



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0043060
(43) 공개일자 2013년04월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 75/04 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)
B24B 37/24 (2012.01) *C08J 5/14* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-0103093
- (22) 출원일자 2012년09월18일
 심사청구일자 없음
- (30) 우선권주장
 JP-P-2011-229669 2011년10월19일 일본(JP)
- (71) 출원인
 디아이씨 가부시끼가이샤
 일본국 도쿄 174-8520 이타바시쿠 사카시타 3쵸메
 35-58
- (72) 발명자
 오다 요시유키
 일본국 오사카후 다카이시시 다카사고 1-3 디아이
 씨 가부시끼가이샤 사카이 공장 내
 스자키 히로시
 일본국 오사카후 다카이시시 다카사고 1-3 디아이
 씨 가부시끼가이샤 사카이 공장 내
- (74) 대리인
 문두현, 문기상

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 연마 패드용 우레탄 수지 조성물 및 폴리우레탄 연마 패드

(57) 요 약

본 발명이 해결하려는 과제는, 연마 특성(고(高)연마 레이트, 비(非)스크래치성, 평탄성)이 우수한 CMP법의 연마 패드를 제공하는 것이다. 본 발명은 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 폴리폴리머(A)를 함유하는 주제(主劑)와, 이소시아네이트기와 반응하는 관능기를 갖는 화합물(B)을 함유하는 경화제를 함유하는 연마 패드용 우레탄 수지 조성물에 있어서, 흡드 실리카(C)를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 연마 패드용 우레탄 수지 조성물에 관한 것이다. 또한, 그것을 사용하여 얻어진 폴리우레탄 연마 패드를 제공하는 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머(A)를 함유하는 주제(主劑)와, 이소시아네이트기와 반응하는 관능기를 갖는 화합물(B)을 함유하는 경화제를 함유하는 연마 패드용 우레탄 수지 조성물에 있어서, 흠크 실리카(C)를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 연마 패드용 우레탄 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 흠크 실리카(C)의 사용량이, 상기 우레탄 프리폴리머(A) 100질량부에 대하여, 0.5~2질량부의 범위인 연마 패드용 우레탄 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 흠크 실리카(C)가, 소수성(疎水性) 흠크 실리카인 연마 패드용 우레탄 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 연마 패드용 우레탄 수지 조성물을 사용하여 얻어진 폴리우레탄 연마 패드.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유리 기판, 실리콘 웨이퍼, 반도체 디바이스 등의 유리 연마 분야에 사용되는 열경화성 우레탄(TSU) 타입의 연마 패드용 우레탄 수지 조성물 및 그것을 사용하여 얻어진 폴리우레탄 연마 패드에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 액정 디스플레이(LCD)용 유리 기판, 하드디스크(HDD)용 유리 기판, 기록 장치용 유리 디스크, 광학용 렌즈, 실리콘 웨이퍼, 반도체 디바이스 등은 고도의 표면 평탄성과 면내 균일성이 요구된다.

[0003] 반도체 디바이스에서는, 반도체 회로의 집적도가 급격히 증대함에 따라 고밀도화를 목적으로 한 미세화나 다층 배선화가 진행되고, 가공면을 한층 고도로 평탄화하는 기술이 중요하게 되어 있다. 한편, 액정 디스플레이용 유리 기판에서는, 액정 디스플레이의 대형화에 수반하여, 가공면의 보다 고도의 평탄성이 요구되고 있다. 평탄성의 요구가 고도화하는 것에 수반하여, 연마 가공에 있어서의 연마 정밀도나 연마 효율 등의 요구 성능이 높아져 오고 있다.

[0004] 반도체 디바이스나 광 디바이스의 제조 프로세스에 있어서, 우수한 평탄성을 갖는 표면을 형성할 수 있는 연마 방법으로서, 화학적 기계적 연마법, 소위 CMP(Chemical Mechanical Polishing)가 널리 채용되어 있다.

[0005] CMP법에서는, 통상, 연마 가공시에, 지립(砥粒)(연마 입자)을 알칼리 용액 또는 산 용액에 분산시킨 슬러리(연마액)를 공급하여 연마하는, 소위 유리(遊離) 지립 방식이 채용되고 있다. 즉, 피연마물(의 가공면)은, 슬러리 중의 지립에 의한 기계적 작용과, 알칼리 용액 또는 산 용액에 의한 화학적 작용으로 평탄화된다. 가공면에 요구되는 평탄성의 고도화에 수반하여, CMP법에 요구되는 연마 정밀도나 연마 효율 등의 연마 성능, 구체적으로는, 고(高)연마 레이트, 비(非)스크래치성, 고평탄성의 요구가 높아지고 있다. CMP의 유리 지립 방식의 연마 패드로서는, 예를 들면 마모의 정도를 적정화하여 연마 성능의 안정화를 도모하는 기술이 보고되어 있다(예를 들면 특허문현 1 참조). 한편, 폐액 처리나 코스트 문제로부터, 유리 지립을 사용하지 않고 고정 지립형 연마 패드도 제안되어 있다(예를 들면 특허문현 2 참조).

[0006] 그러나, 상기의 유리 지립 방식의 연마 패드는, 마모량을 제어하기 위해 R_{av} 이 0.7~0.9로 낮게 설정되어 있기 때문에, 우레탄 수지가 약간 무르고, 숙성 기간이 수개월에 미치는 등 품질이 안정되지 않은 문제가 있다. 또한, 상기한 비유리 지립 방식인 고정 지립형 연마 패드는 아무래도 스크래치가 발생하기 쉬운 문제가 있다.

