



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201323496 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：101134971

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 24 日

(51)Int. Cl.：

C08K3/36 (2006.01)

C08G18/12 (2006.01)

C08G18/32 (2006.01)

B24D11/00 (2006.01)

B24B37/00 (2012.01)

H01L21/304 (2006.01)

(30)優先權：2011/10/19 日本

2011-229669

(71)申請人：迪愛生股份有限公司 (日本) DIC CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：小田善之 ODA, YOSHIYUKI (JP)；須崎弘 SUZAKI, HIROSHI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 22 頁

(54)名稱

拋光墊用胺基甲酸酯樹脂組成物及聚胺基甲酸酯拋光墊

(57)摘要

本發明欲解決的課題在於提供一種拋光特性(高拋光速率、無刮痕性、平坦性)優異之 CMP 法的拋光墊。本發明關於一種拋光墊用胺基甲酸酯樹脂組成物，係包含含有具有異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物(A)的主劑、以及含有具有與異氰酸酯基反應之官能基的化合物(B)之硬化劑，其特徵為：更包含燻製二氧化矽(C)。又，提供一種使用該組成物而得的聚胺基甲酸酯拋光墊。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201323496 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：101134971

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 24 日

(51)Int. Cl. : **C08K3/36 (2006.01)** **C08G18/12 (2006.01)**
C08G18/32 (2006.01) **B24D11/00 (2006.01)**
B24B37/00 (2012.01) **H01L21/304 (2006.01)**

(30)優先權：2011/10/19 日本 2011-229669

(71)申請人：迪愛生股份有限公司 (日本) DIC CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：小田善之 ODA, YOSHIYUKI (JP)；須崎弘 SUZAKI, HIROSHI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 22 頁

(54)名稱

拋光墊用胺基甲酸酯樹脂組成物及聚胺基甲酸酯拋光墊

(57)摘要

本發明欲解決的課題在於提供一種拋光特性(高拋光速率、無刮痕性、平坦性)優異之 CMP 法的拋光墊。本發明關於一種拋光墊用胺基甲酸酯樹脂組成物，係包含含有具有異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物(A)的主劑、以及含有具有與異氰酸酯基反應之官能基的化合物(B)之硬化劑，其特徵為：更包含燻製二氧化矽(C)。又，提供一種使用該組成物而得的聚胺基甲酸酯拋光墊。

發明摘要

※ 申請案號： 101134971

※ 申請日： 101.9.24

※IPC 分類：

C08K 3/36 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

B24D 11/60 (2006.01)

B24B 37/60 (2012.01)

H01L 21/304 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

拋光墊用胺基甲酸酯樹脂組成物及聚胺基甲酸酯拋光墊

【中文】

本發明欲解決的課題在於提供一種拋光特性(高拋光速率、無刮痕性、平坦性)優異之 CMP 法的拋光墊。本發明關於一種拋光墊用胺基甲酸酯樹脂組成物，係包含含有具有異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物(A)的主劑、以及含有具有與異氰酸酯基反應之官能基的化合物(B)之硬化劑，其特徵為：更包含燻製二氧化矽(C)。又，提供一種使用該組成物而得的聚胺基甲酸酯拋光墊。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

拋光墊用胺基甲酸酯樹脂組成物及聚胺基甲酸酯拋光墊

【技術領域】

[0001]

本發明係關於一種在玻璃基板、矽晶圓、半導體元件等之玻璃拋光領域使用的熱硬化性胺基甲酸酯(TSU)型之拋光墊用胺基甲酸酯樹脂組成物以及使用該組成物而得的聚胺基甲酸酯拋光墊。

【先前技術】

[0002]

液晶顯示器(LCD)用玻璃基板、硬碟(HDD)用玻璃基板、記錄裝置用玻璃碟、光學用透鏡、矽晶圓、半導體元件等均需要高度的表面平坦性與面內均勻性。

在半導體元件中，隨著半導體電路的積體度急劇增大，以高密度化為目的的微細化、多層配線化不斷發展，使加工面進一步高度地平坦化的技術變得重要。另一方面，在液晶顯示器用玻璃基板中，隨著液晶顯示器的大型化，需要加工面有更高度的平坦性。隨著平坦性之需要的提高，對拋光加工中的拋光精度、拋光效率等之需要性能逐漸提高。

[0003]

在半導體元件、光元件的製造程序中，作為可形成具有優異平坦性之表面的拋光方法，係廣泛採用化學機械拋光法，即所謂的 CMP(Chemical Mechanical Polishing)。

CMP 法中，通常採用在拋光加工時供給在鹼溶液或酸溶液中分散磨粒(拋光粒子)而形成的漿料(拋光液)並進行拋光之所謂的游離磨粒方式。亦即，被拋光物(的加工面)係藉由利用漿料中磨粒之機械作用與利用鹼溶液或酸溶液之化學作用而予以平坦化。隨著對加工面所需要之平坦性的高

