# 明　細　書

## 発明の名称 ： 研磨パッド

## 技術分野

[0001] 本発明は研磨パッドに関する。本発明の研磨パッドは、光学材料、半導体デバイス、ハードディスク用のガラス基板等の研磨に用いられ、特に半導体ウエハの上に酸化物層、金属層等が形成されたデバイスを研磨するのに好適に用いられる。

## 背景技術

[0002] 光学材料、半導体ウエハ、半導体デバイス、ハードディスク用基板の表面を平坦化するための研磨法として、化学機械研磨（ｃｈｅｍｉｃａｌ　ｍｅｃｈａｎｉｃａｌ　ｐｏｌｉｓｈｉｎｇ，ＣＭＰ）法が一般的に用いられている。

ＣＭＰ法について、図１を用いて説明する。図１のように、ＣＭＰ法を実施する研磨装置１には、研磨パッド３が備えられ、当該研磨パッド３は、保持定盤１６及び被研磨物８がずれないように保持するリテーナリング（図１では図示しない）に保持された被研磨物８に当接するとともに、研磨を行う層である研磨層４と研磨層４を支持するクッション層６を含む。研磨パッド３は、被研磨物８が押圧された状態で回転駆動され、被研磨物８を研磨する。その際、研磨パッド３と被研磨物８との間には、スラリー９が供給される。スラリー９は、水と各種化学成分や硬質の微細な砥粒の混合物（分散液）であり、その中の化学成分や砥粒が流されながら、被研磨物８との相対運動により、研磨効果を増大させるものである。スラリー９は溝又は孔を介して研磨面に供給され、排出される。

[0003] ところで、半導体デバイスの研磨には、イソシアネート成分（トルエンジイソシアネート（ＴＤＩ）など）及び高分子量ポリオール（ポリオキシテトラメチレングリコール（ＰＴＭＧ）など）を含むプレポリマーとジアミン系硬化剤（４，４’－メチレンビス（２－クロロアニリン）（ＭＯＣＡ）など

）を反応させて得られた硬質ポリウレタン材料を研磨層として用いた研磨パッドを用いることが一般的である。プレポリマーに含まれる高分子量ポリオールはウレタンのソフトセグメントを形成し、その取り扱いやすさや適度なゴム弾性を示すＰＴＭＧが高分子量ポリオールとして従来からよく用いられていた。しかし、近年、半導体デバイスの配線の微細化に伴い、高さが異なる段差が混在する被研磨物を研磨する際に、従来の研磨パッドでは段差解消性能や平坦化性能が不十分である場合があり、高分子量ポリオールとしてＰＴＭＧ以外を用いる検討がなされている。

特許文献１には、プレポリマーの高分子量ポリオールとして、ＰＰＧ及びＰＴＭＧの混合物を用いることで、欠陥率を低減した研磨パッドがそれぞれ開示されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１１－０４０７３７号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献１に記載の研磨パッドは、ＰＰＧ及びＰＴＭＧの混合物を用いたものであるため段差解消性能及び平坦化性能が十分なものではなかった。

本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、段差解消性能及び平坦化性能に優れた研磨パッドを提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法によって測定して得られる、研磨層の結晶相の含有割合と非晶相の含有割合の比、及び、中間相の含有割合と非晶相の含有割合の比を調整することにより、高さが異なる段差が混在する被研磨物を研磨する際に、優れた段差解消性能及び平坦化性能を有する研磨層を備えた研磨パッドを見出し、本発明に到達した。

さらには、本発明者らは、乾燥状態から湿潤状態に移り変わる際に、研磨層の中間相の含有割合は変化が小さく、研磨層の非晶相の含有割合が大きくなることを見出し、研磨層における中間相及び非晶相のそれぞれの変化が特定の場合に、上記課題が解決できる研磨パッドを得ることができ、本発明に到達した。

すなわち、本発明は以下を包含する。

［１］　イソシアネート末端プレポリマー及び硬化剤を原料とするポリウレタン樹脂発泡体からなる研磨層を有する研磨パッドであって、

湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される前記研磨層における結晶相の含有割合（％）と非晶相の含有割合（％）の比が０．５以上、１．０以下であり、

前記湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される前記研磨層における中間相の含有割合（％）と非晶相の含有割合（％）の比が０．４以上、０．９以下である、ことを特徴とする研磨パッド。

［２］　前記湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される前記研磨層における非晶相の含有割合が３０．０％以上、５５．０％以下である、［１］に記載の研磨パッド。

［３］　前記湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される前記研磨層における中間相の含有割合が１５．０％以上、３５．０％以下である、［１］に記載の研磨パッド。

［４］　前記イソシアネート末端プレポリマーがポリイソシアネート化合物由来構成単位と高分子量ポリオール由来構成単位とを含み、前記高分子量ポリオール由来構成単位は、少なくともポリエステルジオール由来構成単位と、ＰＴＭＧ由来構成単位を含む、［１］に記載の研磨パッド。

