸酯末端氨基甲酸酯预聚物成为液状或低熔融粘度, 脂肪族或脂环族的二碱性羧酸为理想, 使用芳香族系时, 与脂肪族或脂环族并用是理想的。作为这些羧酸, 没有限定, 例如可例举琥珀酸、己二酸、辛二酸、

25 壬二酸、癸二酸、苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二羧酸、环己烷二羧酸(邻,间,对)、油酸等二聚脂肪酸等。

作为羟基末端的聚酯, 可以具有羧基末端的一部分。例如可以使用

30 ϵ -己内酯等内酯、或 ϵ -羟基己酸等羟基羧酸的聚酯。

作为羟基末端的聚醚，可以例举具有反应性氢原子的原料化合物和例如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、氧化苯乙烯、四氢呋喃、环氧氯丙烷等氧化亚烷基或这些氧化亚烷基混合物的反应生成物。作为具有反应性氢原子的原料化合物，可以例举水、双酚 A 或用于制造羟基末端的聚醚的上述二元醇。

作为羟基末端的聚碳酸酯，可以例举 1, 3-丙二醇、1, 4-丁二醇、1, 6-己二醇、二乙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇和 / 或聚丁二醇等二醇和光气 (phosgene)、二芳基碳酸酯 (例如二苯基碳酸酯) 或环式碳酸酯 (碳酸丙烯酯) 的反应生成物。

10 作为低分子多元醇，可以例举制造所述的羟基末端的聚醚时使用的二元醇。

链增长剂是在末端具有至少 2 个活性氢的化合物。作为这样的化合物，可以例举有机二胺化合物或上述例示的低分子多元醇。其中理想的是有机二胺化合物。作为有机二胺化合物，没有特别的限定，例如可以例举 3, 3'-二氯-4, 4'-二胺二苯基甲烷、氯苯胺改性二氯二胺二苯甲烷、1, 2-双(2-氨基苯基)乙烷、1, 3-丙二醇-二-对氨基苯甲酸酯、3, 5-双(甲硫基)-2, 6-甲苯二胺等。

本发明的研磨垫除了研磨层还具有缓冲层。缓冲层层叠在研磨层的研磨面的反对侧。该缓冲层比研磨层的贮藏弹性率低。缓冲层只要具有比研磨层低的贮藏弹性率，就没有特别的限定。例如无纺布或浸渍聚氨酯的聚酯无纺布等浸渍树脂的无纺布、聚氨酯泡沫体、聚乙烯泡沫体等高分子树脂发泡体；丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶等橡胶性树脂；感光性树脂等。缓冲层，根据被研磨对象的种类或研磨条件，适当选择发挥缓冲层特性的。

25 研磨层、缓冲层的形成不受特别的限制，可使用各种方法。例如在基板上涂布各形成材料之后，干燥形成。作为基板，没有特别的限定，可以例举聚酯系、聚酰胺系、聚酰亚胺系、聚酰胺亚胺系、丙烯酸系、纤维素系、聚乙烯系、聚丙烯系、聚烯烃系、聚氯乙烯系、聚碳酸酯系、苯酚系、聚氨酯系树脂等原材料的高分子基板。其中，从粘接性、强度、环境负荷等观点，特别理想的是以聚酯系树脂作为原材料的聚酯薄膜。

基板的厚度通常为 50~250 μm 左右。作为涂布方法，没有特别的限制，可以适用浸渍涂法、刷涂法、辊涂法、喷雾法、其它各种印刷法。另外，可以通过向所定的金属模等浇注进行的金属模成形或使用压延机、挤出机、压力机的薄板化来形成各层。

- 5 上述情况下研磨层、缓冲层的厚度，是随对研磨垫要求的刚性、使用用途的不同而不同，不受限定，通常研磨层为 0.5~2mm 左右，缓冲层为 0.5~2mm 左右。

10 研磨层和缓冲层，通常是用两面胶带贴合在一起。贴合研磨层和缓冲层时，可以去掉形成各层的基板，也可以直接使用。另外，在贴合研磨层和缓冲层时，还可以层叠中间层等其它层。可以在缓冲层贴合用于贴附在压磨板上的粘接带。

15 另外，本发明的研磨垫的研磨层，理想的是没有空穴的，所以与具有发泡系的研磨层的研磨垫相比，显得更重要的是研磨被研磨对象物时，在研磨层和被研磨对象物之间保持料浆。为了在研磨层和被研磨对象物之间保持料浆，并且为了有效地排除和蓄积研磨时所产生的屑，理想的是在研磨层的研磨面上制作料浆流动的槽或者用于滞留料浆的部分。可以将它们组合制作。例如格子槽、穿孔、同心圆状槽、圆柱状、圆锥状、直线槽、正交槽、棱锥型、它们的复合体等。对于凹凸形状、宽度、间距、深度等没有限定，根据被研磨对象物材料的硬度或弹性特性、使用的料浆磨粒的大小或形状或硬度、研磨条件等，选择最适合各条件的凹凸形状。对表面形状的加工，在研磨层使用感光性树脂的研磨垫的情况下可以使用光刻法进行，使用感光性树脂以外的物质时可以通过使用机械切削或激光的方法、使用具有槽、具有凹凸形状的金属模的方法等而进行。

- 25 另外，本发明的研磨垫的研磨层的压缩率以 0.5~10% 为理想。当压缩率低于 0.5% 时，难以顺随研磨对象物的弯曲等，容易降低面内的均匀性。另一方面，压缩率如果大于 10%，则对于带有图案的晶片等，有时发生在局部的阶差平坦性降低的现象。

30 本发明中，研磨层、缓冲层的等的压缩率和压缩回复率是，将加工后的研磨层利用直径为 5mm 的圆筒状压头，用马克塞恩斯社制 TMA，在 25

℃测定 T1、T2, 根据下式求得的。

$$\text{压缩率}(\%) = 100(T1 - T2) / T1$$

$$\text{压缩回复率}(\%) = 100(T3 - T2) / T1$$

5 T1: 从无负荷状态经历 60 秒负载 30Kpa (300g/cm²) 的应力时的薄板厚度

T2: 从 T1 状态经历 60 秒负载 180Kpa 应力时的薄板厚度

T3: 从 T2 状态在无负荷状态放置 60 秒, 然后负载 30Kpa 的应力 30 秒时的薄板厚度。

<(I) 研磨垫用缓冲层>

10 本发明的研磨垫用缓冲层, 可以是能量线固化性树脂、热固化性树脂、热增塑性树脂中的任意一种, 但考虑槽等的加工, 理想的是能量线固化性树脂, 特别理想的是光固化性树脂。作为能量线固化性树脂, 可以使用与研磨层构成材料相同的材料。

15 另外, 作为构成本发明的研磨垫用缓冲层的组合物的、具有橡胶弹性的化合物, 只要是滞后作用小、类似橡胶具有高压缩率的树脂就可以, 例如丁二烯聚合物、异戊二烯聚合物、苯乙烯-丁二烯聚合物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、丙烯腈-丁二烯共聚物、聚氨酯橡胶、环氧氯丙烷橡胶、氯化聚乙烯、硅橡胶、聚酯系热塑性弹性体、聚酰胺系热塑性弹性体、聚氨酯系热塑性弹性体、氟系热塑性弹性体等。

20

在上述缓冲层构成材料中混合增塑剂时, 可以进一步提高压缩率。使用的增塑剂没有特别的限制, 例如邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二庚酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸双-2-乙基己酯、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸二十三烷酯、邻苯二甲酸丁基苄酯、邻苯二甲酸二环己酯、四氢化邻苯二甲酸酯等的邻苯二甲酸酯; 己二酸二-2-乙基己酯、己二酸二辛酯、己二酸二异壬酯、己二酸二异癸酯、己二酸双(丁二甘醇)、己二酸二正烷基酯、壬二酸二-2-乙基己酯、癸二酸二丁酯、癸二酸二辛酯、癸二酸二-2-乙基己酯、马来酸二丁酯、马来酸双-2-乙基己

25

30

酯、富马酸二丁酯等脂肪族二元酸酯；磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三一2-乙基己酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酚酯、等磷酸酯；氯代链烷烃、乙酰基柠檬酸三丁酯、环氧类增塑剂、聚酯系增塑剂等。

下面，以本发明的研磨垫用缓冲层的制造方法中使用光固化性树脂的情况为例进行说明。在使用其它树脂的情况下也可以利用按照该方法的方法制作缓冲层。

本发明中，首先制作熔融混合加入上述光引发剂等添加剂的聚合物、单体、增塑剂的混合物之后，成形加工为薄板状。作为熔融混合方法，没有特别的限定，可以采用在双轴挤出机内升温至聚合物的 Tg（玻璃化转变温度）以上温度进行熔融混合的方法。另外，作为薄板的加工法没有必要进行限定，可适用至今公知的方法。例如辊涂敷、刀涂敷、刮刀涂敷、刮板涂敷、照相凹板式涂敷、金属型涂敷、倒转涂敷、旋转涂敷、帘涂敷、喷射涂敷等方法。另外，也可以进行向指定的金属模等浇注的金属模成形。

需要进一步提高由上述方法制造的薄板的压缩率时，使用至今为止公知的光刻方法，用适合于组合物的光波长，形成图案，在薄板上光固化希望的形状部分。未固化的部分，用溶剂洗去，由此形成凹凸形状。

如果向这样得到的缓冲层施加负载，应力集中在由形成图案时形成的凹凸部的凸部底边。如果该凸部形成为在衬垫面内均匀分散，则凸部同样地陷入，发挥缓冲效果。

实施例

下面，根据实施例，更加详细地说明本发明，但本发明并不限于下面的实施例。

< 评价方法 >

25 （流动性的评价）

将所定大小、形状、厚度（半径 5cm、厚度为 2mm 的圆）的样品，放在水平台的上面，在温度 20℃、湿度 65% 的环境下放置。每隔一定时间测定圆的直径，以评价样品的移动量。

（静摩擦系数、动摩擦系数的测定）

30 根据 ASTM-D-1894 进行测定。具体地，使用 50mm×80mm 的样品，作

为被对象物质使用市场上销售的钠玻璃（透明板玻璃），在负载 4.4kgf、拉伸速度 20cm/min 的条件下进行测定。

（硬度）

（a）研磨层为单层的情况

5 根据 JIS K6253 测定肖氏 D 硬度。

（b）研磨层由研磨表面层和背面层构成的情况

用切片刀在厚度方向平分加工后的研磨层，将截断面和反对侧的面作为测定表面，根据 JIS K6253 分别测定研磨层（表面）和安装面（背面）的肖氏硬度。表面的硬度和背面的硬度近似相等，测定中间层（切断部的硬度低于此时测定切断部）的硬度，而求出与表面层之间的硬度差。

测定硬度差时，改变测定位置求出 5 个点的硬度，得出这些硬度的平均值。然后重复测定同样的多个物体，确认测定值是否准确。如果该测定值有误，再反复测定同样的物体，直至不存在硬度差异。

15 （贮藏弹性率）

将 3mm×40mm 小块状（厚度：任意）切出的部分作为动态粘弹性测定用样品。用测微计测量切出后的各薄板的正确的宽度和厚度。测定中使用动态粘弹性分光计（岩本制作所制、现 aieis 技研），测定贮藏弹性率 E'。在下面表示出这时的测定条件。测定条件是测定温度：40℃、外加应变：0.03%、初期负载：20g、频率：1HZ。表 1 中表示出贮藏弹性率。

（压缩率、压缩回复率）

利用直径为 5mm 的圆筒状压头，用 maxsayieis 社制 TMA 在 25℃测定加工后研磨层的 T1~T3，并根据下式求得。

$$\text{压缩率}(\%) = 100(T1 - T2) / T1$$

25
$$\text{压缩回复率}(\%) = 100(T3 - T2) / (T1 - T2)$$

T1：从无负荷状态保持 60 秒 30Kpa (300g/cm²) 应力负载时的薄板厚度

T2：从 T1 状态保持 60 秒 180Kpa 应力负载时的薄板厚度

30 T3：从 T2 状态在无负载状态放置 60 秒，然后保持 60 秒 30Kpa 应力负载时的薄板厚度。

(研磨评价 A)

(研磨速度)

把在单晶硅表面上形成 500nm (5000 埃) 的 SiO_2 膜的晶片作为加工材料, 用于作评价, 在以下条件下进行研磨评价。

- 5 作为研磨装置, 使用了通常作为试验研磨装置 lapmaster/LM15(对应 $\Phi 4$ 英寸)。作为研磨料浆, 使用二氧化铈 (CeO_2) 溶胶 (日产化学社制)。在研磨头上, 在吸附水/标准垫 (backing) 材料 (NF200) 下保持作为被加工材料的晶片, 把研磨垫样品张贴在压磨板 (研磨垫支撑体) 进行固定, 在研磨压力 20kPa ($200\text{g}/\text{cm}^2$)、研磨头和压磨板之间的相对速度为
- 10 30m/min, 研磨料浆供给速度 $110\text{cm}^3/\text{min}$ 的条件下进行 2 分钟研磨操作, 测定研磨速度。

- 评价研磨时间和研磨速度之间关系时, 研磨过程中没有插入通过蒸镀金刚石磨粒的打磨机进行的修整工序, 残留于研磨层的表面凹凸上的物质, 利用刷子进行就地 (insitu) 洗涤, 同时进行所定时间的研磨,
- 15 测定研磨速度。

(均匀性评价)

对研磨后的直径为 101.6mm ($\Phi 4$ 英寸) 的晶片的 25 处研磨面, 用触针计测定 R_{max} 、 R_{min} 。用由式 $100 \times (R_{\text{max}} - R_{\text{min}}) / (R_{\text{max}} + R_{\text{min}})$ 计算得到的数值 (%) 作为评价晶片全体的均匀性的指标。

- 20 (再现性评价)

用光学显微镜观察加工后的图案部。

(研磨评价 B)

- 作为研磨装置, 使用 SPP600S (冈本工作机械社制), 评价以下的研磨特性。作为研磨条件, 在研磨过程中作为料浆以 $150\text{ml}/\text{min}$ 的流量加入
- 25 二氧化硅料浆 (SS12, 开保特社制)。研磨负荷为 $350\text{g}/\text{cm}^2$, 研磨底板转速 35rpm, 晶片转速 30rpm。

(研磨速度)

- 在上述条件下研磨于 8 英寸的硅晶片上有 $1\mu\text{m}$ 热氧化膜的物体, 研磨成约 $0.5\mu\text{m}$, 由研磨时间算出硅热氧化膜的研磨速度 (埃/分钟)。氧化膜的膜厚测定使用干涉式膜厚测定装置 (大塚电子社制)。
- 30

(平坦化特性)

在 8 英寸的硅晶片上沉积 $0.5\ \mu\text{m}$ 的热氧化膜之后, 进行规定的图案形成, 然后再用 p-TEOS 沉积 $1\ \mu\text{m}$ 的氧化膜, 制作初期阶差 $0.5\ \mu\text{m}$ 的带图案的晶片, 对该晶片在上述条件进行研磨, 研磨后测定各阶差, 评价平坦化特性。作为平坦化特性测定 2 个阶差。其中之一是局部阶差, 这是宽度为 $270\ \mu\text{m}$ 的线以 $30\ \mu\text{m}$ 的间距排列的图案中的阶差, 测定 1 分钟后的阶差。再一个是切削量, 在宽度为 $270\ \mu\text{m}$ 的线以 $30\ \mu\text{m}$ 的间距排列的图案和宽度为 $30\ \mu\text{m}$ 的线以 $270\ \mu\text{m}$ 的间距排列的图案中, 测定上述 2 种图案的线的上部的阶差在 2000 埃以下时的 $270\ \mu\text{m}$ 距离的切削量。局部阶差的数值低, 表示对于依靠晶片上的图案而产生的氧化膜的凹凸, 在一定时间内达到平坦的速度快。另外, 如果空间的切削量少, 表示不希望削去的部分的切削量少, 平坦性高。

(研磨评价 C)

在单晶硅表面上形成 5000 埃的 SiO_2 膜的晶片作为加工材料, 用于作评价, 在以下条件下进行研磨评价。

作为研磨装置, 使用了通常作为试验研磨装置 nanofactor/NF-300(对应 $\Phi 3$ 英寸)。作为研磨料浆, 使用二氧化硅 (SiO_2) 料浆 (fujimi 社制)。在研磨头上, 在吸附水/标准垫 (backing) 材料 (S=R301) 条件下保持作为被加工材料的晶片, 把研磨垫样品张贴在压磨板 (研磨垫支撑体) 进行固定, 在研磨压力 20kPa ($200\text{g}/\text{cm}^2$)、研磨头和压磨板之间的相对速度为 $50\text{m}/\text{min}$, 研磨料浆供给速度 $25\text{cc}/\text{min}$ 的条件下进行 2 分钟研磨操作, 测定研磨速度。

(均匀性评价)

对研磨后的直径为 7.62cm ($\Phi 3$ 英寸) 的晶片的 14 处研磨面, 用触针计测定 R_{max} 、 R_{min} 。用由式 $100 \times (R_{\text{max}} - R_{\text{min}}) / (R_{\text{max}} + R_{\text{min}})$ 计算得到的数值 (%) 作为评价晶片全体的均匀性的指标。

(实施例 1)

(实施例 1-1)

利用捏和机搅拌混合环氧丙烯酸酯 (EX5000 共荣社化学株式会社制、丁酮溶剂、固形物成分 80%) 125g 、苄基二甲醛缩苯乙酮 1g 和氢醌甲醚

0.1g, 减压下除去溶剂, 得到固体的光固化性组合物。用薄膜夹住该组合物, 用压力机在 100°C、10 个大气压下挤压, 得到厚度为 2mm 的薄板状成形体。向该薄板状成形体照射紫外线, 然后在反对面载置画有期望图案的薄膜, 照射紫外线, 剥离薄膜, 在甲苯溶剂中用刷子搓, 进行显影。在 60°C 干燥 30 分钟, 得到研磨垫。

对于该研磨垫, 根据研磨评价 A 法进行了研磨评价。

(实施例 1-2)

利用捏和机搅拌混合聚氨酯树脂 (bylonUR-1400 东洋纺株式会社制、甲苯/丁酮 (1/1 重量) 溶剂、固形物成分 30%) 200g、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 40g、苄基二甲醛缩苯乙酮 1g 和氢醌甲醚 0.1g, 除去溶剂, 得到固体的光固化性组合物。用薄膜夹住该组合物, 用压力机在 100°C、10 个大气压下挤压, 得到厚度为 2mm 的薄板状成形体。向该薄板状成形体照射紫外线, 然后在其反对面载置画有期望图案的薄膜, 照射紫外线, 剥离薄膜, 进行显影。在 60°C 干燥 30 分钟, 得到研磨垫。以下的评价与实施例 1 同样地进行。

(实施例 1-3)