度化，對 CMP 法所需要的拋光精度、拋光效率等之拋光性能，具體而言為高拋光速率、無刮痕性、高平坦性之需要提高。作為 CMP 之游離磨粒方式的拋光墊，例如，有人報導一種使磨耗程度適當化並實現拋光性能穩定化的技術(例如，參照專利文獻 1)。另一方面，從廢液處理、成本問題的觀點，亦有人提出一種不未使用游離磨粒的固定磨粒型拋光墊(例如，參照專利文獻 2)。

[0004]

然而，前述的游離磨粒方式的拋光墊，為了控制磨耗量而將 R 值設定為 0.7~0.9 的較低值，因此存在有聚胺基甲酸酯樹脂稍脆，熟成時間達到數月等品質不穩定的問題。又，前述作為非游離磨粒方式的固定磨粒型拋光墊存在無論如何也容易產生刮痕的問題。

[0005]

綜上所述，從產業界的觀點，實際情況為:雖然強烈需要滿足對精密拋光不斷要求的高拋光速率、無刮痕性、平坦性的拋光墊，但這種拋光墊尚未出現。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0006]

[專利文獻 1]日本特開 2010-76075 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2011-142249 號公報

【發明內容】

【發明所欲解決的問題】

[0007]

本發明欲解決的問題在於提供一種拋光特性(高拋光速率、無刮痕性、平坦性)優異之 CMP 法的拋光墊。

【解決問題之技術手段】

[0008]

本案發明人等在為了解決前述問題而進行研究的過程中，著眼於添加劑的種類進行仔細研究，結果發現藉由添加燻製二氧化矽，可得到解決前

述問題的拋光墊，進而完成本發明。

[0009]

亦即，本發明提供一種拋光墊用胺基甲酸酯樹脂組成物，係包含：含有具有異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物(A)的主劑、以及含有具有與異氰酸酯基反應之官能基的化合物(B)之硬化劑，其特徵為：更包含燻製二氧化矽(C)；並提供一種聚胺基甲酸酯拋光墊。

【對照先前技術之功效】

[0010]

本發明的拋光墊用胺基甲酸酯樹脂組成物，可提供一種高拋光速率、無刮痕性、平坦性優異的拋光墊。又，即使長期間使用，其拋光特性也不易下降，而且耐久性優異。

[0011]

因此，使用本發明的拋光墊用胺基甲酸酯樹脂組成物而得的聚胺基甲酸酯拋光墊，對於液晶顯示器(LCD)用玻璃基板、硬碟(HDD)用玻璃基板、記錄裝置用玻璃碟、光學用透鏡、矽晶圓、半導體元件、LED 用藍寶石基板、碳化矽基板、砷化鎵基板等之半導體基板、光學基板、磁性基板等需要高度的表面平坦性與面內均勻性的高精度拋光加工係為有用。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[0012]

本發明的拋光墊用胺基甲酸酯樹脂組成物包含：含有具有異氰酸酯基的胺基甲酸酯預聚物(A)(以下簡稱為「胺基甲酸酯預聚物(A)」。)的主劑、含有具有與異氰酸酯基反應的官能基之化合物(B)(以下簡稱為「化合物(B)」。)的硬化劑、以及燻製二氧化矽(C)。

[0013]

首先，對於前述胺基甲酸酯預聚物(A)進行說明。前述胺基甲酸酯預聚物係根據以往公知的方法，使聚異氰酸酯(a1)與多元醇(a2)反應而得者。

[0014]

作為前述聚異氰酸酯(a1)，例如，可列舉出甲苯二異氰酸酯(TDI-100;2,4-體的甲苯二異氰酸酯、TDI-80;2,4-體與 2,6-體的甲苯二異氰酸酯的混合物且 2,4-體/2,6-體=80/20 質量比)、聯甲苯二異氰酸酯(TODI)、二苯基甲烷二異氰酸酯(簡稱 MDI;其 4,4'-體、2,4'-體或 2,2'-體、或是該等的混合物)、聚亞甲基聚苯基聚異氰酸酯、碳二醯亞胺化二苯基甲烷聚異氰酸酯、苯二甲基二異氰酸酯(XDI)、1,5-萘二異氰酸酯(NDI)、四甲基二甲苯二異氰酸酯等之芳香族系二異氰酸酯;或異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)、氫化二苯基甲烷二異氰酸酯(氫化 MDI)、氫化苯二甲基二異氰酸酯(氫化 XDI)等之脂環族系二異氰酸酯;或六亞甲基二異氰酸酯、二聚酸二異氰酸酯、降莖烯二異氰酸酯等之脂肪族系二異氰酸酯等。其中，從可進一步提高拋光特性的觀點、更容易控制操作時之反應性的觀點，甲苯二異氰酸酯(TDI)、聯甲苯二異氰酸酯(TODI)、氫化二苯基甲烷二異氰酸酯(氫化 MDI)較為理想。

[0015]