［５］　前記ポリエステルジオール構成由来単位を形成するためのポリエステルジオールの数平均分子量が６００以上、２５００以下である、［４］に記載の研磨パッド。

［６］　前記ＰＴＭＧ由来構成単位が、前記高分子量ポリオール由来構成単

位に対して、３０重量％以上、８０重量％以下である、［４］に記載の研磨パッド。

［７］　前記ポリウレタン樹脂発泡体は、少なくとも二種のイソシアネート末端プレポリマーを原料とし、前記少なくとも二種のイソシアネート末端プレポリマーの少なくとも一種は前記ＰＴＭＧ由来構成単位を含み、前記ＰＴＭＧ由来構成単位を含む前記イソシアネート末端プレポリマーのＮＣＯ当量は４００以上、５００以下である、［４］に記載の研磨パッド。

［８］　前記ポリウレタン樹脂発泡体は、少なくとも二種のイソシアネート末端プレポリマーを原料とし、前記少なくとも二種のイソシアネート末端プレポリマーの少なくとも一種は前記ポリエステルジオール由来構成単位を含み、前記ポリエステルジオール構成単位を含む前記イソシアネート末端プレポリマーのＮＣＯ当量は５５０以上、７００以下である、［４］に記載の研磨パッド。

［９］　イソシアネート末端プレポリマー及び硬化剤を原料とするポリウレタン樹脂発泡体からなる研磨層を有する研磨パッドであって、

湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される前記研磨層の中間相の含有割合（％）から乾燥状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される前記研磨層の中間相の含有割合（％）を引いた値が－２．０％以上、２．０％以下であり、

前記湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される前記研磨層の非晶相の含有割合（％）から前記乾燥状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される前記研磨層の非晶相の含有割合（％）を引いた値が２．０％以上、５．７％以下である、研磨パッド。

［１０］　前記湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される前記研磨層における結晶相の含有割合が非晶相の含有割合よりも小さい、［９］に記載の研磨パッド。

［１１］　前記湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される前記研磨層における非晶相の含有割合が３０．０％以上、５５．０％以下で

ある、［９］に記載の研磨パッド。

［１２］　前記乾燥状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される前記研磨層における非晶相の含有割合が３０．０％以上、５０．０％以下である、［９］に記載の研磨パッド。

［１３］　前記イソシアネート末端プレポリマーがポリイソシアネート化合物由来構成単位と高分子量ポリオール由来構成単位を含み、前記高分子量ポリオール由来構成単位は、ポリエステルジオール由来構成単位と、ＰＴＭＧ由来構成単位を含む、［９］に記載の研磨パッド。

［１４］　前記ポリエステルジオール由来構成単位を形成するためのポリエステルジオールの数平均分子量が６００以上、２５００以下である、［１３］に記載の研磨パッド。

［１５］　前記ＰＴＭＧ構成単位が、前記高分子量ポリオール由来構成単位に対して、３０重量％以上、８０重量％以下である、［１３］に記載の研磨パッド。

［１６］　前記ポリウレタン樹脂発泡体は、少なくとも二種のイソシアネート末端プレポリマーを原料とし、前記少なくとも二種のイソシアネート末端プレポリマーの少なくとも一種は前記ＰＴＭＧ由来構成単位を含み、前記ＰＴＭＧ由来構成単位を含む前記イソシアネート末端プレポリマーのＮＣＯ当量は４００以上、５００以下である、［１３］に記載の研磨パッド。

［１７］　前記ポリウレタン樹脂発泡体は、少なくとも二種のイソシアネート末端プレポリマーを原料とし、前記少なくとも二種のイソシアネート末端プレポリマーの少なくとも一種は前記ポリエステルジオール由来構成単位を含み、前記ポリエステルジオール由来構成単位を含む前記イソシアネート末端プレポリマーのＮＣＯ当量は５５０以上、７００以下である、［１３］に記載の研磨パッド。

## 発明の効果

[0007]　湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法によって測定して得られる、研磨層の結晶相の含有割合と非晶相の含有割合の比が特定の範囲に調整された場合、運

動性が高い非晶相の割合が結晶相や中間相に比べて多くなり、研磨層が研磨中に適度に軟化することにより、高さが異なる段差が混在する被研磨物においても段差解消性能及び平坦化性能に優れた研磨パッドとなると考えられる。

さらには、乾燥状態から湿潤状態に移り変わる際に、研磨層の中間相の含有割合は変化が小さく、研磨層の非晶相の含有割合が結晶相や中間相の含有割合よりも大きくなり、研磨層が研磨中に適度に軟化すると考えられる。このような研磨層を備えた研磨パッドは、高さが異なる段差が混在する被研磨物において段差解消性能及び平坦化性能に優れた研磨パッドである。

## 図面の簡単な説明

[0008] [図1]図１は、研磨の状態を示す模式図である。

[図2]図２は、研磨パッドの断面図である。

[図3]図３は、段差解消性能及び平坦化性能を説明するための模式図である。

## 発明を実施するための形態

[0009] 以下、発明を実施するための形態について説明するが、本発明は、発明を実施するための形態に限定されるものではない。

[0010] ＜＜研磨パッド＞＞

研磨パッド３の構造について図２を用いて説明する。研磨パッド３は、図２のように、研磨層４と、クッション層６とを含む。研磨パッド３の形状は円盤状が好ましいが、特に限定されるものではなく、また、大きさ（径）も、研磨パッド３を備える研磨装置１のサイズ等に応じて適宜決定することができ、例えば、直径１０ｃｍ～２ｍ程度とすることができる。