- [0007] 이상, 산업계로부터는, 정밀 연마에 끊임없이 요구되는 고연마 레이트, 비스크래치성, 평탄성을 만족하는 연마 패드가 강하게 요구되고 있지만, 아직 발견되고 있지 않은 것이 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본국 특개2010-76075호 공보
(특허문헌 0002) 일본국 특개2011-142249호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명이 해결하려는 과제는, 연마 특성(고연마 레이트, 비스크래치성, 평탄성)이 우수한 CMP법의 연마 패드를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 연구를 진행시키는 가운데, 첨가제의 종류에 착목하여, 예의 연구를 행했다.
- [0011] 그 결과, 흡드 실리카를 첨가함으로써, 상기 과제를 만족하는 연마 패드가 얻어지는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0012] 즉, 본 발명은 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머(A)를 함유하는 주체(主劑)와, 이소시아네이트기와 반응하는 관능기를 갖는 화합물(B)을 함유하는 경화제를 함유하는 연마 패드용 우레탄 수지 조성물에 있어서, 흡드 실리카(C)를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 연마 패드용 우레탄 수지 조성물 및 폴리우레탄 연마 패드를 제공하는 것이다.

발명의 효과

- [0013] 본 발명의 연마 패드용 우레탄 수지 조성물은, 고연마 레이트, 비스크래치성, 평탄성이 우수한 연마 패드를 제공할 수 있다. 또한, 경시(經時) 사용되어도 연마 특성이 저하하기 어렵고, 내구성이 우수한 것이다.
- [0014] 따라서, 본 발명의 연마 패드용 우레탄 수지 조성물을 사용하여 얻어지는 폴리우레탄 연마 패드는, 액정 디스플레이(LCD)용 유리 기판, 하드디스크(HDD)용 유리 기판, 기록 장치용 유리 디스크, 광학용 렌즈, 실리콘 웨이퍼, 반도체 디바이스, LED용 사파이어 기판, 탄화규소 기판, 비화갈륨 기판 등의 반도체 기판, 광학 기판, 자성(磁性) 기판 등, 고도의 표면 평탄성과 면내 균일성이 요구되는 높은 정밀도의 연마 가공에 유용하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 본 발명의 연마 패드용 우레탄 수지 조성물은, 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머(A)(이하, 「우레탄 프리폴리머(A)」라고 약기함)를 함유하는 주체와, 이소시아네이트기와 반응하는 관능기를 갖는 화합물(B)(이하, 「화합물(B)이라고 약기함」)을 함유하는 경화제와, 흡드 실리카(C)를 함유하는 것이다.
- [0016] 우선, 상기 우레탄 프리폴리머(A)에 대해서 설명한다. 상기 우레탄 프리폴리머는, 폴리이소시아네이트(a1)와 폴리올(a2)을 종래 공지의 방법에 따라, 반응시켜 얻어지는 것이다.
- [0017] 상기 폴리이소시아네이트(a1)로서는, 예를 들면 툴릴렌디이소시아네이트(TDI-100; 2,4-체의 툴루엔디이소시아네이트, TDI-80; 2,4-체와 2,6-체의 툴루엔디이소시아네이트의 혼합물이고, 2,4-체 / 2,6-체 = 80 / 20질량비), 툴리던디이소시아네이트(TODI), 디페닐메탄디이소시아네이트(약칭 MDI; 그 4,4'-체, 2,4'-체, 또는 2,2'-체, 혹은 그들의 혼합물), 폴리메틸렌폴리페닐폴리이소시아네이트, 카르보디이미드화디페닐메탄폴리이소시아네이트, 자일릴렌디이소시아네이트(XDI), 1,5-나프탈렌디이소시아네이트(NDI), 테트라메틸자일렌디이소시아네이트 등의 방향족계 디이소시아네이트; 혹은 이소포론디이소시아네이트(IPDI), 수첨 디페닐메탄디이소시아네이트(수첨 MDI), 수첨 자일릴렌디이소시아네이트(수첨 XDI) 등의 지환족계 디이소시아네이트; 헥사메틸렌디이소시아네이트, 다이

머산디이소시아네이트, 노르보르넨디이소시아네이트 등의 지방족계 디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 툴릴렌디이소시아네이트(TDI), 툴리딘디이소시아네이트(TODI), 수첨 디페닐메탄디이소시아네이트(수첨 MDI)가, 연마 특성을 보다 향상할 수 있는 점이나, 작업시의 반응성의 제어가 보다 용이한 점에서 바람직하다.

[0018] 상기 폴리올(a2)로서는, 예를 들면 저분자량 폴리올, 폴리에스테르폴리올, 폴리카보네이트폴리올, 폴리에테르폴리올, 폴리에스테르폴리올, 폴리부타디엔폴리올, 실리콘 폴리올로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 폴리올을 사용할 수 있다. 이들 폴리올의 종류 및 양은 사용되는 용도에 따라 적의(適宜) 선택되지만, 내(耐) 가수분해성의 관점에서, 폴리에테르폴리올을 사용하는 것이 바람직하고, 폴리테트라메틸렌에테르글리콜을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0019] 상기 저분자량 폴리올로서는, 예를 들면 에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜(2,2-디메틸-1,3-프로판디올), 2-이소프로필-1,4-부탄디올, 3-메틸-2,4-펜탄디올, 2,4-펜탄디올, 1,5-펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 2,4-디메틸-1,5-펜탄디올, 2,4-디에틸-1,5-펜탄디올, 1,5-헥산디올, 1,6-헥산디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2-에틸-1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 3,5-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올 등의 지방족 디올; 시클로헥산디메탄올(예를 들면 1,4-시클로헥산디메탄올), 시클로헥산디올(예를 들면 1,3-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디올), 2-비스(4-히드록시시클로헥실)-프로판 등의 지환식 디올; 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 헥시톨류, 웬티톨류, 글리세린, 폴리글리세린, 웬타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 테트라메틸올프로판 등의 3가 이상의 폴리올 등을 들 수 있다.