作為前述多元醇(a2)，例如，可使用選自於由低分子量多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚醚多元醇、聚丁二烯多元醇、矽酮多元醇所構成的群組中之至少一種的多元醇。該等多元醇的種類及量可根據使用的用途進行適當選擇，但從耐水解性的觀點，使用聚醚多元醇較佳，且使用聚四亞甲基醚二醇為特佳。

[0016]

作為前述低分子量多元醇，例如，可列舉出乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇(2,2-二甲基-1,3-丙二醇)、2-異丙基-1,4-丁二醇、3-甲基-2,4-戊二醇、2,4-戊二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,4-二甲基-1,5-戊二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、1,5-己二醇、1,6-己二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-乙基-1,6-己二醇、1,7-庚二醇、3,5-庚二醇、1,8-辛二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇等之脂肪族二醇;環己烷二甲醇(例如，1,4-環己烷二甲醇)、環己烷二醇(例如，1,3-環己烷二醇、1,4-環己烷二醇)、2-雙(4-羥基環己基)-丙烷等之脂環式二醇;三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、己糖醇類、戊糖醇類、丙三醇、聚丙三醇、季戊四醇、二季

戊四醇、四羥甲基丙烷等之三元以上的多元醇等。

[0017]

作為前述聚酯多元醇，例如，可列舉出前述低分子量多元醇等之多元醇與多元羧酸、多元羧酸的酯形成性衍生物(酯、酸酐、鹵化物等)、內酯、羥基羧酸等之酯化物。作為前述多元羧酸，例如，可列舉出草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、2-甲基琥珀酸、2-甲基己二酸、3-甲基己二酸、3-甲基戊二酸、2-甲基辛二酸、3,8-二甲基癸二酸、3,7-二甲基癸二酸、脂肪族二羧酸(例如，氫化二聚酸、二聚酸等)、芳香族二羧酸(例如，鄰苯二甲酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸、萘二羧酸等)、脂環式二羧酸(例如，環己烷二羧酸等)、三羧酸(例如，偏苯三酸、均苯三酸、蓖麻油脂肪酸的三聚物等)、四羧酸(例如，均苯四酸)等。作為前述多元羧酸的酯形成性衍生物，例如，可列舉出酸酐、鹵化物(氯化物、溴化物等)、酯(例如，甲酯、乙酯、丙酯、異丙酯、丁酯、異丁酯、戊酯等之低級脂肪族酯)等。作為前述內酯，例如，可列舉出 γ -己內酯、 δ -己內酯、 ϵ -己內酯、二甲基- ϵ -己內酯、 δ -戊內酯、 γ -戊內酯、 γ -丁內酯等。又，前述羥基羧酸，例如，可為前述內酯開環而得之結構的羥基羧酸。

[0018]

作為前述聚醚多元醇，例如，可列舉出氧化乙烯加成物、氧化丙烯加成物、聚四亞甲基二醇、前述低分子量多元醇的氧化物加成物等。作為前述氧化乙烯加成物，例如，可列舉出二乙二醇、三乙二醇等，作為前述氧化丙烯加成物，例如，可列舉出二丙二醇、三丙二醇等。作為前述低分子量多元醇的氧化物加成物，例如，可列舉出氧化乙烯加成物、氧化丙烯加成物、氧化乙烯和氧化丙烯加成物等。

[0019]

作為前述聚碳酸酯多元醇，例如，可使用使碳酸酯及/或光氣與後述的多元醇反應而得者。

[0020]

作為前述碳酸酯，例如，可列舉出碳酸甲酯、碳酸二甲酯、碳酸乙酯、碳酸二乙酯、環碳酸酯、碳酸二苯酯等。

[0021]

又，作為前述可與碳酸酯、光氣反應的多元醇，例如，可列舉出乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,5-己二醇、1,6-己二醇、2,5-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,4-環己烷二甲醇、氫醌、間苯二酚、雙酚 A、雙酚 F、4,4'-聯苯酚等之較低分子量的二羥基化合物；聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亞甲基二醇等之聚醚多元醇；或聚六亞甲基己二酸酯、聚六亞甲基琥珀酸酯、聚己內酯等之聚酯多元醇等。

[0022]

作為除了低分子量多元醇以外之前述多元醇(a2)的數量平均分子量，從聚胺基甲酸酯樹脂的優異的強度伸長率、黏彈性的觀點，較佳為 500~5,000 的範圍，特佳為 500~2,000 的範圍。再者，前述多元醇(a2)的數量平均分子量表示由羥基價、酸價求出的數量平均分子量。

數量平均分子量 = $(56,100 \times f) / (\text{羥基價} + \text{酸價})$

而且，f:官能基數

[0023]

製造前述預聚物(A)的方法，可使用以往公知的方法，但在製造時，可視需要使用三級胺催化劑、有機金屬系催化劑等而促進反應。

[0024]

作為前述預聚物(A)的異氰酸酯基當量(NCO 當量)，較佳為 200~750g/eq. 的範圍，更佳為 250~700g/eq. 的範圍。

[0025]