利用捏和机搅拌混合尿烷丙烯酸酯 (UF503LN 共荣社化学株式会社制、丁酮溶剂、固形物成分 70%) 145g、苄基二甲醛缩苯乙酮 1g 和氢醌甲醚 0.1g, 除去溶剂, 得到固体的光固化性组合物。用薄膜夹住该组合物, 用压力机在 100°C、10 个大气压下挤压, 得到厚度为 2mm 的薄板状成形体。向该薄板状成形体照射紫外线一定时间, 然后在其反对面载置画有期望图案的薄膜, 照射紫外线, 剥离薄膜, 进行显影。在 60°C 干燥 30 分钟, 得到研磨垫。以下的评价与实施例 1 同样地进行。

(实施例 1-4)

利用捏和机搅拌混合聚氨酯树脂 (bylonUR-8400 东洋纺株式会社制、甲苯/丁酮 (1/1 重量) 溶剂、固形物成分 30%) 258g、1,6-己二醇二丙烯酸酯 22.5g、苄基二甲醛缩苯乙酮 1g 和氢醌甲醚 0.1g, 减压下除去溶剂, 得到固体的光固化性组合物。用薄膜夹住该组合物, 用压力机在 100°C、10 个大气压下挤压, 得到厚度为 2mm 的薄板状成形体。向该薄板状成形体照射紫外线, 然后在反对面载置画有期望图案的薄膜, 照射紫外

线，剥离薄膜，进行显影。在 60℃干燥 30 分钟，得到研磨垫。以下的评价与实施例 1-1 同样地进行。

(比较例 1-1)

5 搅拌混合液状的尿烷丙烯酸酯 100g 和苄基二甲醛缩苯乙酮 1g，得到液状的光固化性组合物。将该组合物浇注到所定大小、形状的模中得到所定厚度的薄板状成形体。向该薄板状成形体照射紫外线，然后在反对面载置画有期望图案的薄膜，照射紫外线，剥离薄膜，进行显影。在 60℃干燥 30 分钟，得到研磨垫。

(比较例 1-2)

10 作为研磨垫，使用了作为发泡聚氨酯研磨垫的 IC1000 A21(rodieru 社制)。在与实施例 1-1 相同的装置、研磨条件下评价研磨速度。并且测定研磨速度。对于研磨时间和研磨速度的评价，分别在研磨中加入通过蒸镀有金刚石磨粒的打磨机进行的修正工序和没有加入修正工序的情况下进行，分别研磨所定时间，测定研磨速度。

15 在表 1-1 表示了光照射前的各样品的流动性调查结果。由结果可知固体状薄板成形体没有流动性。由此可知随时间的膜厚变化下降。

表 1-1

	放置 1 小时后	放置 3 小时后
实施例 1-1	无变化	无变化
实施例 1-2	无变化	无变化
实施例 1-3	无变化	无变化
比较例 1-1	10.5cm	11.9cm

20 下面表示根据实施例 1-1 制作的各种表面图案例和摩擦系数之间的关系。

25

表 1-2

表面图案	晶片脱离	静摩擦系数	动摩擦系数
没有图案	有	1.49	1.27
穿孔	无	1.37	1.23
XY 格子	无	1.14	1.01
同心圆	无	1.10	0.98
圆柱	无	0.88	0.72
圆柱和穿孔的复合	无	0.51	0.34

穿孔：孔径 1.6mm、孔的个数 4 个/cm²

XY 格子：槽宽 2.0mm、槽深度：0.6mm、槽间距 15.0mm

同心圆：槽宽 0.3mm、槽深度：0.4mm、槽间距 1.5mm

- 5 圆柱：直径 0.5mm、高度 5mm

下面表示出各样品的研磨速度的结果。根据研磨评价方法 A 进行测定。

表 1-3

	研磨速度（埃/分钟）
实施例 1-1	1160
实施例 1-2	1210
实施例 1-3	1290
比较例 1-1	1000

实施例 1-1~1-3 的表面图案使用圆柱和同心圆的复合型。

- 10 表 1-4 中表示了对于实施例 1-1（表面图案是圆柱和同心圆的复合型），研磨时没有加入修整工序时研磨速度和研磨时间之间的关系。

表 1-4

	研磨速度（埃/分钟）		
	实施例 1-1	比较例 1-2 无修整工序	比较例 1-2 有修整工序
研磨 2 分钟后	1160	1000	1000
研磨 20 分钟后	1180	800	1120
研磨 40 分钟后	1150	420	1180

由以上结果可知，本发明研磨速度在没有修整工序状态下稳定，在比较例 1-2 加入修整工序的情况相比，维持稳定的研磨速度。

(实施例 1-4)

在实施例 1-1 中使用的研磨垫（表面图案是同心圆状）的非凹凸面上使用以厚度为 50 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯作为芯材使用的双面胶带层叠浸渍氨基甲酸乙酯的无纺布（rodeimita 株式会社制 SUBA400）。肉眼观察表面的干涉光，结果与实施例 1-1 相比，晶片的部分研磨不均进一步得到改善，几乎观察不到研磨的不均。并且用触针式表面粗糙度测定器测定表面凹凸的结果，平坦性也比实施例 1-1 得到进一步的改善。

10 (实施例 2)

(研磨垫样品 2-1 的制作)

利用均质器搅拌 1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯（共荣社化学（株）制 1,9-NDH）30 重量份、三丙烯酸季戊四醇酯六甲撑二异氰酸酯尿烷预聚物（共荣社化学（株）制 UA-306H）70 重量份以及苜基二甲醛缩苯乙酮（tsibagayigi(株)制 irugakyua651) 1 重量份的混合物 10 分钟，利用涂布机进行涂布并使其夹在涂布脱模剂的 PET 薄膜中，而制作薄板状的成形体。向研磨面的反对面照射所定量的紫外线光，在该薄板的、与上述相反的面上载置具有槽宽 2mm、间距宽度 1.5cm 的格子状的图案的掩模材料，照射紫外线光固化，固化后剥离 PET 薄膜用显影液除去未曝光部的显影工序，干燥，得到研磨垫样品 1-1。研磨垫上，在图案忠实地再现了凹凸部，操作性也大大缩短。

(研磨垫样品 2-2~2-1 的制作)

与研磨垫样品 2-1 相同地制作研磨垫 2-2~2-12。在表 2-1 中表示了使用的固化性组合物和凹凸图案。配比用重量比表示。使用的原料如下。

1,6-己二醇二丙烯酸酯：1,6-HX（共容社化学）

甘油二甲基丙烯酸酯六甲撑二异氰酸酯预聚物：UA-101H(共容社化学)

脂肪族尿烷丙烯酸酯：Actilane 270(ACROS CHEMICALS 社)

30 芳香族尿烷丙烯酸酯：Actilane 167 (ACROS CHEMICALS 社)

低丁二烯丙烯酸酯：BAC-45(大阪有机化学)。

(研磨垫样品 2-13~2-15 的制作)

利用捏和机混合搅拌环氧丙烯酸酯 EX5000 (共荣社化学株式会社制、
丁酮溶剂、固形物成分 80%) 125g、苄基二甲醛缩苯乙酮 1g 和氢醌甲醚
5 0.1g, 减压下除去溶剂, 得到固体的光固化性组合物。用薄膜夹住该组
合物, 用压力机在 100°C、10 个大气压下挤压, 得到厚度为 2mm 的薄板
状成形体。向该薄板状成形体照射紫外线, 然后在反对面载置画有 XY 格
子状图案的掩膜薄膜, 从背面侧照射紫外线, 剥离薄膜, 在甲苯溶剂中
用刷子搓, 进行显影。在 60°C 干燥 30 分钟, 得到在表面上具有 XY 格子
10 状图案的凹凸的研磨垫样品 2-13。

改变掩膜的图案, 得到研磨垫样品 2-14 (同心圆图案)、研磨垫样品
2-15 (网络状图案)。各图案的槽宽、间距宽、直径、深度与样品衬垫 2
-1~2-3 相同。

(研磨垫样品 2-16~2-18 的制作)

15 使用聚氨酯树脂 bayilonUR-1400(东洋纺株式会社制、甲苯/丁酮(1/1
重量比)溶液、固形物成分 30%) 200g、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 40g、
苄基二甲醛缩苯乙酮 1g 和氢醌甲醚 0.1g, 与研磨垫样品 2-13~2-15
完全相同地得到在表面上具有 XY 格子状图案的凹凸的研磨垫样品 2-
16、具有同心圆图案的凹凸的研磨垫样品 2-17、具有网络状图案凹凸的
20 研磨垫样品 2-18。

(研磨垫样品 2-19~2-21 的制作)

使用聚氨酯树脂 bayilonUR-8400(东洋纺株式会社制、甲苯/丁酮(1/1
重量比)溶液、固形物成分 30%) 258g、1, 6-己二醇二丙烯酸酯 22.5g、
苄基二甲醛缩苯乙酮 1g 和氢醌甲醚 0.1g, 与研磨垫样品 2-13~2-15
25 完全相同地得到在表面上具有 XY 格子状图案凹凸的研磨垫样品 19、具有
同心圆图案凹凸的研磨垫样品 2-20、具有网络状图案凹凸的研磨垫样品
2-21。

(研磨垫样品 2-22 的制作)

30 使用雕刻刀, 在发泡聚氨酯树脂表面雕出槽宽 2mm、间距宽度 1.5cm、
深度 0.6mm 的格子状的图案, 作为研磨垫样品 2-22, 这将需要很大的操

作时间，格子本身的偏差也很大。

（研磨垫样品 2-23 的制作）

使用与制作研磨垫样品 2-13~2-15 相同的薄板状成形体，不形成凹凸图案，制作研磨垫样品 2-23。

5 （评价）

根据评价方法 A，对研磨垫样品 2-1~2-22 进行研磨评价，并在表 2-2、表 2-3 中表示了其结果。在表 2-2、表 2-3，一同表示了研磨垫的压缩率、压缩回复率的测定结果、以及凹凸形成的作业性或图案的再现性。

10 在表 2-4 中表示了研磨垫样品 2-13~2-15 的研磨垫、以及对没有形成凹凸图案的研磨垫样品 2-23 测定静摩擦系数和动摩擦系数的结果。

表 2-1

研磨垫样品	固化性组合物的组成	凹凸图案
1	1, 9-壬二醇二甲基丙烯酸酯 30 份 季戊四醇三丙烯酸酯 六甲撑二异氰酸酯尿烷预聚物 70 份 苄基二甲醛缩苯乙酮 1 份	槽宽 2mm 间距宽 1.5cm 深度 0.6mm XY 格子状槽
2	同上	槽宽 0.3mm 间距宽 1.5mm 深度 0.4mm 同心圆状槽
3	同上	直径: 500 μ m 槽宽 900 μ m 深度 0.4mm 网络状凸部
4	1, 9-壬二醇二甲基丙烯酸酯 30 份 脂肪族尿烷丙烯酸酯 70 份 苄基二甲醛缩苯乙酮 1 份	槽宽 2mm 间距宽 1.5cm 深度 0.4mm XY 格子状槽
5	同上	槽宽 0.3mm 间距宽 1.5mm 深度 0.4mm 同心圆状槽
6	同上	槽宽 500 μ m 间距宽 900 μ m 深度 0.4mm 网络状凸部
7	1, 9-壬二醇二甲基丙烯酸酯 40 份 芳香族尿烷丙烯酸酯 60 份 苄基二甲醛缩苯乙酮 1 份	槽宽 2mm 间距宽 1.5cm 深度 0.4mm XY 格子状槽
8	同上	槽宽 0.3mm 间距宽 1.5mm 深度 0.4mm 同心圆状槽
9	同上	槽宽 500 μ m 间距宽 900 μ m 深度 0.4mm 网络状凸部
10	1, 9-壬二醇二甲基丙烯酸酯 10 份 低丁二烯二丙烯酸酯 10 份 芳香族尿烷丙烯酸酯 80 份 苄基二甲醛缩苯乙酮 1 份	槽宽 2mm 间距宽 1.5cm 深度 0.4mm XY 格子状槽
11	同上	槽宽 0.3mm 间距宽 1.5mm 深度 0.4mm 同心圆状槽
12	同上	槽宽 500 μ m 间距宽 900 μ m 深度 0.4mm 网络状凸部

表 2-2

	研磨垫样 品 No.	硬度 肖氏 D	压缩率 (%)	压缩回复率 (%)	研磨速度 (nm/分)	均匀性 (%)	再现性	操作性	晶片的脱离
实施例 2-1	2-1	71	2.1	90.0	102	12	良好	○	无
实施例 2-2	2-2		2.8	91.0	110	8	良好	○	无
实施例 2-3	2-3		3.2	90.8	100	7	良好	○	无
实施例 2-4	2-4	78	1.9	89.0	128	4	良好	○	无
实施例 2-5	2-5		2.2	90.5	141	3	良好	○	无
实施例 2-6	2-6		2.4	91.0	115	3	良好	○	无
实施例 2-7	2-7	68	3.1	79.3	113	8	良好	○	无
实施例 2-8	2-8		3.9	80.0	118	6	良好	○	无
实施例 2-9	2-9		4.5	81.3	111	6	良好	○	无
实施例 2-10	2-10	59	4.7	75.1	136	10	良好	○	无
实施例 2-11	2-11		5.3	76.2	142	9	良好	○	无
实施例 2-12	2-12		5.9	76.4	132	7	良好	○	无

表 2-3

	研磨垫样 品 No.	硬度 肖氏 D	压缩率 (%)	压缩回复率 (%)	研磨速度 (nm/分)	均匀性 (%)	再现性	操作性	晶片的脱离
实施例 2-13	2-13	80	0.8	91.9	103	15	良好	○	无
实施例 2-14	2-14		0.7	93.6	108	12	良好	○	无
实施例 2-15	2-15		0.8	95.1	114	10	良好	○	无
实施例 2-16	2-16	80	0.9	91.6	102	15	良好	○	无
实施例 2-17	2-17		0.7	92.4	104	11	良好	○	无
实施例 2-18	2-18		0.8	92.8	110	9	良好	○	无
实施例 2-19	2-19	72	1.1	82.9	113	11	良好	○	无
实施例 2-20	2-20		1.3	83.3	120	8	良好	○	无
实施例 2-21	2-21		1.4	85.0	130	6	良好	○	无
比较例 2-1	2-22	52	1.2	76.5	100	30	不良	×	发生

表 2-2、表 2-3 的结果表示本发明的研磨垫，再现性良好、因此凹凸加工中由个体导致的的质量的参差不一少，容易改变图案，操作性优异，并且研磨中的均匀性优异。并且研磨过程中不会产生脱离的问题。

表 2-4

研磨垫样品	图案	静摩擦系数	动摩擦系数	晶片脱离
2-13	XY	1.14	1.01	无
2-14	同心圆	1.10	0.98	无
2-15	网络	0.88	0.72	无
2-23	无	1.49	1.27	有

5 [实施例 3]

[研磨垫的制作]

(研磨垫样品 3-1)

利用均质器搅拌低丁二烯二醇二丙烯酸酯（大阪有机化学（株）制 BAC-45）60 重量和 1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯（共荣社化学（株）制 10 1,9-NDH）40 重量份、以及苜基二甲醛缩苯乙酮（tsibagayigi(株)制 irugakyua651) 1 重量份的混合物 10 分钟，利用涂布机涂布使之夹在涂布脱模剂的 PET 薄膜中而制得厚度为 2mm 的未交联的薄板。对于该样品利用常规法，从研磨面的反对面照射紫外线光进行固化。固化后剥离 PET 薄膜得到研磨垫样品 3-1。

15 (研磨垫样品 3-2)

利用均质器搅拌 1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯（共荣社化学（株）制 1,9-NDH）40 重量份、脂肪族尿烷丙烯酸酯（ACROS CHEMICALS 社制 Actilane270）60 重量份以及苜基二甲醛缩苯乙酮（tsibagayigi(株)制 irugakyua651) 1 重量份的混合物 10 分钟，利用涂布机涂布，使之夹在 20 涂布脱模剂的 PET 薄膜中而制得厚度为 2mm 的未交联的薄板。对于该样品，与研磨垫 3-1 同样地照射紫外线光进行固化。固化后剥离 PET 薄膜，得到研磨垫样品 3-2。

(研磨垫样品 3-3)

利用均质器搅拌双酚 A 型环氧树脂（油化 siel 环氧树脂（株）制 25 eipicoto 154）50 重量份和双酚 A 型环氧树脂（油化 siel 环氧树脂（株）

制 eipicoto871) 60 重量份和 2-甲基咪唑 1 重量份得混合物 10 分钟, 利用涂布机涂布使之夹在涂布脱模剂的 PET 薄膜中而制得厚度为 2mm 的未交联的薄板。向该样品的上部施加 150°C、向下部施加 90°C 的热量, 进行固化。固化后剥离 PET 薄膜, 得到了研磨垫样品 3-3。

5 (研磨垫样品 3-4)

利用均质器搅拌低丁二烯二醇二丙烯酸酯(大阪有机化学(株)制 BAC-45) 60 重量份和 1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯(共荣社化学(株)制 1,9-NDH) 40 重量份、以及苜基二甲醛缩苯乙酮(tsibagayigi(株)制 irugakyua651) 1 重量份的混合物 10 分钟, 然后使用涂布机涂布, 使之夹在涂布脱模剂的 PET 薄膜中。从该样品研磨面的反面向曝光面照射所紫外线光, 接着在研磨面侧载置排列有直径为 50 μm 的圆的负型薄膜, 照射紫外线光固化, 固化后剥离 PET 薄膜用甲苯进行显影, 干燥, 得到研磨面上排列有直径为 50 μm 的圆柱的研磨垫样品 3-4。

(研磨垫样品 3-5)

15 利用均质器搅拌低丁二烯二醇二丙烯酸酯(大阪有机化学(株)制 BAC-45) 60 重量份和 1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯(共荣社化学(株)制 1,9-NDH) 40 重量份、以及苜基二甲醛缩苯乙酮(tsibagayigi(株)制 irugakyua651) 1 重量份的混合物 10 分钟, 利用涂布机涂布, 使之夹在涂布脱模剂的 PET 薄膜中。从该样品研磨面的反面向曝光面照射所紫外线光, 接着在研磨面侧载置表示 XY 槽的负型薄膜, 照射紫外线光固化, 固化后剥离 PET 薄膜, 并用甲苯进行显影、干燥, 得到研磨面上具有 XY 槽的研磨垫样品 3-5。

(研磨垫样品 3-6、7)

25 利用均质器搅拌 Actilane200(AKROS CHEMICALS 社制) 100 重量份和以及苜基二甲醛缩苯乙酮(tsibagayigi(株)制 irugakyua651) 1 重量份的混合物 10 分钟, 利用涂布机涂布, 使之夹在涂布脱模剂的 PET 薄膜中而制作厚度为 2mm 的未交联的薄板。

向该未交联的薄板样品, 利用常规法从作为研磨层的面侧照射紫外线光进行固化。固化后, 剥离 PET 薄膜, 得到研磨垫样品 3-6。

30 并且从与该未交联薄板样品的研磨面相反侧的面, 向曝光面照射紫

紫外线光，然后在研磨面侧载置排列有直径为 $50\ \mu\text{m}$ 的圆的负型薄膜，照射紫外线光固化，固化后剥离 PET 薄膜，用甲苯进行显影，干燥，得到研磨面上排列有直径为 $50\ \mu\text{m}$ 的圆柱的研磨垫样品 3-7。