[0020] 상기 폴리에스테르폴리올로서는, 예를 들면 상기 저분자량 폴리올 등의 폴리올과, 다가 카르복시산, 다가 카르복시산의 에스테르 형성성 유도체(에스테르, 무수물, 할라이드 등), 락톤, 히드록시카르복시산 등과의 에스테르화물을 들 수 있다. 상기 다가 카르복시산으로서는, 예를 들면 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세마스산, 도데칸2산, 2-메틸숙신산, 2-메틸아디프산, 3-메틸아디프산, 3-메틸펜탄2산, 2-메틸옥탄2산, 3,8-디메틸데칸2산, 3,7-디메틸데칸2산, 지방족 디카르복시산(예를 들면 수첨 다이머산, 다이머산등), 방향족 디카르복시산(예를 들면 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌디카르복시산 등), 지환식 디카르복시산(예를 들면 시클로헥산디카르복시산 등), 트리카르복시산(예를 들면 트리멜리트산, 트리메스산, 피마자유 지방산의 3량체 등), 테트라카르복시산(예를 들면 피로멜리트산) 등을 들 수 있다. 상기 다가 카르복시산의 에스테르 형성성 유도체로서는, 예를 들면 산무수물, 할라이드(클로라이드, 브로마이드 등), 에스테르(예를 들면 메틸에스테르, 에틸에스테르, 프로필에스테르, 이소프로필에스테르, 부틸에스테르, 이소부틸에스테르, 아밀에스테르 등의 저급 지방족 에스테르) 등을 들 수 있다. 상기 락تون으로서는, 예를 들면 γ -카프로락톤, δ -카프로락톤, ϵ -카프로락톤, 디메틸- ϵ -카프로락톤, δ -발레로락톤, γ -발레로락톤, γ -부티로락톤 등을 들 수 있다. 또한, 상기 히드록시카르복시산은, 예를 들면 상기 락تون이 개환(開環)한 구조의 히드록시 카르복시산이어도 된다.

[0021] 상기 폴리에테르폴리올로서는, 예를 들면 에틸렌옥사이드 부가물, 프로필렌옥사이드 부가물, 폴리테트라메틸렌글리콜, 상기 저분자 폴리올의 옥사이드 부가물 등을 들 수 있다. 상기 에틸렌옥사이드 부가물로서는, 예를 들면 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜 등을 들 수 있고, 상기 프로필렌옥사이드 부가물로서는, 예를 들면 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜 등을 들 수 있다. 상기 저분자 폴리올의 옥사이드 부가물로서는, 예를 들면 에틸렌옥사이드 부가물, 프로필렌옥사이드 부가물, 에틸렌옥사이드 및 프로필렌옥사이드 부가물 등을 들 수 있다.

[0022] 상기 폴리카보네이트폴리올로서는, 예를 들면 탄산에스테르 및 / 또는 포스겐과, 후술하는 폴리올을 반응시켜 얻어지는 것을 사용할 수 있다.

[0023] 상기 탄산에스테르로서는, 예를 들면 메틸카보네이트나, 디메틸카보네이트, 에틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 시클로카보네이트, 디페닐카보네이트 등을 들 수 있다.

[0024] 또한, 상기 탄산에스테르나 포스겐과 반응할 수 있는 폴리올로서는, 예를 들면 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,5-헥산디올, 1,6-헥산디올, 2,5-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,11-운데칸디올, 1,12-도데칸디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 네오펜틸글리콜, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 하이드로퀴논, 레조르신, 비스페놀A, 비스페놀F, 4,4'-비페놀 등의 비교적 저분자량의 디히드록시 화합물이나, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로

필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜 등의 폴리에테르폴리올이나, 폴리헥사메틸렌아디페이트, 폴리헥사메틸렌숙시네이트, 폴리카프로락톤 등의 폴리에스테르폴리올 등을 들 수 있다.

