メラミン - ホルムアルデヒド壁材を有する中空マイクロカプセルの製造ならびに特性評価

佐用 拓海	(鹿児島大学 大学院理工学研究科, k6134633@kadai.jp)
丸本 颯人	(鹿児島大学大学院理工学研究科, h.marumoto.3j@tokuyamagr.com)
西尾 憲悟	(鹿児島大学 大学院理工学研究科, k5184732@kadai.jp)
後藤 啓太	(鹿児島大学 大学院理工学研究科, k7761098@kadai.jp)
福田一石	(株式会社トクヤマ, kazuishi-fukuda@tokuyama.co.jp)
清水 康智	(株式会社トクヤマ, y-shimizu@tokuyama.co.jp)
川崎 剛美	(株式会社トクヤマ, t.kawasaki.6s@tokuyamagr.com)
大角 義浩	(鹿児島大学 大学院理工学研究科, ohzuno@cen.kagoshima-u.ac.jp)
武井 孝行	(鹿児島大学 大学院理工学研究科, takei@cen.kagoshima-u.ac.jp)
吉田 昌弘	(鹿児島大学大学院理工学研究科, myoshida@cen.kagoshima-u.ac.ip)

Production and characterization of microcapsules consisting of melamine-formaldehyde wall material

Takumi Sayo (Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Japan) Hayato Marumoto (Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Japan) Kengo Nishio (Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Japan) Keita Goto (Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Japan) Kazuishi Fukuda (Tokuyama Co., Ltd., Japan) Yasutomo Shimizu (Tokuyama Co., Ltd., Japan) Takayoshi Kawasaki (Tokuyama Co., Ltd., Japan) Yoshihiro Ohzuno (Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Japan) Takayuki Takei (Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Japan) Masahiro Yoshida (Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Japan)

要約

半導体集積回路には、ウェハと呼ばれる微細な凹凸を限界まで排除した超平坦な基板が使用されている。このような平坦な基 板を製造するために、化学機械研磨(Chemical Mechanical Polishing: CMP)という研磨技術が用いられる。特に、CMPに用いら れる高分子系研磨パッドには、研磨スラリー材の保持や研磨生成物の排出を容易にするため、空孔を有している。本研究では、 強度に優れる高分子系CMP研磨パッドに空孔を形成するため、中空マイクロカプセルの開発を目的としている。クロロベンゼ ンを芯物質、メラミン-ホルムアルデヒド骨格を壁材としたマイクロカプセルの調製を行い、その後の乾燥工程によって、クロ ロベンゼンを除去することで中空マイクロカプセルの調製を行った。具体的にマイクロカプセルの調製条件(乳化時の撹拌速度、 カプセル壁材料の濃度、連続相に対する分散相の体積比率)によるカプセル形態や平均粒子径の検討、平均粒子径と嵩密度の関 係、中空構造を保持するための乾燥方法の検討を行った。結果として、平均粒子径として 5-30 µm、嵩密度として 0.3 g/cm³以 下の中空マイクロカプセルが調製できた。

Abstract

Semiconductor integrated circuits use ultra-flat substrates called wafers, in which minute irregularities are eliminated to the utmost limit. To produce such a flat substrate, a polishing technique called chemical mechanical polishing (CMP) is used. In particular, polymeric polishing pads used for CMP facilitate the retention of polishing slurry material and the discharge of polishing products. The objective of this study was to develop hollow microcapsules to form polymer-based CMP polishing pads with superior strength. Hollow microcapsules were prepared with chlorobenzene as the core material and a melamine-formaldehyde skeleton as the wall material, and then removing the chlorobenzene by a subsequent drying process. Specifically, this study examined the effects of microcapsule preparation conditions (stirring speed during emulsification, concentration of capsule wall material, and volume ratio of dispersed phase to continuous phase) on capsule morphology and average particle diameter, the relationship between average particle diameter and bulk density, and drying methods to maintain a hollow structure. As a result, hollow microcapsules with an average particle size of 5-30 μ m and a bulk density of less than 0.3 g/cm³ were achieved.