(研磨垫样品 3-8)

- 5 利用捏和机搅拌混合聚氨酯树脂 bylonUR-8400 (东洋纺株式会社制、甲苯/丁酮 (1/1 重量比) 溶液、固形物成分 30%) 200g、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 40g、苄基二甲醛缩苯乙酮 1g 和氢醌甲醚 0.1g，除去溶剂，得到固体的光固化性组合物。用薄膜夹住该组合物，使用压力机在 $100\ ^\circ\text{C}$ 、10 个大气压下挤压，得到厚度为 2mm 的薄板状成形体。从该薄板状样品的、与研磨面相反的面向曝光面照射紫外线光，接着在研磨面侧载置排列有直径为 $50\ \mu\text{m}$ 的圆的负型薄膜，照射紫外线光固化，固化后剥离 PET 薄膜，用甲苯进行显影、干燥，得到研磨面上排列有直径为 $50\ \mu\text{m}$ 的圆柱的研磨垫样品 3-8。

(研磨垫样品 3-9)

- 15 利用捏和机，搅拌混合聚氨酯树脂 bylonUR-8400 (东洋纺株式会社制、甲苯/丁酮 (1/1 重量比) 溶液、固形物成分 30%) 258g、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯 22.5g、苄基二甲醛缩苯乙酮 1g 和氢醌甲醚 0.1g，除去溶剂，得到固体的光固化性组合物。用薄膜夹住该组合物，使用压力机在 $100\ ^\circ\text{C}$ 、10 个大气压下挤压，得到厚度为 2mm 的薄板状成形体。从该薄板状样品的、与研磨面相反的面向曝光面照射紫外线光，接着在研磨面侧载置表示 XY 槽的负型薄膜，照射紫外线光固化。固化后剥离 PET 薄膜，用甲苯进行显影，干燥，得到研磨面上具有 XY 槽的研磨垫样品 3-9。

(研磨垫样品 3-10)

- 25 将作为市售的聚氨酯制研磨垫的 IC-1000A21 作为研磨垫样品 3-10。

在表 3 中表示了这些衬垫的评价结果。研磨特性的评价是根据研磨评价方法 A 进行。

表 3

	使用研磨垫样品	硬度 (肖氏 D)		压缩率 (%)	压缩回复率 (%)	研磨速度 (nm/分)	均匀性 (%)
		表面 (曝光面)	背面				
实施例 3-1	3-1	61	52	1.5	90.0	130	8
实施例 3-2	3-2	64	55	4.6	89.0	128	4
实施例 3-3	3-3	66	58	1.9	79.6	110	7
实施例 3-4	3-4	60	52	1.8	92.3	113	8
实施例 3-5	3-5	58	51	2.0	89.4	140	5
实施例 3-6	3-6	65	61	3.7	81.4	121	11
实施例 3-7	3-7	64	60	3.9	84.9	123	8
实施例 3-8	3-8	80	75	0.5	91.6	111	9
实施例 3-9	3-9	72	68	1.4	85.0	139	7
比较例 3-1	3-10	52	52	1.2	76.5	100	30

[实施例 4]

(实施例 4-1)

(研磨层)

作为研磨层形成材料，使用了按照以下制造的感光性树脂。利用捏
5 和机搅拌混合聚氨酯树脂 (bylonUR-8400 东洋纺株式会社制、甲苯/丁酮
(1/1 重量比)、固形物成分 30 重量%) 258g、1,6-己二醇二甲基丙烯酸
酯 22.5g、苄基二甲醛缩苯乙酮 1g 和氢醌甲醚 0.1g，除去溶剂，得到
固体的光固化性组合物。将该组合物夹在薄膜中，使用压力机在 100℃、
10 个大气压下挤压，得到厚度为 1.27mm 的薄板状成形体。向该薄板状成
形体照射紫外线一定时间，然后在反对侧的面放置画有期望图案的薄膜，
照射紫外线，剥离薄膜进行显影。在 60℃进行干燥 30 分钟，制作了研磨
层 (非空穴)。使用了作为研磨层的研磨面的表面形状，成为 XY 格子槽
(槽宽：2.0mm、槽深：0.6mm、槽间距：15.0mm) 的图案薄膜。从其
切出直径 60cm 圆用于研磨层中。得到的研磨层的贮藏弹性率为 350Mpa，
15 拉伸弹性率为 860 Mpa。

(缓冲层)

使用了进行过表面抛光，电晕处理的聚乙烯泡沫 (东 rei 社制
doreibiefu) (厚度 1.27mm、贮藏弹性率 7.9 Mpa)。

(研磨垫)

20 在研磨层的、与研磨面相反的面上贴合两面胶带 (积水化学工业社制、
double tack tape)，然后再粘上缓冲层。并且在缓冲层的、与研磨层相反的
面上贴合两面胶带而制得研磨垫。

(实施例 4-2)

在实施例 4-1 的 (研磨层) 中，除了作为研磨层形成材料，使用利
25 用捏和机搅拌混合聚氨酯树脂 (bylonUR-8300 东洋纺株式会社制、溶剂：
甲苯/丁酮 (1/1 重量比) 溶液、固形物成分 30%) 258g、三羟甲基丙烷
三甲基丙烯酸酯 22.5g、苄基二甲醛缩苯乙酮 1g 和氢醌甲醚 0.1g，然后
除去溶剂的固体的光固化性组合物以外，与实施例 4-1 同样地制作研磨
垫。得到的研磨层的贮藏弹性率为 200Mpa，拉伸弹性率为 690 Mpa。

30 (实施例 4-3)

在实施例 4-1 的（研磨层）中，除了作为研磨层形成材料，使用薄板成形的聚尿烷薄板（聚醚系尿烷预聚物（uniloyiyaru 社制，ajipuránL-325）和固化剂（4, 4'-亚甲基-双[2-氯苯胺]）的聚合物）制作研磨层（非空穴）（研磨层厚度 1.27mm），并使用外部工具使研磨层的研磨面侧的表面形状成为 XY 格子槽（槽宽：2.0mm、槽深：0.6mm、槽间距：15.0mm）地进行加工，将其切成直径为 60cm 的圆以外，与实施例 4-1 同样地制作研磨垫。得到的研磨层的贮藏弹性率为 700Mpa，拉伸弹性率为 1050 Mpa。

（实施例 4-4）

10 在实施例 4-1 的（研磨层）中，除了作为研磨层形成材料，使用薄板成形的聚酯薄板（聚对苯二甲酸乙二醇酯）制作研磨层（非空穴）（研磨层厚度 1.27mm），并使用外部工具使研磨层的研磨面侧的表面形状成为 XY 格子槽（槽宽：2.0mm、槽深：0.6mm、槽间距：15.0mm）地进行加工，将其切成直径为 60cm 的圆以外，与实施例 4-1 同样地制作研磨垫。得到的研磨层的贮藏弹性率为 795Mpa，拉伸弹性率为 1200 Mpa。

（比较例 4-1）

20 在实施例 4-1 的（研磨层）中，除了作为研磨层形成材料，使用了发泡聚氨酯（IC1000, rodriru 社制）制作研磨层（非空穴）（研磨层厚度 1.27mm），使用外部工具加工使得研磨层的研磨面侧的表面形状成为 XY 格子槽（槽宽：2.0mm、槽深：0.6mm、槽间距：15.0mm），并将其切成直径为 60cm 的圆以外，与实施例 4-1 同样地制作研磨垫。得到的研磨层的贮藏弹性率为 190Mpa，拉伸弹性率为 200 Mpa。

对于在实施例和比较例中得到的研磨垫，根据研磨评价方法（B）评价研磨速度和平坦化特性。在表 4 中表示出其结果。

25

30

表 4

	研磨层的贮藏弹性率 (Mpa)	研磨速度 (埃/分钟)	局部阶差 (埃)	270 μ m 间距切削量 (埃)
实施例 4-1	350	1580	1100	500
实施例 4-2	200	2190	400	1500
实施例 4-3	700	1800	800	1400
实施例 4-4	795	1350	1100	1300
比较例 4-1	190	2200	1300	4600

由表 4-1 所示的结果可知，具有研磨层和缓冲层的研磨垫中，研磨层的贮藏弹性率为 200Mpa，使用缓冲层的贮藏弹性率低于研磨层的研磨垫，能够提高其平坦化特性。

5 (样品 6-1)

混合作为聚合物的苯乙烯-丁二烯共聚物 (JSR 制、SBR1507) 84 重量份、作为单体的十二烷基甲基丙烯酸酯 10 重量份、作为光引发剂的苄基二甲醛缩苯乙酮 1 重量份、作为增塑剂的液状异戊二烯 5 重量份，用双螺杆挤出机熔融混合之后，利用 T 模挤出。薄板夹在厚度为 100 μ m 的 PET 薄膜中，用辊挤压成为总厚度为 2mm，成型为未固化的缓冲薄板。

向该未固化的缓冲薄板的两面照射紫外线，全面固化之后，剥离 PET 薄膜，作为样品 6-1。

(样品 6-2)

从由样品 6-1 的制作过程中得到的未固化缓冲薄板的一面照射紫外线，然后剥离另一面的 PET，在之上载置加网负片 (negative) (光透过部分直径 0.6mm、网点中心间距 1.2mm)，从负片面照射紫外线。将照射后的缓冲薄板浸渍在甲苯/丁酮 (1/1 重量) 的混合溶剂中，同时用尼龙刷搓，洗去未固化部分。把得到的具有凹凸的缓冲薄板在 60°C 的烘箱中干燥，向凹凸面照射紫外线固化。

剥去背面的 PET 薄板，作为样品 6-2。样品 6-2 的凹部的深度为 0.6mm。

(样品 6-3)

将作为市售的无纺布型的缓冲层、SUBA400(rodieru 社制)作为样品6-3。

以下表示了样品的特性值。

表 6-1

	肖氏 A	压缩率 (%)	压缩回复率 (%)
样品 6-1	17	20.4	92.9
样品 6-2	18	26.8	90.2
样品 6-3	52	8.0	88.0

5

在各样品上层叠作为市售的聚氨酯制研磨垫的 IC-1000 (rodieru 社制), 根据研磨评价方法 C 评价研磨特性。以下表示出结果。

表 6-2

	缓冲层	研磨速度 (埃/分钟)	面内均匀性
样品 6-1	样品	192	2.2
样品 6-2	样品	188	2.0
样品 6-3	样品	100	3.5

< (II) 无料浆研磨垫 >

10 下面说明本发明的无料浆研磨垫的实施例。

作为形成本发明的研磨层的树脂, 例如可以不受特别限制地使用离子基量为 20~1500eq/ton 范围的。该树脂可以是直链状或支链状任意一种, 并且也可以是在主链附加侧链的结构物质。离子基, 只要含在树脂中, 则可以存在于主链或侧链中的任意中。

15 作为树脂所具有的离子基, 可以例举羧基、磺酸基、硫酸酯基、磷酸基、或者是它们的盐 (氢盐、金属盐、铵盐) 的基等的阴离子基、和/或伯胺或叔胺基等的阳离子基。这些离子基中, 理想的是使用羧基、羧酸铵盐基、磺酸基、磺酸碱金属盐基等。

20 作为上述树脂, 理想的例如聚酯系树脂、聚氨酯系树脂、丙烯酸树脂、聚酯聚氨酯树脂等。其中特别理想的是聚酯系树脂。该聚酯系树脂

可以用尿烷、丙烯酸等进行改性。

以下，作为具有上述范围的离子基的树脂的代表例，说明聚酯系树脂。

(聚酯树脂)

5 聚酯树脂基本上是缩聚多元酸和多元醇而得到。

多元羧酸，主要是由二羧酸类和它的酸酐等构成。作为二羧酸，例如可以例举对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、1,5-萘二甲酸、双苯基二羧酸等芳香族二羧酸。芳香族二羧酸的使用量为多元羧酸成分的40摩尔%以上是理想的，更理想的是60摩尔%以上。所述芳香族二羧酸中，理想的是对苯二甲酸、邻苯二甲酸，这些在芳香族二羧酸中的含量在50摩尔%以上是理想的。

10 作为芳香族二羧酸以外的二羧酸，可以例举琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二羧酸等脂肪族二羧酸；1,4-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、1,2-环己烷二羧酸、二聚酸、三聚酸、四聚酸等的脂环族二羧酸等。

另外，作为二羧酸类，还可以例举富马酸、马来酸、衣康酸、柠康酸、六氢化邻苯二甲酸、四氢化邻苯二甲酸、2,5-降冰片烷二羧酸或它们的酸酐等含有不饱和双键的脂肪族或脂环族二羧酸等。

15 作为多元羧酸成分，根据需要可以使用偏苯三酸、均苯三甲酸、均苯四甲酸等三羧酸和四羧酸等。

20 作为本发明中的多元醇成分，可以例举乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、二乙二醇、二丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、1,4-环己二甲醇、螺环二醇、1,4-亚苯基甘醇、1,4-亚苯基甘醇的环氧乙烷加成物、

25 聚乙二醇、聚丙二醇、聚四甲撑二醇、三环癸烷二甲醇、二聚二醇、加氢二聚二醇等的二醇、双酚A的环氧乙烷加成物和环氧丙烷加成物等、氢化双酚A的环氧乙烷加成物和环氧丙烷加成物等的二醇类。

另外，根据需要，作为多元醇，可以例举三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、甘油等三元醇，季戊四醇等四元醇。

30 作为多元醇，可以使用甘油单烯丙醚、三羟甲基丙烷一丙烯醚、季

戊四醇一烯丙醚等含有不饱和双键的多元醇成分。

聚酯树脂中除了上述多元羧酸和多元醇以外，可以使用对羟基苯甲酸、对（羟乙氧基）苯甲酸等的芳香族羟基二羧酸。

聚酯树脂的数均分子量，3000~100000，更理想的是4000~30000。

5 （离子基的导入）

树脂中导入离子基的方法没有特别的限定。聚酯树脂中导入离子基的方法，可以例举缩聚聚酯时，使用具有与羧基和羟基不反应的离子基的多元羧酸和/或多元醇的方法。作为所述成分，例如可以例举磺基对苯二甲酸、5-磺基间苯二甲酸、4-磺基邻苯二甲酸、4-磺基萘-2,7-二羧酸、5[4-磺基苯氧基]间苯二甲酸等的含磺酸基的多元羧酸化合物，
10 还有它们的金属盐等。另外，可以使用磺基苯甲酸等含有磺酸基的单羧酸化合物以及它们的金属盐，由此，可在高分子末端导入离子基。

在聚酯树脂中导入离子基时，也可以把多元羧酸和多元醇的缩合得到的所述聚酯作为主要骨架，在该骨架上导入具有离子基的侧链。具有
15 离子基的侧链的导入方法可以例举，使用含有聚合性不饱和双键的作为多元羧酸和/或多元醇，在聚酯中导入双键，在之上接枝聚合具有离子基的自由基聚合性单体的方法。作为自由基聚合性单体，可以不受特别限制地使用具有所例示的离子基的物质。自由基聚合性单体，不限于具有所述离子基的物质，可以与没有离子性的物质并用。另外，所述的聚酯
20 树脂的主链和侧链的比例，不受特别的限制，理想的是主链/支链以重量比计为40/60~95/5的范围。

除了上述方法之外，通过调整聚酯树脂的末端上残存的羧基，可以调制出上述范围的离子基量的聚酯树脂。例如在聚酯树脂的聚合末期，
加入偏苯三酸酐、均苯四酸二酐、邻苯二甲酸酐等3元以上多元羧酸酐，
25 以向树脂末端导入很多羧基，可制造上述离子基量的聚酯系树脂。

导入到聚酯树脂中的羧基、磺酸基等的阴离子基，可以预先做成盐，也可以通过后处理，用氨、碱金属、胺类等进行中和后，作为离子基有效地利用。作为金属盐可以例举Li、Na、K、Mg、Ca、Cu、Fe等盐，特别理想的是K盐。

30 本发明的具有所述离子基的树脂，可以单独使用，或者根据需要并

用 2 种以上。另外，本发明的所述树脂可在熔融状态或溶液状态下与成为固化剂的树脂并用。例如，对于聚酯系树脂，可以将它与胺树脂、环氧树脂、异氰酸酯化合物等混合，进而也可以一部分与这些进行反应。

（水分散体的制法）

- 5 具有本发明的离子基的树脂，具有 20~1000eq/ton 范围的离子基，因此具有水分散能力，通过自我乳化，能够使其成为微观的水分散体。所述的离子基，在发挥树脂的可溶性、水分散性方面是必要的。所述的微分散体的粒径为 0.01~1 μm 是理想的。

10 作为自我乳化的具体方法，当作为离子基具有羧基、磺酸基、硫酸酯基、磷酸基的树脂（聚酯系树脂）的场合下，可采用（1）将树脂溶解在水溶性有机化合物中，（2）加入中和的阳离子，（3）加入水，（4）利用共沸、透析等除去水溶性有机化合物的顺序。

15 作为离子基具有羧基、磺酸基、硫酸酯基、磷酸基的盐（金属盐、铵盐）的基等的阴离子基或者具有伯胺基或叔胺基等的阳离子基的树脂（聚酯系树脂）的场合，可采用（1）将树脂溶解在水溶性有机化合物中，（2）加水，（3）利用共沸、透析等除去水溶性有机化合物的顺序。这些进行自我乳化时可以一同加入乳化剂、表面活性剂等。

20 作为所述水溶性有机化合物，可理想地使用甲醇、乙醇、丙醇、丙酮、丁酮、四氢呋喃、二噁烷、丁基溶纤剂、乙基溶纤剂等沸点较低的水溶性溶剂。

 作为用于中和的阳离子供给源，可使用碱金属的氢氧化物、碱金属的碳酸盐、碱金属的碳酸氢盐、氨、三乙胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二甲基乙醇胺、二乙基乙醇胺、单甲基二乙醇胺、单甲基乙醇胺、异佛尔酮等胺类、胺醇类、环状胺等。

25 作为形成本发明的研磨层的树脂，例如可以使用树脂的主链为在总的羧酸成分中的芳香族二羧酸的含量为 60 摩尔%以上的聚酯或者是将该聚酯成分作为主要构成成分的聚酯聚氨酯，而侧链为含亲水性官能基的自由基聚合性单体的聚合物。

30 作为上述侧链的条件，理想的是侧链满足下述（1）~（2）主要条件的自由基聚合型单体的聚合物。

即侧链是

(1) 在构成侧链的自由基聚合型单体的聚合物中, Q-e 值的 e 值为 0.9 以上的受电子性单体和 e 值为 -0.6 以下的供电子性单体的重量和至少占总自由基聚合性单体的 50 重量%。