- [0025] 저분자량 폴리올을 제외하는 상기 폴리올(a2)의 수평균 분자량으로서는, 우레탄 수지의 우수한 강도(伸度), 점탄성의 관점에서, 500~5,000의 범위인 것이 바람직하고, 특히 500~2,000의 범위가 바람직하다. 또한, 상기 폴리올(a2)의 수평균 분자량은, 수산기가, 산가로부터 구해지는 수평균 분자량을 나타낸다.
- [0026] 수평균 분자량=(56,100×f) / (수산기+산가)
- [0027] 또한, f: 관능기수
- [0028] 상기 프리폴리머(A)를 제조하는 방법은, 종래 공지의 방법을 사용할 수 있지만, 제조시에, 필요에 따라 3급 아민 촉매나 유기 금속계 촉매 등을 사용하여 반응을 촉진할 수 있다.
- [0029] 상기 프리폴리머(A)의 이소시아네이트기 당량(NCO 당량)으로서는, 200~750g / eq.의 범위인 것이 바람직하고, 250~700g / eq.의 범위가 보다 바람직하다.
- [0030] 다음으로, 상기 경화제에 대해서 설명한다. 상기 경화제는, 필수 성분인 화합물(B)과 함께, 발포제인 물(D), 촉매(E) 및 정포제(F) 등을 함유해도 된다.
- [0031] 상기 화합물(B)은, 이소시아네이트기를 갖는 화합물에 대하여, 양호한 반응성을 갖는 관능기를 갖는 것이면 되고, 예를 들면 아민 화합물이나 폴리올류를 들 수 있다.
- [0032] 상기 아민 화합물로서는, 예를 들면 에틸렌디아민, 1,6-헥사메틸렌디아민, 피페라진, 2,5-디메틸피페라진, 이소포론디아민, 4,4'-디시클로헥실메탄디아민, 3,3'-디메틸-4,4'-디시클로헥실메탄디아민, 1,4-시클로헥산디아민, 1,2-프로판디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 3,3'-디클로로-4,4'-디아미노디페닐메탄, 폴리아미노클로로페닐메탄 화합물, 판덱스 E-50(상표: DIC 가부시키가이샤계, 폴리아미노클로로페닐메탄 화합물) 등의 아민 화합물; 히드라진, 산히드라지드 등의 히드라진류 등을 들 수 있다.
- [0033] 상기 폴리올류로서는, 상기한 폴리테트라메틸렌글리콜이나 폴리프로필렌글리콜 등의 폴리에테르폴리올, 폴리에스테르폴리올, 폴리카보네이트폴리올, 저분자량 폴리올 등을 들 수 있다.
- [0034] 상기 화합물(B)은, 단독으로 사용해도 2종 이상을 병용해도 된다. 즉, 아민 화합물이 폴리올류에 용해한 것을 사용해도 된다. 상기 화합물(B)을 2종 이상 병용할 경우에는, 상기 주제와, 2종 이상의 화합물(B)을 함유하는 경화제의 2액계의 우레탄 수지 조성물로 해도 되고, 경화제를 2액 이상(예를 들면 화합물(B)과, 상기(B)는 다른 화합물(B))으로 나누어도 된다.
- [0035] 상기 화합물(B)로서는, 상기한 중에서도, 폴리아미노클로로페닐메탄 화합물이 내(耐)열수성, 내마모성의 관점에서 바람직하고, 3,3'-디클로로-4,4'-디아미노디페닐메탄이 특히 바람직하다.
- [0036] 상기 화합물(B)의 사용량으로서는, 상기 프리폴리머(A) 100질량부에 대하여, 바람직하게는 15~80질량부의 범위이며, 보다 바람직하게는 20~60질량부의 범위이다.
- [0037] 또한, 상기 물(D)은, 수발포법에 있어서의 발포제의 역할을 하기 위해 배합하는 것이다. 물의 사용량으로서는, 상기 화합물(B) 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.05~3질량부의 범위이며, 보다 바람직하게는 0.5~2질량부의 범위이다.
- [0038] 주제와 경화제를 혼합할 때의 상기 물(D)의 첨가 방법으로서는, 예를 들면 미리 경화제로서, 화합물(B)과 물(D)과 필요에 따라 촉매(E)나 정포제(F) 등의 첨가제를 가하여 혼합해 두고, 계속하여, 제1 성분(A)과 제2 성분((B)+(D)+그 밖의 첨가제)을 혼합하여, 발포, 경화시키는 방법이나, 예를 들면 화합물(B)의 융점이 100°C 이상일 경우에는, 융점 100°C 이하의 다른 화합물(B)에 물(D)과 필요에 따라 촉매(E)나 정포제(F) 등의 그 밖의 첨가제를 가하여 혼합해 두고, 계속하여, 제1 성분(A)과 제2 성분(B)과 제3 성분((B)+(D)+그 밖의 첨가제)을 혼합하여, 발포, 경화시키는 방법을 들 수 있다.
- [0039] 상기 촉매(E)로서는, 예를 들면 트리에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸헥산디아민, N,N,N',N'-테트라메틸프로판디아민, N,N,N',N'',N'''-펜타메틸디에틸렌트리아민, N,N',N'-트리메틸아미노에틸피페라진, N,N-디메틸시클로헥실아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 비스(3-디메틸아미노프로필)-N,N-디메틸프로판디아민, N,N-디시클로헥실메틸아민, 비스(디메틸아미노에틸)에테르, N,N',N'''-트리스(3-디메틸아미노프로필)헥사히드로-S-트리아진, N,N-디메틸벤질아민, N,N-디메틸아미노에톡시에톡시에탄올, N,N-디메틸아미노헥산올, N,N-디메틸아미노에톡

시에탄올, N,N,N'-트리메틸아미노에틸에탄올아민, N,N,N'-트리메틸-2-히드록시에틸프로필렌디아민, 1-메틸이미다졸, 1-이소부틸-2-메틸이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 아민계 촉매; 디부틸주석디라우레이트, 디옥틸린디라우레이트, 옥틸산주석2-에틸헥산산, 옥틸산칼륨, 디부틸주석라우릴멜캅타이드, 비스무트트리스(2-에틸헥사노에이트) 등의 금속계 촉매 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 포화 특성이 강한 제3급 아민이 바람직하다.