なお、本発明の研磨パッド３は、好ましくは図２に示すように、研磨層４がクッション層６に接着層７を介して接着されている。

研磨パッド３は、クッション層６に配設された両面テープ等によって研磨装置１の研磨定盤１０に貼付される。研磨パッド３は、研磨装置１によって被研磨物８を押圧した状態で回転駆動され、被研磨物８を研磨する。

[0011] ＜研磨層＞

（構成）

研磨パッド３は、被研磨物８を研磨するための層である研磨層４を備える。研磨層４を構成する材料は、ポリウレタン樹脂発泡体である。ポリウレタン樹脂発泡体の材料、製造方法等は後述する。

研磨層４の大きさ（径）は、研磨パッド３と同様であり、直径１０ｃｍ～２ｍ程度とすることができ、研磨層４の厚みは、０．８～５ｍｍ程度とすることができる。

研磨層４は、研磨装置１の研磨定盤１０と共に回転され、その上にスラリー９を流しながら、スラリー９の中に含まれる化学成分や砥粒を、被研磨物８と一緒に相対運動させることにより、被研磨物８を研磨する。

研磨層４は、中空微小球体４Ａ（発泡）が分散されていてもよいし、中空微小球体がないものであってもよいが、中空微小球体４Ａが分散されている方が好ましい。

[0012]（溝加工）

本発明の研磨層４の被研磨物８側の表面には、必要に応じ溝加工を設けることが好ましい。溝は、特に限定されるものではなく、研磨層４の周囲に連通しているスラリー排出溝、及び研磨層４の周囲に連通していないスラリー保持溝のいずれでもよく、また、スラリー排出溝とスラリー保持溝の両方を有してもよい。スラリー排出溝としては、格子状溝、放射状溝などが挙げられ、スラリー保持溝としては、同心円状溝、パーフォレーション（貫通孔）などが挙げられ、これらを組み合わせることもできる。

[0013]（ショアＤ硬度）

本発明の研磨層４のショアＤ硬度は、特に限定されるものではないが、例えば、２０以上、１００以下であり、好ましくは３０以上８０以下であり、さらに好ましくは４０以上７０以下である。ショアＤ硬度が小さい場合には、低圧研磨加工で微細な凹凸を平坦化することが難しくなる。ショアＤ硬度が高すぎると、被研磨物８に強く擦りつけられ被研磨物８の加工面にスクラッチが発生する可能性がある。

[0014]（密度）

本発明の研磨層４の密度は、特に限定されるものではないが、例えば、０．６０ｇ／ｃｍ$^3$以上１．２５ｇ／ｃｍ$^3$以下であり、好ましくは０．６５ｇ／ｃｍ$^3$以上１．１５ｇ／ｃｍ$^3$以下である。研磨層４の密度が上記範囲内にあると、研磨層４の硬さを維持することができ、良好な段差解消性能を得ることができる傾向にある。

[0015] 本発明の研磨パッド３においては、中空微小球体４Ａを用いる場合、中空微小球体４Ａによってポリウレタン樹脂成形体内部に気泡を内包させる。中空微小球体とは、空隙を有する微小球体を意味する。中空微小球体４Ａの形状には、球状、楕円状、及びこれらに近い形状のものが含まれる。例としては、既膨張タイプのもの、及び、未膨張の加熱膨張性微小球状体を加熱膨張させたものが挙げられる。

[0016] （段差解消性能及び平坦化性能について）

本発明の研磨パッドは、特定の研磨層を有することにより、優れた段差解消性能及び平坦化性能を有することを特徴とする。

本発明の研磨パッド３は、段差解消性能に優れたものである。

ここで、段差解消性能とは、研磨に伴い段差（凹凸）を有するパターンウエハの段差を少なくする性能のことを言う。段差解消性能を測定する実験の模式図を図３に示す。図３（ａ）の時点では被研磨物８において高さが異なる段差がある。段差解消性能が高い研磨パッドは、研磨が進み、パターンウエハの段差を優先的に研磨し、短い時間で配線のない部分と同等の高さまで研磨し、段差を解消する（図３（ｂ））。一方、パターンウエハの段差を解消するまでの時間が長いものは、段差解消性能が低い研磨パッドとなる。

[0017] そして、本発明では、高さが異なる段差が混在する被研磨物を研磨する際の段差解消性能及び平坦化性能の向上を目的としている。

図３を用いてさらに具体的に説明する。例えば、被研磨物は、下地とその上の金属膜から構成されており、金属膜の研磨を本発明の研磨パッドで行う。一例を挙げると、図３のように、被研磨物８は、下地８１と、下地の上に

形成された金属膜８２から構成される（なお、図３は、被研磨物８の断面図である）。研磨前では、図３（ａ）のように、形成された金属膜８２は、下地８１の配線のない部分８１１の直上に形成された金属膜は、下地８１の表面（もっとも高い位置）８１３から形成された金属膜の厚みは小さく、一方、下地８１の配線部分８１２、８１３の直上に形成された金属膜は、下地８１の表面から形成された金属膜の厚みが大きく段差（８２Ａ、８２Ｂ）が生じるという特徴がある。また、配線の幅が狭くなると金属膜の厚みが大きくなる。すなわち、小さい配線幅の配線８１３の直上の段差８２Ｂの高さはＸであるのに対し、幅の大きい配線幅の配線８１２の直上の段差８２Ａの高さはＹであり、ＸはＹより大きくなる。