接著，對於前述硬化劑進行說明。前述硬化劑可含有作為必要成分的化合物(B)，同時更含有作為發泡劑的水(D)、催化劑(E)以及整泡劑(F)等。

[0026]

前述化合物(B)，只要是相對於具有異氰酸酯基的化合物為具有良好反應性之具有官能基者即可，例如，可列舉出胺化合物、多元醇類。

[0027]

作為前述胺化合物，例如，可列舉出乙二胺、1,6-己二胺、哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、異佛爾酮二胺、4,4'-二環己基甲烷二胺、3,3'-二甲基-4,4'-二環己基甲烷二胺、1,4-環己烷二胺、1,2-丙二胺、二乙三胺、三乙四胺、3,3'-二氯-4,4'-二胺基二苯基甲烷、聚胺基氯苯基甲烷化合物、PANDEX E-50(商標:DIC 股份有限公司製造，聚胺基氯苯基甲烷化合物)等胺化合物;肼、醯肼等之肼類等。

[0028]

作為前述多元醇類，可列舉出前述的聚四亞甲基二醇、聚丙二醇等之聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、低分子量多元醇等。

[0029]

上述化合物(B)可單獨使用，也可將 2 種以上併用。亦即，可使用將胺化合物溶解在多元醇類中而得者。當併用 2 種以上前述化合物(B)時，可形成前述主劑與含有 2 種以上化合物(B)的硬化劑之 2 液系的胺基甲酸酯樹脂組成物，也可將硬化劑分為 2 液以上(例如，化合物(B)以及與前述(B)不同的化合物(B))。

[0030]

作為前述化合物(B)，在前述物質中，從耐熱水性、耐磨耗性的觀點，較佳為聚胺基氯苯基甲烷化合物，特佳為 3,3'-二氯-4,4'-二胺基二苯基甲烷。

[0031]

前述化合物(B)的使用量，相對於前述預聚物(A)100 質量份，較佳為 15~80 質量份的範圍，更佳為 20~60 質量份的範圍。

[0032]

又，前述水(D)係為了發揮水發泡法中發泡劑的作用而摻合者。水的使用量，相對於前述化合物(B)100 質量份，較佳為 0.05~3 質量份的範圍，更佳為 0.5~2 質量份的範圍。

[0033]

作為混合主劑與硬化劑時之前述水(D)的添加方法，例如，可列舉出以下方法:預先加入並混合作為硬化劑的化合物(B)、水(D)以及視需要的催化劑(E)、整泡劑(F)等之添加劑，接著混合第一成分(A)與第二成分((B)+(D)+

其他添加劑)，使其發泡、硬化的方法；例如，當化合物(B)的熔點為 100℃ 以上時，在熔點為 100℃ 以下的其他化合物(B)中加入並混合水(D)以及視需要的催化劑(E)、整泡劑(F)等之其他添加劑，接著混合第一成分(A)、第二成分(B)及第三成分((B)+(D)+其他添加劑)，使其發泡、硬化的方法。

[0034]

作為前述催化劑(E)，例如，可列舉出三乙二胺、N,N,N',N'-四甲基己二胺、N,N,N',N'-四甲基丙二胺、N,N,N',N'',N''-五甲基二乙三胺、N,N',N'-三甲基胺基乙基哌嗪、N,N-二甲基環己胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、雙(3-二甲基胺基丙基)-N,N-二甲基丙二胺、N,N-二環己基甲胺、雙(二甲基胺基乙基)醚、N,N',N''-參(3-二甲基胺基丙基)六氫-S-三氮雜苯、N,N-二甲基苄胺、N,N-二甲基胺基乙氧基乙氧基乙醇、N,N-二甲基胺基己醇、N,N-二甲基胺基乙氧基乙醇、N,N,N'-三甲基胺基乙基乙醇胺、N,N,N'-三甲基-2-羥基乙基丙二胺、1-甲基咪唑、1-異丁基-2-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、二甲基乙醇胺、三乙醇胺等之胺系催化劑；二丁基二月桂酸錫、二辛基二月桂酸錫、辛酸錫 2-乙基己酸、辛酸鉀、二丁基錫月桂基硫醇鹽、三(2-乙基己酸)鉍等之金屬系催化劑等。其中，較佳為泡沫化特性強的三級胺。

[0035]

前述催化劑(E)的使用量，相對於前述化合物(B)100 質量份，較佳為 0.01~1.0 質量份的範圍，更佳為 0.05~0.3 質量份的範圍。當前述催化劑的摻含量為該範圍時，拋光墊的發泡狀態更加穩定。

[0036]

作為前述整泡劑(F)，只要可穩定地形成細微的氣泡即可，宜使用矽系表面活性劑。作為前述整泡劑(F)，例如，可取得作為市售商品之「SZ-1919」、「SH-192」、「SH-190」、「SZ-580」、「SRX-280A」、「SZ-1959」、「SZ-1328E」、「SF-2937F」、「SF-2938F」、「SZ-1671」、「SH-193」、「SZ-1923」(以上，東麗・道康寧股份有限公司製)等。

