



(21)申請案號：099119703

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 17 日

(51)Int. Cl. : C08G18/10 (2006.01)

C08L75/04 (2006.01)

C08J5/14 (2006.01)

B24D3/28 (2006.01)

B24B37/04 (2012.01)

(30)優先權：2009/06/18 日本

2009-145239

(71)申請人：J S R 股份有限公司 (日本) JSR CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：岡本隆浩 OKAMOTO, TAKAHIRO (JP)；桑原力丸 KUWABARA, RIKIMARU (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 特開平 6-271831

US 2009/0069526A1

審查人員：王宗偉

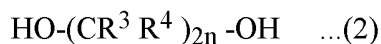
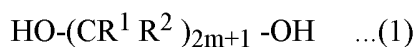
申請專利範圍項數：3 項 圖式數：5 共 54 頁

(54)名稱

聚胺基甲酸酯及含其之研磨層形成用組成物、以及化學機械研磨用墊片及使用其之化學機械的研磨方法

(57)摘要

本發明之聚胺基甲酸酯，為使至少含有(A)二異氰酸酯、(B)多元醇及(C)鏈延長劑之混合物反應獲得之聚胺基甲酸酯，其特徵為前述(B)多元醇之數平均分子量為 400~5,000，前述(C)鏈延長劑含有(C1)以下述通式(1)表示之化合物，及(C2)以下述通式(2)表示之化合物，前述化合物(C1)及前述化合物(C2)之數平均分子量小於 400，且由前述化合物(C1)之莫耳數(M₁)及前述化合物(C2)之莫耳數(M₂)算出之 M₁/(M₁+M₂)之值為 0.25~0.9。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於聚胺基甲酸酯及含其之研磨層形成用組成物，以及化學機械研磨用墊及使用其之化學機械研磨方法。

【先前技術】

聚胺基甲酸酯彈性體具有力學特性優異、耐磨耗性、耐油性、耐彎曲性等多項特點，以往均使用作為輸送帶、鞋底、軟管或高爾夫球等之材料。另一方面，作為用以研磨玻璃或半導體基板之研磨墊係使用例如特公昭 64-58475 號公報中所述般將聚胺基甲酸酯溶液含浸於不織布中獲得之多孔質不織布或聚胺基甲酸酯成形物等。尤其，適用於使半導體基板表面平坦化之化學機械研磨方法（Chemical Mechanical Polishing，以下亦稱為「CMP 法」）之研磨墊（以下亦稱為「化學機械研磨用墊」）檢討有例如特表平 8-500622 號公報中所述之將填充劑狀成分分散於聚胺基甲酸酯中而成之研磨墊，特開 2000-17252 號公報中所述之使用發泡胺基甲酸酯之研磨墊等。

不過，化學機械研磨用墊就確保被研磨面之平坦化及高品質化之觀點而言，需要具有適度之剛性。另一方面，化學機械研磨用墊就確保均勻性之觀點而言，需要可服貼晶圓之起伏或翹曲，亦即韌性。一般而言，剛性高（在較廣的水平區域中之變形小）之化學機械研磨用墊關於晶片

之平坦度可精度良好地修飾但相反地有容易產生研磨缺陷（刮痕），使晶圓全面之均勻性變差之傾向。較柔軟之化學機械研磨用墊由於水平方向之變形區域狹小，故相反地每一晶片之平坦度不太好，但較難發生研磨缺陷（刮痕），而提高晶圓全面之均勻性。

如上所述，化學機械研磨用墊之剛性與韌性與各種CMP性能處於取捨關係。因此，化學機械研磨用墊有必要選定具有剛性及韌性均衡之材質。

【發明內容】

〔發明欲解決之課題〕

然而，過去之聚胺基甲酸酯墊尚無法謂為使用必然具有剛性及韌性均衡之材質。熱可塑性聚胺基甲酸酯之情況，藉由其他樹脂複合，並添加填充劑或交聯劑等添加劑，雖可調整剛性與韌性之均衡，但具有適於研磨墊之物性之熱可塑性聚胺基甲酸酯一般而言流動起始溫度高，不適合與不耐加熱之添加劑混練。

因此，本發明目的之一為提供一種剛性及韌性之均衡（力學特性）及加工性優異之聚胺基甲酸酯。

本發明目的之一為提供一種化學上安定且兼具提高被研磨面之平坦性及降低研磨缺陷（刮痕）之研磨層形成用組成物。

本發明目的之一為提供一種可兼具提高被研磨面之平坦性及降低研磨缺陷（刮痕）之化學機械研磨用墊。

〔 解決課題之手段 〕

本發明係爲了解決上述課題之至少一部份而完成者，且可藉下述樣態或適用例而實現。

〔 適用例 1 〕

本發明之聚胺基甲酸酯之一樣態係

使至少含有（A）二異氰酸酯、（B）多元醇及（C）鏈延長劑之混合物反應獲得之聚胺基甲酸酯，其特徵爲：

前述（B）多元醇之數平均分子量爲 400~5,000，

前述（C）鏈延長劑含有（C1）以下述通式（1）表示之化合物及（C2）以下述通式（2）表示之化合物，

前述化合物（C1）及前述化合物（C2）之數平均分子量小於 400，

由前述化合物（C1）之莫耳數（ M_1 ）及前述化合物（C2）之莫耳數（ M_2 ）算出之 $M_1 / (M_1 + M_2)$ 之值爲 0.25~0.9，



（上述通式（1）中，複數存在之 R^1 及 R^2 各獨立表示氫原子或碳數 1~6 之經取代或未經取代之烷基， m 爲 1~13 之任意整數），



(上述通式(2)中，複數存在之 R^3 及 R^4 各獨立表示氫原子或碳數 1~6 之經取代或未經取代之烷基， n 為 1~12 之任意整數)。

[適用例 2]

適用例 1 中，

前述化合物 (C1) 之 R^1 及 R^2 為氫原子。

[適用例 3]

適用例 1 中，

前述化合物 (C1) 可為選自 1,3-丙二醇及 1,5-戊二醇之至少一種。

[適用例 4]

適用例 1 中，

前述化合物 (C2) 之 R^3 及 R^4 為氫原子。

[適用例 5]

適用例 1 中，

前述化合物 (C2) 可為選自乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇及 1,18-十八烷二醇之至少一種。

[適用例 6]

本發明之研磨層形成用組成物之一樣態為

至少含有水溶性粒子、及適用例 1 至適用例 5 中任一例中所述之聚胺基甲酸酯。

[適用例 7]

適用例 6 中

可進而含有交聯劑。

〔適用例 8〕

本發明之化學機械研磨用墊之一樣態為

使用適用例 6 或適用例 7 所述之研磨層形成用組成物所製造者。

〔適用例 9〕

本發明之化學機械研磨方法之一樣態之特徵為使用適用例 8 所述之化學機械研磨用墊進行化學機械研磨。

〔發明效果〕

依據上述聚胺基甲酸酯，由於與使用單一鏈延長劑合成之聚胺基甲酸酯相較，其熔點（開始流動之溫度）降低，故即使在低溫仍可進行加工，故可不使添加劑（例如，交聯劑、水溶性粒子等）反應或劣化而添加。又，依據上述聚胺基甲酸酯，與使用單一鏈延長劑合成之聚胺基甲酸酯相較硬度不會大幅降低，故可提高拉伸強度（伸長率、破裂應力）。

上述研磨層形成用組成物由於含有具有如上述物性之聚胺基甲酸酯，故成為不使交聯劑或水溶性粒子等添加劑反應或劣化之化學上安定之組成物。

上述化學機械研磨用墊由於具有含有如上述物性之聚胺基甲酸酯之研磨層，故兼具有適度之剛性及韌性，尤其是可抑制在化學機械研磨步驟中刮痕之發生。

【實施方式】

以下針對本發明之較佳實施形態加以詳細說明。又，本發明並不限於下述之實施形態，且包含在不改變本發明主旨之範圍內實施之各種變形例。

1. 聚胺基甲酸酯

本實施形態中之聚胺基甲酸酯為使至少含有 (A) 二異氰酸酯、(B) 多元醇及 (C) 鏈延長劑之混合物反應獲得之聚胺基甲酸酯，其特徵為前述 (B) 多元醇之數平均分子量為 400~5,000，前述 (C) 鏈延長劑包含 (C1) 以下述通式 (1) 表示之化合物及 (C2) 以下述通式 (2) 表示之化合物，前述化合物 (C1) 及前述化合物 (C2) 之數平均分子量小於 400，由前述化合物 (C1) 之莫耳數 (M_1) 及前述化合物 (C2) 之莫耳數 (M_2) 算出之 $M_1/(M_1+M_2)$ 之值為 0.25~0.9，