- [0040] 상기 촉매(E)의 사용량은, 상기 화합물(B) 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01~1.0질량부의 범위이며, 보다 바람직하게는 0.05~0.3질량부의 범위이다. 상기 촉매의 배합량이 이러한 범위이면, 연마 패드의 발포 상태가 보다 안정된다.
- [0041] 상기 정포제(F)로서는, 미세한 기포를 안정적으로 형성할 수 있는 것이면 되고, 실리콘계 계면 활성제가 바람직하게 사용된다. 상기 정포제(F)로서는, 예를 들면 「SZ-1919」, 「SH-192」, 「SH-190」, 「SZ-580」, 「SRX-280A」, 「SZ-1959」, 「SZ-1328E」, 「SF-2937F」, 「SF-2938F」, 「SZ-1671」, 「SH-193」, 「SZ-1923」(이상, 도레이·다우코닝 가부시키가이샤제) 등이 시판품으로서 입수할 수 있다.
- [0042] 다음으로, 상기 흄드 실리카(C)에 대해서 설명한다. 상기 흄드 실리카(C)는, 상기 주제 또는 상기 경화제 중 어느 쪽에 배합되어도 되지만, 배합량을 많이 넣을 수 있으므로, 배합비가 큰 상기 주제에 배합되어 있는 것이 보다 바람직하다.
- [0043] 상기 흄드 실리카(C)는, 비(非)변성의 흄드 실리카(친수성 실리카) 및 흄드 실리카의 입자 표면을, 각종 표면 처리제에 의해 소수(疎水) 변성한 소수성 흄드 실리카 중 어느 것이어도 된다. 이들 중에서도, 연마 특성을 보다 향상할 수 있는 점에서, 소수성 흄드 실리카를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0044] 상기 흄드 실리카란, 전식법으로 얻어지는 것이며, 구체적으로는, 사염화규소를 기화하고, 고온의 염(炎) 중에서 가수 분해한 이산화규소이다. 단, 제조 공정에서는, 이들이 응집한 것이 형성된다.
- [0045] 상기 응집한 이산화규소의 표면에는, 실록산 및 실라놀기가 존재하고 있으며, 친수성을 나타낸다. 한편, 이 실라놀기에 표면 처리제를 반응시킴으로써, 소수성이 부여된다. 또한, 본 발명에서 「소수성」이란, 상기 응집한 이산화규소의 표면에 존재하는 실록산 및 실라놀이, 상기 표면 처리제에 의해 15% 이상 반응한 것을 나타낸다.
- [0046] 상기 표면 처리제로서는, 예를 들면 디메틸디클로로실란, 디메틸 실리콘 오일, 헥사메틸디실라잔, 옥틸실란, 헥사데실실란, 아미노실란, 메타크릴실란, 옥타메틸시클로테트라실록산, 폴리디메틸실록산 등의 실란 화합물을 들 수 있다.
- [0047] 또한, 상기 흄드 실리카(C)의 BET법에 의한 비표면적으로서는, 30~300m² / g의 범위인 것이 바람직하고, 60~200m² / g의 범위가 보다 바람직하며, 120~200m² / g의 범위가 더 바람직하다.
- [0048] 상기 흄드 실리카(C)의 친수성 타입의 시판품으로서는, 「아에로질 50」, 「아에로질 90G」, 「아에로질 130」, 「아에로질 200」, 「아에로질 200CF」, 「아에로질 200V」, 「아에로질 300」, 「아에로질 300CF」(이상, 니혼아에로질 가부시키가이샤제) 등을 입수할 수 있다.
- [0049] 또한, 소수성 타입의 시판품으로서는, 「아에로질 DT4」, 「아에로질 NA200Y」, 「아에로질 NA50H」, 「아에로질 NA50Y」, 「아에로질 NAX50」, 「아에로질 R104」, 「아에로질 R106」, 「아에로질 R202」, 「아에로질 R202W90」, 「아에로질 R504」, 「아에로질 R711」, 「아에로질 R700」, 「아에로질 R7200」, 「아에로질 R805」, 「아에로질 R805VV90」, 「아에로질 R812」, 「아에로질 812S」, 「아에로질 R816」, 「아에로질 R8200」, 「아에로질 R972」, 「아에로질 R972V」, 「아에로질 R974」, 「아에로질 RA200HS」, 「아에로질 RX200」, 「아에로질 RX300」, 「아에로질 RX50」, 「아에로질 RY200」, 「아에로질 RY200S」, 「아에로질 RY300」, 「아에로질 RY50」(이상, 니혼아에로질 가부시키가이샤제) 등을 입수할 수 있다.
- [0050] 상기 흄드 실리카(C)의 사용량으로서는, 상기 우레탄 프리폴리머(A) 100질량부에 대하여, 0.5~2.0질량부의 범위인 것이, 액설도 및 연마 특성의 점에서 보다 바람직하다. 또한, 상기 범위이면, 상기 흄드 실리카(C)가 연속 기포에 기여하기 때문에, 얻어지는 폴리우레탄 연마 패드가 저(低)독립 기포율이 된다. 따라서, 폴리우레탄 연마 패드의 슬러리 유지력이 향상하고, 연마 특성이 향상한다.
- [0051] 다음으로, 본 발명의 연마 패드용 우레탄 수지 조성물에 대해서 설명한다.
- [0052] 본 발명의 연마 패드용 우레탄 수지 조성물을 얻기 위한 상기 주제와 상기 경화제의 배합비, 즉, R값 [R] = [화합물(B)과 물(D)을 함유한 경화제 중의 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 기의 합계 몰수] / [주제인 프리폴

리머(A) 중의 이소시아네이트기의 전 몰수] 는, 바람직하게는 0.7 ~ 1.1의 범위이며, 보다 바람직하게는 0.8 ~ 1.0의 범위이다.

[0053] 본 발명의 연마 패드용 우레탄 수지 조성물, 산화 방지제, 탈포제, 자외선 흡수제, 지립, 충전제, 안료, 중점제, 난연제, 가소제, 활제(滑劑), 대전 방지제, 내열 안정제 등의 공지 관용의 첨가제를, 제조 공정의 어느 단계에서도 사용할 수 있다.

[0054] 상기 충전제로서는, 예를 들면 탄산염, 규산, 규산염, 수산화물, 황산염, 봉산염, 티탄산염, 금속 산화물, 탄소물, 유기물 등을 들 수 있다.