5 (2) 构成侧链的自由基聚合性单体的聚合物中, 芳香族自由基聚合性单体至少占总自由基聚合性单体的 10 重量%。

用于上述侧链中的自由基聚合性单体的组成, 主要是由将以下单体的组合, 作为必须的自由基聚合性单体构成, 即 Alfrey-Price 提出的 Q-e 值的 e 值为 0.9 以上、理想的是 1.0 以上、更理想的是 1.5 以上的自由基聚合性单体和 e 值为 -0.6 以下、理想的是 -0.7 以下、更为理想的是 -0.8 以下的单体。

e 值为很大的负值时, 表示具有强供电性的取代基, 因为过量地存在与在不饱和键部分中存在的键无关的电子, 所以表示双键和由其生成的自由基的电荷偏向于负。相反, e 值为很大的正值时, 表示具有强吸电性的取代基, 因为不干预键的电子不足, 所以表示双键和由其生成的自由基的电荷偏向于正。共聚自由基聚合性单体时, 如果组合具有供电子性取代基的自由基聚合性单体即 e 值为很大的负值的单体和具有吸电子性取代基的自由基聚合性单体即 e 值为很大的正值的单体等电子状态相反的单体, 则在聚合过程中生成的任何自由基都容易加成的单体, 均是 e 值正负相反的单体, 并且 e 值的差别很大的情况下这种倾向变得显著。如上所述, 通过利用 e 值有很大不同的单体之间实际上容易发生共聚的现象, 不发生嵌段共聚, 而更顺利地容易发生随机共聚, 可使实际得到的侧链的组成更接近于加入的组成。

另外, 被改性的树脂中的不饱和键, 是来自于马来酸、衣康酸等不
25 饱和二羧酸或甘油单烯丙醚等的具有羟基或羧基的烯丙基化合物, 这些化合物的 e 值, 因为马来酸、衣康酸等在不饱和键部带有作为取代基的吸电子性的羧基, 所以其 e 值为 1.0~3.0 (二酯的情况下 1.0~2.0), 是极大的正值, 不饱和键中电荷偏向于正; 而烯丙基化合物的情况下, 由于烯丙基的共振, 为 -1.0~2.0 的极大的负值, 不饱和键偏向于负。进行接
30 枝化时, 通过使用对于被改性的树脂中的不饱和键, 共聚性高 (即在 e

值中正负相反且其 e 值差大) 的自由基聚合性单体, 可抑制完全不与应
被改性的树脂反应而发生均聚的现象。即共聚了 e 值为很大正值的马来
酸的被改性树脂, 容易与本发明所必须的 e 值为 0.9 以上的单体和-0.6 以
下的单体组合中的负值很大的单体进行共聚, 从而接枝效率得到改善,
5 并且具有很大负 e 值的烯丙基的被改性树脂, 容易与很大正值的单体进
行共聚, 所以这时接枝效率也得到改善, 任何情况下都能降低没有和被
改性的树脂进行反应的自由基聚合性单体的均聚物的量。另外, 本发明
的特征在于, 通过 e 值为 0.9 以上的单体和-0.6 以下的单体的组合比, 抑
制凝胶化。以往, 在通过自由基聚合性单体进行的含不饱和键树脂的改
10 性中, 当被改性的树脂中的不饱和键量少时, 不能充分地进行接枝, 而
生成自由基聚合性单体的均聚物, 另外, 被改性的树脂中的不饱和键量
多时, 由于接枝侧链之间的结合, 产生凝胶化, 使被改性树脂中的实际
能利用的不饱和键的范围极窄, 但是在本发明中, 通过 e 值为 0.9 以上
的单体和-0.6 以下的单体的组合比, 在不饱和键的量非常多的情况下也能
15 抑制凝胶化。组合不在上述范围的 e 值的单体的情况下, 上述效果低。

另外, 这里使用的侧链, 如上述, 其侧链成分是由将在自由基聚合
中的 Q-e 值的 e 值为 0.9 以上的自由基聚合单体和 e 值为-0.6 以下的单
体的组合作为必需的混合物构成, 并且该成分中包括芳香族系自由基聚
合性单体。本发明者等对由于改性, 各种物性特别是力学物性、耐水性
20 等下降的原因进行重复的探讨的结果发现, 改性树脂为芳香族系的聚酯
和聚酯聚氨酯树脂(以下简称基础树脂)时, 根据侧链的组成其力学性
质发生变化, 特别是把芳香族系自由基聚合性单体利用为侧链的一个成
分, 以提高主链和侧链的相容性的情况下, 大幅度抑制力学性质的下降。
作为侧链, 完全不使用芳香族系自由基聚合性单体时, 观察到主链和侧
25 链的相容性低, 各种物性中特别是涂膜的伸度大幅度下降。

(聚酯树脂)

所述聚酯树脂是指芳香族二羧酸成分占总酸成分的 60 摩尔%以上的
聚酯, 其理想的组成为: 具有聚合性不饱和双键的二羧酸或/和乙二醇,
相对于总二羧酸成分或总乙二醇成分, 共聚合 0.5~20 摩尔%的聚酯。脂
30 肪族和/或脂环族二羧酸为 0~40 摩尔%。作为芳香族二羧酸, 可以例举

对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘二甲酸、双苯基二羧酸等。

作为脂肪族二羧酸，可以例举琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二羧酸、二聚酸等；作为脂环族二羧酸，可以例举 1, 4-环己烷二羧酸、1, 3-环己烷二羧酸、1, 2-环己烷二羧酸和其酸酐等。

5 作为具有聚合性不饱和双键的二羧酸，作为 α 、 β -不饱和二羧酸可以例举，富马酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、柠康酸，作为具有不饱和双键的脂环族二羧酸，可以例举 2, 5-降冰片烷二羧酸酐、四氢化邻苯二甲酸酐。其中最理想的是富马酸、马来酸、衣康酸、2, 5-降冰片烷二羧酸酐。

10 另外，根据需要，可以使用对羟基苯甲酸、对(2-羟基乙氧基)苯甲酸或者羟基三甲基乙酸、 γ -丁内酯、 ϵ -己内酯等羟基羧酸类。

另外，乙二醇成分是由碳原子数为 2~10 的脂肪族乙二醇和/或碳原子数为 6~12 的脂环族乙二醇和/或含醚键的乙二醇构成，作为碳原子数为 2~10 的脂肪族乙二醇，可以例举乙二醇、1, 2-丙二醇、1, 3-丙
15 二醇、1, 4-丁二醇、1, 5-戊二醇、新戊二醇、1, 6-己二醇、3-甲基-1, 5-戊二醇、1, 9-壬二醇、2-乙基-2-丁基丙烷二醇、羟基三甲基乙酸季戊二醇酯、二羟甲基庚烷等。作为碳原子数为 6~12 的脂环族乙二醇，可以例举 1, 4-环己二甲醇、三环癸三羟甲基等。

作为含醚键的乙二醇，可以例举二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、
20 双酚类的 2 各酚性羟基上分别加成环氧乙烷或环氧丙烷 1~数摩尔得到的乙二醇类、例如 2, 2-双(4-羟乙氧苯基)丙烷等。根据需要，也可以使用聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基乙二醇。

本发明中使用的聚酯树脂，作为二羧酸成分，使用相对于总酸成分为 0.5~20 摩尔%的具有聚合性不饱和双键的二羧酸时，芳香族二羧酸
25 为 60~99.5 摩尔%、理想的是 70~99 摩尔%，脂肪族二羧酸和/或脂环族二羧酸为 0~40 摩尔%，理想的是 0~30 摩尔%。如果芳香族二羧酸小于 60 摩尔%，则涂膜的加工性和弯管蒸馏器 (retort) 处理后的涂膜的耐膨胀、耐泡 (blister) 性下降。另外，如果脂肪族二羧酸和/或脂环族二羧酸超过 40 摩尔%，则不仅硬度、耐污染性、耐弯管蒸馏器性下降，
30 并且因为脂肪族酯键比芳香族酯键耐水解性降低，所以保存期间有时出

现聚酯的聚合度降低等的问题。

具有聚合性不饱和双键的二羧酸是 0.5~20 摩尔%，理想的是 1~12 摩尔%，更为理想的是 1~9 摩尔%。当具有聚合性不饱和双键的二羧酸小于 0.5 摩尔%时，无法进行对聚酯树脂的丙烯酸单体组合物的有效接枝化，而主要生成仅由自由基聚合性单体组合体组成的均聚物，不能得到目标改性树脂。

当具有聚合性不饱和双键的二羧酸，超过 20 摩尔%时，各种物性的下降大，并且在接枝反应的后期，粘度过度上升，缠在搅拌机上，而妨碍反应的均匀进行，所以不理想。

10 作为具有聚合性不饱和双键的乙二醇，可以例举甘油单烯丙醚、三甲基丙烷单烯丙醚、季戊四醇单烯丙醚等。

使用含聚合性不饱和双键的乙二醇时，相对于总乙二醇成分，其比例可以是 0.5~20 摩尔%，理想的是 1~2 摩尔%、更理想的是 1~9 摩尔%。当具有聚合性不饱和双键的乙二醇和二羧酸的总量小于 0.5 摩尔%时，无法进行对聚酯树脂的自由基聚合型单体组合物的有效接枝化，主要生成仅由自由基聚合型单体组合体组成的均聚物，不能得到目标改性树脂。

向聚酯导入聚合性不饱和键时，使用二羧酸或/和乙二醇，但具有聚合性不饱和双键的乙二醇和二羧酸的总量最大可达到 20 摩尔%，如果超过 20 摩尔%，则各种物性的下降大，并且在接枝反应的后期，粘度过度上升，缠在搅拌机上，而妨碍反应的均匀进行，所以不理想。

在上述聚酯树脂中共聚有 0~5 摩尔%的 3 官能以上的聚羧酸和/或多元醇，作为 3 官能以上的聚羧酸，可以使用（无水）偏苯三酸、（无水）均苯四甲酸、（无水）二苯甲酮四羧酸、均苯三甲酸、乙二醇双（偏苯三酸酯）、丙三醇三（偏苯三酸酯）等。另一方面，作为 3 官能以上的多元醇，可使用甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇等。3 官能以上的多元酸和/或多元醇，理想的是相对于总酸成分或总甘油成分为 0~5 摩尔%，可在 0.5~3 摩尔%的范围共聚，但如果超过 5 摩尔%，不能付与充分的加工性。

30 所述聚酯树脂的重均分子量在 5000~100000 的范围，理想的是重均

分子量在 7000~70000 的范围,更理想的是 10000~50000 的范围。如果重均分子量在 5000 以下,各种物性下降,并且如果重均分子量在 100000 以上,在接枝反应的进行过程中,高粘度化,妨碍反应的均匀进行。

(聚氨酯树脂)

- 5 本发明的聚氨酯树脂是由聚酯多元醇 (a)、有机二异氰酸酯化合物 (b) 以及根据需要还由具有活性氢基的增链剂 (c) 构成,重均分子量为 5000~100000,尿烷键含量为 500~4000 当量/ 10^6 g,在每根链中聚合性双键含量是平均 1.5~30 个。本发明中使用的聚酯多元醇 (a) 是用作二羧酸成分和乙二醇成分而已在聚酯一项中例示的化合物来制造,
- 10 理想的是两末端基为羟基、重均分子量为 500~10000 的聚酯多元醇。与聚酯的情况相同,用于本发明中的聚酯多元醇中的芳香族二羧酸成分至少在 60 摩尔%以上,理想的是 70 摩尔%以上。

- 广泛地用于聚氨酯树脂中的脂肪族聚酯多元醇,例如使用乙二醇或季戊二醇的己二酸酯的聚氨酯树脂的耐水性能极低。作为一例,70℃温
- 15 水中浸泡 20 天之后的还原粘度保持率为 20~30%,较低,相对于此,将相同乙二醇的对苯二酸酯、间苯二酸酯作为聚酯多元醇的树脂,在相同条件下的还原粘度保持率为 80~90%,较高。因此,为了涂膜的高耐水性能,有必要使用以芳香族二羧酸作为主体的聚酯多元醇。另外,聚酯多元醇、聚碳酸酯二醇、聚烯烃多元醇等,也可以根据需要与这些聚酯多元
- 20 醇共用。

- 作为本发明中使用的有机异氰酸酯化合物 (b),可以例举为六甲撑二异氰酸酯、四甲撑二异氰酸酯、3,3'-二甲氧基-4,4'-联苯撑二异氰酸酯、对苯二甲基二异氰酸酯、间苯二甲基二异氰酸酯、1,3-二异氰酸酯甲基环己烷、4,4'-二异氰酸酯二环己烷、4,4'-二异氰酸酯环己甲烷、异佛尔酮二异氰酸酯、2,4-甲苯撑二异氰酸酯、2,6-甲苯撑二异氰酸酯、对苯撑二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、间苯撑二异氰酸酯、2,4-萘二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-联苯撑二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸酯二苯基醚、1,5-萘二异氰酸酯等。
- 25

- 根据需要使用的具有活性氢基的增链剂 (c),例如可以例举乙二醇、丙二醇、季戊二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、二乙二醇、螺乙二
- 30

醇、聚乙二醇等的乙二醇类、1,6-己二胺、丙邻二胺、1,6-己二胺等胺类。

所述聚氨酯树脂，需要它是一种将聚酯多元醇(a)、有机二异氰酸酯(b)、以及根据需要将具有活性氢基的增链剂(c)，使(a)+(c)的
5 活性氢基/异氰酸酯基的混合比例为0.4~1.3(当量比)，进行反应得到的聚氨酯树脂。

(a)+(c)的活性氢基/异氰酸酯基之比超过该范围时，聚氨酯树脂不能充分高分子量化，不能得到希望的涂膜物性。本发明中使用的聚氨酯树脂，用公知的方法，在溶剂中于20~150℃的反应温度下催化剂存在
10 在下或者没有催化剂的条件下制造。作为这时使用的溶剂，可以例举丁酮、甲基异丁基甲酮、环己酮等酮类；甲苯、二甲苯等芳香族烃；醋酸乙酯、醋酸丁酯等酯类。作为用于促进反应的催化剂，可以使用胺类、有机锡化合物等。

本发明中使用的聚氨酯树脂，为了提高自由基聚合性单体的接枝反应效率，每一根尿烷链中平均含有1.5~30个聚合性双键，理想的是含有
15 2~20个，更为理想的是含有3~15个。

关于该聚合性双键的导入，有以下的3种方法。

- 1) 使聚酯多元醇中含有马来酸、衣康酸、降冰片烷二羧酸等不饱和二羧酸。
- 20 2) 使聚酯多元醇中含有含烯丙醚的乙二醇。
- 3) 作为增链剂，使用含烯丙醚的乙二醇。

这些可以单独或组合起来使用。1)中被导入的主链中的聚合性双键具有e值为0.9以上的强受电子性，由2)、3)导入的聚合性双键具有e
值为-0.6以下的强供电子性。

25 这样地考虑导入到基本树脂中的聚合性双键的受电子性或供电子性的大小和量，并针对于此，对自由基聚合性单体也考虑供电子性和受电子性单体的组合方法、量比，并提供给接枝化反应是本发明的要点。

对于接枝或嵌段聚合物形成的以往学说是，每条主链上的聚合性双键个数是主链中或末端上有1个。事实上，在先的几个专利方法中，
30 导入到主链中的聚合性双键个数实际上呈统计分布，所以增加了每条主链

上为 0 个的链成分的比率，由此接枝效率降低。但如果提高双键量，引起凝胶化而使适当的范围极其窄。相对于此，基于自由基聚合性化学种间的反应交替性原理的本发明的方法，具有满足接枝效率和避免凝胶化 2 个要求的适合范围宽的优点。

5 (自由基聚合性单体)

通常，自由基共聚中，由 Alfrey-Price 提出的 Q-e 值的 e 值是经验地表示自由基单体的不饱和键部分的电子状态的值，当 Q 值没有很大差异的情况下，有益于解释共聚反应，在 Polymer Handbook 3rd ed. John Wiley and Sons. 等记载有这些值。

10 作为本发明中必须使用的 Q-e 值的 e 值为 0.9 以上的自由基聚合性单体，是在不饱和键部分具有吸电子性的取代基的单体，可使用富马酸、富马酸一乙酯、富马酸二乙酯、富马酸二丁酯等富马酸单酯和富马酸二酯、马来酸和其酸酐；马来酸单乙酯、马来酸二乙酯、马来酸二丁酯等马来酸单酯和马来酸二酯；衣康酸、衣康酸单酯和衣康酸二酯；苯基马来酰亚胺等的马来酸酐缩亚胺、丙烯腈等中选择的至少一种以上的混合物，最理想的是马来酸酐及其酯、富马酸及其酯类。

作为本发明中必须使用的 Q-e 值的 e 值为 -0.6 以下的自由基聚合型单体，是在不饱和键上带有供电子性的取代基的单体，或者共轭系单体，可以使用苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、N-乙烯吡咯烷酮等
20 乙烯系自由基聚合性单体；醋酸乙烯等乙烯酯；乙烯基丁醚、乙烯基异丁醚等乙烯基醚；烯丙醇、甘油单烯丙醚、季戊四醇单烯丙醚、三羟甲基丙烷烯丙醚等烯丙系自由基聚合性单体；丁二烯等中选择的至少一种以上的混合物，最理想的是苯乙烯等乙烯系自由基聚合性单体。

在本发明中，需要 e 值为 0.9 以上的自由基聚合型单体和 e 值为 -0.6
25 以下的自由基聚合型单体的组合，其组合在总的自由基聚合型单体中，至少占有 50 重量%以上，更理想的是 60 重量%以上。另外，对于被改性的树脂中含有的不饱和键，上述的 2 种自由基聚合型单体中，共聚性高的自由基聚合性单体（即与被改性的树脂中的不饱和键的 e 值差别大的单体）在总的自由基聚合性单体中的含量在 20 重量%以上是理想的，
30 而共聚性低的自由基聚合性单体（与被改性的树脂中的不饱和键的 e 值

差别小的单体) 在总的自由基聚合性单体中的含量在 20 重量%以上是理想的。当前者小于 20 重量份时, 对于主链不能得到充分的接枝效率, 自由基聚合性单体发生均聚。如果后者小于 20 重量%, 则接枝反应过程中产生凝胶化, 无法顺利地进行接枝化。

- 5 另外, 作为根据需要可与上述必要成分共聚的其它自由基聚合性单体, 可以使用 e 值为 $-0.6\sim 0.9$ 的自由基聚合性单体。例如丙烯酸、甲基丙烯酸、及其作为它们的酯类的丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯等; 作为含有氮原子的自由基聚合性单体可以丙烯酰胺、甲基丙烯腈等通常在单体每个分子中含有一个自由基聚合性双键的单体中选择一种或多种使用。
- 10 由此, 调节侧链的 T_g 或与主链之间的相溶性, 并且可以导入任意的官能基。

作为侧链成分中必须的芳香族自由基聚合性单体, 可以例举具有芳香环的自由基聚合性单体, 可以通过苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯甲基苯乙烯等苯乙烯衍生物; 苯氧基乙基丙烯酸酯、苯氧基乙基甲基丙烯酸酯、苄基丙烯酸酯、苄基甲基丙烯酸酯等丙烯酸-2-羟乙酯 (HEA) 和

15 甲基丙烯酸-2-羟乙酯 (HEMA) 以及芳香族化合物的反应物; 2-丙烯酰羟乙基氢邻苯二甲酸酯等邻苯二甲酸衍生物和 HEA、HEMA 的酯; 以及丙烯酸、甲基丙烯酸和苯基缩水甘油醚等的反应物, 即由 2-羟基-3-苯氧基丙烷 (甲基) 丙烯酸酯等, 在侧链导入芳香环。本发明中, 所