[0037]

接著，對於前述燻製二氧化矽(C)進行說明。前述燻製二氧化矽(C)可與前述主劑或前述硬化劑中之任一種摻合，但是從包含較多摻合量的觀點，更佳為與摻合比較大的前述主劑摻合。

[0038]

前述燻製二氧化矽(C)，可為非變質的燻製二氧化矽(親水性二氧化矽)以及通過各種表面處理劑對燻製二氧化矽的粒子表面進行疏水變性而得的疏水性燻製二氧化矽中之任一種。其中，在可進一步提高拋光特性的方面，使用疏水性燻製二氧化矽較佳。

[0039]

前述燻製二氧化矽係藉由乾式法而得者，具體而言，將四氯化矽氯化，並在高溫的火焰中進行水解而得的二氧化矽。但是，在製造步驟中，該等係形成凝聚物。

[0040]

在前述凝聚之二氧化矽的表面上存在有矽氧烷和矽醇基，係展現出親水性。另一方面，藉由使表面處理劑與該矽醇基反應，可賦予疏水性。再者，本發明中所謂的「疏水性」，係表示在前述凝聚之二氧化矽的表面上存在之矽氧烷及矽醇藉由前述表面處理劑而反應 15%以上者。

[0041]

作為前述表面處理劑，例如，可列舉出二甲基二氯矽烷、二甲基矽酮油、六甲基二矽氮烷、辛基矽烷、十六基矽烷、胺基矽烷、甲基丙烯酸基矽烷(methacryl silane)、八甲基環四矽氧烷、聚二甲基矽氧烷等之矽烷化合物。

[0042]

又，作為前述燻製二氧化矽(C)之利用 BET 法而得到的比表面積，較佳為 $30\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ 的範圍，更佳為 $60\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 的範圍，特佳為 $120\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 的範圍。

[0043]

作為前述燻製二氧化矽(C)之親水性型的市售商品，可取得「AEROSIL 50」、「AEROSIL 90G」、「AEROSIL 130」、「AEROSIL 200」、「AEROSIL 200CF」、「AEROSIL 200V」、「AEROSIL 300」、「AEROSIL 300CF」(以上，日本 AEROSIL 股份有限公司製)等。

又，作為疏水性型的市售商品，可取得「AEROSIL DT4」、「AEROSIL NA200Y」、「AEROSIL NA50H」、「AEROSIL NA50Y」、「AEROSIL

NAX50」、「AEROSIL R104」、「AEROSIL R106」、「AEROSIL R202」、「AEROSIL R202W90」、「AEROSIL R504」、「AEROSIL R711」、「AEROSIL R700」、「AEROSIL R7200」、「AEROSIL R805」、「AEROSIL R805VV90」、「AEROSIL R812」、「AEROSIL 812S」、「AEROSIL R816」、「AEROSIL R8200」、「AEROSIL R972」、「AEROSIL R972V」、「AEROSIL R974」、「AEROSIL RA200HS」、「AEROSIL RX200」、「AEROSIL RX300」、「AEROSIL RX50」、「AEROSIL RY200」、「AEROSIL RY200S」、「AEROSIL RY300」、「AEROSIL RY50」(以上，日本 AEROSIL 股份有限公司製)等。

[0044]

前述燻製二氧化矽(C)的使用量，從液體黏度以及拋光特性的觀點，更佳為相對於前述胺基甲酸酯預聚物(A)100 質量份為 0.5~2.0 質量份的範圍。又，如果為前述範圍，則前述燻製二氧化矽(C)有助於連續產生氣泡，因此而得的聚胺基甲酸酯拋光墊為低獨立氣泡率。因此，聚胺基甲酸酯拋光墊的漿料保持力提高，且拋光特性提升。

[0045]

接著，對於本發明的拋光墊用胺基甲酸酯樹脂組成物進行說明。

[0046]

用以得到本發明的拋光墊用胺基甲酸酯樹脂組成物之前述主劑與前述硬化劑的摻合比，亦即 R 值 $[R] = [\text{包含化合物(B)與水(D)的硬化劑中之可與異氰酸酯基反應的基之合計莫耳數}] / [\text{作為主劑的預聚物(A)中之異氰酸酯基的總莫耳數}]$ ，較佳為 0.7~1.1 的範圍，更佳為 0.8~1.0 的範圍。

[0047]

本發明的拋光墊用胺基甲酸酯樹脂組成物可在製造步驟的任意階段中使用抗氧劑、脫泡劑、紫外線吸收劑、磨粒、填充劑、顏料、增黏劑、阻燃劑、可塑劑、潤滑劑、抗靜電劑、耐熱穩定劑等之公知慣用的添加劑。

[0048]