[0055] 다음으로, 본 발명의 폴리우레탄 연마 패드, 및 그 제조 방법에 대해서 설명한다. 본 발명의 폴리우레탄 연마 패드는, 상기 연마 패드용 우레탄 수지 조성물 을 사용하여 얻어지는 것이며, 예를 들면 상기 연마 패드용 우레탄 수지 조성물에, 필요에 따라, 상기와 같은 첨가제를 가하여 혼합하고, 소정의 형상의 형(型) 내에 주입하여 발포, 경화시켜, 발포 성형물을 형으로부터 취출(取出)하고, 시트상(狀) 등의 적당한 형상으로 슬라이스 등 가공하여 얻을 수 있다.

[0056] 본 발명의 폴리우레탄 연마 패드의 제조 방법으로서는, 상술한 수발포법 이외에도, 예를 들면 중공 비드를 첨가시키는 방법, 미캐니컬 프로스팅(mechanical frothing), 혼합 챔버 내에 비반응성 기체를 도입 혼합시키는 기계 발포법, 화학적 발포법 등, 공지 관용의 방법을 채용할 수 있고, 특별히 제한하지 않는다.

[0057] 본 발명의 폴리우레탄 연마 패드의 제조 방법의 구체예로서는, 예를 들면 [공정 1] ~ [공정 5] 를 포함하는 일련의 제조 방법을 들 수 있다.

[0058] [공정 1] 주제(제1 성분)의 조제 공정

[0059] 질소 도입관, 냉각 콘덴서, 온도계, 냉각기를 구비한 반응 장치에, 예를 들면 폴리이소시아네이트(a1)와 폴리올(a2)을 각각 투입하고, 질소 분위기 하에서 교반하면서, 바람직하게는 70 ~ 90°C의 범위, 보다 바람직하게는 75 ~ 85°C의 범위에서 반응시키고, 우레탄 프리폴리머(A)를 합성하여, 상기 우레탄 프리폴리머(A), 및 바람직하게는 흠크 실리카(C)를 함유하는 주제를 얻는다.

[0060] [공정 2] 주제와 경화제의 혼합 공정

[0061] 계속하여, 상기 우레탄 프리폴리머(A)를 함유하는 주제(제1 성분)와, 화합물(B), 바람직하게는 물(D) 및 촉매(E)를 함유하는 경화제(제2 성분)를 혼합하여 교반하여 반응액으로 한다. 단, 화합물(B)의 용점이 100°C 이상 일 경우에는, 예를 들면 상기와는 다른 화합물(B)에 물(D) 및 촉매(E)를 용해시킨 제3 성분으로 하고, 제1 성분 / 제2 성분 / 제3 성분을 혼합하고 교반하여 반응액으로 해도 된다.

[0062] 혼합시에는 우레탄 프리폴리머(A)를 함유하는 주제(제1 성분)와, 화합물(B)을 함유하는 경화제(제2 성분), 경우에 따라서는 상기 제3 성분을 혼합 주형기의 각각의 탱크에 넣어, 상기 우레탄 프리폴리머(A)를 함유하는 주제(제1 성분)를 바람직하게는 40 ~ 80°C로 가온하고, 상기 경화제(제2 성분)를 바람직하게는 40 ~ 120°C로 가온하고, 경우에 따라서는 제3 성분을 30 ~ 70°C로 가열하고, 각각을 혼합 주형기로 혼합한다.

[0063] [공정 3] 주형 공정

[0064] 혼합 주형기로부터 토출한 상기 반응액을, 호스 등을 사용하여, 바람직하게는 40 ~ 120°C로 미리 가온한 형 내에 주입한다.

[0065] [공정 4] 경화 공정

[0066] 형 내에 주입된 상태에서 반응액을 적절한 온도 범위(예를 들면 40 ~ 120°C의 범위)에서 가열 유지하고, 발포, 경화시켜, 바람직하게는 30분 ~ 2시간, 40 ~ 120°C의 금형 내에서 방지한 후, 당해 성형품을 취출하고, 바람직하게는 100 ~ 120°C, 8 ~ 17시간의 조건으로 애프터 큐어를 행하여, 성형품으로 한다.

[0067] [공정 5] 슬라이스 공정

[0068] 상기 성형품을 적절한 두께로 시트상으로 슬라이스한다. 슬라이스 후의 시트 두께는, 연마의 목적에 따라 설정하면 되고, 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 0.6 ~ 2.0mm의 범위가 바람직하다.

[0069] 이상과 같이 하여 얻어진 폴리우레탄 연마 패드는, 예를 들면 양면 테이프로 정반(定盤)에 고정되고, 고정된 폴리우레탄 연마 패드를 정반과 함께 회전시켜, 그 위에 연마 지립을 함유한 연마 슬러리를 상시 공급하면서, 반

도체 기판, 광학 기판, 자성(磁性) 기판 등을 폴리우레탄 연마 패드에 압부(押付)하여 연마가 행해진다.

[0070] 상기 지립으로서는, 콜로이달 실리카, 산화세륨, 산화지르코늄, 탄화규소, 알루미나 등을 들 수 있다.

[0071] (실시예)

[0072] 이하, 본 발명을 실시예를 사용하여 보다 상세하게 설명한다.

[0073] [실시예 1] <폴리우레탄 연마 패드(P-1)의 제조>

[0074] 질소 도입관, 냉각용 콘덴서, 온도계, 교반기를 구비한 4구 등근바닥 플라스크에, 톨릴렌디이소시아네이트(「TDI-100」 니혼폴리우레탄고교 가부시키가이샤제) 37질량부를 투입하고, 교반을 개시했다. 계속하여, 폴리테트라메틸렌글리콜(수평균 분자량 1,000) 63질량부를 투입하고 혼합하여, 질소 기류 하 60°C에서 8시간 반응을 행하고, 이소시아네이트기 당량 335의 우레탄 프리폴리머(A-1)를 얻었다. 얻어진 우레탄 프리폴리머(A-1)에 친수성 실리카(상품명: 「레오로실 QS20L」, 비표면적=220m² / g, 가부시키가이샤 토쿠야마제)를 1.25질량부 첨가하고, 디스퍼 분산기로 충분히 혼합하여, 제1 성분으로 했다. 얻어진 제1 성분의 이소시아네이트기 당량은 342였다.