(上述通式 (1) 中，複數存在之 R^1 及 R^2 各獨立表示氫原子或碳數 1~6 之經取代或未經取代之烷基， m 為 1~13 之任意整數)，



(上述通式(2)中，複數存在之 R^3 及 R^4 各獨立表示氫原子或碳數 1~6 之經取代或未經取代之烷基， n 為 1~12 之任意整數)。

以下針對本實施形態中構成該聚胺基甲酸酯之單體成分加以詳細說明。

1.1 (A) 二異氰酸酯

本實施形態中之聚胺基甲酸酯含有(A)二異氰酸酯作為單體成分。二異氰酸酯為以下述通式(3)表示之化合物，且為形成聚胺基甲酸酯之胺基甲酸酯鍵之必要成分。



(上述通式(3)中， R^5 表示任意之二價有機基)。

至於二異氰酸酯列舉為例如 2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、2,2'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、萘二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、對-伸苯基二異氰酸酯、間-伸苯基二異氰酸酯、對-伸二甲苯二異氰酸酯、間-伸苯基二異氰酸酯等芳香族二異氰酸酯類；伸乙基二異氰酸酯、2,2,4-三甲基六伸甲基二異氰酸酯、1,6-六伸甲基二異氰酸酯等脂肪族二異氰酸酯類；異佛爾酮二異氰酸酯、原冰片烯二異氰酸酯等脂環式二異氰酸酯類等。

該等中，就取得及與後述之羥基之反應控制容易之觀點而言，較好為 2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯。又，該等二異氰酸酯可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

1.2 (B) 多元醇

本實施形態之聚胺基甲酸酯含有 (B) 多元醇作為單體成分。多元醇為具有兩個以上羥基之醇類之總稱，但本實施形態中較好為具有 2~3 個羥基者。另外，(B) 多元醇之利用凝膠滲透層析儀 (GPC) 測定之聚苯乙烯換算之數平均分子量為 400~5,000，更好為 400~4,100，最好為 400~2,500。(B) 多元醇之數平均分子量在前述範圍內時，可合成剛性（硬度、彈性率等）與韌性（拉伸強度）之均衡良好之聚胺基甲酸酯。(B) 多元醇之數平均分子量超過 5,000 時，會有所得聚胺基甲酸酯之剛性下降之傾向。另一方面，(B) 多元醇之數平均分子量小於 400 時，會有所得聚胺基甲酸酯之韌性下降之傾向。

(B) 多元醇可使用聚胺基甲酸酯之技術領域中常用之多元醇，列舉為例如末端羥基之聚酯、聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚烯烴多元醇、聚酯碳酸酯多元醇、聚醚碳酸酯多元醇、聚酯醯胺多元醇等。該等中，就耐水解性良好之觀點而言，較好為聚醚多元醇、聚烯烴多元醇、聚碳酸酯多元醇。

上述聚醚多元醇列舉為聚四伸甲基二醇（PTMG）、聚丙二醇（PPG）、聚乙二醇（PEG）、聚氧乙烯-丙二醇（EO-PO）、聚氧乙烯-雙酚 A 醚、聚氧丙烯-雙酚 A 等。

上述聚酯多元醇列舉為聚己二酸丁二酯、聚己二酸己二酯、聚己內酯多元醇等。

上述聚碳酸酯多元醇列舉為聚己內酯多元醇等聚酯二醇與碳酸烷二酯之反應產物、使碳酸乙烯酯與多價醇反應獲得之反應混合物與有機二羧酸之反應產物等。另外，列舉為 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、聚四伸甲基二醇等二醇與碳醯氯、碳酸二芳基酯（例如碳酸二苯酯）、環式碳酸酯（例如碳酸丙烯酯）之反應產物。

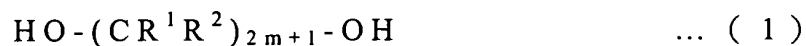
上述聚烯烴多元醇較好為分子內具有碳-碳雙鍵之多元醇，列舉為例如末端羥基之聚丁二烯、蓖麻油系多元醇、部分皂化之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等。藉由使用分子內具有碳-碳雙鍵之多元醇，可將碳-碳雙鍵導入聚胺基甲酸酯骨架中，可成為使聚胺基甲酸酯骨架進行交聯時之交聯點。

又，該多元醇可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

1.3 （C）鏈延長劑

本實施形態之聚胺基甲酸酯含有（C）鏈延長劑作為單體成分。本實施形態之聚胺基甲酸酯之特徵為包含（C1

以下述通式 (1) 表示之化合物 (以下亦稱為「化合物 (C1)」) 及 (C2) 以下述通式 (2) 表示之化合物 (以下亦稱為「化合物 (C2)」) 作為 (C) 鏈延長劑。



(上述通式 (1) 中，複數存在之 R^1 及 R^2 各獨立表示氫原子或碳數 1~6 之經取代或未經取代之烷基， m 為 1~13 之任意整數，較好為 1~6 之任意整數)，



(上述通式 (2) 中，複數存在之 R^3 及 R^4 各獨立表示氫原子或碳數 1~6 之經取代或未經取代之烷基， n 為 1~12 之任意整數，較好為 1~5 之任意整數)。

又，化合物 (C1) 及化合物 (C2) 之藉由凝膠滲透層析儀 (GPC) 測定之聚苯乙烯換算之數平均分子量小於 400，較好為 300 以下，最好為 40~300。

本實施形態之聚胺基甲酸酯藉由併用上述化合物 (C1) 及上述化合物 (C2) 作為 (C) 鏈延長劑，相較於使用單一鏈延長劑合成之聚胺基甲酸酯，成為熔點 (流動起始溫度) 較低之加工性優異，顯示高力學特性者。以下針對化合物 (C1) 及化合物 (C2) 加以說明。

1.3.1 化合物 (C1)

上述化合物 (C1) 列舉為例如 1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、1,9-壬二醇、二羥甲基丁烷等低分子量二價醇。

該等中，就容易控制與異氰酸酯基反應之觀點而言，較好為 1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇。又，就與異氰酸酯基之反應性良好之觀點而言，更好為 R^1 及 R^2 為氫原子的 1,3-丙二醇、1,5-戊二醇。

1.3.2 化合物 (C2)

上述化合物 (C2) 列舉為例如乙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,18-十八烷二醇、2-甲基-1,8-辛二醇等低分子量二價醇。

該等中，就容易控制與異氰酸酯基之反應之觀點而言，較好為乙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,18-十八烷二醇。

1.3.3 化合物 (C1) 及化合物 (C2) 之含有比率

本實施形態之聚胺基甲酸酯由上述化合物 (C1) 之莫耳數 (M_1) 及上述化合物 (C2) 之莫耳數 (M_2) 算出之 $M_1 / (M_1 + M_2)$ 之值為 0.25~0.9，較好為 0.3~0.85，更好為 0.4~0.8。 $M_1 / (M_1 + M_2)$ 之值在上述範圍內時，相較於使用單一之鏈延長劑合成之聚胺基甲酸酯，由於熔點（開始

流動之溫度)降低,故即使在低溫亦容易加工。又,相較於使用單一之鏈延長劑合成之聚胺基甲酸酯,硬度不會大幅下降,可提高拉伸強度(伸長率、破裂應力)。另一方面, $M_1/(M_1+M_2)$ 之值小於0.25或超過0.9時,由於流動性降低而損及加工性,亦有力學特性降低之傾向。

本實施形態之聚胺基甲酸酯被認為因下述機構而展現上述特性者。

一般之聚胺基甲酸酯為由異氰酸酯與鏈延長劑(短鏈二元醇)所構成之硬質段與由多元醇所構成之軟質段結合而成之嵌段共聚物。聚胺基甲酸酯之剛性(硬度、彈性率等)主要係由具有結晶性之硬質段所賦予。另一方面,聚胺基甲酸酯之韌性(拉伸強度)主要係由具有非晶性之軟質段所賦予。

其中,例如於硬質段係由單一重複單位所組成之二元醇單位所構成時,由於構成硬質段之胺基甲酸酯鍵成規則排列,故結晶性提高,成為具有優異之剛性。另一方面,由於硬質段之構造剛直,故使聚胺基甲酸酯之熔點上升,且聯繫硬質段間之軟質段之自由度顯著折損,而使韌性降低。結果,無法獲得同時具備力學特性與加工性之聚胺基甲酸酯。

另一方面,如本發明之硬質段係由羥基間之碳鏈長度不同之兩種以上重複單位構成,且重複單位數分別為偶數、奇數之二元醇單位構成時,由於構成硬質段之胺基甲酸酯鍵成不規則排列,故結晶性混亂,導致熔點下降。又,

相較於以由單一重複單位所構成之二元醇單位所構成之硬質段，由於對於軟質段之自由度影響較小，故顯示高的韌性。結果，加熱時之混練或成形等之加工變得容易，而獲得力學特性優異之聚胺基甲酸酯。

又，藉由改變構成軟質段之多元醇種類，亦可控制聚胺基甲酸酯之物性。然而，即使組合使用碳數鏈長不同之兩種以上之多元醇或分別顯示結晶性/非結晶性之多元醇，仍無法獲得如上述般之加工性、力學特性優異之聚胺基甲酸酯。