キーワード

中空マイクロカプセル,メラミン-ホルムアルデヒド壁材, 界面重縮合反応,化学機械研磨,CMPパッド

1. はじめに

半導体集積回路には、ウェハと呼ばれる微細な凹凸を排除

した超平坦な基板が使用されている。このような平坦な基板を製造するために、化学機械研磨(Chemical Mechanical Polishing: CMP)という研磨技術が用いられる。

CMPとは微細な粒子を懸濁させた研磨液と研磨パッドを 相対運動させることによって、ウェハ表面を研磨する技術で ある。近年の半導体集積回路の高集積化および配線の多層化 に伴い、CMP研磨パッドには高い平坦化効率(パッド表面に 適度な剛性があること)や均一性の確保(パッドがウェハのう ねり・そりに追従できること)が強く求められている(土肥, 2001)。また、CMP研磨パッドには、研磨スラリーの保持や 研磨生成物の排出を容易にするために、パッド表面に細孔・ 溝を含むものが存在する(土肥, 2001)。既存製品として、基 材となる不織布にポリウレタン樹脂を含浸させた不織布タイ プの研磨パッド (Tani et al., 2018; Kashiwada et al., 2021) や2液 硬化型ポリウレタンを用いて注型発泡硬化後に研削すること により製造される発泡タイプ (Sevanagi et al., 2000; Gotou et al., 2011; George et al., 2016) が存在する。発泡タイプの研磨 パッドは、不織布タイプの研磨パッドと比べて剛性が高く、 平坦化効率が高いという利点を有している。しかし、発泡タ イプのパッドには、製造時の発泡が不均一であるために発泡 構造にばらつきが出てしまい、平坦化効率や研磨速度にばら つきが生じるという問題点がある。

このような問題を改善する技術として、研磨パッドの材料 中に水溶性粒子を分散させ、スラリー等の水によって溶出さ せ細孔を形成するという方法が報告されている(Hasegawa et al., 2000)。しかし、前述の研磨パッドでは平坦化効率と低 スクラッチ性の両立が十分ではないこと、パッド中で水溶性 粒子が凝集してしまい研磨特性にばらつきが生じてしまうこ と、水溶性粒子径の制御が難しい等の課題がある。

そこで本研究では、粒子径が単分散な中空構造を有するマ イクロカプセルを研磨パッドに分散させることで、均一な大 きさの空孔を有する研磨パッドを作製することができないか と考えた。具体的に、研磨パッドに空孔を形成するため、メ ラミン-ホルムアルデヒドを壁材とした中空構造を有するマ イクロカプセルを調製した。具体的にマイクロカプセルの調 製条件(乳化時の撹拌速度、カプセル壁材料の濃度、連続相 に対する分散相の体積比率)によるカプセル形態や平均粒子 径の検討、平均粒子径と嵩密度の関係、中空構造を保持する ための乾燥方法の検討を行った。

2. 実験

2.1 試薬

モノクロロベンゼン、水酸化ナトリウム、37 wt%ホルム

アルデヒド水溶液、クエン酸は関東化学株式会社より購入した。メラミンは東京化成工業株式会社より購入した。ポリエ チレン無水マレイン酸(平均分子量10,000-50,000)はSigma-Aldrich 社製のものを使用した。

2.2 マイクロカプセルの調製

2.2.1 エマルション形成時の撹拌速度についての検討

表1の条件A、B、CにMC調製条件を示す。中空マイクロ カプセルは図1のMC調製スキームに従って作製した。モノ クロロベンゼンを芯物質として、メラミン-ホルムアルデヒ ド壁を形成し、その後モノクロロベンゼンを除去することで 中空マイクロカプセルの調製を行った。蒸留水に水酸化ナト リウム、ポリエチレン無水マレイン酸を溶解させ水相を調製 した。有機相であるモノクロロベンゼンを水相に加え、ホモ ジナイザーを用いてO/Wエマルションを調製した。エマル