20 述芳香族自由基聚合性单体的使用比例, 相对总的自由基聚合性单体, 至少在 10 重量份%以上, 理想的是 20 重量份%以上, 最理想的是 30 重量%以上。

(接枝化反应)

本发明中的接枝聚合物是通过在上述基础树脂中的聚合性不饱和双键, 接枝共聚自由基聚合性单体而得。本发明中接枝聚合反应, 是在把含有聚合性双键的基础树脂溶解在有机溶剂中的状态下, 反应自由基引发剂和自由基聚合性单体混合物而进行。接枝化反应结束后的反应生成物通常除了接枝聚合物, 是由没有接受接枝的基础树脂和与基础树脂没有接枝的单体聚合物组成。通常, 反应生成物中的接枝聚合物比例低、

30 非接枝基础树脂和非接枝单独聚合物的比例高时, 改性的效果低, 而且

观察到由于非接枝均聚物而涂膜白化等的恶劣影响。因此，选择接枝共聚物生成比例高的反应条件是重要的。

对基础树脂进行自由基聚合性单体的接枝化反应时，对加温下溶解在溶剂中的基础树脂，可以同时添加自由基聚合性单体混合物和自由基引发剂，也可以分别滴入一定时间后，搅拌一定时间继续加温进行反应。另外，本发明的理想的实施形态之一是预先加入与基础树脂的聚合性双键的 e 值相差小的自由基聚合性单体，然后用一定时间加入与基础树脂的聚合性双键的 e 值相差大的自由基聚合性单体、引发剂，然后在一定时间搅拌下加温进行反应。

10 反应之前，向反应器加入基础树脂和溶剂，搅拌下升温溶解树脂。基础树脂和溶剂的重量比在 70/30~30/70 范围是理想的。这时考虑基础树脂和自由基聚合性单体的反应性和溶剂的溶解性，将重量比率调整为聚合工序中能够均匀地进行反应的重重量比率。接枝化反应的温度在 50~120℃是理想的。适应本发明目的的理想的的基础树脂和自由基聚合性单体的重量比是以基础树脂/侧链部计，为 25/75~99/1 的范围，最理想的是 50/50~95/5 的范围。如果基础树脂的重量比率在 25 重量%以下，不能充分地发挥上述说明的基础树脂的优异性能即高加工性、优异的耐水性、与各种基材之间的贴合性。当基础树脂的重量比率在 99 重量%以上时，聚酯或聚酯聚氨酯树脂中的未被接枝的基础树脂的比例差不多，改性的效果低，不理想。

20 本发明中的接枝链部分的重均分子量是 1000~100000。通过接枝反应进行接枝聚合时，使接枝链部分的重均分子量控制在 1000 以下通常困难，接枝效率下降，不能够充分地向基础树脂付与官能基，所以不理想。另外，接枝链部分的重均分子量在 100000 以上时，聚合反应的粘度大幅度上升，不能进行作为目的的均匀体系下的聚合反应。这里说明的分子量的控制，是可通过适当地组合引发剂量、单体滴入时间、聚合时间、反应溶剂、单体组成或根据需要链转移剂或聚合抑制剂而进行。

(自由基引发剂)

25 作为本发明中使用的自由基聚合引发剂，可以利用熟知的有机过氧化物类或有机偶氮基化合物类。即，作为有机过氧化物，可以例举苯酰

过氧化物、叔丁基过氧三甲基乙酯，作为有机偶氮化合物，可以例举 2, 2'-偶氮二异丁腈、2, 2'-偶氮(2, 4-二甲基戊腈)等。

选定自由基引发剂化合物时，有必要考虑其化合物在反应进行温度下的自由基生成速度即半衰期(Half-Life)。通常，选定的自由基引发剂，使该温度下的半衰期的值在 1 分至 2 小时范围是理想的。用于进行接枝反应的自由基引发剂的使用量，是相对于自由基聚合性单体，至少在 0.2 重量%以上，理想的是 0.5 重量%以上。

为了调节接枝链的长度，根据需要使用链转移剂，例如正辛硫醇、十二烷硫醇、巯基乙醇。这时，理想的是相对于自由基聚合性单体，为 0~20 重量%的范围。

(反应溶剂)

作为反应溶剂，例如可以利用丁酮、甲基异丁基甲酮、环己酮等的酮类；甲苯、二甲苯等芳香族烃；醋酸乙酯、醋酸丁酯等酯类等广泛使用的溶剂。但是，用于接枝化反应中的反应溶剂的选择极其重要。作为理想的反应溶剂需要具备的条件是 1) 溶解性，2) 作为自由基聚合溶剂的适合性，3) 溶剂的沸点，4) 溶剂在水中的溶解性。1) 中溶解或分散基础树脂，同时尽可能使由不饱和单体混合物组成的接枝共聚物的支链部分和非接枝均聚物溶解良好是重要的。2) 中，重要的是溶剂自身分解自由基引发剂(诱发分解)或者在特定的有机过氧化物和特定的酮类溶剂之间的组合不导致象所报告的爆炸性危险的、而且作为自由基聚合的反应溶剂具有适当小的链转移常数。3) 中通常因为自由基聚合性单体的接枝加成反应为放热反应，为了保持恒定的温度，理想的是在溶剂的环流条件下进行。4) 不能说是接枝反应自身必备的本质必要条件，当由改性在基础树脂中导入亲水性官能团，在水中分散其改性树脂为目的时，从工业化的观点出发，理想的是在 1) ~3) 的必要条件下选择的溶剂可自由地溶解在水中的有机溶剂，或者水和有机溶剂之间的相互溶解性高。满足上述第 4 必要条件时，加热状态下把含有溶剂的接枝化反应生成物直接用碱性化合物中和后加水形成水分散体。更为理想的是可自由溶解或者相互溶解性高的有机溶剂的沸点低于水的沸点。这时，从按照上述形成的水分散体，通过简单的蒸馏向系统外排出有机溶剂。

为了实施本发明的接枝化反应溶剂，可以是单一溶剂也可以是混合溶剂。沸点高于 250℃的溶剂，蒸发速度过慢，通过涂膜的高温烘烤也不能充分地排出。沸点在 50℃以下的溶剂，将其作为溶剂进行接枝化反应时，因为必须使用 50℃以下的温度下开裂为自由基的引发剂，所以操作上的危险性增大，不理想。

把生成的聚酯或聚酯聚氨酯树脂分散在水中作为目的时，可利用于接枝反应的反应溶剂中，作为溶解或分散基础树脂并且将自由基聚合性单体混合物和其聚合物较好地溶解的理想的溶剂，可以例举酮类例如丁酮、甲基异丁基甲酮、环己酮；环状醚类例如四氢呋喃、二噁烷；乙二醇醚类例如丙二醇甲醚、丙二醇丙醚、乙二醇乙醚、乙二醇丁醚；卡必醇类例如甲基卡必醇、乙基卡必醇、丁基卡必醇；乙二醇类或者乙二醇醚的低级酯类例如乙二醇二乙酸酯、乙二醇乙醚乙酸酯；酮醇类例如二丙酮醇；N-取代胺类例如 N,N-二甲基甲酰胺、二甲替乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等。

在单一溶剂中进行接枝化反应时，可以从很好地溶解基础树脂的有机溶剂中选择一种。另外，在混合溶剂中进行时，或者只从上述有机溶剂中选择多种进行反应，或者有时从很好地溶解上述基础树脂的有机溶剂中选择至少一种，再加入几乎不溶解基础树脂的低级醇类、低级羧酸类、低级胺类等有机溶剂中的至少一种进行反应，可以在任何一种溶剂中进行反应。

(水分散型聚酯或聚酯聚氨酯树脂的制法)

本发明的接枝化反应生成物可以用碱性化合物等中和通过接枝化导入的亲水型官能基，而进行水分散化。自由基聚合型单体混合物中的含亲水性官能基的自由基聚合型单体和不含亲水性官能基的自由基聚合型单体的比率，与选择的单体的种类、供给接枝化反应的基础树脂/侧链部的重量比有关，接枝体的酸价以 200~4000 当量/10⁴g 为理想，更为理想的是 500~4000 当量/10⁴g。作为碱性化合物，理想的是涂膜形成时或者混合固化剂、烘烤进行固化时挥发的化合物，理想的是氨、有机胺类等。作为理想的化合物，可以例举三乙胺、N,N-二乙基乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、氨基乙醇胺、N-甲基-N,N-二乙醇

胺、异丙胺、亚氨基双丙胺、乙胺、二乙胺、3-乙氧基丙胺、3-二乙胺丙胺、叔丁胺、丙胺、甲氨基丙胺、二甲氨基丙胺、甲基亚氨基双丙胺、3-甲氧基丙胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等。碱性化合物使用为，根据接枝化反应生成物中含有的羧基含量，至少通过部分中和或者完全的中和，使水分散体的 pH 在 5.0~9.0 的范围是理想的。

实施水分散化时，可以把预先用减压下的挤压机等除去接枝化反应生成物中含有的溶剂而变成熔化状或者固体状（颗粒、粉末）的接枝化反应生成物，投到含碱性化合物的水中，加热下搅拌制作水分散体，但最好是在接枝化反应结束的时刻，马上加入碱性化合物和水，继续加热搅拌，得到水分散体的方法（one pot）。后者的情况下，根据需要，可以蒸馏可与用于接枝化反应中的水混合的溶剂或者通过与水的共沸蒸馏除去一部分或全部。

作为交联剂，可以例举酚醛树脂、胺树脂、多官能环氧树脂、多官能异氰酸酯化合物以及它们的各种嵌段异氰酸酯化合物、多官能氮丙啶化合物等。作为苯酚树脂，可以例举烷基化苯酚类、甲酚类的甲醛缩合物。具体地烷基化（甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基）苯酚、对叔戊基苯酚、4,4'-仲酚基丁烷、对叔丁基苯酚、邻、间或对甲酚、对环己基苯酚、4,4'-异亚丙基苯酚、对壬基苯酚、对辛基苯酚、3-十五烷基苯酚、苯酚、苯酚-邻甲酚、对苯基苯酚、二甲苯酚等甲醛缩合物。

作为胺树脂，例如可以例举尿素、三聚氰胺、苯并鸟粪胺等甲醛缩合物，以及它们的碳原子数为 1~6 的醇的烷基醚化合物。具体地可以例举甲氧基化羟甲基尿素、甲氧基化羟甲基 N,N-乙撑脲、甲氧基化羟甲基二氰基二酰胺、甲氧基化羟甲基三聚氰胺、甲氧基化羟甲基苯并鸟粪胺、丁氧基化羟甲基三聚氰胺以及丁氧基化羟甲基苯并鸟粪胺等。理想的是甲氧基化羟甲基三聚氰胺、丁氧基化羟甲基三聚氰胺以及羟甲基化苯并鸟粪胺，可以分别单独使用或者并用。

作为环氧化合物，可以例举双酚 A 的二缩水甘油醚和它的低聚物、氢化双酚 A 的二缩水甘油醚和它的低聚物、邻苯二甲酸二缩水甘油醚、

间苯二甲酸二缩水甘油醚、对苯二甲酸二缩水甘油醚、对羟基苯甲酸二缩水甘油醚、四氢化邻苯二甲酸二缩水甘油醚、六氢化邻苯二甲酸二缩水甘油醚、琥珀酸二缩水甘油醚、己二酸二缩水甘油醚、癸二酸二缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、1, 4-
5 丁二醇二缩水甘油醚、1, 6-己二醇二缩水甘油醚以及聚亚烷基二醇二缩水甘油醚类、偏苯三酸三缩水甘油酯、异氰酸三缩水甘油酯、1, 4-二缩水甘油氧苯、二缩水甘油丙撑尿素、丙三醇三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、季戊四醇三缩水甘油醚、丙三醇烯基氧化物加成物的三缩水甘油醚等。

10 作为异氰酸酯化合物，有芳香族；脂肪族的二异氰酸酯；3价以上的聚异氰酸酯；低分子化合物、高分子化合物都可以。例如可以例举四甲撑二异氰酸酯；六甲撑二异氰酸酯；甲苯二异氰酸酯；二苯基甲烷二异氰酸酯；氢化二苯基甲烷二异氰酸酯；苯二甲基二异氰酸酯；、
15 氢化苯二甲基二异氰酸酯；异尔佛酮二异氰酸酯或者这些异氰酸酯化合物的三聚体；以及过量的这些异氰酸酯化合物和例如乙二醇、丙二醇、三羟甲基丙烷、甘油、三梨糖醇、乙撑二胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等低分子活性氢化合物或各种聚酯多元醇类、聚醚多元醇类、聚胺类的高分子活性氢化合物等进行反应得到的、末端上含有异氰酸酯基的化合物。

20 作为异氰酸酯化合物，也可以是嵌段化异氰酸酯。作为异氰酸酯嵌段化剂，可以例举苯酚、硫代苯酚、甲基硫代苯酚、甲酚、二甲苯酚、间苯二酚、硝基苯酚、氯代苯酚等苯酚类；丙酮肟、甲乙酮肟、环己酮肟等肟类；甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等醇类；氯乙醇、1, 3-二氯-2-丙醇等氯取代的醇类；叔丁醇、叔戊醇等3级醇类； ϵ -己内酯、
25 δ -戊内酰胺、 γ -丁内酯、 β -丙内酯等内酯类；其它还有芳香族胺类、亚酰胺类、乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯、丙二酸乙酯等活性亚甲基化合物；硫醇类、亚胺类、脲类、二芳基化合物类亚硫酸钠等。嵌段化异氰酸酯是，用以往公知的方法，加成反应上述异氰酸酯化合物和异氰酸酯嵌段化剂而得。

30 这些交联剂中可同时使用固化剂或促进剂。作为交联剂的配合方法，

可以例举混合在基础树脂中的方法，还有预先在有机溶剂溶液中溶解聚酯和聚酯聚氨酯树脂，再向水中分散该混合溶液的方法，可以根据交联剂的种类任意选择。固化反应，通常是相对本发明的聚酯和聚酯聚氨酯树脂 100 份（固形物成分）混合固化用树脂 5~40 份（固形物成分），根据
5 固化剂的种类，在 60~250℃ 的温度范围，加热 1~60 分钟左右而进行。必要时可以并用反应催化剂或促进剂。

（微粒化制法）

具有上述离子基的树脂分散体、聚酯或聚酯聚氨酯树脂的水分散体，通过缓慢地凝聚，可以制成更大的粒径。作为实现缓慢凝聚的方法，有
10 效的是在水分散体加入电解质等的离子性的化合物，提高系统内的离子强度的方法。此外，可以使用（1）通过光分解、热分解或水解等切断离子基（2）由温度、PH 等的扫描，控制离子基的解离度（3）由对离子封端离子基等的方法。

本发明中，作为缓慢凝聚的方法，可以例举在体系中加入胺醇和羧酸的酯化合物，在体系内产生由该酯化合物的水解产生的胺醇和羧酸，
15 由此提高离子强度的方法。根据该方法，在体系内不会产生局部的浓度不均匀，并且提高离子强度，所以能够得到离子直径均匀的良好树脂微粒。

（磨粒）

作为用于本发明中的磨粒，可不特别受限制地使用研磨磨粒。理想的是上述例示的氧化硅、氧化铈、氧化铝、氧化锆、氧化亚铁、氧化铬、
20 金刚石等。这些研磨磨粒，可根据研磨对象适当作出选择。特别理想的是氧化硅、氧化铈、氧化铝、这些磨粒对硅晶片本身或沉积在硅晶片上的硅氧化膜或铝、铜等的金属配线材料以及玻璃基板等的研磨特性优异。
25 在其研磨中可以适当选择适宜的磨粒。另外，这些磨粒与上述相同，是平均粒径为 5~1000nm 的微粒磨粒。

本发明中，研磨层中含有的磨粒的含量在 20~95 重量%是理想的，特别理想的是 60~85 重量%。磨粒的含量如果低于 20 重量份，磨粒的
30 体积含量下降，制作研磨垫时，有时存在研磨速度降低或者没有研磨速度的现象。当磨粒超过 90 重量%时，将形成该研磨层的树脂和磨粒进行

混合成形时，该混合液的粘度变得非常高，失去加工适应性。并且，通过涂覆得到的涂膜强度不够，研磨中产生涂膜的剥落，成为刮伤的原因。

（研磨层形成材料的调制：复合化）

5 通过具有上述离子基的树脂（聚酯类树脂）或者聚酯或聚酯聚氨酯树脂的研磨层形成树脂和研磨微粒，形成研磨层，这些研磨层形成材料是作为溶解分散在溶剂中的溶液或者作为将上述树脂的水分散体和磨粒进行混合的溶液而使用。

10 当调制这些研磨层形成材料时，可以将具有离子基的树脂（聚酯类树脂）微粒和磨粒微粒复合化。作为复合化的方法，可以使用所谓的异凝聚法。

以下，说明在聚酯树脂中导入磺酸钠基团的情况。导入了磺酸钠基团的聚酯树脂微粒的表面通常带有负电荷。大家知道通常无机微粒随 pH 其极性发生改变。例如二氧化硅的微粒，在中性区域带有负电荷，但 pH 较低时带有正电荷。如果将被调整在中性左右的聚酯树脂微粒的水分散体 15 体和同样被调整在中性区域附近的二氧化硅微粒的水分散体进行混合，因为两者的表面均带有负电荷，互相排斥，保持一个稳定的分散状态。如果向该体系滴入酸而缓慢的降低 pH，那么，从某一点开始二氧化硅微粒的表面电荷改变，可得到在聚酯树脂微粒的表面上满涂二氧化硅微粒的复合微粒。

20 （研磨层）

研磨层的形成方法没有特别的限制，将上述研磨层形成树脂和含有磨粒的研磨层形成材料（溶液）例如涂覆后干燥而形成。作为涂覆方法没有特别的限制，可以适用带涂层法、刷涂法、辊涂法、喷射法还有其它的各种印刷法。

25 得到的研磨层中含有气泡。只要研磨层中形成有气泡，其方法没有特别的限定。作为气泡的尺寸，理想的是 $10\sim 100\mu\text{m}$ 。作为含气泡的方法，可以例举

1) 使用在研磨层形成材料（溶液）中混合内部气泡直径为 $10\sim 100\mu\text{m}$ 的中空树脂微粒的混合液而形成研磨层的方法。

30 2) 使用在研磨层形成材料（溶液）中混合不溶于具有离子基的树脂

中的液体的混合液，涂层后干燥使其部分成为气泡的研磨层形成方法。

3) 使用在研磨层形成材料(溶液)中混合含氮基化合物等利用热或光分解产生气体的物质的混合液，涂层后通过光照射或加热产生气泡形成研磨层的方法。

5 4) 用搅拌浆高速剪切研磨层形成材料(溶液)，机械地混合气泡之后形成研磨层而引入气泡的方法。

(研磨垫)