1.4 其他添加劑

本實施形態之聚胺基甲酸酯含有（A）二異氰酸酯、（B）多元醇、（C）鏈延長劑作為必要成分，但亦可含有該等成分以外之添加劑。該種添加劑列舉為觸媒、抗氧化劑、紫外線吸收劑、潤滑劑、塑解劑（peptizer）等。

1.5 聚胺基甲酸酯之製造方法

製造本實施形態之聚胺基甲酸酯之方法係使用習知之聚胺基甲酸酯化反應之技術。具體而言，可將（A）二異氰酸酯、（B）多元醇、（C）作為鏈延長劑之上述化合物（C1）及上述化合物（C2）之各單體混合・攪拌而調製單體混合物，藉由在大氣壓下，於常溫至 150℃ 反應，製造聚胺基甲酸酯。上述各單體反應之順序並無特別限制，亦可同時添加進行反應。

上述單體混合物中之（A）二異氰酸酯之含量較好為 20~60 質量%，更好為 25~55 質量%。

上述單體混合物中之（b）多元醇之含量較好為 30~70 質量%，更好為 35~65 質量%。

上述單體混合物中之（C）鏈延長劑之含量較好為 1~15 質量%，更好為 2~12 質量%。

單體混合物中之各成分含量在上述範圍內時，可獲得高分子化之聚胺基甲酸酯，且顯示良好之物性。本實施形態之聚胺基甲酸酯為含有上述化合物（C1）及上述化合物（C2）作為（C）鏈延長劑，但本發明之特徵為於（C）鏈延長劑中所占之各比例為如上述之特定範圍。又，聚胺基甲酸酯之多元醇種類之分析，就利用熱分解進行之方法係揭示於特開 2002-371121 號公報中，且可使用該方法測定。

1.6 聚胺基甲酸酯之物性

1.6.1 杜氏（Duro）D 硬度

作為判斷聚胺基甲酸酯之硬度之指標，列舉有「杜氏 D 硬度」。杜氏 D 硬度可依據「JIS K6253」測定。

本實施形態之聚胺基甲酸酯之杜氏 D 硬度較好為 30 以上，更好為 35 以上。

1.6.2 破裂應力、破裂變形、抗張乘積

作為判斷聚胺基甲酸酯之力學特性之指標，列舉有「

破裂應力」、「破裂變形」、「抗張乘積」。破裂應力及破裂變形可由依據「JIS K6251」之拉伸試驗求得。抗張乘積可計算破裂應力與破裂變形之乘積而求得。

本實施形態之聚胺基甲酸酯之破裂應力較好為 4MPa 以上，更好為 5MPa 以上，最好為 6MPa 以上。本實施形態之聚胺基甲酸酯之破裂變形較好為 200%以上，更好為 300%以上，最好為 400%以上。本實施形態之聚胺基甲酸酯之抗張乘積較好為 800MPa 以上，更好為 1500MPa 以上，最好為 2400MPa 以上。該等物性在上述範圍內時，成為拉伸強度（伸長率、破裂應力）優異之聚胺基甲酸酯。

1.6.3 流動開始溫度

由溫度之觀點作為判斷聚胺基甲酸酯之加工難易之指標列舉有「流動開始溫度」。流動開始溫度可依據「JIS K7311」之「10.流動試驗」測定。具體測定條件如實施例所述。

本實施形態之聚胺基甲酸酯之流動開始溫度較好為 60~120℃，更好為 70~110℃，又更好為 80~100℃。流動開始溫度在上述範圍內時，由於可在 70~130℃之低溫加工，故可在不使添加劑（例如，交聯劑、水溶性粒子等）反應或劣化之下添加。

2. 研磨層形成用組成物

本實施形態之研磨層形成用組成物至少含有水溶性粒

子與上述聚胺基甲酸酯。本實施形態之研磨層形成用組成物由於含有上述聚胺基甲酸酯，故成為不會使水溶性粒子或交聯劑等添加劑反應或劣化之化學上安定之組成物。

2.1 水溶性粒子

本實施形態之研磨層形成用組成物含有水溶性粒子。水溶性粒子為在使本實施形態之研磨層形成用組成物成形獲得之化學機械研磨用墊中，藉由與化學機械研磨用水性分散體（以下亦稱為「漿料」）接觸之而自前述化學機械研磨用墊之研磨層表面游離，可保持該漿料而形成空孔（孔洞）所用者。上述游離係藉由與化學機械研磨用分散體中所含有之水或水性混合介質之接觸造成溶解、膨潤等所產生。

上述水溶性粒子並無特別限制，列舉為例如有機水溶性粒子及無機水溶性粒子。

構成上述有機水溶性粒子之材料列舉為糖類（多糖類（例如，澱粉、糊精及環糊精等）、乳糖、甘露糖醇等）、纖維素類（羥基丙基纖維素、甲基纖維素等）、蛋白質、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯啉酮、聚丙烯酸、聚環氧乙烷、水溶性感光樹脂、磺化聚異戊間二烯、磺化異戊間二烯共聚物等。

構成上述無機水溶性粒子之材料列舉為例如乙酸鉀、硝酸鉀、碳酸鉀、碳酸氫鉀、氯化鉀、溴化鉀、磷酸鉀、硝酸鎂、硫酸鉀、硫酸鎂、硝酸鈣等。

該等水溶性粒子可單獨或組合兩種以上之上述各材料使用。另外，水溶性粒子可為由上述材料所組成之一種水溶性粒子，亦可為由不同材料所組成之兩種以上之水溶性粒子。

上述水溶性粒子之平均粒徑較好為 $0.1\sim500\ \mu\text{m}$ ，更好為 $0.5\sim100\ \mu\text{m}$ 。水溶性粒子之平均粒徑可利用雷射散亂繞射型測定機測定。水溶性粒子之平均粒徑在上述範圍內時，可將因水溶性粒子之脫離產生之孔洞大小控制在適當範圍內。藉此可獲得化學機械研磨步驟中之化學機械研磨用水性分散體之維持能及研磨速度優異，且機械強度優異之化學機械研磨用墊。

本實施形態之研磨層形成用組成物中之水溶性粒子含量，相對於聚胺基甲酸酯 100 質量份，較好為 $1\sim300$ 質量份，更好為 $1\sim200$ 質量份，最好為 $3\sim150$ 質量分。水溶性粒子之含量在上述範圍內時，可製造在化學機械研磨步驟中具有高的研磨速度，且具有除適當硬度以外之其他機械強度之化學機械研磨用墊。

2.2 交聯劑

本實施形態之研磨層形成用組成物可含有交聯劑。交聯劑為用以使聚胺基甲酸酯交聯而調配者。藉由調配交聯劑，在使用本實施形態之研磨層形成用組成物形成研磨層時，可在該研磨層中具有交聯構造。

本實施形態之研磨層形成用組成物可在低溫下混合上

述未交聯之聚胺基甲酸酯及交聯劑。藉此，可不使交聯劑反應，獲得含有聚胺基甲酸酯及交聯劑之化學上安定之組成物。

又，藉由在使交聯劑反應之溫度範圍內將導入交聯劑之上述研磨層形成用組成物加熱，可使成形體中所含之聚胺基甲酸酯容易交聯。

使聚胺基甲酸酯交聯之方法並無特別限制，但較好為化學交聯法。化學交聯法所使用之交聯劑列舉為例如有機過氧化物、硫、硫化合物等。該等中，就操作性良好及化學機械研磨步驟中減少對被研磨物之污染性之觀點而言，較好為使用藉由加熱發生自由基之有機過氧化物之化學交聯法。

上述有機過氧化物列舉為例如酮過氧化物、過氧基縮酮、過氧化氫、二烷基過氧化物、二醯基過氧化物、過氧基碳酸酯、過氧基酯等。該等中，就交聯速度之觀點而言最好為二烷基過氧化物，具體而言為二枯基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-雙（第三丁基過氧基）己烷等。上述有機過氧化物可以單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

本實施形態之研磨層形成用組成物中之交聯劑含量，相對於聚胺基甲酸酯 100 質量份，較好為 0.1~10 質量份，更好為 0.1~5 質量份，最好為 0.1~3 質量份。交聯劑之含量在上述範圍內時，可形成硬度、彈性率、殘留變形等機械特性優異之研磨層。交聯劑之含量小於上述範圍時，聚胺基甲酸酯無法充分交聯，所得研磨層之硬度及彈性率

下降。使用具有該研磨層之化學機械研磨用墊進行化學機械研磨時，由於對被研磨物之研磨速度下降，進而該研磨層之殘留變形變大，故有難以使被研磨物均一平坦化之情況。另一方面，交聯劑之含量超過上述範圍時，由於所得研磨層之硬度及彈性率變高，使研磨層之壽命下降。使用具有該研磨層之化學機械研磨用墊進行化學機械研磨時，有被研磨物之刮痕增加之情況。