[0075] 계속하여, 3,3'-디클로로-4,4'-디아미노페닐메탄(이하, 「MBOCA」라고 약기함)을 120°C에서 용융하고, 제2 성분으로 했다.

[0076] 다음으로, 폴리프로필렌글리콜(이하, 「PPG」라고 약기함. 수평균 분자량 3,000, f=3) 100질량부와, 이온 교환수 7.0질량부, 비스(디메틸아미노에틸)에테르 0.5질량부 및 표면 장력 21.3mN / m(25°C)의 폴리에테르 변성 실리콘 정포제를 4질량부 배합하고, 충분히 교반 혼합하여 제3 성분으로 했다.

[0077] 다음으로, 믹싱형 엘라스토머 주형기(「EA-408형」 도호기카이고교 가부시키가이샤제)의 3개의 탱크에 상기 제1 성분, 제2 성분, 제3 성분을 각각 투입하고, 감압 탈포했다. 계속하여, 60°C로 온조(溫調)한 금형(안 치수 500×500×20mm)에, R_d=0.9가 되도록, 제1 성분 / 제2 성분 / 제3 성분=74.1 / 22.0 / 3.9(질량비)의 배합비로, 3350g(제1+제2+제3 성분)을 주입했다.

[0078] · 토출량=7,500g / min(제1+제2+제3 성분)

[0079] · 믹서 회전수=3,500rpm

[0080] · 혼합 챔버 내 건조 공기 도입=무

[0081] 그 후, 즉시, 금형의 덮개를 덮고, 60°C에서 30분 유지한 후, 성형품을 취출했다. 또한 얻어진 성형품을 110°C에서 16시간의 애프터 큐어를 행했다.

[0082] 얻어진 성형품을 슬라이서로 두께 1.4mm로 잘라내어, 시트상의 폴리우레탄 연마 패드(P-1)를 얻었다.

[0083] [실시예 3] <폴리우레탄 연마 패드(P-3)의 제조>

[0084] 친수성 실리카(상품명: 「레오로실 QS20L」)를 디메틸 실리콘 오일에서 소수 변성한 흄드 실리카(상품명: 「아에로질 RY200S」, 비표면적=130m² / g, 니혼아에로질 가부시키가이샤제)로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 같이 하여 폴리우레탄 연마 패드(P-2)를 얻었다.

[비교예 1] <폴리우레탄 연마 패드(P'-1)의 제조>

[0086] 제1 성분을 흄드 실리카를 도입하지 않고 우레탄 프리폴리머(A-1)로 하고, 배합비로서 제1 성분 / 제2 성분 / 제3 성분=73.7 / 22.3 / 3.9(질량비)로 한 것 이외는 실시예 1과 같이 하여 폴리우레탄 연마 패드(P'-1)를 얻었다.

[0087] [프리폴리머(A)의 이소시아네이트기 당량(NCO 당량)의 측정 방법]

[0088] 프리폴리머(A)의 NCO 당량의 측정은, JIS K 7301에 준거하여, 시료를 건조 톨루엔에 용해하고, 파인의 디-n-부틸아민 용액을 가하여 반응시키고, 잔존하는 디-n-부틸아민을 염산 표준 용액으로 역적정(逆滴定)하여 구했다.

[0089] [수평균 분자량의 측정 방법]

[0090] 실시예 및 비교예에서 사용한 폴리올의 수평균 분자량은, 이하와 같이 구했다.

[0091] 수평균 분자량=(56,100×f) / (수산기기+산가)