作為前述填充材料，例如，可列舉出碳酸鹽、矽酸、矽酸鹽、氫氧化物、硫酸鹽、硼酸鹽、鈦酸鹽、金屬氧化物、碳化物、有機物等。

[0049]

接著，對於本發明的聚胺基甲酸酯拋光墊及其製造方法進行說明。本

發明的聚胺基甲酸酯拋光墊使用前述拋光墊用胺基甲酸酯樹脂組成物而得到，例如，可如下而得到：在前述拋光墊用胺基甲酸酯樹脂組成物中視需要加入並混合前述的添加劑，注入至既定形狀的模具內使其發泡、硬化，並從模具中取出發泡成形物，進行切片等加工而成爲片狀等之適當形狀。

[0050]

作爲本發明的聚胺基甲酸酯拋光墊之製造方法，除了上述的水發泡法以外，例如，也可採用添加中空珠的方法、機械起泡泡法、在混合腔室中導入並混合非反應性氣體的機械發泡法、化學發泡法等之公知慣用的方法，且沒有特別限制。

[0051]

作爲本發明的聚胺基甲酸酯拋光墊的製造方法之具體例，例如，可列舉出包含[步驟 1]~[步驟 5]之一連串的製造方法。

[0052]

[步驟 1]主劑(第一成分)的製備步驟

在具備氮氣導入管、冷凝器、溫度計、冷卻機的反應裝置中，分別加入例如聚異氰酸酯(a1)和多元醇(a2)，並在氮氣環境下一邊攪拌，一邊在較佳爲 70~90℃ 的範圍、更佳爲 75~85℃ 的範圍下進行反應，合成胺基甲酸酯預聚物(A)，得到含有前述胺基甲酸酯預聚物(A)以及較佳含有燻製二氧化矽(C)的主劑。

[0053]

[步驟 2]主劑與硬化劑的混合步驟

接著，混合前述含有胺基甲酸酯預聚物(A)的主劑(第一成分)與含有化合物(B)、較佳含有水(D)以及催化劑(E)的硬化劑(第二成分)並攪拌，形成反應液。但是在化合物(B)的熔點爲 100℃ 以上時，例如，也可將水(D)及催化劑(E)溶解在與前述不同的化合物(B)中而形成第三成分，且混合第一成分/第二成分/第三成分並攪拌，形成反應液。

在混合時，將含有胺基甲酸酯預聚物(A)的主劑(第一成分)、含有化合物(B)的硬化劑(第二成分)以及視情況的前述第三成分加入至混合鑄型機各個槽中，且將前述含有胺基甲酸酯預聚物(A)的主劑(第一成分)加熱至較佳 40~80℃，將前述硬化劑(第二成分)加熱至較佳 40~120℃，將視情況的第

三成分加熱至 30~70℃，並將該等各別在混合鑄型機中進行混合。

[0054]

[步驟 3]鑄型步驟

使用軟管等，將從混合鑄型機中吐出的前述反應液注入至預先加溫至較佳 40~120℃的模具內。

[0055]

[步驟 4]硬化步驟

在注入至模具內的狀態下將反應液加熱保持在適當的溫度範圍(例如，40~120℃的範圍)，使其發泡、硬化，且較佳在 40~120℃的模具內放置 30 分鐘~2 小時後，取出該成形品，並在較佳 100~120℃、8~17 小時的條件下進行後硬化，形成成形品。

[0056]

[步驟 5]切片步驟

將前述成形品切成適當厚度的片狀。切片後的片厚度依據拋光目的進行設定即可，並沒有特別限制，但例如，較佳為 0.6~2.0mm 的範圍。

[0057]

如前述進行而得到的聚胺基甲酸酯拋光墊，例如使用雙面膠，將其固定在表面平板(surface plate)，使固定的聚胺基甲酸酯拋光墊與表面平板一起旋轉，且不斷地於其上供給含有拋光磨粒的拋光漿料，同時將半導體基板、光學基板、磁性基板等按壓在聚胺基甲酸酯拋光墊上，並進行拋光。

[0058]

作為前述磨粒，可列舉出膠體二氧化矽、氧化鈾、氧化鋯、碳化矽、氧化鋁等。

[實施例]

[0059]

以下，使用實施例更詳細地說明本發明。

[0060]

[實施例 1]《聚胺基甲酸酯拋光墊(P-1)之製造》

在具備氮氣導入管、冷卻用冷凝器、溫度計、攪拌機的 4 口圓底燒瓶中，加入 37 質量份甲苯二異氰酸酯(「TDI-100」，日本聚胺基甲酸酯工業股

份有限公司製造)，並開始攪拌。接著，加入 63 質量份聚四亞甲基二醇(數量平均分子量為 1,000)並混合，在氮氣流下於 60°C 進行 8 小時反應，得到異氰酸酯基當量為 335 的胺基甲酸酯預聚物(A-1)。在得到的胺基甲酸酯預聚物(A-1)中添加 1.25 質量份親水性二氧化矽(商品名:「Reolosil QS20L」，比表面積=220m²/g，德山股份有限公司製)，在 Disper 分散機中充分混合，形成第一成分。得到的第一成分的異氰酸酯基當量為 342。