2.3 其他添加劑

本實施形態之研磨層形成用組成物，在不損及本發明目的之範圍內，亦可調配用以促進交聯反應之交聯助劑、用以使研磨層之硬度成為適當值之有機填充劑或無機填充劑等添加劑。

2.4 研磨層形成用組成物之製造方法

本實施形態之研磨層形成用組成物之製造方法並無特別限制。例如可秤取既定量之上述材料，藉由混練機等混練該等材料而獲得。至於混練機可使用過去習知者，例如輥、捏合機、班伯理混練機、擠出基（單軸、多軸）等。

3. 化學機械研磨用墊

本實施形態之化學機械研磨用墊之特徵為具有使上述研磨層形成用組成物成形獲得之研磨層。本實施形態之化學機械研磨用墊由於具有含有如上述物性之聚胺基甲酸酯

之研磨層，故兼具適度之剛性及韌性，尤其可抑制在化學機械研磨步驟中產生刮痕。

本實施形態之化學機械研磨用墊之構成只要具有使上述研磨層形成用組成物成形獲得之研磨層則無特別限制。以下針對本發明之一實施形態之化學機械研磨用墊之構成，參照圖式加以說明。

圖 1 為模式性顯示本實施形態之化學機械研磨用墊之一例之剖面圖。如圖 1 所示，化學機械研磨用墊 100 包含研磨層 10 及在研磨層 10 之與研磨裝置用壓盤 14 接觸之面上形成之支撐層 12。以下針對研磨層 10 及支撐層 12 加以詳細說明。

3.1 研磨層

研磨層 10 之平面形狀並無特別限制，可為例如圓形狀。研磨層 10 之平面形狀為圓形狀時，其大小較好為直徑 150 mm~1200mm，更好為直徑 500mm~800mm。研磨層 10 之厚度較好為 0.5mm~5.0mm，更好為 1.0mm~3.0mm，最好為 1.5mm~3.0mm。

圖 2 為圖 1 中之區域 I 之放大圖，為模式性顯示研磨層 10 之詳細形狀之剖面圖。如圖 2 所示，亦可在研磨層 10 之與被研磨物接觸之面（以下稱為「研磨面」）20 上形成複數之溝槽 16。溝槽 16 具有保持化學機械研磨時所供給之化學機械研磨用水性分散體，且使之均一分配於研磨面上，同時將研磨屑或使用過之化學機械研磨用水性分

散體等之廢棄物一併滯留，成為朝外部排出之路徑之功能。

溝槽 16 之剖面形狀並無特別限制，例如圖 2 所示，可為長方形等多角形形狀，U 字形狀等。溝槽 16 之深度 a 較好為 0.1mm~2.5mm，更好為 0.2mm~2.0mm。溝槽 16 之溝寬 b 較好為 0.1mm~5.0mm，更好為 0.2mm~3.0mm。研磨面 20 中，鄰接之溝槽 16 之間隔 c 較好為 0.05mm~100mm，更好為 0.1mm~10mm。溝槽 16 可為設有在上述範圍內之一定間隔所形成者。藉由形成具有上述範圍之形狀之溝槽 16，可輕易製造被研磨面之刮痕降低效果優異、壽命長之化學機械研磨用墊。

圖 3 為本實施形態之化學機械研磨用墊 100 之平面圖。如圖 3 所示，溝槽 16 可自研磨面 20 之中心朝向外緣方向緩慢的形成直徑擴大之複數個同心圓狀。

研磨層 10 可使上述研磨層形成用組成物成形而獲得。使研磨層 10 成形之方法，在上述研磨層形成用組成物中包含交聯劑時，只要在 160~220℃，更好在 170~200℃交聯而成形即可。另一方面，上述研磨層形成用組成物中不含交聯劑時，使用以壓製機或射出成形機使可塑化之研磨層形成用組成物成形並冷卻固化之方法，或使用具備 T 模嘴之擠出機而可塑化，薄片化之方法成形即可。如上述成形後，可利用切削加工形成溝槽 16。又，藉由使用形成有成為溝槽 16 之圖型之模型使上述研磨層形成用組成物經模型成形，可使溝槽 16 與研磨層 10 之概形一起同時形

成。

圖 4 為第 1 變形例之化學機械研磨用墊 200 之平面圖，為對應於圖 3 之圖。第 1 變形例之化學機械研磨用墊 200 除環狀溝槽 16 以外，進而包含自研磨面 20 之中心朝外緣方向以放射狀延伸之複數個溝槽 17 及溝槽 18 方面與研磨層 10 不同。溝槽 17 及溝槽 18 自該「中心部」中之任意位置朝外緣方向延伸即可，其形狀可為例如直鏈狀或圓弧狀或亦可組合該等之形狀。此處，所謂的中心部係以研磨層之重心作為中心以半徑 50mm 之圓圍住之區域。溝槽 17 及溝槽 18 之剖面形狀可與上述溝槽 16 相同。第 1 變形例之化學機械研磨用墊 200 之其他構成由於與利用圖 1 及圖 2 說明之研磨層 10 之構成相同，故省略其說明。

圖 5 為第 2 變形例之化學機械研磨用墊 300 之平面圖，為對應於圖 3 之圖。第 2 變形例之化學機械研磨用墊 300 除環狀溝槽 16 以外，進而包含自研磨面 20 之中心朝外緣方向以放射狀延伸之複數個溝槽 19 方面與研磨層 10 不同。溝槽 19 之剖面形狀可與上述溝槽 16 相同。第 2 變形例之化學機械研磨用墊 300 之其他構成由於與利用圖 1 及圖 2 說明之研磨層 10 之構成相同，故省略其說明。

3.2 支撐層

支撐層 12 係在化學機械研磨用墊 100 中，將研磨層 10 支撐在研磨裝置用壓盤 14 上所用者。支撐層 12 可為接著層，亦可在兩面上具有接著層之緩衝層。

接著層可爲例如由黏著片所構成。黏著片之厚度較好爲 $50\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ 。具有 $50\mu\text{m}$ 以上厚度時，可充分緩和來自研磨層 10 之研磨面 20 側之壓力，具有 $250\mu\text{m}$ 以下厚度時，可獲得具有凹凸不會對研磨性能造成影響之程度之均勻厚度之化學機械研磨用墊 100。

黏著片之材質若爲可將研磨層 10 固定在研磨裝置用壓盤 14 上則無特別限制，但較好爲彈性率比研磨層 10 低之丙烯酸系或橡膠系材質。

黏著片之接著強度若爲可將化學機械電固定在研磨裝置用壓盤 14 上則無特別限制，但以「JIS Z0237」之規格測定黏著片之接著強度時，其接著強度較好爲 $3\text{N}/25\text{mm}$ 以上，較好爲 $4\text{N}/25\text{mm}$ 以上，最好爲 $10\text{N}/25\text{mm}$ 以上。

緩衝層若由硬度比研磨層 10 低之材質構成，則其材質並無特別限制，可爲多孔質體（發泡體）或亦可爲非多孔質體。緩衝層列舉爲例如使發泡聚胺基甲酸酯等成形之層。緩衝層之厚度較好爲 $0.1\text{mm}\sim 5.0\text{mm}$ ，更好爲 $0.5\text{mm}\sim 2.0\text{mm}$ 。

4. 化學機械研磨方法

本實施形態之化學機械研磨方法之特徵爲使用上述之化學機械研磨用墊進行化學機械研磨。上述之化學機械研磨用墊由於具有含有上述物性之聚胺基甲酸酯之研磨層，故兼具有適度之剛性及韌性，尤其是可抑制化學機械研磨步驟中之刮痕之產生。

本實施形態之化學機械研磨方法可使用市售之化學機械研磨裝置。市售之化學機械研磨裝置列舉為例如荏原製作所公司製造之型式「EPO-112」、「EPO-222」，Lapmaster SFT 公司製造之型式「LGP-510」、「LGP-552」；應用材料（Applied material）公司製造之型式「Mirra」等。

較佳之研磨條件應依據使用之化學機械研磨裝置適宜設定，但例如使用「Mirra」作為化學機械研磨裝置時可為下述條件：

- ・ 研磨頭轉速：較好為 30~150rpm，更好為 40~120rpm
- ・ 研磨頭荷重：較好為 0.8~2.8psi，更好為 1.4~2.1psi
- ・ 壓盤轉速：較好為 30~150rpm，更好為 40~120rpm
- ・ 壓盤轉速 / 研磨頭轉速比：較好為 0.5~2，更好為 0.7~1.5
- ・ 化學機械研磨用水性分散體供給速度：較好為 50~300 cm³/分鐘，更好為 100~200 cm³/分鐘