図1:MC調製スキーム

21・MC 明表木IT										
条件		А	В	С	D	E	F	G	Н	I
体積比率 $\varphi(-)$				C).57				0.65	0.75
分散相	クロロベンゼン(g)	34.9 (31.4 mL) 39.5 (35.6 mL) 45.6 (45.6 mL)			45.6 (41.1 mL)					
連続相	Poly(ethylene-alt-maleicanhydride) (g)		3.5		3	2	1.5	1	3.5	
	蒸留水(g)						50			
							5			
添加相	メラミン(g)						4.54	-		
	37 wt%ホルムアルデヒド水溶液 (g)	11.69								
		7.12								
							5			
							18			
		1000	3000					5	000	

表1:MC調製条件

ション形成時の撹拌速度が平均粒子径に与える影響を調査 した。ホモジナイザーで撹拌速度1000、3000、5000 rpmで O/Wエマルションを調製し、マイクロカプセルの調製を行っ た。 このO/Wエマルションに添加相であるメラミンと37 wt%ホルムアルデヒド水溶液を加えた。反応を促進するため に、10 wt%クエン酸水溶液でpH3.8に調整した。反応槽内 で150 rpm、80 ℃で3時間撹拌し、重合反応を行った。重合 反応終了後、調製したマイクロカプセルに対して吸引ろ過を 行った。吸引ろ過後のマイクロカプセルを120 ℃の風乾を行 い乾燥した。

2.2.2 ポリエチレン無水マレイン酸の添加量についての検討

表1の条件D、E、F、GにMC調製条件を示す。ポリエチレン無水マレイン酸の添加量がマイクロカプセルの平均粒子径に与える影響を調査した。ポリエチレン無水マレイン酸の添加量を3.0、2.0、1.5、1.0gと変更して、マイクロカプセルの調製を行った。

2.2.3 連続相に対する分散相の体積比率についての検討

表1の条件H、IにMC調製条件を示す。連続相に対する分 散相の体積比率がマイクロカプセルの平均粒子径に与える影 響を調査した。体積比率を0.57、0.65、0.75と変更して、マ イクロカプセルの調製を行った。体積比率は以下の定義式よ り算出した。

$$\varphi = V_D / V_C \tag{1}$$

ここで φ は連続相に対する分散相の体積比率、 V_D (mL) は分散相体積、 V_C (mL) は連続相体積(蒸留水と10 wt%水酸化ナトリウム水溶液の体積とする)である。

2.3 粒子の形態観察

上記2.2項で調製したマイクロカプセルについて走査型電 子顕微鏡(SEM S3000-N日立製作所社製)により形態観察を 行った。

2.4 マイクロカプセルの粒子径測定

上記2.3項で調製したマイクロカプセルのSEM観察画像を 用いて、二次元粒度解析ソフト(D-Measure)で200個のカプ セルを測定することで平均粒子径と標準偏差の算出を行っ た。

2.5 ガスクロマトグラフィーによる芯物質残存率測定

表1の条件Cで調製したマイクロカプセルから120 ℃風乾 で芯物質が残存していないことの確認を行った。対照実験 として、異なる乾燥方法(減圧乾燥、凍結乾燥)を用いて芯 物質の残存量を比較した。マイクロカプセルの芯物質をア セトンで抽出し、ガスクロマトグラフィー(PerkinElmer 製 Claus500GC)で分析を行うことで、マイクロカプセルに残存 しているモノクロロベンゼンの残存率測定を行った。内部標 準物質としてテトラデカンを用いた。芯物質(クロロベンゼ ン)の残存率(C)を以下の定義式より算出した。

$$C = (Q_C / Q_M) \times 100 \tag{2}$$

ここでCはマイクロカプセル中のクロロベンゼンの残存割合 (%)である。 Q_M は乾燥工程後のマイクロカプセルの質量 (g) であり、 Q_c は乾燥工程後のマイクロカプセル中のクロロベン ゼンの質量 (g)である。