本发明的研磨垫是具有在上述研磨层形成树脂中分散有磨粒的研磨层的研磨底。研磨层通常是通过在基板上涂层得到薄板状物。研磨层的
10 厚度通常是 $10\sim 500\mu\text{m}$ 左右。理想的是 $50\sim 500\mu\text{m}$ 。当研磨层的厚度小于 $10\mu\text{m}$ 时，作为研磨层的寿命显著变短。另外，当超过 $500\mu\text{m}$ 时，研磨层形成之后，卷边非常厉害，妨碍良好的研磨。

另外，本发明的研磨垫中，分散有磨粒的树脂可以是船或者薄板状，而在高分子基板上涂层的结构的研磨垫是理想的。

15 作为高分子基板，没有特别限定的物质，可以例举聚酯系、聚酰胺系、聚酰亚胺系、聚酰胺亚胺系、丙烯酸系、纤维素系、聚乙烯系、聚丙烯系、聚烯烃系、聚氯乙烯系、聚碳酸酯、苯酚系、尿烷系树脂等材料的高分子基板，其中从粘接性、强度、环境负荷的观点出发，特别理想的是聚酯树脂或聚碳酸酯树脂、丙烯酸树脂、ABS 树脂。高分子基板
20 的厚度通常是 $50\sim 250\mu\text{m}$ 左右。

本发明中上述研磨层与高分子基板的粘合强度，使用横切试验时，理想的是 90 以上，特别理想的是 100。该值小于 90 的膜的粘附力弱，进行研磨时发生涂膜的剥落，成为划痕的原因。

本发明的研磨垫，在研磨层和高分子基板之间为了提高被研磨物的
25 均匀性，可以层叠由比研磨层更软的材料构成的缓冲层还可根据需要层叠其它层。作为缓冲层的材料，可以例举无纺布、浸渍树脂的无纺布、各种发泡树脂体(发泡聚氨酯、发泡聚乙烯)等。另外，在研磨层表面上可适当地形成槽。

高分子基板和缓冲层的贴合，理想的是用粘接剂或两面胶带贴合。
30 这时的粘接剂或两面胶带没有特别的限定，理想的是丙烯酸树脂系、苯

乙烯丁二烯橡胶系等。另外,该层的粘接强度在 180 度剥离试验中 600g/cm 以上是理想的。当该粘接强度小于 600g/cm 时,研磨过程中有时会产生高分子基板和缓冲层之间发生剥离的现象。

5 设置缓冲层时,研磨层的厚度在 250 μ m~2mm 是理想的,特别理想的是 300 μ m~1mm 以下。当研磨层的厚度小于 250 μ m 时,实际进行研磨时,研磨层也被磨掉变少,研磨垫的寿命变短,所以不实用。另外,如果研磨层的厚度超过 2mm,涂层后进行干燥时在表面产生很大的裂纹,不能得到漂亮的涂膜。这时,作为高分子基板的厚度,理想的是 0.25~1mm。

10 实施例

下面根据实施例更加详细地说明本发明,但本发明并不限于以下的实施例。

制造例 1

在设有温度计、搅拌器的高压釜中加入

15	二甲基对苯二甲酸酯	96 重量份
	二甲基间苯二甲酸酯	94 重量份
	5-硫二甲基间苯二甲酸钠	6 重量份
	二羟甲基三环癸烷	40 重量份
	乙二醇	60 重量份
20	季戊二醇	91 重量份
	四丁氧基钛酸酯	0.1 重量份

在 180~230℃下加热 120 分钟进行酯交换反应。接着将反应体系升温至 250℃,系统压力在 0.13~1.3Pa,继续反应 60 分钟的结果得到共聚聚酯树脂 (A1)。在表 5 中表示了通过 NMR 等测定得到的共聚聚酯树脂 (A1) 的组成、数均分子量以及离子基量。磺酸钠离子基的量是通过荧光 X 射线分析法求出离子元素量,然后进行换算的值。

制造例 2~6

除了制造例 1 中改变多元羧酸和多元醇的种类、组成比,使得到的聚酯树脂的组成、数均分子量以及离子基量为表 5-1 中所示的值以外,30 与制造例 1 同样地进行聚合,得到聚酯树脂 (A2)~(A6)。

表 5—1

	制造例 1 (A1)	制造例 2 (A2)	制造例 3 (A3)	制造例 4 (A4)	制造例 5 (A5)	制造例 6 (A6)
共聚酯						
多元羧酸 (摩尔%)						
TPA	48	—	30	45	51	47
IPA	49	—	50	45	49	48
SA	—	—	15	—	—	—
CHDM	—	95	—	—	—	—
SIP	3	5	5	10	—	—
F	—	—	—	—	4	5
多元醇 (摩尔%)						
EG	70	20	50	—	49	21
NPG	—	—	50	—	51	—
TCD	30	80	—	—	—	—
CHDM	—	—	—	30	—	—
PG	—	—	—	70	—	—
MPD	—	—	—	—	—	79
数均分子量 (Mn)	5000	7000	12000	4000		
玻璃化转变温度 (°C)	72	39	42	68	65	30
离子基量 (eq/ton)	110	130	200	350		

另外, 在表 5-1 中

	TPA:	对苯二甲酸
	IPA:	间苯二甲酸
	SA:	癸二酸
5	CHDA	环己烷二羧酸
	SIP	5-硫二甲基间苯二甲酸钠
	F	富马酸
	EG	乙二醇
	NPG	季戊二醇
10	TCD	三环癸二甲醇
	CHDM	环己烷二甲醇
	PG	丙二醇
	MPD	3-甲基-1, 5-戊二醇

实施例 5

15 (水分散体的制造)

在 70°C 下溶解在上述中得到的共聚聚酯树脂 (A1) 100 重量份、丁酮 66 重量份、四氢呋喃 33 重量份, 然后加入 68°C 的水 200 份, 得到了微粒直径约 0.1 μm 的共聚聚酯树脂的水系统微分散体。将得到的水系微分散体装入到蒸馏用烧瓶中, 蒸馏至馏分温度达到 100°C, 冷却后加水得
20 到固形物成分浓度为 30% 的无溶剂的共聚聚酯水系分散体。对于共聚聚酯树脂 (A2) ~ (A4), 与上述同样地作, 得到水系分散体。在表 5-2 中表示了各水系分散体的微粒直径。

表 5-2

共聚聚酯	(A1)	(A2)	(A3)	(A4)
平均粒径 (μm)	0.1	0.08	0.05	0.04

(树脂微粒的制造)

25 在设有温度计、电容器、搅拌浆的四口的 3 升可分离烧瓶中加入共聚聚酯水系分散体 (A1) 1000 重量份和二甲胺乙基甲基丙烯酸酯 8.0 重量份, 边搅拌边从室温用 30 分钟升温至 80°C, 并在 80°C 下保持 5 小时。期间, 系统内的 pH 值从 10.5 降至 6.2, 导电率从 1.8mS 上升至 9.0 mS。

这将暗示，由二甲胺乙基甲基丙烯酸酯的水解产生的二甲胺乙醇和甲基丙烯酸中的甲基丙烯酸的羧基中和胺，形成盐，使离子强度提高。

这时通过光学显微镜能够确认，存在于共聚聚酯水系分散体中的约 $0.1\ \mu\text{m}$ 的微粒通过缓慢的凝聚成长为合体微粒。

- 5 在冰水中冷却可分离烧瓶，直至室温，测定生长的聚酯树脂微粒的粒径分布，其结果，将平均粒径作为 $3.5\ \mu\text{m}$ 、直径作为 D 时，粒径为 $0.5D\sim 2D$ 范围的微粒的占有率为 92wt%。

用滤纸脱水洗净得到的聚酯树脂微粒，再向水中进行分散，得到了固形物成分浓度为 20 重量%的聚酯树脂微粒水分散体 (B1)。

- 10 对于共聚聚酯树脂 (A2) ~ (A4)，与上述同样地作，得到聚酯树脂微粒 (B2) ~ (B4) 的水分散体。在表 5-3 中表示了平均粒径。

表 5-3

共聚聚酯微粒	(B1)	(B2)	(B3)	(B4)
共聚聚酯	(A1)	(A2)	(A3)	(A4)
平均粒径 (μm)	3.5	8.5	2.9	5.1

(磨粒复合涂膜的制作)

- 15 在具有搅拌桨的三口的可分离烧瓶中加入得到的聚酯树脂 (A1) 的水分散体 750 重量份，然后作为磨粒，边搅拌边缓慢加入胶体二氧化硅 (日产化学工业社制 snodeikST-XL) 844 重量份。得到的混合液没有凝聚是均匀的分散液。然后再利用间隙为 $100\ \mu\text{m}$ 的涂布机 (applicator)，将该分散液涂布在聚酯薄膜 (东洋纺织社制 cosmosyayingA4100) 后，在 $120\ ^\circ\text{C}$ 下干燥 30 分钟得到了研磨薄膜 (F1)。得到的薄膜，以约 $30\ \mu\text{m}$ 厚度
- 20 形成了含有二氧化硅磨粒 60wt%的聚酯树脂层。另外，用扫描型电子显微镜观察得到的涂层的截面的结果，磨粒没有凝聚，而非常漂亮地分散在聚酯树脂中。

同样，利用树脂 (A2) ~ (A4) 制作得到研磨薄膜 (F2) ~ (F4)。结果全部的薄膜，磨粒能够良好地分散，可形成漂亮地涂膜。

- 25 (磨粒凝聚微粒的制作)

在具有温度计、电容器、搅拌桨的四口的 3 升可分离烧瓶中，加入所得的聚酯树脂微粒 (B1) 的 20wt%水分散体 1000 重量份，确认 pH 为

6.8 后,边轻轻地搅拌,边缓慢地添加胶体二氧化硅水分散体(日产化学工业社制 snodeikST-XL),使聚酯/二氧化硅=30/70(重量比)。

刚添加后的 pH 为 6.5。接着温度保持在室温状态下,滴入 0.1 规定的盐酸,把 pH 降至 1.8。然后用 30 分钟,升温至 80℃,在 80℃下保持 5 15 分钟之后在冰水中冷却至室温。

再用滤纸脱水洗涤得到的分散体,反复进行该操作直至洗涤水的 pH 为 6 以上,得到了聚酯树脂和二氧化硅的复合微粒(C1)。用扫描型电子显微镜观察得到的复合微粒(C1)的结果,确认了呈现二氧化硅微粒贴附在聚酯树脂微粒的表面的形态。

10 同样,使用聚酯微粒(B2)~(B4),得到复合微粒(C1)~(C4)。然后把得到的复合微粒(C1)~(C4)紧密填充到涂布或涂层脱模剂的容器中,将其加热至各树脂的 Tg 以上约 1 小时,成形为厚度 10mm、直径 60cm 的圆盘(P1)~(P4)。

实施例 6-1

15 (磨粒复合混合液的调制)

在具有搅拌桨的三口的 3 升可分离烧瓶中加入得到的聚酯树脂(A1)的水分散体 750 重量份,然后作为磨粒,边搅拌边缓慢加入胶体二氧化硅(日产化学工业社制 snodeikST-XL) 844 重量份。得到的混合液没有凝聚,是均匀的分散液。然后向该分散液边缓慢搅拌边加入作为气泡的空心微粒(日本 fueirayido 制 eikuspanseru551DE) 8 重量份,调制了磨粒 20 复合混合液。

(研磨垫的制作)

将上述磨粒复合混合液,利用间隙为 100 μm 的涂布机,在聚酯薄膜(东洋纺织社制 cosmosyayingA4100)涂层后,在 120℃下干燥 30 分钟 25 得到了研磨层:研磨薄膜(F1)。得到的薄膜,形成有约 30 μm 厚的、含有二氧化硅磨粒 60 重量%、直径约 30 μm 的气泡(体积 30%)的聚酯树脂涂层(研磨层)。另外,用扫描型电子显微镜观察得到的研磨层的截面,结果,磨粒没有凝聚,而非常漂亮地分散在聚酯树脂中。

实施例 6-2~4

30 在实施例 5 中,将共聚聚酯树脂(A1)的水分散体改变为共聚聚酯

树脂(A2)~(A4)的水分散体以外,与实施例5相同地调制磨粒复合混合液,接着制造研磨垫:研磨薄膜(F2)~(F4)。得到的研磨薄膜(F2)~(F4)中磨粒均良好地分散,可形成漂亮的研磨层。

(实施例6-5)

5 (磨粒复合混合液的调制)

在具有搅拌桨的三口的3升可分离烧瓶中加入得到的聚酯树脂(A1)的水分散体750重量份,然后作为磨粒,边搅拌边缓慢加入胶体二氧化硅(日产化学工业社制snodeikST-ZL)844重量份。得到的混合液没有凝聚,是均匀的分散液。然后用搅拌桨高速剪切该分散液,充分地混合气泡
10 调制了磨粒复合混合液。

(研磨垫的制作)

将上述磨粒复合混合液,利用间隙为 $100\mu\text{m}$ 的涂布机,涂布在聚酯薄膜(东洋纺织社制cosmosyayingA4100)之后,在 120°C 下干燥30分钟得到了研磨层:研磨薄膜(F5)。得到的薄膜,形成有约 $40\mu\text{m}$ 厚的含有二氧化硅磨粒60重量%、直径约 $10\sim 30\mu\text{m}$ 的气泡(体积30%)的
15 聚酯树脂涂层(研磨层)。另外,用扫描型电子显微镜观察得到的研磨层的截面的结果,磨粒没有凝聚,而非常漂亮地分散在聚酯树脂中。

实施例7

(水分散体的制造)

20 在 70°C 下溶解共聚聚酯树脂(A1)100重量份、丁酮66重量份、四氢呋喃33重量份,然后加入 68°C 的水200份,得到了微粒直径约 $0.1\mu\text{m}$ 的共聚聚酯树脂的水系统微分散体。将得到的水系微分散体装入到蒸馏用烧瓶中,蒸馏至馏分温度达到 100°C ,冷却后加水得到固形物成分浓度为30%的无溶剂的共聚聚酯水系分散体。

25 对于聚酯树脂(A5)、(A6),在具有搅拌器、温度计、环流装置和定量滴入装置的反应器中加入聚酯树脂(A5)60重量份、丁酮70重量份、异丙醇20重量份、马来酸酐6.4重量份,富马酸二乙酯5.6重量份,加热、搅拌,环流状态下溶解树脂。树脂完全溶解之后,用1.5小时向聚酯溶液分别滴入苯乙烯8重量份和正辛硫醇1重量份的混合物和把偶氮
30 双异丁腈1.2重量份溶解在丁酮25重量份、异丙醇5重量份的混合溶液

中的溶液，再反应 3 小时之后得到接枝体 (B2) 溶液。向该接枝体溶液加入乙醇 20 份，30 分钟环流的状态下与接枝体侧链中的马来酸酐反应之后，冷却至室温。接着加入三乙胺 10 重量份中和之后加入离子交换水 160 份，搅拌 30 分钟。然后，加热去除残留在介质中的溶剂，得到最终的水分散体 (C2)。生成的水分散体是乳白色，平均粒径为 80nm，25℃下的 B 型粘度为 50cps。该接枝体的接枝效率为 60%。得到的接枝体的侧链的分子量为 8000。

同样，对于树脂 (A6)，在表 5-4、表 5-5 所示的组成下进行接枝化，制造各种水分散体 (C2) (C3)。在表中表示出通过 NMR 等测定的组成分析结果。表中的各成分用摩尔%表示。在表 5-6 中表示了水分散体的平均粒径。

表 5-4

接枝体		B2	B3
基础树脂	A5	75	0
	A6	0	75
单体	St	10	7
	BZA	0	3
	DEF	7	7
	MAnh	8	8
AIBN		1.5	1.5

表 5-4 中，St 苯乙烯

BZA 苄基丙烯酸酯

DEF 富马酸二酯

Manh 马来酸酐

AIBN 偶氮双异丁腈

表 5-5

水分散体	C2	C3
接枝体 B2	100	0
接枝体 B3	0	100
TEA	5	5
离子交换水	80	80

表 5-5 中 TEA 表示三乙胺。

表 5-6

水分散体	(C1)	(C2)	(C3)
基础聚环氧树脂	(A1)	(B2)	(B3)
平均粒径 (μm)	0.1	0.08	0.05

5

实施例 7-1

在具有搅拌桨的三口可分离烧瓶中加入得到的聚酯树脂 (A1) 的水分散体 350 重量份、水分散体 (C3) 350 重量份, 然后作为磨粒边搅拌边缓慢加入胶体二氧化硅 (日产化学工业社制 snodeikST-ZL) 844 重量份。得到的混合液没有凝聚, 是均匀的分散液。然后再利用间隙为 $100\mu\text{m}$ 的涂布机 (applicator), 把该分散液在聚酯薄膜上 (东洋纺织社制 cosmosyayingA4100) 涂层后, 在 120°C 下干燥 30 分钟, 得到了研磨薄膜 (F1)。得到的薄膜, 形成有约 $30\mu\text{m}$ 厚的含有二氧化硅磨粒 60wt% 的聚酯树脂层。另外, 用扫描型电子显微镜观察, 得到的涂层截面的结果, 磨粒没有凝聚, 而非常漂亮地分散在聚酯树脂中。

15

实施例 7-2

与实施例 7-1 同样地混合水分散体 (C2) 和 (C3), 制作得到了研磨薄膜 (F2)。该涂膜也能够良好地分散磨粒, 可形成漂亮的涂膜。

实施例 8

20 (聚酯树脂的制造例)

在设有搅拌器、温度计以及部分环流式冷却器的不锈钢材料高压釜中加入二甲基对苯二甲酸酯 466 份、二甲基间苯二甲酸酯 466 份、季戊

5 二醇 401 份、乙二醇 443 份、以及四正丁基钛酸盐 0.52 份，在 160℃~220℃下进行酯交换反应 4 小时。接着加入富马酸 23 份，用 1 个小时从 200℃升温至 220℃，进行酯化反应。然后升温至 255℃，缓慢地减压反应体系后，在 0.26Pa 的减压条件下，反应 1 小时 30 分钟，得到共聚聚酯树脂 (A1)。得到的聚酯 (A1) 是透明的淡黄色。通过 NMR 等测定的组成如下。

二羧酸组分：对苯二甲酸酯 47 摩尔%、间苯二甲酸酯 48 摩尔%、富马酸 5 摩尔%

二元醇成分：季戊二醇 50 摩尔%、乙二醇 50 摩尔%

10 根据同样的方法制造表 5-7 中表示的聚酯 (A2、A5、A6)。在表 5-7 中表示了各聚酯的分子量和通过 NMR 测定的组成分析结果。表中的各成分表示摩尔%。

表 5-7

共聚聚酯		(A1)	(A2)	(A5)	(A6)
多元羧酸 (摩尔%)	TPA	47	50	47	50
	IPA	64	49	48	50
	SA	0	0	0	0
	F	7	1	5	0
多元醇 (摩尔%)	EG	50	50	50	50
	NPG	50	50	50	50
	MPD	0	0	0	0

15 表 5-7 中，

TPA: 对苯二甲酸

IPA: 间苯二甲酸

SA: 癸二酸

F: 富马酸

20 EG: 乙二醇

NPG: 季戊二醇

MPD: 3-甲基-1, 5-戊二醇

(聚酯聚氨酯树脂的制造例)