又，化學機械研磨用水性分散體可依據研磨對象（銅膜、絕緣膜、低介電率絕緣膜等）而選擇適當之最適者。

5. 實施例

以下利用實施例詳細說明本發明，但本發明並不受該等實施例之任何限制。

5.1 聚胺基甲酸酯之製造

5.1.1 實施例 1

在空氣氛圍下，於配置攪拌機之 2 升四頸分離燒瓶中置入 35.0 質量份之作為 (B) 多元醇成分之末端經羥基化之聚丁二烯 ($M_n=1516$ ，日本曹達股份有限公司製造，商品名「NISSO PB G-1000」；以下記為「G-1000」)，及 28.5 質量份之聚四亞甲基二醇 ($M_n=1012$ ，保土谷化學工業股份有限公司製造，商品名「PTG-1000SN」；以下記為「PTG-1000」)，調溫至 60°C 並攪拌。

接著，於上述燒瓶中添加 29.8 質量份之作為 (A) 二異氰酸酯成分之在 80°C 油浴中溶解之 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯 (日本聚胺基甲酸酯工業股份有限公司製造，商品名「MILLIONATE MT」；以下記為「MDI」)，攪拌・混合 10 分鐘後，添加 1.9 質量份之作為 (C) 鏈延長劑之 (C1) 成分之 1,5-戊二醇 (宇部興產股份有限公司製造，商品名「1,5-戊二醇」；以下記為「15PD」) 及 4.8 質量份之作為 (C2) 成分之 1,4-丁二醇 (三菱化學股份有限公司製造，商品名「14BG」；以下記為「14BG」)，並經攪拌・混合。

接著，將所得混合物擴展在經表面加工之 SUS 製墊上，在 110°C 靜置 1 小時使之反應，接著在 80°C 退火 16 小時，獲得熱可塑性聚胺基甲酸酯 A。

5.1.2 實施例 2~18、比較例 1~9

除將 (A) 二異氰酸酯、(B) 多元醇、(C) 鏈延長劑之各成分種類及含量變更爲表 1~表 3 中所述者以外，餘如實施例 1 同樣，獲得實施例 2~18、比較例 1~9 之熱可塑性聚胺基甲酸酯 B~AA。

又，表 1~表 3 中之化合物名之簡稱如下：

- ・「PTG-650」：聚四亞甲基二醇 (Mn=657，保土谷化學工業股份有限公司製造，商品名「PTG-650SN」)

- ・「PTG-2000」：聚四亞甲基二醇 (Mn=2004，保土谷化學工業股份有限公司製造，商品名「PTG-2000SN」)

- ・「PEG-200」：聚乙二醇 (Mn=200，三洋化成工業股份有限公司製造，商品名「PEG-200」)

- ・「PEG-400」：聚乙二醇 (Mn=401，三洋化成工業股份有限公司製造，商品名「PEG-400」)

- ・「PEG-4000」：聚乙二醇 (Mn=4026，三洋化成工業股份有限公司製造，商品名「PEG-4000」)

- ・「PEG-10000」：聚乙二醇 (Mn=10000，三洋化成工業股份有限公司製造，商品名「PEG-10000」)

- ・「13PD」：1,3-丙二醇 (日本蜆殼化學股份有限公司製造，商品名「1,3-丙二醇」)

- ・「16HD」：1,6-己二醇 (宇部興產股份有限公司製造，商品名「1,6-己二醇」)

- ・「118OD」：1,18-十八烷二醇 (Aldrich 化學公司

製造)

・「EG」：乙二醇（日本觸媒股份有限公司製造，商品名「乙二醇」）

又，表 1~表 3 中，（B）多元醇之數平均分子量（ M_n ）為使用凝膠滲透層析儀（GPC）（TOSHO 公司製造之裝置型號「HLC- 8120」，管柱型號「TSK-GEL α -M」）測定之值。

5.2 聚胺基甲酸酯之物性評價

5.2.1 硬度

針對上述「5.1 聚胺基甲酸酯之製造」中獲得之聚胺基甲酸酯測定其杜氏 D 硬度。杜氏 D 硬度係依據「JIS K6253」測定，結果一併列於表 1~表 3 中。

5.2.2 破裂應力及破裂變形

針對上述「5.1 聚胺基甲酸酯之製造」中獲得之聚胺基甲酸酯測定其破裂應力及破裂變形。破裂應力及破裂變形係由依據「JIS K6251」之拉伸試驗求得。接著，算出求得之破裂應力與破裂變形之乘積作為抗張乘積。抗張乘積為聚胺基甲酸酯之力學特定之一指標。其結果一併列於表 1~表 3 中。又，破裂應力較好為 4MPa 以上，更好為 5MPa 以上最好為 6MPa 以上。破裂變形較好為 200%以上，更好為 300%以上，最好為 400%以上。抗張乘積較好為 800MPa 以上，更好為 1500MPa 以上，最好為 2400MPa 以

上。

5.2.3 流動開始溫度

針對上述「5.1 聚胺基甲酸酯之製造」中獲得之聚胺基甲酸酯測定其流動開始溫度（加工溫度）。流動開始溫度之測定係依據「JIS K7311」之「10. 流動試驗」之方法進行。流動開始溫度之測定裝置及測定條件列於下。

- 試驗機：CFT-500（島津製作所股份有限公司製）
- 預熱條件：90℃ x4 分鐘
- 升溫速度：3℃ /分鐘
- 開始溫度：90℃
- 試驗荷重：98N
- 使用模嘴：直徑 1mm，長度 1mm

具體而言，以上述條件將由熱可塑性聚胺基甲酸酯所構成之試驗樣品預熱後，負荷上述試驗荷重同時開始升溫，以自模嘴流出之開始溫度作為聚胺基甲酸酯之流動開始溫度（加工溫度）。流動開始溫度成為聚胺基甲酸酯之加工性之一指標。其結果一併列於表 1~表 3 中。又，流動開始溫度較好為 60~120℃，更好為 70~110℃，最好為 80~100℃。

5.2.4 熔融流速（MFR）測定

針對上述「5.1 聚胺基甲酸酯之製造」中獲得之聚胺基甲酸酯進行 MFR 測定。MFR 之測定係依據「JIS K7210

」之「塑膠-熱可塑性塑膠之熔融流速（MFR）及熔融聚
合物流速 I（MVR）之試驗方法」之方法進行。具體而言
，係以下述條件進行熱可塑性聚胺基甲酸酯之 MFR（g/10
分鐘）之測定。MFR 成為聚胺基甲酸酯之加工性之一指標
。其結果一併列於表 1~表 3 中。又，MFR 較好為 10 以上
，更好為 15 以上，最好為 25 以上。

- 試驗機：120-SAS-2000（安田精機製作所股份有限
公司製）

- 圓筒溫度：130℃

- 試驗荷重：98N

〔表 1〕

聚胺基甲酸酯		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9
(A)二異氰酸酯	單體種類	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI
	質量份	29.8	30.5	29.0	29.8	29.8	29.6	29.5	29.8	29.9
(B)多元醇	化合物名	G-1000	G-1000	G-1000	G-1000	G-1000	G-1000	G-1000	G-1000	PTG-1000
	數平均分子量(Mn)	1516	1516	1516	1516	1516	1516	1516	1516	1012
	質量份	35.0	34.9	35.0	35.1	35.0	35.0	35.0	35.0	64.3
	化合物名	PTG-1000	PEG-400	PEG-4000	PTG-1000	PTG-1000	PTG-1000	PTG-1000	PTG-1000	
	數平均分子量(Mn)	1012	401	4026	1012	1012	1012	1012	1012	
(C)鏈延長劑	質量份	28.5	32.6	27.6	28.4	28.3	28.3	27.8	28.5	
	C1	15PD	15PD	15PD	15PD	15PD	15PD	15PD	13PD	15PD
	數平均分子量(Mn)	104	104	104	104	104	104	104	76	104
	質量份	1.9	0.6	2.3	2.2	3.0	4.5	4.4	3.3	3.7
	C2	14BG	14BG	14BG	14BG	14BG	14BG	16HD	16HD	14BG
硬度	數平均分子量(Mn)	90	90	90	90	90	90	118	118	90
	質量份	4.8	1.4	6.1	4.5	3.9	2.6	3.3	3.4	2.1
	$M_1/(M_1+M_2)$ 莫耳比	0.26	0.27	0.25	0.30	0.40	0.60	0.60	0.60	0.60
	杜氏-D	39	45	30	38	39	40	40	38	41
	破裂應力(MPa)	4.5	5.2	4.0	4.8	5.2	8.9	9.6	7.2	9.3
拉伸物性	破裂變形(%)	224	203	1420	285	366	696	624	532	725
	抗張乘積	1008	1056	5680	1368	1903	6194	5990	3830	6743
加工性	流動開始溫度(°C)	113	110	115	110	108	92	98	101	95
	MFR	10	10	12	12	14	26	49	20	25