このような被研磨物８の研磨を実施した場合、段差解消性能及び平坦化性能が優れた研磨パッドによる研磨であれば、図３（ｂ）のように、被研磨物８の金属膜８２の表面は、配線部分８１２が優先的に研磨されることにより、段差が解消し、配線のない部分８１１、配線部分８１２，８１３の場所にかかわらず、平坦になる。その後、平坦な状態で被研磨物８の金属膜８２が研磨される。

一方、段差解消性能が乏しい研磨パッドによる研磨であれば、配線部分８１２，８１３の直上の金属膜が配線のない部分８１１の金属膜の厚さと同等になるまでに時間がかかってしまう、平坦化性能が乏しい研磨パッドによる研磨であれば、配線部分の直上の金属膜だけでなく、その他の部分まで研磨されることになり、金属膜が平坦にならない。

なお、段差解消性能は、研磨に伴い段差（凹凸）を有するパターンウエハの段差の平坦化度合いを示す性能である。具体的には、凹凸を有するパターンウエハを研磨して研磨後のウエハの残存段差（段差部分の平坦化度合い）を評価する。また、平坦化性能は、研磨後において、配線のない部分の金属膜と、配線部分の金属膜との段差がなく平坦になっているかを評価する。

[0018]（結晶相、中間相、非晶相）

研磨層の結晶相、中間相、非晶相の割合は、パルスＮＭＲによる測定で行

われる。パルスＮＭＲ測定では、自由誘導減衰（ＦＩＤ）信号を最小二乗法によってスピン－スピン緩和時間の長い成分から順に差し引いて、波形分離することにより、３成分に分けることができる。より具体的には、得られたＦＩＤ信号の初期値は測定試料中のプロトンの数に比例しており、測定試料に３つの成分がある場合には、ＦＩＤ信号は３成分の応答信号の和として現れる。一方、測定試料中に含まれる各成分は運動性に差があるため、成分間で応答信号の減衰の速さが異なり、スピン－スピン緩和時間が相違する。そのため、最小二乗法により３成分に分けることができ、スピン－スピン緩和時間が短い順に、ショート相（Ｓ相）ミドル相（Ｍ相）、ロング相（Ｌ相）のそれぞれにポリウレタン樹脂発泡体を分類して、それぞれの相の含有割合を求める。なお、Ｓ相、Ｍ相、及びＬ相の含有割合については、例えば、主として結晶相がパルスＮＭＲ測定においてＳ相となって観測され、主として非晶相（アモルファス相）がＬ相となって観測され、主として中間相がパルスＮＭＲ測定においてＭ相となって観測される。また、主としてハードセグメント部分がパルスＮＭＲ測定においてＳ相となって観測され、主としてソフトセグメント部分がＬ相となって観測される。

なお、上記のスピン－スピン緩和時間は、例えば、ＪＥＯＬ製の「ＪＮＭ－ＭＵ２５」を用い、Ｓｏｌｉｄ　Ｅｃｈｏ法による測定を実施することなどで求めることができる。

[0019] 研磨加工時は研磨パッドの温度が４０℃に達する。研磨加工時にハードセグメントの割合が増えることにより研磨パッドの硬度が高すぎる状態であると、スクラッチが生じやすくなり、ディフェクト性能が低下するおそれがある。一方、ソフトセグメントの割合が増えることにより研磨パッドが軟らかくなり、段差解消性能及び平坦化性能が悪化する点で好ましくない。ここで、結晶相は運動性の小さな成分でハードセグメント成分に相当し、非晶相は運動性の大きな成分でソフトセグメント成分に相当する。ハードセグメント成分及びソフトセグメント成分の割合が研磨パッドの硬さ等の物性に影響を与える。

また、パルスＮＭＲの測定は、従来では乾燥状態で行われてきた。しかしながら、実際の研磨は上述したように、水と各種化学成分や硬質の微細な砥粒の混合物であるスラリーを供給しながら、実施される。実際の実験結果は、実施例で記載するが、乾燥状態で測定されるパルスＮＭＲ測定の結果と、湿潤状態で測定されるパルスＮＭＲ測定の結果は異なることが判明した。

[0020] なお、本明細書において、湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法による測定とは、研磨層の材料を純水に２４時間浸漬させた後キムタオル（登録商標）で研磨層表面の純水を拭き取り、所定の温度（本発明では４０℃）で、パルスＮＭＲ測定を行う。

[0021] 第一の態様の研磨パッドの研磨層において湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される研磨層における結晶相の含有割合と非晶相の含有割合の比が０．５以上、１．０以下である。結晶相の含有割合と非晶相の含有割合の比は、好ましくは０．５５以上、０．９５以下であり、より好ましくは０．６０以上、０．９０以下、さらに好ましくは０．５５以上、０．８５以下である。また、湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される研磨層における中間相の含有割合と非晶相の含有割合の比が０．４以上、０．９以下である。中間相の含有割合と非晶相の含有割合の比は、好ましくは０．４５以上、０．８５以下であり、より好ましくは０．５０以上、０．８０以下である。

湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される研磨層における結晶相の含有割合と非晶相の含有割合の比、及び、中間相の含有割合と非晶相の含有割合の比がそれぞれ上記範囲を満たすことにより、研磨時において運動性が大きい非晶相の割合が結晶相や中間相に比べて多くなり、研磨層が研磨中に適度に軟化することにより、段差解消性能及び平坦化性能に優れた研磨パッドを得ることができる。

[0022] 第一の態様の研磨パッドの研磨層において湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される研磨層における非晶相の含有割合は好ましくは３０．０％以上、５５．０％以下であり、より好ましくは３２．０％以上、

５０．０％以下、さらに好ましくは３５．０％以上、５０．０％以下である。上記範囲を満たすことにより、運動性が大きい非晶相の割合が適度に存在し、研磨層が研磨中に適度に軟化することにより、段差解消性能及び平坦化性能に優れる傾向にある。

[0023] 第一の態様の研磨パッドの研磨層において湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される研磨層における中間相の含有割合が好ましくは１５．０％以上、３５．０％以下、より好ましくは１７．０％以上、３３．０％以下、さらに好ましくは２０．０％以上、３０．０％以上である。

[0024] 第一の態様の研磨パッドの研磨層において湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される研磨層における結晶相の含有割合が２５．０％以上、４５．０％以下、好ましくは２８．０％以上、４２．０％以下、より好ましくは２８．０％以上、３５．０％以下である。上記範囲を満たすことにより、運動性が小さい結晶相の割合が適度に存在し、研磨層が研磨中に適度に硬さを有することにより、段差解消性能及び平坦化性能に優れる傾向にある。

[0025] さらに別の態様として、本発明の研磨パッドの研磨層において湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される研磨層の中間相の含有割合から乾燥状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される研磨層の中間相の含有割合を引いた値が－２．０％以上、２．０％以下であり、好ましくは－１．５％以上、１．８％以下であり、より好ましくは－０．９％以上、１．５％以下である。

また、湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される研磨層の非晶相の含有割合から乾燥状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される研磨層の非晶相の含有割合を引いた値が２．０％以上、５．７％以下であり、好ましくは２．５％以上、５．６％以下であり、より好ましくは３．０％以上、５．６％以下、さらに好ましくは４．０％以上、５．５％以下である。

湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される研磨層の中間

相の含有割合から乾燥状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される研磨層の中間相の含有割合を引いた値、及び湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される研磨層の非晶相の含有割合から乾燥状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される研磨層の非晶相の含有割合を引いた値がそれぞれ上記範囲を満たすことにより、乾燥状態から湿潤状態に移り変わる際に、研磨層の中間相の含有割合は変化が小さく、運動性が大きい非晶相の割合が適度に増加して、研磨層が研磨中に適度に軟化することにより、段差解消性能及び平坦化性能に優れる。

[0026] 第二の態様の研磨パッドの研磨層において湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される研磨層における結晶相の含有割合が非晶相の含有割合よりも小さいことが好ましい。上記範囲を満たすことにより、運動性の小さい結晶相の割合よりも運動性の大きい非晶相の割合が大きくなり、研磨層が研磨中に適度に軟化することにより、段差解消性能及び平坦化性能に優れる傾向にある。

[0027] 第二の態様の研磨パッドの研磨層において湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される研磨層における非晶相の含有割合が３０．０％以上、５５．０％以下が好ましく、より好ましくは３２．０％以上、５０．０％以下、さらに好ましくは３５．０％以上、５０．０％以下である。上記範囲を満たすことにより、運動性が大きい非晶相の割合が適度に存在し、研磨層が研磨中に適度に軟化することにより、段差解消性能及び平坦化性能に優れる傾向にある。

[0028] さらに、第二の態様の研磨パッドの研磨層において乾燥状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される研磨層における非晶相の含有割合が３０．０％以上、５０．０％以下が好ましく、より好ましくは３２．０％以上、４８．０％以下、さらに好ましくは３４．０％以上、４５．０％以下である。上記範囲を満たすことにより、湿潤状態における非晶相の割合を調整しやすくすることができる。

[0029] 第二の態様の研磨層において湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０

℃で測定される研磨層における中間相の含有割合が好ましくは１５．０％以上、３５．０％以下、より好ましくは１７．０％以上、３３．０％以下、さらに好ましくは２０．０％以上、３０．０％以下である。

[0030] 第二の態様の研磨パッドの研磨層において湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される研磨層における結晶相の含有割合が２５．０％以上、４５．０％以下、好ましくは２８．０％以上、４２．０％以下、さらに好ましくは２８．０％以上、３５．０％以下である。上記範囲を満たすことにより、運動性が小さい結晶相の割合が適度に存在し、研磨層が研磨中に適度に硬さを有することにより、段差解消性能及び平坦化性能に優れる傾向にある。

[0031] ＜クッション層＞

（構成）

本発明の研磨パッド３は、クッション層６を有する。クッション層６は、研磨層４の被研磨物８への当接をより均一にすることが望ましい。クッション層６の材料としては、樹脂；樹脂を基材に含浸させた含浸材；合成樹脂やゴム等の可撓性を有する材料；及び樹脂を用いたスポンジ材が挙げられる。上記樹脂としては、例えば、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリブタジエン、シリコーン等の樹脂や天然ゴム、ニトリルゴム、ポリウレタンゴム等のゴムなどが挙げられる。