[0092] 또한, f: 관능기수

- [0093] 또한, 수산기가 및 산가의 측정 방법은, JIS K 1557에 준하여 측정했다.
- [0094] [연마 패드 두께의 측정 방법]
- [0095] 다이얼 게이지(유효 숫자: 0.01mm)로 측정하고($n=8$), 평균값을 연마 패드의 두께로 했다.
- [0096] [연마 패드의 밀도의 측정 방법]
- [0097] 길이(유효 숫자: 0.1mm)를 메ASURE(measure)로 ($n=2$), 두께를 (유효 숫자: 0.01mm)를 다이얼 게이지로 ($n=8$), 중량 (유효 숫자: 0.01g)을 천칭(天秤)으로 ($n=2$) 측정하고, 하기 식에 의해 산출했다.
- [0098] 밀도(g / cm^3) = 평균 질량 / (평균 길이 $1 \times$ 평균 두께)
- [0099] [연마 패드의 경도의 측정 방법]
- [0100] JIS A 7312에 준하여 측정했다.
- [0101] [연마 패드의 셀 평균경의 측정 방법]
- [0102] 화상 해석 장치에 의해 셀경을 측정했다.
- [0103] 장치: Pore Scan(Goldlucke제)
- [0104] 조건: 포지션 12
- [0105] Exposure: 1,000 Gain: 30
- [0106] Threshold: Auto
- [0107] 5회 측정(배치 처리)
- [0108] $300\mu m^2$ 이하는 카운트하지 않음
- [0109] [거대 셀의 유무]
- [0110] 실시예 및 비교예에서 얻어진 폴리우레탄 연마 패드를 눈으로 보아 관찰하고, 거대 셀의 유무를 확인했다.
- [0111] 또한, 직경이 1mm 이상의 셀이 폴리우레탄 연마 패드 위에 1개라도 존재할 경우에는 「있음」, 없을 경우에는 「없음」으로 표기했다.
- [0112] [연마 패드의 독립 기포율 측정 방법]
- [0113] 연마 패드로부터 $38 \times 250\mu m$ 로 2매 절취하고, 「공기식 겉보기 용적 측정기」(도쿄사이언스 가부시키가이샤제 공기 비교식 비중계 1000형)에 2매를 끓쳐 투입하여 측정했다. ASTM D-2856에 준하여 측정했다.
- [0114] [연마 레이트의 평가 방법]
- [0115] 양면 테이프의 편면에 실시예 및 비교예에서 얻어진 폴리우레탄 연마 패드를 첨부(貼付)하고, 양면 테이프의 다른쪽 편면에 연마기의 정반을 첨부하여, 이하의 장치, 조건, 계산식으로 연마 레이트를 측정했다.
- [0116] 연마기: FAM 18 GPAW(Speed Fam제 정반 직경=457.2mm)
- [0117] 연마 조건:
- [0118] (패드 전처리) 패드 표면에 적색 연필로 2cm 간격으로 종횡으로 그린 선이 사라질 때까지, 다이아몬드 드레서(diamond dresser)로 드레스 처리(패드의 평탄화)를 행했다. 급수량 200ml / 분
- [0119] (연마 대상) 단결정 실리콘 웨이퍼 4인치($102\mu m t=0.45\mu m$)
- [0120] (슬러리) 콜로이달 실리카 용액 PH=11(실리카 농도=2%)
- [0121] (슬러리 유량) 60ml / 분
- [0122] (정반 회전수) 50rpm(연회식(連回式))
- [0123] (연마 압력) 30kPa
- [0124] (연마 시간) 20분

- [0125] (연마 레이트) 연마 전후의 폴리우레탄 연마 패드의 중량차로부터 산출했다. 즉,
- [0126] 연마 레이트(μm / 분) = (연마 전의 실리콘 웨이퍼의 중량(g)-연마 후의 실리콘 웨이퍼의 중량(g)) $\times 10000$ / (단결정 실리콘의 밀도(g / cm^3) \times 실리콘 웨이퍼의 면적(cm^2) \times 연마 시간(분))
- [0127] ※ 단결정 실리콘의 밀도 = $2.329(\text{g} / \text{cm}^3)$
- [0128] ※ 실리콘 웨이퍼의 면적 = 20.4cm^2
- [0129] [스크래치의 평가 방법]
- [0130] 상기 [연마 레이트의 평가 방법]으로 연마한 후의 실리콘 웨이퍼에 스크래치 흠집이 있는지의 여부를 눈으로 보아 관찰하고, 이하와 같이 평가했다.
- [0131] 스크래치 흠집이 없음: 「○」
- [0132] 스크래치 흠집이 있음: 「×」
- [0133] [평탄성의 평가 방법]
- [0134] 평탄성의 평가는, 상기 [연마 레이트의 평가 방법]으로 연마한 후의 단결정 실리콘 웨이퍼를 표면 거칠기계를 사용하여 측정했다.
- [0135] 장치: 폼 탈리서프(Form Talyssurf) i120(Tayer Hobson제)
- [0136] 조건: 주사(走査) 스피드: $0.5\text{mm} / \text{분}$
- [0137] 측정 부위: 직경 방향 102mm 중 99mm 를 평가
- [0138] 평가 기준: 고저차가 $\pm 1.0\mu\text{m}$ 에 들어가는 선분의 길이가 90mm 이상인 것은 「○」로 평가함
고저차가 $\pm 1.0\mu\text{m}$ 에 들어가는 선분의 길이가 90mm 미만인 것은 「×」로 평가함
- [0139] [표 1]

표 1		실시예 1	실시예 2	비교예 1
제1 성분	우레탄프리폴리머(A)	(A-1)	(A-1)	(A-1)
	흄드 실리카(C)	레오로실 QS20L	아에로질 RY200S	-
제2 성분	화합물(B)	MBOCA	MBOCA	MBOCA
	화합물(B) 물(D)	PPG 이온 교환수	PPG 이온 교환수	PPG 이온 교환수
제3 성분	촉매(E)	비스(디메틸아미노 에틸)에테르	비스(디메틸아미노 에틸)에테르	비스(디메틸아미노 에틸)에테르
	정포제(F)	폴리에테르 변성 실리콘 정포제	폴리에테르 변성 실리콘 정포제	폴리에테르 변성 실리콘 정포제
폴리우레탄 연마 패드 의 성상	두께(mm)	1.37	1.37	1.42
	셀 평균경 (μm)	122	123	85
	거대 셀의 유무	없음	없음	없음
	경도(JIS A)	86	88	88
	독립 기포율(%)	0	0	26
	밀도(g/cm^3)	0.51	0.51	0.51
연마 특성	연마 레이트($\mu\text{m}/\text{분}$) 50rpm, 30kPa	0.456	0.468	0.397
	비스크래치성	○	○	○
	평탄성	○	○	×

- [0141]
- [0142] 본 발명의 연마 패드용 우레탄 수지 조성물인 실시예 1 및 2는, 연마 레이트, 비스크래치성, 평탄성 모두 우수함을 알 수 있었다. 또한, 독립 기포율도 낮음을 알 수 있었다.
- [0143] 한편, 흄드 실리카(C)를 함유하지 않은 태양인 비교예 1은, 연마 레이트 및 평탄성이 불량이었다. 또한, 독립 기포율도 높음을 알 수 있었다.