〔表 2〕

聚胺基甲酸酯		實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施例 18
(A)二異氰酸酯	單體種類	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI
	質量份	29.7	29.7	29.7	29.6	29.6	29.9	29.2	27.5	29.7
	化合物名	PTG-650	PTG-2000	G-1000	G-1000	G-1000	G-1000	G-1000	G-1000	G-1000
(B)多元醇	數平均分子量(Mn)	657	2004	1516	1516	1516	1516	1516	1516	1516
	質量份	68.6	61.3	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
	化合物名			PTG-1000	PTG-1000	PTG-1000	PTG-1000	PTG-1000	PTG-1000	PTG-1000
	數平均分子量(Mn)			1012	1012	1012	1012	1012	1012	1012
(C)鏈延長劑	質量份			28.1	28.1	28.1	28.8	28.5	25.5	29.3
	C1	15PD	15PD	15PD	15PD	15PD	13PD	15PD	15PD	15PD
	數平均分子量(Mn)	104	104	104	104	104	76	104	104	104
	質量份	1.1	5.7	5.9	6.3	6.6	1.4	8.0	4.2	4.6
	C2	14BG	14BG	14BG	14BG	14BG	14BG	14BG	118OD	EG
	數平均分子量(Mn)	90	90	90	90	90	90	90	287	62
	質量份	0.6	3.3	1.3	1.0	0.7	4.9	0.8	7.8	1.4
	M ₁ /(M ₁ +M ₂)莫耳比	0.61	0.60	0.80	0.85	0.89	0.25	0.90	0.60	0.66
硬度	杜氏-D	43	38	39	39	38	39	39	31	45
	破裂應力(MPa)	12.3	6.7	6.2	5.6	5.1	4.7	4.8	4.0	13.0
拉伸物性	破裂變形(%)	452	1023	408	369	203	235	209	1520	520
	抗張乘積	5560	6854	2530	2066	1035	1105	1003	6080	6760
加工性	流動開始溫度(°C)	99	96	90	109	115	113	110	110	99
	MFR	28	26	78	15	23	10	20	10	21

〔表 3〕

聚胺基甲酸酯		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
(A)二異氰酸酯	單體種類	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI
	質量份	29.9	29.6	29.8	44.4	30.0	29.7	29.5	29.8	29.2
	化合物名	G-1000	G-1000	G-1000	G-1000	G-1000	PTG-1000	G-1000	G-1000	G-1000
	數平均分子量(Mn)	1516	1516	1516	1516	1516	1012	1516	1516	1516
(B)多元醇	質量份	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	65.1	35.0	35.0	35.0
	化合物名	PTG-1000	PTG-1000	PTG-1000	PEG-200	PEG-10000		PTG-1000	PTG-1000	PTG-1000
	數平均分子量(Mn)	1012	1012	1012	200	10000		1012	1012	1012
	質量份	28.6	28.0	28.5	10.7	26.0		27.9	28.5	28.5
(C)鏈延長劑	C1		15PD	15PD	15PD	15PD		14BG (40mol%)	13PD (40mol%)	15PD
	數平均分子量(Mn)		104	104	104	104		90	76	104
	質量份		7.4	1.5	2.2	2.4		2.6	2.2	6.7
	C2	14BG		14BG	14BG	14BG	14BG	16HD (60mol%)	15PD (60mol%)	14BG
	數平均分子量(Mn)	90		90	90	90	90	118	104	90
	質量份	6.5		5.2	7.7	6.6	5.2	5.0	4.5	0.6
	M ₁ /(M ₁ +M ₂)莫耳比	0.00	1.00	0.20	0.20	0.24	0.00	0.00	1.00	0.91
	杜氏-D	37	38	38	39	30	40	39	39	37
硬度	破裂應力(MPa)	3.9	5.2	4.4	1.8	0.8	7.2	8.2	3.2	5.4
	破裂變形(%)	94	180	179	10	1150	173	468	134	186
	抗張乘積	367	936	788	18	920	1246	3838	429	1004
	流動開始溫度(℃)	126	127	122	135	128	132	125	105	110
加工性	MFR	2	1	1	無法測定	0.5	無法測定	4	22	9

5.3 聚胺基甲酸酯之評價結果

依據表 1~表 3，實施例 1~18 之聚胺基甲酸酯之任一種均顯示良好之力學特性（破裂應力、破裂變形、抗張乘積）及加工性（流動開始溫度、MFR）。

另一方面，比較例 1~9 之聚胺基甲酸酯顯示為不具有力學特性及加工性之至少一種特性者。

其中，比較實施例 6（併用 1,4-丁二醇及 1,5-戊二醇作為鏈延長劑）與比較例 1（僅使用 1,4-丁二醇作為鏈延長劑使用，其以外之成分與實施例 6 類似）之物性值時，杜氏硬度中，實施例 6 之聚胺基甲酸酯為 40，比較例 1 之聚胺基甲酸酯為 37。亦即，杜氏硬度中不認為特別有意義。

另一方面，抗張乘積中，相對於實施例 6 之聚胺基甲酸酯為 6194 MPa，比較例 1 之聚胺基甲酸酯為 367MPa。亦即，可了解實施例 6 之聚胺基甲酸酯為力學特性顯著優異者。又，流動開始溫度中，相對於實施例 6 之聚胺基甲酸酯為 92℃，比較例 1 之聚胺基甲酸酯為 126℃。亦即，實施例 6 之聚胺基甲酸酯可在低溫下加工，判定為加工性優異者。

再者，比較例 7 之聚胺基甲酸酯（併用 1,4-丁二醇及 1,6-己二醇作為鏈延長劑，其餘成分與實施例 6 類似）、比較例 8 之聚胺基甲酸酯（併用 1,3-丙二醇及 1,5-戊二醇作為鏈延長劑，其以外成分與實施例 6 類似）亦併用不同

之鏈延長劑，但重複單位為偶數-偶數、奇數-奇數之組合，於上述 5 項目中，2 項目以上為不良，重複單位之組合為奇數-偶數之組合，判定為兼具有力學特性及加工性者。

5.4 化學機械研磨用墊之製造

5.4.1 實施例 19

5.4.1a. 研磨層形成用組成物之製造

利用調溫至 140℃ 之 RUDER 擠出機混練 100 質量份之作為聚胺基甲酸酯之上述聚胺基甲酸酯 A，及 34 質量份之作為水溶性粒子之 β -環糊精（鹽水港精糖股份有限公司製造，商品名「DEOXYPERL β -100」，平均粒徑 20 μm ；以下記為「 β -CD」）。

接著，於所得混練物中添加 0.5 質量份之作為交聯劑之二枯基過氧化物（日油股份有限公司製造，商品名「PERCYMEL D」），接著在 120℃ 混練，獲得糊狀研磨層形成用組成物。

5.4.1b 研磨層基體之製造

在壓製模具內使上述「5.4.1a 研磨層形成用組成物之製造」步驟中獲得之研磨層形成用組成物在 180℃ 進行交聯反應 20 分鐘，獲得直徑 845mm，厚度 3.2mm 之圓柱狀成形體（研磨層基體）。

5.4.1c 研磨墊之製造

將上述「5.4.1b 研磨層基體之製造」步驟中製造之研磨層基體設定在寬帶砂光機（Wide belt Sander）設備（名南製作所股份有限公司製）之插入口中，邊以 500rpm 旋轉輥，邊對成形體之表面及背面，依序使用粒度網目 #120、#150 及 #220 之砂紙（KOVAX 股份有限公司製造），分別以 0.1m/s 之速度轉動，平均每邊研削掉 0.1mm（總研削量平均為表面、背面各為 0.3mm）。

接著，僅表面再使用 #320 之砂紙，與上述同樣研削 0.1mm，獲得直徑 845mm，厚度 2.5mm 之墊。

5.4.1d 化學機械研磨用墊之製造

將上述「5.4.1c 研磨墊之製造」步驟中製造之研磨墊以吸引壓力 20kPa 吸引固定在切削加工機（加藤機械股份有限公司製）之壓盤上。以該狀態，在離中心之半徑 10mm 遠之位置以間距 2mm 形成寬度 0.5mm、深度 1mm 之同心圓狀溝群，接著，使用相同機械，切削離中心 254mm 之位置，製造直徑 508mm，厚度 2.5mm 之化學機械研磨用墊。

5.4.2 實施例 20~25、30~33、比較例 9~13、15、16

上述「5.4.1a. 研磨層形成用組成物之製造」步驟中，除將聚胺基甲酸酯種類、水溶性粒子及交聯劑之含量變更為表 4~表 6 中所述者以外，餘均與實施例 19 之化學機

械研磨用墊之製造方法相同，製造實施例 20~25、30~33、比較例 9~13、15、16 之化學機械研磨用墊。

5.4.3 實施例 26~29、比較例 14

5.4.3a 研磨層形成用組成物之製造

上述「5.4.1a. 研磨層形成用組成物之製造」步驟中，除將聚胺基甲酸酯種類、水溶性粒子之含量變更爲表 4~表 6 中所述者以外，餘均相同，製造研磨層形成用組成物。