2.6 マイクロカプセルの嵩密度測定

表1の条件A、B、Cで調製したマイクロカプセルについて、 嵩密度測定を行った。嵩密度は調製したマイクロカプセルを 10 mLメスシリンダーにタッピングすることで2 mLまで充填 し、質量を測定することで、単位体積当たりの質量を求めた。 嵩密度は以下の定義式から算出した。

$$\rho = W_{\rm M} / 2 \tag{3}$$

ここで ρ はマイクロカプセルの嵩密度 (g/cm³)、 W_M はマイクロカプセル重量(g)である。

3. 結果と考察

3.1 エマルション形成時の撹拌速度についての検討3.1.1 粒子形態観察結果

乳化時の撹拌速度1000、3000、5000 rpmで調製し、120℃ で乾燥させたマイクロカプセルのSEM観察画像を図2に示す。 それぞれの撹拌速度で調製した条件でマイクロカプセルの形 成を確認することができた。また、SEM観察画像より、一部 壊れたマイクロカプセルが確認された。これは、中空構造を 得るために、芯物質を除去したことでマイクロカプセルの強 度が低下したことが原因と考察する。



図2: 撹拌速度(A) 1000 rpm、(B) 3000 rpm、(C) 5000 rpm で調製した MC の SEM 観察画像

3.1.2 マイクロカプセルの粒子径測定

二次元粒度解析ソフト (D-Measure) によるマイクロカプセ ルの平均粒子径測定結果を図3に示す。図3のエラーバーは 標準偏差を示す。平均粒子径は、乳化時の撹拌速度が5000 rpmの時5.9±1.3 µm、3000 rpmの時8.5±2.5 µm、1000 rpm の時24.5±12.2 µmとなった。乳化時の撹拌速度が減少する につれて、マイクロカプセルの粒子径が増加することが確認 され、標準偏差も大きくなる傾向となった。これは、乳化時 の撹拌速度が減少するにつれて、油滴に作用するせん断応力 が低下し、不均一な液滴径が増加したためであると考えられ る。結果として、乳化時の撹拌速度が5000 rpmの場合、10 µm以下で最も単分散なマイクロカプセルが得られた。





3.2 ポリエチレン無水マレイン酸の添加量についての検討

ポリエチレン無水マレイン酸の添加量を3.5、3.0、2.0、1.5、 1.0 gとしたマイクロカプセルのSEM観察画像を図4に示す(表 1の条件C、D、E、F、G)。

ポリエチレン無水マレイン酸の添加量を 3.5、3.0、2.0、1.5 gの条件でマイクロカプセルの形成を確認できたが、エチレ ン無水マレイン酸の添加量が1gである条件Gではマイクロ



図5:ポリエチレン無水マレイン酸の添加量と平均粒子径の 関係

カプセルの形成を確認できなかった。また、ポリエチレン無 水マレイン酸の添加量とマイクロカプセルの平均粒子径の関 係を図5に示す。図5のエラーバーは標準偏差を示す。ポリ エチレン無水マレイン酸添加量の低下に伴い、マイクロカプ セルの粒子径が大きくなり、標準偏差も大きくなった。さら に、ポリエチレン無水マレイン酸の添加量が減少するにつれ て、カプセルの表面に凝集物が確認された。これはカプセル 壁の形成時に、界面活性剤として機能する油水界面上に存 在するポリエチレン無水マレイン酸由来のカルボキシル基 (-COOH)の数が減少しメチロール化メラミンとの縮合反応が 十分に起きなかったことが原因であると考察する。

3.3 連続相に対する分散相の体積比率についての検討

調製したマイクロカプセルの観察画像を図6に示す(表1の 条件C、H、I)。連続相に対するクロロベンゼンの体積比率(φ) を0.65以上にした条件では、マイクロカプセルの形成を確認 することができなかった。これは、体積比率φが増加したこ とによって、重合反応時に反応槽内でO/Wエマルション同士



Studies in Science and Technology, Volume 14, Number 1, 2025



図6:体積比率(C) φ =0.57、(H) φ =0.65、(I) φ =0.75で調製したMCのSEM観察画像

が接触しやすくなり、液滴の合一から凝集が生じたと考察される。

3.4 ガスクロマトグラフィーによる芯物質残存率測定結果

表1の条件Aのマイクロカプセルを対象として、120 ℃の 風乾で芯物質であるクロロベンゼンが残存していないことを ガスクロマトグラフにより確認した。乾燥方法として、凍結 乾燥や減圧乾燥と比較し、芯物質の残存量を比較した(表2)。 その結果、120 ℃の風乾による乾燥で、芯物質であるクロロ ベンゼンのピークが確認できないことから(図7(b))、クロ ロベンゼンはマイクロカプセルから十分除去できていること を確認した。