在设有搅拌器、温度计以及部分环流式冷却器的不锈钢材料高压釜中加入二甲基对苯二甲酸酯 466 份、二甲基间苯二甲酸酯 466 份、季戊二醇 401 份、乙二醇 443 份、以及四正丁基钛酸盐 0.52 份，在 160℃~220℃下进行酯交换反应 4 小时。接着加入富马酸 23 份，用 1 个小时从 200℃升温至 220℃，进行酯化反应。然后升温至 255℃，缓慢地减压反应体系后，在 0.39Pa 的减压条件下，反应 1 小时得到聚酯树脂 (A5)。得到的聚酯 (A5) 是透明的淡黄色。通过 NMR 等测定的组成如下。

二羧酸组分：对苯二甲酸酯 47 摩尔%、间苯二甲酸酯 48 摩尔%、富马酸 5 摩尔%

二元醇成分：季戊二醇 50 摩尔%、乙二醇 50 摩尔%

在设有搅拌器、温度计以及部分环流式冷却器的反应器中加入该聚酯多元醇 100 份、丁酮 100 份溶解后加入季戊二醇 3 份、二苯基甲烷二异氰酸酯 15 份、二丁基锡月硅酸酯 0.02 份，在 60℃~70℃下反应 6 小时。接着加入二丁胺 1 份，将反应体系冷却至室温以结束反应。得到的聚氨酯树脂 (A3) 的还原粘度是 0.52。

按照同样的方法制造聚酯聚氨酯 (A4)。在表 5-7 中表示了各聚酯的分子量和通过 NMR 等测定得到的组成分析结果；在表 5-8 中表示了各聚酯聚氨酯的分子量和通过 NMR 等测定得到的组成分析结果。

表 5-8

聚酯聚氨酯	A3	A4
聚酯多元醇 (A5)	100	0
聚酯多元醇 (A6)	0	100
GMAE	0	3
NPG	3	0
MDI	20	0
IPDI	0	20
还原粘度	0.52	0.55

表 5—8 中

GMAE	甘油单烯丙醚
NPG	季戊二醇
MDI:	二甲基甲烷二异氰酸酯
5 IPDI:	异佛尔酮二异氰酸酯

(水分散体的制造)

在设有搅拌器、温度计、环流装置和定量滴入装置的反应器中加入聚酯树脂 (A1) 60 份、丁酮 70 份、异丙醇 20 份、马来酸酐 6.4 份、富马酸二乙酯 5.6 份, 加热搅拌, 环流状态下溶解树脂。树脂完全溶解之后, 10 用 1.5 小时向聚酯溶液中分别滴入苯乙烯 8 份和正辛硫醇 1 重量份的混合物和把偶氮双异丁腈 1.2 份溶解在丁酮 25 份、异丙醇 5 份的混合溶液中的溶液, 再反应 3 小时之后得到接枝体 (B1) 溶液。向该接枝体溶液加入乙醇 20 份, 30 分钟环流的状态下与接枝体侧链中的马来酸酐反应之后, 冷却至室温。接着加入三乙胺 10 份中和之后加入离子交换水 160 份, 15 搅拌 30 分钟。然后, 加热去除残留在溶剂中的溶剂, 得到最终的水分散体 (C1)。生成的水分散体是乳白色, 平均粒径为 80nm, 25℃下的 B 型粘度为 50cps。该接枝体的接枝效率为 60%。得到的接枝体的侧链的分子量为 8000。

同样, 对于树脂 (A2~A4), 在表 5—9 所示的组成下进行接枝化, 20 制造各种水分散体 (C2~C4) (表 5—10)。通过 NMR 等测定的组成分析结果。表中的各成分用摩尔%表示。

25

30

表 5-9

接枝体		B1	B2	B3	B4
基础树脂	A1	75	0	0	0
	A2	0	75	0	0
	A3	0	0	75	0
	A4	0	0	0	75
单体	St	10	8	7	15
	EA	0	7	0	0
	MMA	0	0	0	3
	BZA	0	0	3	0
	DEF	7	0	7	0
	MAnh	8	10	8	7
AIBN		1.5	1.5	1.5	1.5

表 5-9 中,

St 苯乙烯

EA 丙烯酸

5 MMA 甲基丙烯酸

BZA 苄基丙烯酸酯

DEF 富马酸二乙酯

Manh 马来酸酐

AIBN 偶氮异丁腈

10

表 5-10

水分散体	C1	C2	C3	C4
接枝体 B1	100	0	0	0
接枝体 B2	0	100	0	0
接枝体 B3	0	0	100	0
接枝体 B4	0	0	0	100
TEA	5	5	5	5
离子交换水	80	80	80	80

表 5—10 中，TEA 表示三乙胺。

(磨粒复合涂膜的制作)

在具有搅拌桨的三口的 3 升可分离烧瓶中加入得到的水分散体 (C1) 的固形物成分为 30 重量%的 23 重量份，然后加入纯水 8.5 重量份和三聚氰胺交联剂 (筛目 325) 1.2 重量份进行搅拌。然后作为磨粒边搅拌边缓慢加入平均粒径为 $0.3\ \mu\text{m}$ 的氧化铈 (sibelheiguna 毫微级二氧化铈) 67 重量份。得到的混合液没有凝聚，是均匀的分散液。然后再利用间隙为 $100\ \mu\text{m}$ 的涂布机 (applicator)，把该分散液在聚酯薄膜 (东洋纺织社制 cosmosyayingA4100) 涂布后，在 120°C 下干燥 30 分钟得到了研磨薄膜 (F1)。得到的薄膜，形成有约 $75\ \mu\text{m}$ 厚的含有氧化铈磨粒 89wt% 的聚酯层。另外，用扫描型电子显微镜观察，得到的涂层的截面的结果，磨粒没有凝聚，而非常漂亮地分散在聚酯树脂中。

同样，利用水分散体 (C2) ~ (C4) 制作得到研磨薄膜 (F2) ~ (F4)。结果全部，磨粒能够良好地分散，可形成漂亮地涂膜。

15 比较例 5—1

试图将热塑性聚酯树脂 (东洋纺织社制 bayilonRV200，离子基量 0eq/ton) 600 重量份和直径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 的二氧化硅粉末 400 重量份，在该树脂的 T_g (68°C) 以上的温度下熔融混合，但因粘度非常高而无法混合。

比较例 5—2

20 将热塑性聚酯树脂 (东洋纺织社制 bayilonRV200，离子基量 0eq/ton) 800 重量份和直径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 的二氧化硅粉末 200 重量份，在该树脂的 T_g (68°C) 以上的温度下熔融混合。将该混合液浇注到涂布或涂层脱模剂的容器中，得到厚度为 10mm、直径为 60cm 的圆盘状的研磨层 (研磨垫)。用扫描电镜观察得到的研磨垫的截面的结果，二氧化硅离子凝聚，成为

25 数微米的块。

比较例 5—3

在容器中加入聚醚系尿烷预聚物 (uniroyaru 社制 adiplanL-325、离子基量 0eq/ton) 3000 重量份、表面活性剂 (二甲基聚硅氧烷·聚氧烷聚合物，东 reidawokoning 硅社制 SH192) 19 重量份和氧化铈 (sibelheiguna 毫微级二氧化铈) 5000 重量份，然后交换搅拌器，边搅拌边加入固化剂 (4，

4'-亚甲基-双(2-氯苯胺)) 770 重量份, 试图在 400rpm 下搅拌, 但粘度急剧增加, 无法进行搅拌。

比较例 5-4

在容器中加入聚醚系尿烷预聚物 (uniroyaru 社制 adiplanL-325、离子基量 0 eq/ton) 3000 重量份、表面活性剂 (二甲基聚硅氧烷·聚氧烷聚合物, 东 reidawokoning 硅社制 SH192) 19 重量份和氧化铈 (sibelheiguna 毫微级二氧化铈) 600 重量份, 用搅拌器在 400rpm 下搅拌制作混合溶液, 然后交换搅拌器, 边搅拌边加入固化剂 (4, 4'-亚甲基-双(2-氯苯胺)) 770 重量份。约搅拌 1 分钟后, 向盘型的敞式铸型加入混合液, 在烘箱 110°C 下进行二次硬化, 制得发泡聚氨酯块。得到的发泡聚氨酯的肖氏 D 硬度为 65, 压缩率为 0.5%, 比重为 0.95, 平均气泡直径为 35 μm。用扫描电镜观察得到的研磨垫的截面的结果, 二氧化硅离子凝聚, 成为数微米的块。

在表 5-11 中表示了对上述实施例、比较例中得到的研磨垫: 研磨薄膜的进行以下评价的结果。

(研磨特性的评价)

作为研磨装置, 使用了冈本工作机械社制 SPP600S, 进行研磨特性的评价。研磨速度是由研磨在 6 英寸的硅晶片上制得 1 μm 热氧化膜的物体, 使其成为约 0.5 μm 所需的时间来算出。氧化膜膜厚的测定中使用了大塚电子社制的干涉式膜厚测定装置。就研磨条件, 作为药液, 使用了在研磨过程中以 150ml/min 的流量加入超纯水中加入 KOH 使 pH 为 11 的溶液。作为研磨负荷为 350g/cm², 研磨定板转速为 35rpm, 晶片转速为 30rpm。在表 5-11 中表示了在这样的条件下进行研磨时的二氧化硅热氧化膜的研磨速度。在表 5-11 中表示的实施例的研磨薄膜和研磨垫都能得到 1000 埃/分钟的研磨速度。研磨速度为 1200 埃/分钟以上的研磨速度为最理想。

(平坦化特性)

在 6 英寸的二氧化硅晶片上沉积热氧化膜 0.5 μm, 进行规定的图案形成之后, 用 p-TEOS 堆积氧化膜 1 μm, 制得初期阶差为 0.5 μm 的带图案的晶片。在上述条件下研磨该晶片, 研磨后测定各阶差, 评价平坦化

特性。作为平坦化特性，评价 2 个阶差。1 个是局部阶差，这是宽度为 500 μm 的线以 50 μm 的距离排列的图案中的阶差，另一个是 100 μm 等间距的线和距离中，调查距离的凹部分的切削量。在表 5-11 中表示出其结果。

5 (划痕评价)

用 topcon 社制的晶片表面检测装置 WM2500，评价结束研磨的 6 英寸硅晶片的氧化膜表面中有几个 0.2 μm 以上的划痕。在表 5-11 中表示了其结果。

表 5-11

		研磨速度 (埃/分钟)	平坦性		划痕 (0.2 μm 以上的个数)	备注
			局部阶差 (埃)	凹部切削量 (埃)		
实施例 5-1	(F1)	1100	80	500	15	
	(F2)	1150	70	800	18	
	(F3)	1200	60	700	20	
	(F4)	1300	60	400	21	
	(P1)	1300	50	400	23	
	(P2)	1350	40	500	25	
	(P3)	1400	40	450	25	
	(P4)	1500	50	300	23	
实施例 6-1	(F1)	1200	83	480	16	
实施例 6-2	(F2)	1250	65	790	20	
实施例 6-3	(F3)	1300	65	710	21	
实施例 6-4	(F4)	1350	63	390	19	
实施例 6-5	(F5)	1400	52	380	20	
实施例 7-1	(F1)	1800	70	400	14	
实施例 7-2	(F2)	1900	60	600	17	
实施例 8	(F1)	1100	80	500		
	(F2)	1150	70	800		
	(F3)	1200	60	700		
	(F4)	1300	60	400		
比较例 5-1		—	—	—	—	不能成形
比较例 5-2		300	50	300	125	
比较例 5-3		-	-	-	-	不能成形
比较例 5-4		400	40	400	95	

本发明的研磨层（研磨薄膜），研磨速度高、平坦性、均匀性优异并且划痕少。

实施例 9-1

在具有搅拌桨的烧瓶中，将水分散体聚酯树脂 TAD1000（东洋纺织社制 玻璃化转变温度 65℃、离子基量 816 eq/ton、固形物成分浓度 30 重量%）30 重量份、同样是水分散体的聚酯树脂 TAD3000（东洋纺织社制 玻璃化转变温度 30℃、离子基量 815 eq/ton、固形物成分浓度 30 重量%）40 重量份、交联剂筛目 325（三井 sayiteik 社制）3 重量份和消泡剂 safuyinolDF75（日信化学工业社制）0.7 重量份搅拌混合之后，依次添加氧化铈粉末（bayikowuski 社制 平均粒径 0.2 μm）100 重量份，均匀搅拌。得到的涂液是糊膏状，使用板状的 diecoater，在厚度为 0.4mm 的聚碳酸酯板（三菱工程塑料社制）上进行涂层，涂层厚度约为 400 μm。得到的树脂板在 110℃的热风干燥箱中约干燥 20 分钟，缓慢冷却后取出。得到的涂膜在聚碳酸酯基板上有约 350 μm 的厚度，用扫描型电子显微镜观察其截面的结果，被确认为氧化铈微粒没有凝聚而均匀分散。并且，对得到的涂膜的横切带剥离的结果，残存数为 100，没有发现任何的剥离。

接着将涂膜基板，用厚度为 1mm 的聚乙烯发泡体（东レ社制阿斯卡 C 硬度 52）和双面胶带 #5782（积水化学工业社制），边施加面负载 1kg/cm²，边贴合作成研磨垫。用拉伸试验器对涂膜基板和聚乙烯发泡体之间的粘接强度进行 180 度剥离试验的结果，有 1000g/cm 以上的粘接力。

在表 5-12 中表示出得到的研磨垫的研磨特性。确认得到的研磨垫的研磨速度高，平坦化特性极其优异，均匀性也良好。

实施例 9-2

与实施例 9-1 同样地，除了代替水分散聚酯树脂 TAD3000，使用 TAD2000（东洋纺织社制 玻璃化转变温度 20℃、离子基量 1020eq/ton、固形物成分浓度 30 重量%），并且将涂层的材料由聚碳酸酯改变为 ABS 树脂之外，与实施例 9-1 相同地制作研磨垫。同样在表 5-12 中一同表示出结果，确认为研磨速度高，平坦化特性极其优异，均匀性也良好。

实施例 9-3

与实施例 9-1 同样地，除了代替水分散聚酯树脂 TAD1000，使用

TAD2000 (东洋纺织社制 玻璃化转变温度 67°C、离子基量 300eq/ton、固形物成分浓度 34 重量%), 并且将涂层的材料由聚碳酸酯改变为丙烯酸树脂, 将干燥温度变为 80°C、干燥时间变为 40 分钟以外, 与实施例 9-1 相同地制作研磨垫。同样在表 5-12 中一同表示出结果, 确认为
5 研磨速度高, 平坦化特性极其优异, 均匀性也良好。

实施例 9-4

与实施例 9-1 同样地, 除了在碳酸酯基板上进行涂层之后, 再于其涂层面上涂层约 400 μm 的厚度以外, 与实施例 9-1 相同地进行制作。得到的涂膜的厚度约 700 μm, 进行横切带剥离试验后残存个数为 100,
10 涂膜没有变化。使用该研磨垫, 进行研磨的结果, 确认为研磨速度高, 平坦化特性极其优异, 均匀性也良好。

实施例 9-5

在实施例 9-1 中, 除了将与贴合在一起的树脂基板和缓冲层由聚乙烯发泡体改变为聚酯发泡体 (阿斯卡 C 硬度 55) 以外, 与实施例 9-1
15 相同地进行制作。使用该研磨垫, 进行研磨的结果, 确认研磨速度高, 平坦化特性极其优异, 均匀性也良好。

参考例 1-1

在实施例 9-1 中, 除了没有混合水分散聚酯树脂 TAD3000 以外, 与实施例 9-1 相同地进行制作, 结果干燥后的研磨层表面有很大的裂纹。
20 用这样的研磨垫进行研磨的结果, 一部分涂膜发生剥落, 在研磨的晶片上观察到很多划痕。

参考例 1-2

在实施例 9-1 中, 除了没有混合水分散聚酯树脂 TAD1000 以外, 与实施例 9-1 相同地制作研磨垫, 结果得到良好的涂膜, 但是表面稍微发粘。用这样的研磨垫进行研磨的结果, 晶片粘在研磨垫的表面发生强烈的
25 振动, 最终晶片从晶片支撑器脱离。

参考例 1-3

在实施例 9-1 中, 几乎不施加面负载的基础上贴合树脂基板和聚乙烯发泡体, 制得研磨垫。用 180 度剥离试验测定研磨垫的树脂基板和聚
30 乙烯发泡体的粘接力的结果, 粘接力只有 400g/cm。用这样的研磨垫进行

研磨的结果，在研磨过程中涂有研磨微粒的树脂基板和聚乙烯发泡体层之间发生剥离，不能进行研磨。

参考例 1—4

在实施例 9—1 中，除了将氧化铈粉末(bayikowski 社制 平均粒径 1.5 μm) 变成 500 重量份以外，与实施例 9—1 同样地制作研磨垫。得到的研磨层的粘附力、膜强度极其弱，如果弯曲基板材料等则涂膜将被剥离，且不能层叠聚乙烯发泡体层。

实施例 10—1

在具有搅拌桨的烧瓶中，将水分散体聚酯树脂 TAD1000（东洋纺织社制 玻璃化转变温度 65°C、离子基量 816 eq/ton、固形物成分浓度 30 重量%）35 重量份、同样是水分散体的聚酯树脂 TAD300（东洋纺织社制 玻璃化转变温度 30°C、离子基量 815 eq/ton、固形物成分浓度 30 重量%）45 重量份、交联剂筛目 325（三井 sayiteik 社制）3.5 重量份和消泡剂 safuyinolDF75(日信化学工业社制)0.7 重量份搅拌混合之后，依次添加氧化铈粉末（bayikowski 社制 平均粒径 0.2 μm ）95 重量份，均匀搅拌。得到的涂液是糊膏状，使用板状的模涂机（die coater），在厚度为 0.4mm 的聚碳酸酯板（三菱工程塑料社制）上进行涂层，涂层厚度约为 400 μm 。得到的树脂板在 110°C 的热风干燥箱中约干燥 20 分钟，缓慢冷却后取出。得到的涂膜在聚碳酸酯基板上有约 350 μm 的厚度，用扫描型电子显微镜观察其截面的结果，被确认为氧化铈微粒没有凝聚而均匀分散。并且，对得到的涂膜进行横切带剥离的结果，残存数为 100，没有发现任何的剥离。

接着将涂膜基板用厚度为 1mm 的聚乙烯发泡体（东レ社制 阿斯卡 C 硬度 52）和双面胶带 #5782（积水化学工业社制），边施加面负载 1kg/cm² 边贴合，然后在聚乙烯发泡体的反对侧边施加面负载 1kg/cm²，边贴合，作成研磨垫。用拉伸试验器对涂膜基板和聚乙烯发泡体之间的粘接强度进行 180 度剥离试验的结果，有 1000g/cm 以上的粘接力。对该研磨垫的表面由旋转磨石进行磨削加工，形成槽宽 1mm、槽间距 6.2mm、深度为 400 μm 的格子状槽。