5.4.3b 研磨層基體之製造

利用調溫至 160℃ 之 RUDER 擠出機混練上述「5.4.3a 研磨層形成用組成物之製造」步驟中獲得之研磨層形成用組成物，獲得研磨層形成用組成物之片粒。接著，將具有直徑 850mm、深度 3.0mm 之空穴之模型調溫至 40℃。接著，準備將圓筒內之溫度設定成 160℃ 之射出成形機（三菱重工塑膠技術股份有限公司製；形式 1600MMIIIW）。使所得片粒在圓桶裝加熱軟化，使之快速押入模型中成形，藉此獲得直徑 845mm，厚度 3.2mm 之圓柱狀成形體（研磨層基體）。

5.4.3c 研磨墊之製造

對上述「5.4.3b 研磨層基體之製造」步驟中製造之研磨層基體，以與上述「5.4.1c 研磨墊之製造」之步驟相

同之方法獲得研磨墊。

5.4.3d 化學機械研磨用墊之製造

對上述「5.4.3c 研磨墊之製造」步驟中製造之研磨墊，以與上述「5.4.1d 化學機械研磨用墊之製造」之步驟相同之方法，獲得實施例 26~29 及比較例 14 之化學機械研磨用墊。

5.5 化學機械研磨之評價

對以上述「5.4 化學機械研磨用墊之製造」製造之化學機械研磨用墊之未形成溝槽之面層合雙面膠帶 #422 (3M 公司製造) 後，安裝於化學機械研磨裝置 (應用材料公司製造，型式「Mirra」)，以下述條件進行化學機械研磨，並評價研磨特性。結果一併列於表 4~表 6 中。

- 研磨頭轉速：120rpm
- 研磨頭荷重：1.5psi (10.3 kPa)
- 台轉速：120rpm
- 化學機械研磨用水性分散體供給速度：200cm³/分鐘
- 化學機械研磨用水性分散體：CMS7401/CMS7452 (

JSR 股份有限公司製造)

5.5.1 研磨速度之計算

使用在貼附 8 吋熱氧化膜之矽基板上設置膜厚 15,000

埃之銅膜者做為被研磨物，以上述條件進行化學機械研磨處理 1 分鐘，使用導電式膜厚測定器（KLA-Tencor 公司製造，型式「OMNIMAP RS75」）測定處理前後之膜厚，由處理前後之膜厚及研磨處理時間計算研磨速度。結果一併列於表 4~表 6 中。又，研磨速度之值愈大愈好，但較好為 800nm/分鐘以上，更好為 850nm/分鐘以上，最好為 900nm/分鐘以上。

5.5.2 終點檢出時間及平坦性之評價

使用貼附圖型之晶圓（SEMATECH INTERNATIONAL 公司製造，型式「SEMATECH 845」）作為被研磨物。終點檢出時間係藉由測定自研磨開始後直至由台上發出之紅外線所檢測之終點之時間而求得。又，終點檢出時間愈短愈好，但較好為 90 秒以下，更好為 80 秒以下，最好為 70 秒以下。

平坦性為對前述貼附圖形之晶圓研磨終點檢出時間之 1.2 倍之時間後，對寬度 100 μ m 之銅配線部與寬度 100 μ m 之絕緣部交互連續之圖型於對長度方向為垂直方向上之 3.0mm 連續部分，使用精密階差計（KLA-Tencor 公司製造，型式「HRP-240」），藉由測定配線寬度 100 μ m 部份之銅配線之凹陷量（以下亦稱為「凹陷量」）進行評價。結果列於表 4~表 6 中。又，凹陷量較好小於 30nm，更好小於 25nm，最好小於 20nm。

5.5.3 刮痕之評價

研磨處理後之貼附上述圖型之晶圓之被研磨面中，使用 Surface scan SP1 (KLA-Tencor 公司製)，對銅配線部之範圍 $120\ \mu\text{m} \times 120\ \mu\text{m}$ 之單位區域進行隨機 200 處之觀察，測定每單位區域中之刮痕個數。結果列於表 4~表 6 中。又刮痕較好小於 90 個，更好小於 70 個，最好小於 50 個。

5.5.4 切割率之評價

於上述化學機械研磨裝置上安裝以上述「5.4 化學機械研磨用墊之製造」所製造之化學機械研磨用墊，使用 A165 (3M 公司製) 作為整修器 (dresser)，以台轉數 60rpm，整修器轉速 65rpm，整修器荷重 4.5kgf 之條件進行整修 1 小時。對整修前後之研磨層，使用超高精度雷射變位計 (KEYENCE 公司製造，「LC-2400」)，於通過化學機械研磨用墊之中心之直線上以每 30mm 之間隔測定 15 點之變位量。以整修前後之化學機械研磨用墊之厚度 (μm) 之差作為磨耗量，對其除以進行整修之時間 (60 分) 之值作為切割速率 ($\mu\text{m}/\text{分鐘}$)。其結果列於表 4~表 6 中。又，切割速率可作為化學機械研磨用墊之壽命指標，較好小於 $3.5\ \mu\text{m}/\text{分鐘}$ ，更好小於 $3.0\ \mu\text{m}/\text{分鐘}$ ，最好小於 $2.5\ \mu\text{m}/\text{分鐘}$ 。

〔表 4〕

研磨層形成 用組成物	聚胺基甲酸酯 種類	實施例 19	實施例 20	實施例 21	實施例 22	實施例 23	實施例 24	實施例 25	實施例 26
		A	D	E	F	F	G	H	I
研磨性能	質量份	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	種類	β -CD	β -CD	β -CD	β -CD	β -CD	β -CD	β -CD	β -CD
	水溶性粒子 質量份	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	2.0
	交聯劑 種類	PERCUMYL D	PERCUMYL D	PERCUMYL D	PERCUMYL D	PERCUMYL D	PERCUMYL D	PERCUMYL D	
研磨性能	質量份	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	0.5	0.5	
	研磨速度(nm/分鐘)	804	810	860	978	995	810	850	800
	終點檢出速度(秒)	87	83	86	70	65	89	85	86
	凹陷量(nm)	23	26	23	19	18	26	28	19
	切削速率(μ m/分鐘)	3.5	3.3	3.0	2.5	2.8	3.1	3.3	0.5
研磨性能	刮痕(個)	82	78	50	21	29	39	57	35

[表 5]

		實施例 27	實施例 28	實施例 29	實施例 30	實施例 31	實施例 32	實施例 33
研磨層形成 用組成物	聚胺基甲酸酯 種類	I	I	I	L	M	N	O
	質量份	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	種類	β -CD	β -CD	硫酸鉀	β -CD	β -CD	β -CD	β -CD
	質量份	34.0	95.0	182.0	34.0	34.0	34.0	34.0
	種類				PERCUMYLD	PERCUMYLD	PERCUMYLD	PERCUMYLD
	質量份				0.5	1.5	0.5	0.5
研磨性能	研磨速度(nm/分鐘)	820	840	810	807	820	815	804
	終點檢出速度(秒)	84	80	86	84	82	90	84
	凹陷量(nm)	22	24	23	28	27	26	23
	切削速率(μ m/分鐘)	0.9	1.5	1.8	2.8	3.1	3.5	3.4
	刮痕(個)	10	4	7	43	55	78	65

[表 6]

	聚胺基甲酸酯	種類 質量份	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15	比較例 16
			P	P	Q	Q	R	U	V	W
研磨層形成 用組成物	聚胺基甲酸酯	質量份	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
		種類	β -CD	β -CD	β -CD	β -CD	β -CD	β -CD	β -CD	β -CD
	水溶性粒子	質量份	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0
		種類	PERCUMYL D	PERCUMYL D	PERCUMYL D	PERCUMYL D	PERCUMYL D		PERCUMYL D	PERCUMYL D
研磨性能	交聯劑	質量份	0.5	1.5	0.5	1.5	0.5		0.5	0.5
		研磨速度(nm/分鐘)	764	950	690	784	824	830	806	680
	終點檢出速度(秒)		86	70	96	84	85	82	82	99
		凹陷量(nm)	25	18	33	29	13	45	24	42
	切削速率(μ m/分鐘)		3.7	5.4	3.2	4.2	4.7	1.2	4.2	3.8
		刮痕(個)	94	167	115	148	136	124	153	57

5.6 化學機械研磨用墊之評價結果

依據表 4~表 5，實施例 19~33 之化學機械研磨用墊在研磨速度、終點檢出速度、凹陷量（平坦性）、切割速率及刮痕五項目之研磨特性中之任一項均獲得較佳之結果。

相對於此，比較例 9~16 之化學機械研磨用墊在上述五項目之各研磨特性中均獲得兩項目以上成為不良之結果。

由上述實施例及比較例之結果可知，本發明之熱可塑性聚胺基甲酸酯組成物具有良好之力學特性及加工性。而且，藉由使用其作為研磨層形成用組成物，可製造具有研磨速度、終點檢出速度及平坦性、以及刮痕性能優異，且壽命優異之研磨層之化學機械研磨墊。