[0032] クッション層６は気泡構造を有する発泡体等としてもよい。気泡構造としては、不織布等の内部に空隙が形成されたものの他、湿式成膜法により形成された涙型気泡を有するスウェード状のものや、微細な気泡が形成されたスポンジ状のものを好ましく用いることができる。

これらの中でも、ポリウレタンを不織布に含侵させたものやスポンジ状のものをクッション層とすると、研磨層との相性が良いため、優れた段差解消性能を維持することができる。

[0033] ＜接着層＞

接着層７は、クッション層６と研磨層４を接着させるための層であり、通

常、両面テープ又は接着剤から構成される。両面テープ又は接着剤は、当技術分野において公知のもの（例えば、接着シート）を使用することができる。

研磨層４およびクッション層６は、接着層７で貼り合わされている。接着層７は、例えば、アクリル系、エポキシ系、ウレタン系から選択される少なくとも１種の粘着剤で形成することができる。例えば、アクリル系粘着剤が用いられ、厚みは０．１ｍｍに設定することができる。

[0034] ＜＜研磨パッドの製造方法＞＞

本発明の研磨パッド３の製造方法について説明する。

[0035] ＜研磨層の材料＞

研磨層４の材料としては、ポリウレタン樹脂発泡体を用いる。具体的な主成分の材料としては、例えば、イソシアネート末端プレポリマーと硬化剤とを反応させて得られる材料を挙げることができる。また、発泡させるため、材料の中に発泡剤を加える。

[0036] 以下、研磨層４の製造方法については、イソシアネート末端プレポリマーと硬化剤を用いた例を用いて説明する。

[0037] イソシアネート末端プレポリマーと硬化剤とを用いた研磨層４の製造方法としては、例えば、少なくともイソシアネート末端プレポリマー、硬化剤を準備する材料準備工程；少なくとも、イソシアネート末端プレポリマー、硬化剤を混合して成形体成形用の混合液を得る混合工程；成形体成形用混合液から研磨層４を成形する成形工程、を含む製造方法が挙げられる。

[0038] 以下、材料準備工程、混合工程、成形工程に分けて、それぞれ説明する。

[0039] ＜材料準備工程＞

本発明の研磨層４の製造のために、ポリウレタン樹脂発泡体の原料として、イソシアネート末端プレポリマー、硬化剤、中空微小球体を準備する。ここで、イソシアネート末端プレポリマーは、ポリウレタン樹脂発泡体を形成するための、ウレタンプレポリマー（単にプレポリマーと呼ぶことある）である。

[0040] 以下、各成分について説明する。

[0041]（イソシアネート末端プレポリマー）

イソシアネート末端プレポリマーは、ポリイソシアネート化合物由来構成単位とポリオール由来構成単位とを含むことが出来、下記ポリイソシアネート化合物とポリオールとを、通常用いられる条件で反応させることにより得られる化合物であり、ウレタン結合とイソシアネート基を分子内に含むものである。また、本発明の効果を損なわない範囲内で、他の成分がイソシアネート末端プレポリマーに含まれていてもよい。イソシアネート末端プレポリマーは、物性の調整、及び取り扱いの観点から、異なる種類のイソシアネート末端プレポリマー２種以上用いることができる。

[0042] イソシアネート末端プレポリマーとしては、市販されているものを用いてもよく、ポリイソシアネート化合物とポリオールとを反応させて合成したものを用いてもよい。反応に特に制限はなく、ポリウレタン樹脂の製造において公知の方法及び条件を用いて付加重合反応すればよい。例えば、４０℃に加温したポリオールに、窒素雰囲気にて撹拌しながら５０℃に加温したポリイソシアネート化合物を添加し、３０分後に８０℃まで昇温させ更に８０℃にて６０分間反応させるといった方法で製造することができる。

[0043]（ポリイソシアネート化合物）

本明細書において、ポリイソシアネート化合物とは、分子内に２つ以上のイソシアネート基を有する化合物を意味する。

ポリイソシアネート化合物としては、分子内に２つ以上のイソシアネート基を有していれば特に制限されるものではない。例えば、分子内に２つのイソシアネート基を有するジイソシアネート化合物としては、ｍ－フェニレンジイソシアネート、ｐ－フェニレンジイソシアネート、２，６－トリレンジイソシアネート（２，６－ＴＤＩ）、２，４－トリレンジイソシアネート（２，４－ＴＤＩ）、ナフタレン－１，４－ジイソシアネート、ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート（ＭＤＩ）、４，４’－メチレン－ビス（シクロヘキシルイソシアネート）（水添ＭＤＩ）、３，３’－ジメトキシ

－４，４’－ビフェニルジイソシアネート、３，３’－ジメチルジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、キシリレン－１、４－ジイソシアネート、４，４’－ジフェニルプロパンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン－１，２－ジイソシアネート、ブチレン－１，２－ジイソシアネート、シクロヘキシレン－１，２－ジイソシアネート、シクロヘキシレン－１，４－ジイソシアネート、ｐ－フェニレンジイソチオシアネート、キシリレン－１，４－ジイソチオシアネート、エチリジンジイソチオシアネート等を挙げることができる。これらのポリイソシアネート化合物は、単独で用いてもよく、複数のポリイソシアネート化合物を組み合わせて用いてもよい。