接著，將 3,3'-二氯-4,4'-二胺基苯基甲烷(以下，簡稱為「MBOCA」。)在 120°C 下熔融，形成第二成分。

其次，摻合 100 質量份聚丙二醇(以下，簡稱為「PPG」。數量平均分子量為 3,000，f=3)、7.0 質量份離子交換水、0.5 質量份雙(二甲基胺基乙基)醚以及 4 質量份表面張力為 21.3mN/m(25°C)的聚醚變性矽酮整泡劑，充分攪拌混合，形成第三成分。

之後，在混合型彈性體鑄型機(「EA-408 型」東邦機械工業股份有限公司製)的 3 個槽中分別加入前述第一成分、第二成分、第三成分，並進行減壓脫泡。接著，在溫度調節至 60°C 的模具(內部尺寸為 500×500×20mm)中，使 R 值=0.9，以第一成分/第二成分/第三成分=74.1/22.0/3.9(質量比)的摻合比注入 3350g(第一+第二+第三成分)。

- 吐出量=7,500g/min(第一+第二+第三成分)
- 混合機轉速=3,500rpm
- 混合腔室內乾燥空氣導入=無

然後，立即關閉模具的蓋子，在 60°C 下保持 30 分鐘後，取出成形品。進一步將得到的成形品在 110°C 下進行 16 小時的後硬化。

以切片機將得到的成形品切成 1.4mm 的厚度，得到片狀的聚胺基甲酸酯拋光墊(P-1)。

[0061]

[實施例 2]《聚胺基甲酸酯拋光墊(P-2)的製造》

除了將親水性二氧化矽(商品名:「Reolosil QS20L」)變更爲以二甲基矽酮油進行疏水變性的燻製二氧化矽(商品名:「AEROSIL RY200S」，比表面積=130m²/g，日本 AEROSIL 股份有限公司製)以外，與實施例 1 同樣地進行而得到聚胺基甲酸酯拋光墊(P-2)。

[0062]

[比較例 1]《聚胺基甲酸酯拋光墊(P'-1)之製造》

除了未導入燻製二氧化矽而是以胺基甲酸酯預聚物(A-1)作為第一成分，並且定摻合比為第一成分/第二成分/第三成分=73.7/22.3/3.9(質量比)以外，與實施例 1 同樣地進行而得到聚胺基甲酸酯拋光墊(P'-1)。

[0063]

[預聚物(A)的異氰酸酯基當量(NCO 當量)的測定方法]

預聚物(A)的 NCO 當量之測定，係根據 JIS K 7301，將試樣溶解在乾燥甲苯中，加入過量的二正丁胺溶液進行反應，並藉由鹽酸標準溶液對殘存的二正丁胺進行逆滴定而求得。

[0064]

[數量平均分子量的測定方法]

實施例及比較例中所使用的多元醇之數量平均分子量係如下而求得。

數量平均分子量 $= (56,100 \times f) / (\text{羟基價} + \text{酸價})$

而且，f:官能基數

再者，羟基價及酸價的測定方法係根據 JIS K 1557 而進行測定。

[0065]

[拋光墊厚度的測定方法]

以度盤規(dial gauge)(有效數字:0.01mm)進行測定(n=8)，並將平均值作為拋光墊的厚度。

[0066]

[拋光墊密度的測定方法]

以量具測定長度(有效數字:0.1mm)(n=2)，以度盤規測定厚度(有效數字:0.01mm)(n=8)，以天秤測定重量(有效數字:0.01g)(n=2)，並利用下述式進行計算。

密度(g/cm³)=平均質量/(平均長度 1×平均長度 2×平均厚度)

[0067]

[拋光墊硬度的測定方法]

依據 JIS A 7312 進行測定。

[0068]

[拋光墊的孔穴平均徑之測定方法]

使用圖像解析裝置測定孔徑。

裝置:Pore Scan(Goldlucke 製造)

條件:位置(position) 12

曝光(Exposure):1,000 增益(Gain):30

臨界值(Threshold):自動

測定 5 次(批次處理)

300 μm^2 以下不計數

[0069]

[有無巨大孔穴]

目視觀察實施例及比較例中所得的聚胺基甲酸酯拋光墊，確認有無巨大孔穴。

再者，當在聚胺基甲酸酯拋光墊上存在有至少 1 個直徑為 1mm 的孔穴時記為「有」，不存在時記為「無」。

[0070]

[拋光墊的獨立氣泡率的測定方法]

從拋光墊上切下 38×250mm 之 2 片，並將這 2 片揉圓投入至「空氣式表觀容積測定器」(東京 Science 股份有限公司製，空氣比較式比重計 1000 型)中進行測定。依據 ASTM D-2856 進行測定。

[0071]

[拋光速率的評價方法]