【圖式簡單說明】

圖 1 為模式性顯示本實施形態之化學機械研磨用墊之剖面圖。

圖 2 為圖 1 中區域 I 之放大圖。

圖 3 為模式性顯示本實施形態之化學機械研磨用墊之平面圖。

圖 4 為模式性顯示第 1 變形例之化學機械研磨用墊之平面圖。

圖 5 為模式性顯示第 2 變形例之化學機械研磨用墊之平面圖。

【 主 要 元 件 符 號 說 明 】

10： 研 磨 層

12： 支 撐 層

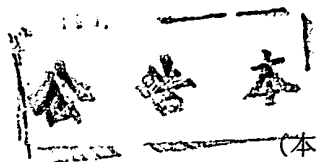
14： 研 磨 裝 置 用 壓 盤

16、 17、 18、 19： 溝 槽

20： 研 磨 面

24： 側 面

100、 200、 300： 化 學 機 械 研 磨 用 墊



發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99119703

G86 7/0 (2006.01)

※申請日：99年06月17日

※IPC分類：

G08L 15/4 (2006.01)

G08J 7/4 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

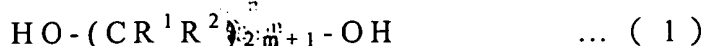
聚胺基甲酸酯及含其之研磨層形成用組成物、以及化學機械研磨用墊片及使用其之化學機械的研磨方法

B24D 3/2 (2006.01)

B24B 37/4 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明之聚胺基甲酸酯，為使至少含有 (A) 二異氰酸酯、(B) 多元醇及 (C) 鏈延長劑之混合物反應獲得之聚胺基甲酸酯，其特徵為前述 (B) 多元醇之數平均分子量為 400~5,000，前述 (C) 鏈延長劑含有 (C1) 以下述通式 (1) 表示之化合物，及 (C2) 以下述通式 (2) 表示之化合物，前述化合物 (C1) 及前述化合物 (C2) 之數平均分子量小於 400，且由前述化合物 (C1) 之莫耳數 (M₁) 及前述化合物 (C2) 之莫耳數 (M₂) 算出之 M₁ / (M₁+M₂) 之值為 0.25~0.9。



三、英文發明摘要：

圖 1

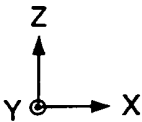
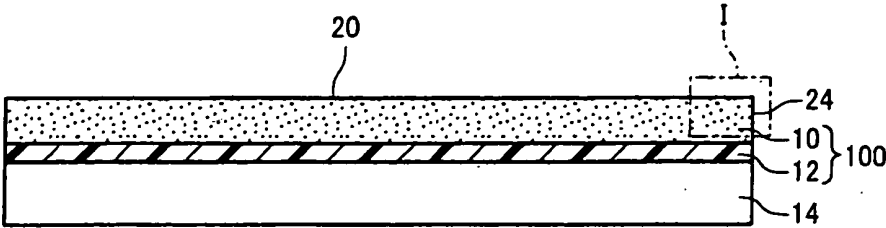


圖 2

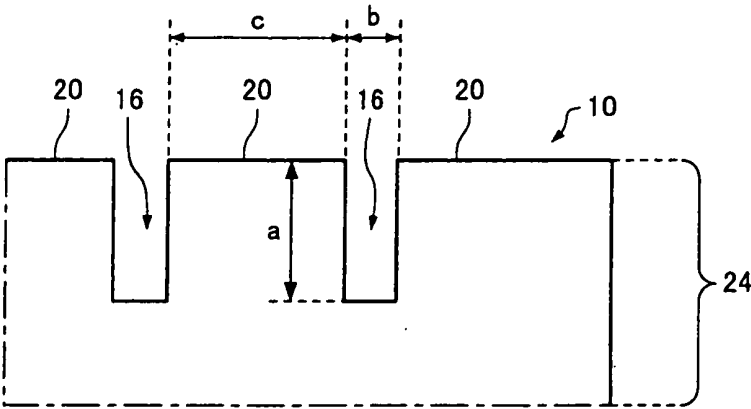


圖 3

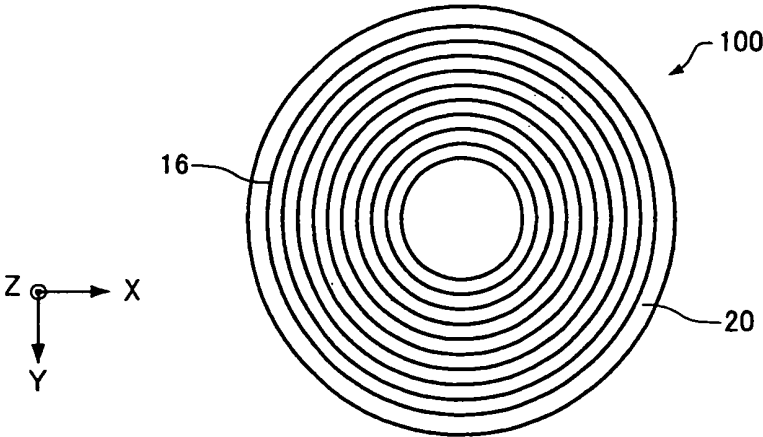


圖4

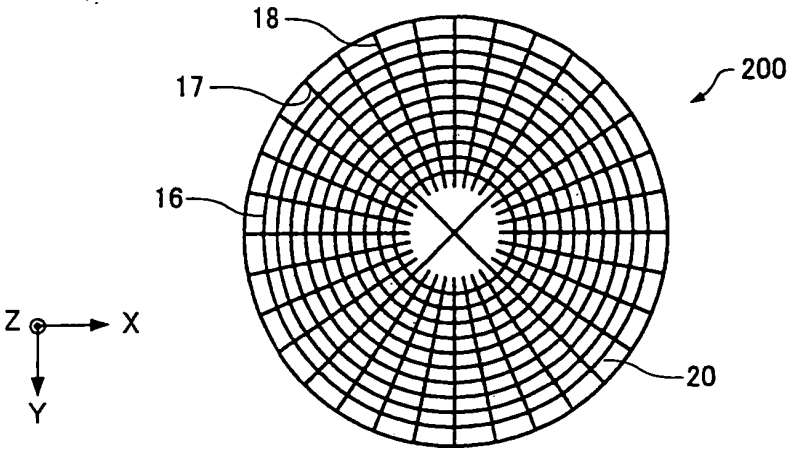
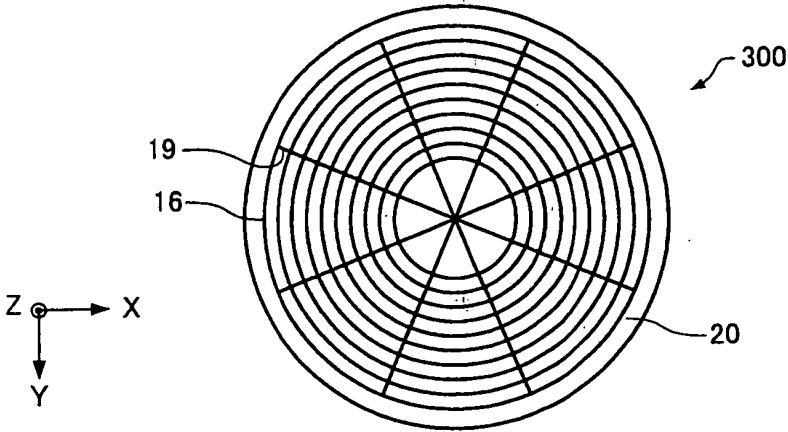


圖5



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

七、申請專利範圍：

1. 一種研磨層形成用組成物，其特徵係包含下列成分：

水溶性粒子、交聯劑、及

聚胺基甲酸酯，其係使至少含有（A）二異氰酸酯、（B）多元醇及（C）鏈延長劑之混合物反應獲得之聚胺基甲酸酯，其中前述（B）多元醇之數平均分子量為 400~5,000，前述（C）鏈延長劑含有（C1）以下述通式（1）表示之化合物及（C2）以下述通式（2）表示之化合物，前述化合物（C1）及前述化合物（C2）之數平均分子量小於 400，且由前述化合物（C1）之莫耳數（ M_1 ）及前述化合物（C2）之莫耳數（ M_2 ）算出之 $M_1 / (M_1 + M_2)$ 之值為 0.25~0.9，



（上述通式（1）中，複數存在之 R^1 及 R^2 各獨立表示氫原子， m 為 1~13 之任意整數），



（上述通式（2）中，複數存在之 R^3 及 R^4 各獨立表示氫原子， n 為 1~12 之任意整數）。

2. 一種化學機械研磨用墊片，其特徵係使用申請專

利範圍第 1 項之研磨層形成用組成物所製造。

3. 一種化學機械研磨方法，其特徵係使用申請專利範圍第 2 項之化學機械研磨用墊片進行化學機械研磨。