[0044] なお、ポリイソシアネート化合物としては、２，４－ＴＤＩ及び／又は２，６－ＴＤＩを含むことが好ましく、さらに２，４－ＴＤＩが好ましい。

[0045]（プレポリマーの原料としてのポリオール）

本明細書において、高分子量ポリオールとは、分子内に２つ以上の水酸基（ＯＨ）を有する化合物を意味し、「高分子量」とは、分子量５００以上のことを言う。

プレポリマーの原料としてのポリオール化合物としては、本発明の目的が達成できれば特に限定されるものではないが、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール（ＤＥＧ）、ブチレングリコール等のジオール化合物、トリオール化合物等；ポリ（オキシテトラメチレン）グリコール（又はポリテトラメチレンエーテルグリコール）（ＰＴＭＧ）、ポリプロピレングリコール（ＰＰＧ）、ポリエーテルポリカーボネートジオール（ＰＥＰＣＤ）等のポリエーテルポリオール化合物、及び、ポリエステルポリオールを挙げることができる。

[0046] 第一の態様では、上記成分の中でも湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される研磨層における結晶相の含有割合と非晶相の含有割合の比が０．５以上、１．０以下であり、湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される研磨層における中間相の含有割合と非晶相の含有割

合の比が０．４以上、０．９以下である研磨層を満たすためには、高分子量ポリオール由来構成単位はポリオキシテトラメチレングリコール（ＰＴＭＧ）由来構成単位及びポリエステルジオール由来構成単位を含むことが好ましい。好ましい態様としては、ＰＴＭＧ及びポリエステルジオール以外にもその他のポリオール成分を使用してもよい。

第二の態様では、上記成分の中でも湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される研磨層の中間相の含有割合から乾燥状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される研磨層の中間相の含有割合を引いた値が－２．０％以上、２．０％以下であり、また、湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される研磨層の非晶相の含有割合から乾燥状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される研磨層の非晶相の含有割合を引いた値が２．０％以上、５．７％以下である研磨層を満たすためには、高分子量ポリオール由来構成単位は少なくともポリオキシテトラメチレングリコール（ＰＴＭＧ）由来構成単位及びポリエステルジオール由来構成単位を含むことが好ましい。好ましい態様としては、ＰＴＭＧ及びポリエステルジオール以外にもその他のポリオール成分を使用してもよい。

[0047] ポリオキシテトラメチレングリコール（ＰＴＭＧ）及びポリエステルジオールの組み合わせを用いる場合は、ＰＴＭＧの重量割合は、プレポリマーの原料としての高分子量ポリオール化合物の全重量に対して、３０重量％以上、８０重量％以下が好ましい。

[0048] 上記のポリエステルジオールは、酸とジオール成分の合成物であれば特に限定されないが、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などが挙げられる。また、ポリエステルジオールに用いられるジオールは、エチレングリコール、ジエチレングリコール（ＤＥＧ）、ブチレングリコール（１，４－ブタンジオール）、ネオペンチルグリコール、１，３－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール等が挙げられる。上記の中では、結晶相と非晶相の含有割合を

調整しやすい、アジピン酸と、１，４－ブタンジオールで合成したポリエステルジオールが好ましい。

[0049] ポリエステルジオール由来構成単位を形成するためのポリエステルジオールの数平均分子量（Ｍｎ）は好ましくは６００以上、２５００以下、より好ましくは８００以上、２０００以下である。ここで、数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（Ｇｅｌ　Ｐｅｒｍｅａｔｉｏｎ　Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ：ＧＰＣ）により測定することができる。なお、ポリウレタン樹脂からポリオール化合物の数平均分子量を測定する場合は、アミン分解等の常法により各成分を分解した後、ＧＰＣによって推定することもできる。数平均分子量が６００～２５００であることにより、研磨パッドに必要なゴム弾性を与えることができ、本発明の効果を得られる傾向がある。

[0050]（イソシアネート末端プレポリマーのＮＣＯ当量）

イソシアネート末端プレポリマーを２種以上用いる場合、イソシアネート末端プレポリマーのＮＣＯ当量は、ＰＴＭＧ由来構成単位を含むイソシアネート末端プレポリマーでは、好ましくは４００以上５００以下、より好ましくは４２０以上、４９０以下であり、ポリエステルジオール由来構成単位を形成するイソシアネート末端プレポリマーでは好ましくは５５０以上７００以下、より好ましくは５７０以上、６６０以下である。また、イソシアネート末端プレポリマーを２種以上用いる場合、混合後のイソシアネート末端プレポリマーのＮＣＯ当量は、好ましくは４００以上６５０以下、より好ましくは４１０以上、５７０以下である。上記範囲を満たすことにより、優れた段差解消性能及び平坦化性能を得られる傾向にある。

したがって、イソシアネート末端プレポリマーが、市販品の場合は、ＮＣＯ当量が上記範囲を満たすものが好ましく、合成によって製造する際は、下記する原料を適宜割合で用いることにより、上記範囲のＮＣＯ当量にすることが好ましい。