在表 5-12 中表示出得到的研磨垫的研磨特性。确认得到的研磨垫的研磨速度高，平坦化特性极其优异，均匀性也良好。

实施例 10-2

与实施例 10-1 同样，除了代替水分散聚酯树脂 TAD3000，使用
5 TAD2000（东洋纺织社制 玻璃化转变温度 20℃、离子基量 1020eq/ton、固形物成分浓度 30 重量%），并且将涂层的材料由聚碳酸酯改变为 ABS 树脂，与实施例 10-1 相同地制作研磨垫。对得到的研磨垫由超高刀具进行磨削加工，形成槽宽 2mm、槽间距 10mm、深度为 0.5mm 的格子状槽。同样在表 5-12 中表示结果，确认得到的研磨垫的研磨速度高，平坦化
10 特性极其优异，均匀性也良好。

实施例 10-3

与实施例 10-1 同样地，除了代替水分散聚酯树脂 TAD1000，使用
TAD1200（东洋纺织社制 玻璃化转变温度 67℃、离子基量 300eq/ton、固形物成分浓度 34 重量%），并且将涂层的材料由聚碳酸酯改变为丙烯酸
15 树脂，使干燥温度 80℃、干燥时间 5 分钟，用聚四氟乙烯树脂制作槽宽 1.5mm、槽间距 8mm、深度为 300 μm 的模，把该模用 5kg/cm² 的压力向样品挤压，制作槽之后在于干燥温度 80℃、干燥 5 分钟以外，与实施例 10-1 相同地作，制作研磨垫。同样在表 1 中表示结果，确认得到的研磨垫的研磨速度高，平坦化特性极其优异，均匀性也良好。

20 实施例 10-4

与实施例 10-1 同样，在聚碳酸酯基板上进行涂层之后，再于其涂层面上以约 400 μm 的厚度进行涂层以外，作相同的操作。得到的涂膜的厚度约为 700 μm，对该研磨垫的表面由旋转磨石进行磨削加工，形成槽宽 1mm、槽间距 6.2mm、深度为 700 μm 的格子状槽。对得到的涂膜进行
25 横切带试验的结果，残存数为 100，涂膜没有变化。使用该研磨垫进行研磨的结果，确认得到的研磨垫的研磨速度高，平坦化特性极其优异，均匀性也良好。

实施例 10-5

在实施例 10-1 中，除了将与树脂基板贴合在一起的缓冲层由聚乙烯发泡体改变为聚氨酯发泡体（阿斯卡 C 硬度 55）以外，于实施例 10
30

—1 相同地制作。在该研磨表面用二氧化碳气体激光形成同心圆状的槽宽为 0.3mm、深度 0.3mm、间距为 3mm 的槽，使用该研磨垫进行研磨的结果，确认得到的研磨垫的研磨速度高，平坦化特性极其优异，均匀性也良好。

参考例 2—1

- 5 除了去掉槽形成作业以外，与实施例 10—1 完全相同地制作研磨垫。对这样得到的该研磨垫进行研磨的结果，确认在初期的数分钟研磨良好，但逐渐晶片的振动激烈，最终晶片没有保持住脱离。

参考例 2—2

- 10 在实施例 10—1 中，除了没有混合水分散聚酯树脂 TAD3000，最后没有形成槽以外，与实施例 10—1 相同地制作研磨垫，结果干燥后的研磨层表面有很大裂纹。对这样得到的该研磨垫进行研磨的结果，发现一部分涂膜剥离，在晶片上观察到很多的划痕。

参考例 2—3

- 15 在实施例 10—1 中，除了没有混合水分散聚酯树脂 TAD1000，最后没有形成槽以外，与实施例 10—1 相同地制作研磨垫，结果得到了良好的涂膜，但表面稍微发粘。用这样的研磨垫进行研磨的结果，晶片粘在研磨垫的表面发生强烈的振动，最终晶片从晶片支撑器脱离。

参考例 2—4

- 20 在实施例 10—1 中，几乎不施加面负载的基础上贴合树脂基板和聚乙烯发泡体，制得研磨垫，并最后没有形成槽以外，与实施例 10—1 相同地制作研磨垫。用 180 度剥离试验测定制作的研磨垫的树脂基板和聚乙烯发泡体的粘接力的结果，粘接力只有 400g/cm。用这样的研磨垫进行研磨的结果，处理数个晶片时在研磨过程中涂有研磨微粒的树脂基板和聚乙烯发泡体层之间发生剥离，不能进行研磨。

25 参考例 2—5

在实施例 10—1 中，除了将氧化铈粉末 (bayikowski 社制 平均粒径 $1.5\mu\text{m}$) 变成 500 重量份，最后没有形成槽以外，与实施例 10—1 同样地制作研磨垫。得到的研磨层的粘附力、膜强度极其弱，如果弯曲基板材料等则涂膜将被剥离，不能层叠聚乙烯发泡体层。

- 30 在表 5—12 中表示了在上述实施例 9~10、参考例 1~2、比较例 1~

4 得到的研磨垫进行以下评价的结果。

(研磨特性的评价)

作为研磨装置,使用了冈本工作机械社制 SPP600S,进行研磨特性的评价。氧化膜膜厚的测定中使用了大塚电子社制的干涉式膜厚测定装置。

- 5 就研磨条件,作为药液,使用在研磨过程中以 150ml/min 的流量加入超纯水中加入 KOH 使 pH 为 11 的溶液,对于参考例、比较例,以 150ml/min 滴入 kyaboto 社制料浆—SemiSpense-12。作为研磨负荷为 350g/cm²,研磨定板转速为 35rpm,晶片转速为 30rpm。

(研磨速度特性的评价)

- 10 在 8 英寸的二氧化硅晶片上沉积热氧化膜 0.5 μ m,进行规定的图案形成之后,用 p-TEOS 堆积氧化膜 1 μ m,制得初期阶差为 0.5 μ m 的带图案的晶片。在上述条件下研磨该晶片,研磨后测定各阶差,评价平坦化特性。作为平坦化特性,评价 2 个阶差。1 个是局部阶差,这是宽度为 270 μ m 的线以 30 μ m 的距离排列的图案的阶差,另一个是调查宽度为 30 μ m 的线以 270 μ m 的距离排列的图案的距离底部分的切削量。另外,将上述 270 μ m 的线部分和 30 μ m 的线部分的平均值作为平均研磨速度。

(划痕评价)

用 topcon 社制的晶片表面检测装置 WM2500,评价结束研磨的 6 英寸硅晶片的氧化膜表面中有几个 0.2 μ m 以上的划痕。

20

25

30

表 5-12

		研磨速度 (埃/分钟)	平坦性		划痕 (0.2 μm 以上 的个数)	备注
			局部阶差 (埃)	凹部切削 量 (埃)		
实施例 9	1	14000	5	1470	13	
	2	12500	6	1500	10	
	3	14500	4	1400	20	
	4	14000	5	1475	12	—
	5	14200	5	1465	14	—
参考例 1	1	9000	4	1300	153	
	2	—	—	—	—	不能研磨
	3	14000	5	1475	13	不能研磨
	4	20000	4	1350	250	
实施例 10	1	14500	5	1470	8	
	2	13000	6	1500	6	
	3	15000	4	1400	13	
	4	14500	5	1475	6	
	5	14700	5	1465	7	
参考例 2	1	14000	5	1470	13	晶片振动
	2	9000	4	1300	153	晶片振动
	3	—	—	—	—	不能研磨
	4	14000	5	1475	13	不能研磨
	5	20000	4	1350	250	晶片振动
比较例 5-1		—	—	—	—	不能成形
比较例 5-2		2000	35	2505	56	晶片振动
比较例 5-3		—	—	—	—	不能成形
比较例 5-4		1200	56	3200	80	晶片振动

本发明的研磨垫，可作为以稳定且高研磨速度对半导体装置用的硅晶片、存储盘、磁盘、光学透镜、或反射镜等的光学材料，玻璃板，金

属等的要求高度表面平坦性的材料进行平坦化加工处理的研磨垫使用。
本发明的研磨垫，特别适合对硅晶片、以及在之上形成有氧化物层、金属层等的设备（多层基板），在层叠·形成这些层之前进行平坦化的工序中使用。本发明的缓冲层可用于作为上述研磨垫的缓冲层。并且，因为
5 本发明的研磨垫在研磨垫中含有磨粒，所以在研磨中没有必要使用高价的料浆，可提供低成本的加工。另外，衬垫中的磨粒不发生凝聚，难以发生划痕。这样，通过本发明，能够得到研磨速度快、具有平坦性、均匀性优异的研磨特性的研磨垫。

10

15

20

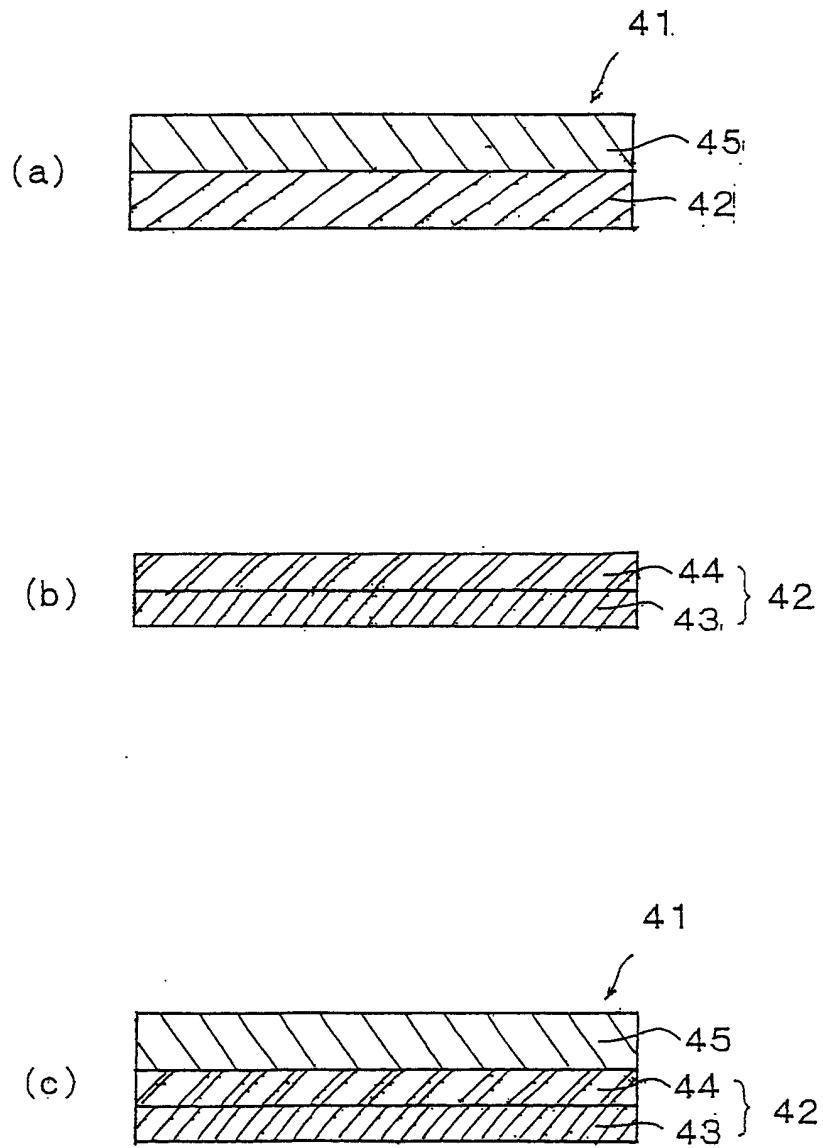


图 1

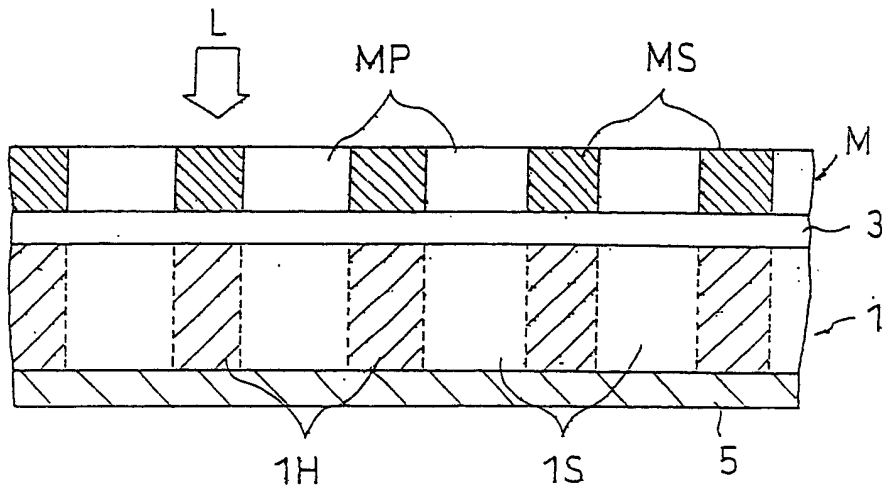


图 2

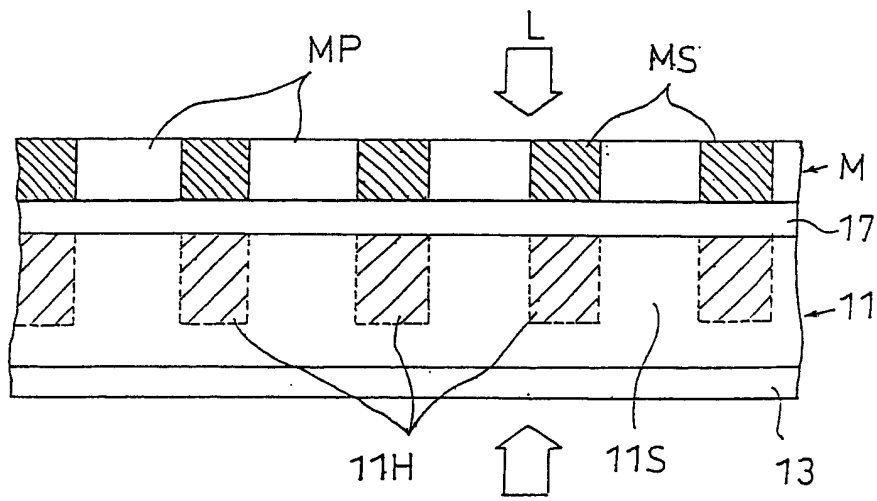


图 3

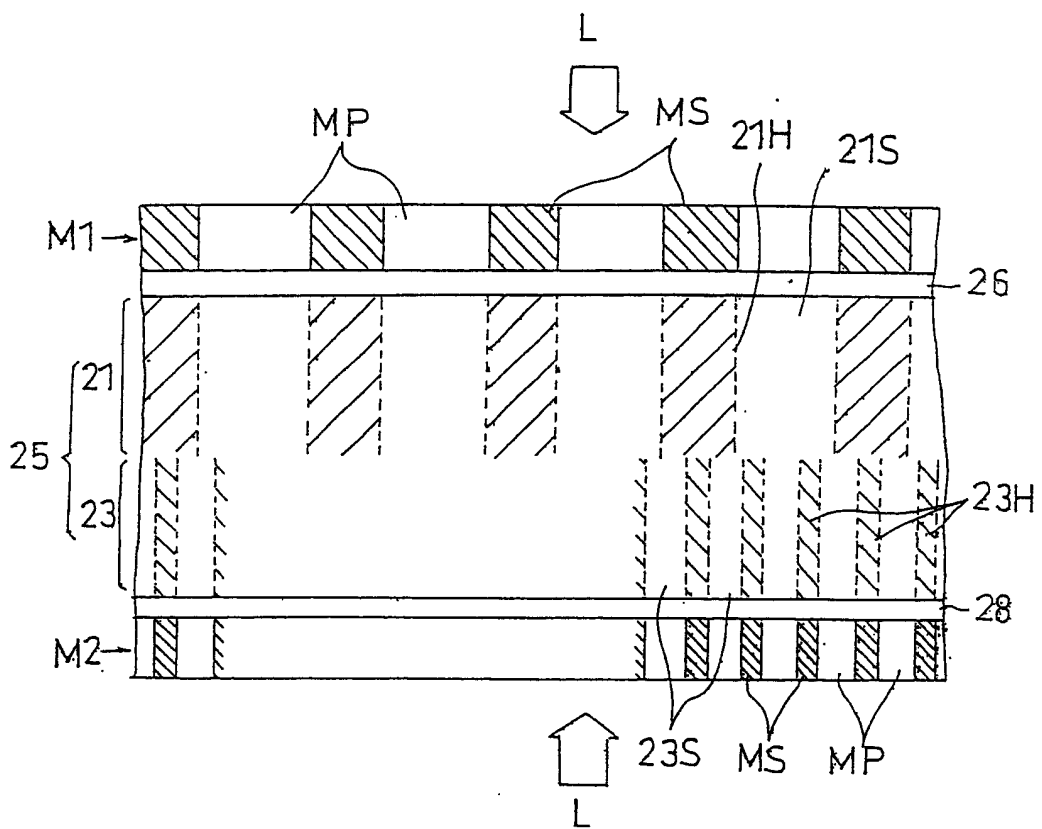


图 4

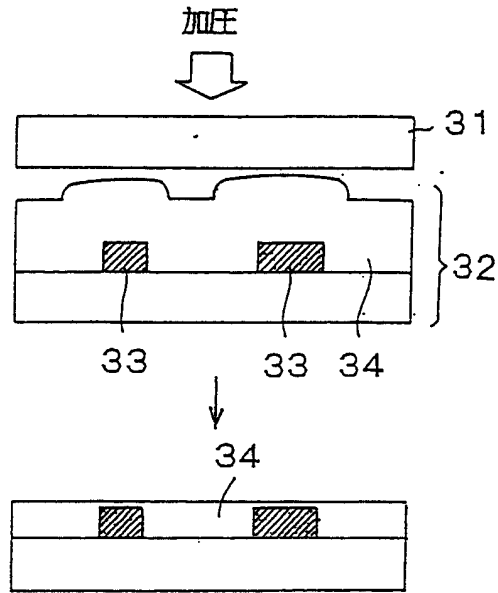


图 5

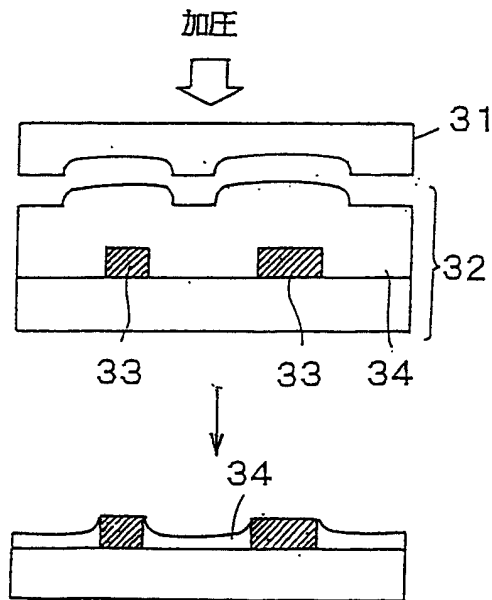


图 6