將實施例及比較例中所得的聚胺基甲酸酯拋光墊黏貼在雙面膠的一面上，並將拋光機的表面平板黏貼在雙面膠的另一面上，使用以下裝置、條件、計算式，測定拋光速率。

拋光機:FAM 18 GPAW(Speed Fam 製 表面平板直徑=457.2mm)

拋光條件:

(拋光墊前處理) 以鑽石打磨機進行打磨處理(拋光墊之平坦化)，直到以紅色鉛筆在拋光墊表面上以 2cm 的間隔縱橫畫出的線消失。給水量為 200ml/分鐘

(拋光對象) 單晶矽晶圓 4 吋 (102mm t=0.45mm)

(漿料) 膠體二氧化矽溶液 pH=11 (二氧化矽濃度=2%)

(漿料流量) 60ml/分鐘

(表面平板轉速) 50rpm(跟隨旋轉式)

(拋光壓力) 30kPa

(拋光時間) 20 分鐘

(拋光速率)由拋光前後的聚胺基甲酸酯拋光墊的重量差算出。亦即，

拋光速率($\mu\text{m}/\text{分鐘}$)= $(\text{拋光前的矽晶圓重量}(\text{g})-\text{拋光後的矽晶圓重量}(\text{g}))\times 10000/(\text{單晶矽的密度}(\text{g}/\text{cm}^3)\times \text{矽晶圓的面積}(\text{cm}^2)\times \text{拋光時間}(\text{分鐘}))$

※單晶矽的密度= $2.329(\text{g}/\text{cm}^3)$

※矽晶圓的面積= 20.4cm^2

[0072]

[刮痕的評價方法]

目視觀察在前述[拋光速率的評價方法]中拋光後的矽晶圓上是否有刮痕，並如下進行評價。

無刮痕:「○」

有刮痕:「×」

[0073]

[平坦性的評價方法]

平坦性的評價，係使用表面粗糙度計對前述[拋光速率的評價方法]中拋光後的單晶矽晶圓進行測定。

裝置:Form Talysurf i120 (Tayer Hobson 製)

條件:掃描速度:0.5mm/分鐘

測定部位:評價直徑方向 102mm 之中的 99mm

評價基準:將高低差落在 $\pm 1.0\mu\text{m}$ 內的線段長度為 90mm 以上的情況評價為「○」

將高低差落在 $\pm 1.0\mu\text{m}$ 內的線段長度小於 90mm 的情況評價為「×」

[0074]

[表 1]

表 1		實施例 1	實施例 2	比較例 1
第一成分	胺基甲酸酯預聚物(A)	(A-1)	(A-1)	(A-1)
	燻製二氧化矽(C)	Reolosil QS20L	AEROSIL RY200S	-
第二成分	化合物(B)	MBOCA	MBOCA	MBOCA
第三成分	化合物(B)	PPG	PPG	PPG
	水(D)	離子交換水	離子交換水	離子交換水
	催化劑(E)	雙(二甲基胺 基乙基)醚	雙(二甲基胺 基乙基)醚	雙(二甲基胺 基乙基)醚
	整泡劑(F)	聚醚變性矽 酮整泡劑	聚醚變性矽 酮整泡劑	聚醚變性矽 酮整泡劑
聚胺基甲酸酯 拋光墊的性狀	厚度(mm)	1.37	1.37	1.42
	孔穴平均徑(μm)	122	123	85
	有無巨大孔穴	無	無	無
	硬度(JIS A)	86	88	88
	獨立氣泡率(%)	0	0	26
	密度(g/cm ³)	0.51	0.51	0.51
拋光特性	拋光速率(μm/分鐘) 50rpm，30kPa	0.456	0.468	0.397
	無刮痕性	○	○	○
	平坦性	○	○	×

[0075]

可知:爲本發明的拋光墊用胺基甲酸酯樹脂組成物的實施例 1 及 2 的拋光速率、無刮痕性、平坦性均優異。並且可知獨立氣泡率也低。

[0076]

另一方面，爲不含燻製二氧化矽(C)態樣之比較例 1 的拋光速率及平坦性不佳。並且可知獨立氣泡率也高。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1.一種拋光墊用胺基甲酸酯樹脂組成物，係包含：含有具有異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物(A)的主劑、以及含有具有與異氰酸酯基反應之官能基的化合物(B)之硬化劑，其特徵為：

更包含燻製二氧化矽(C)。

2.如申請專利範圍第 1 項之拋光墊用胺基甲酸酯樹脂組成物，其中，該燻製二氧化矽(C)的使用量，相對於該胺基甲酸酯預聚物(A)100 質量份為 0.5~2 質量份的範圍。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之拋光墊用胺基甲酸酯樹脂組成物，其中，該燻製二氧化矽(C)係疏水性燻製二氧化矽。

4.一種聚胺基甲酸酯拋光墊，係使用如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之拋光墊用胺基甲酸酯樹脂組成物而得到。