表2:各乾燥方法における芯物質残存量

	芯物質残存量(%)
乾燥前	58.9 ± 5.6
120℃風乾	n.d.
減圧乾燥	26.5 ± 5.4
凍結乾燥	14.9 ± 3.2



図7:ガスクロマトグラフ測定結果(a)乾燥前、(b) 120 ℃風 乾後

3.5 嵩密度測定結果

表1の条件A、B、Cで調製したマイクロカプセルの嵩密度 測定結果を図8に示す。図8のエラーバーは標準偏差を示す。 測定結果より、マイクロカプセルの平均粒子径が増加するに したがって、嵩密度が減少する傾向が確認された。これはカ プセルの粒子径が増加することで、中空構造の占める体積が 増加したことが原因と考えられる。中空マイクロカプセルの 平均粒子径が約25 μmの際に、約0.15 g/cm³と最も小さい嵩 密度となった。



図8:平均粒子径と嵩密度の関係

4. まとめ

本研究では、研磨パッドに空孔を形成するため、メラミン -ホルムアルデヒドを壁材とした中空構造を有するマイクロ カプセルを調製した。エマルション調製時のホモジナイザー の撹拌速度を5000 rpmとすることで、単分散で10 μm以下 のマイクロカプセルを調製することができた。ポリエチレン 無水マレイン酸の添加量とカプセルの粒子径の検討において も、ポリエチレン無水マレイン酸の添加量が3.5gと大きいほ ど、表面が滑らかで10 µm以下の単分散なマイクロカプセル が調製できた。連続相中の分散相の体積比率 (φ) がマイクロ カプセルの形成にどのような影響を及ぼすか検討した結果、 体積比率 $\varphi = 0.57$ であるとき、マイクロカプセルが形成でき た。調製したマイクロカプセルについて嵩密度測定と芯物質 の残存率について調査を行った。嵩密度は1000 rpmで調製 したマイクロカプセルの嵩密度が約0.15 g/cm³と最も小さく なった。また、120 ℃で乾燥させたカプセルは、芯物質であ るクロロベンゼンを完全に除去できたことを確認した。

引用文献

- 土肥俊郎(2001). 詳説 半導体CMP技術. 工業調査会, pp. 98-112.
- George, F., Akula, K., and Robert, B. (2019). Dokuritukihoukouzou wo yusuru tyokuugekitaiseki kenmapaddo (Ultra-high pore volume polishing pad with independent bubble structure). Japanese Patent Disclosure, 2019-171567.
- Gotou, M., Takemoto, K., Oshima, N., Haba, S., Yoshida, K., and Kawai, T. (2011). Poriuretan happoutai oyobi kenmapaddo (Polyurethane foam and polishing pads). Japanese Patent Disclosure, 2011-153316.
- Hasegawa, T., Kobayashi, Y., Kawamura, T., and Ogawa, T. (2000). Jyugoutaisoseibutu oyobi kenmapaddo (Polymeric compositions and polishing pad). Japanese Patent Disclosure, 2000-34416.
- Kashiwada, H., Tokushige H., and Takagi., M. (2021). Kenmapaddo oyobi sonoseizouhouhou, narabini kenmakakouhin no seizouhouhou (Polishing pads and manufacturing methods thereof, and manufacturing methods for polishing processed products). Japanese Patent Disclosure, 2021-41484.
- Seyanagi, H., Inoue, K., and Imai, T. (2000). Poriuretan happoutai no seizouhouhou oyobi kenmasi-to (Production method of polyurethane foam and abrasive sheets). Japanese Patent Disclosure, 2000-178374.
- Tani, Y. and Kirino, O. (2018). Kenmapaddo (Polishing pads). Japanese Patent Disclosure, 2014-83617.

受稿日:2024年12月3日 受理日:2025年1月15日 発行日:2025年6月30日

Copyright © 2025 Society for Science and Technology



This article is licensed under a Creative Commons [Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International] license.

• https://doi.org/10.11425/sst.14.13