[0051]（添加剤）

上記したように、研磨層４の材料として、酸化剤等の添加剤を必要に応じ

て添加することができる。

[0052]（硬化剤）

本発明の研磨層４の製造方法では、混合工程において硬化剤（鎖伸長剤ともいう）をイソシアネート末端プレポリマーなどと混合させる。硬化剤を加えることにより、その後の成形体成形工程において、イソシアネート末端プレポリマーの主鎖末端が硬化剤と結合してポリマー鎖を形成し、硬化する。

硬化剤としては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジアミン、３，３’－ジクロロ－４，４’－ジアミノジフェニルメタン（ＭＯＣＡ）、４－メチル－２，６－ビス（メチルチオ）－１，３－ベンゼンジアミン、２－メチル－４，６－ビス（メチルチオ）－１，３－ベンゼンジアミン、２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス［３－（イソプロピルアミノ）－４－ヒドロキシフェニル］プロパン、２，２－ビス［３－（１－メチルプロピルアミノ）－４－ヒドロキシフェニル］プロパン、２，２－ビス［３－（１－メチルペンチルアミノ）－４－ヒドロキシフェニル］プロパン、２，２－ビス（３，５－ジアミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，６－ジアミノ－４－メチルフェノール、トリメチルエチレンビス－４－アミノベンゾネート、及びポリテトラメチレンオキサイド－ｄｉ－ｐ－アミノベンゾネート等の多価アミン化合物；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、１，２－ブタンジオール、３－メチル－１，２－ブタンジオール、１，２－ペンタンジオール、１，４－ペンタンジオール、２，４－ペンタンジオール、２，３－ジメチルトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、３－メチル－４，３－ペンタンジオール、３－メチル－４，５－ペンタンジオール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，５－ヘキサン

ジオール、１，４－ヘキサンジオール、２，５－ヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、トリメチロールメタン、ポリ（オキシテトラメチレン）グリコール、ポリエチレングリコール、及びポリプロピレングリコール等の多価アルコール化合物が挙げられる。また、多価アミン化合物が水酸基を有していてもよく、このようなアミン系化合物として、例えば、２－ヒドロキシエチルエチレンジアミン、２－ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、ジ－２－ヒドロキシエチルエチレンジアミン、ジ－２－ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、２－ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、ジ－２－ヒドロキシプロピルエチレンジアミン等を挙げることができる。多価アミン化合物としては、ジアミン化合物が好ましく、例えば、３，３’－ジクロロ－４，４’－ジアミノジフェニルメタン（メチレンビス－ｏ－クロロアニリン）（以下、ＭＯＣＡと略記する。）を用いることがさらに好ましい。

[0053] なお、イソシアネート末端プレポリマーの原料として、２種以上の高分子量ポリオールを使用する場合は、２種以上の高分子量ポリオールを混合して、この混合物にポリイソシアネート化合物を反応させたものを用いてもよいし、２種類以上の高分子量ポリオールをそれぞれポリイソシアネート化合物と反応させたのち、それを混合して、硬化させる方法であってもよい。

[0054] （中空微小球体）

研磨層４は、外殻を有し、内部が中空状である中空微小球体４Ａを、材料に用いることにより成形することができる。中空微小球体４Ａの材料としては、市販のものを使用してもよく、常法により合成することにより得られたものを使用してもよい。中空微小球体４Ａの外殻の材質としては、特に制限されないが、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ（メタ）アクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコール、ポリヒドロキシエーテルアクリライト、マレイン酸共重合体、ポリエチレンオキシド、ポリウレタン、ポリ（メタ）アクリロニトリル、ポリ塩化ビニリデン

、ポリ塩化ビニル及び有機シリコーン系樹脂、並びにそれらの樹脂を構成する単量体を２種以上組み合わせた共重合体（例えば、アクリロニトリル－塩化ビニリデン共重合体など挙げられる）が挙げられる。また、市販品の中空微小球体としては、以下に限定されないが、例えば、エクスパンセルシリーズ（日本フィライト社製商品名）、マツモトマイクロスフェア（松本油脂（株）社製商品名）、などが挙げられる。

中空微小球体４Ａに含まれる気体としては、特に限定されるものではないが、例えば、炭化水素が挙げられ、具体的にはイソブタン、ペンタン、イソペンタンなどが挙げられる。

[0055] 中空微小球体４Ａの形状は特に限定されず、例えば、球状及び略球状であってもよい。中空微小球体４Ａの平均粒径は、特に制限されないが、好ましくは５～２００μｍであり、より好ましくは５～８０μｍであり、さらに好ましくは５～５０μｍであり、特に好ましくは５～３５μｍである。なお、平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置（例えばスペクトリス（株）製、マスターサイザー２０００）により測定することができる。

[0056] 中空微小球体４Ａの材料は、イソシアネート末端プレポリマー１００質量部に対して、好ましくは０．１～１０質量部、より好ましくは１～５質量部、さらにより好ましくは１～４質量部となるように添加する。

[0057] また、上記の成分以外に、本発明の効果を損なわない範囲において、従来使用されている発泡剤を、中空微小球体４Ａと併用してもよく、下記混合工程中に各成分に対して非反応性の気体を吹き込んでもよい。該発泡剤としては、水の他、炭素数５又は６の炭化水素を主成分とする発泡剤が挙げられる。該炭化水素としては、例えば、ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサンなどの鎖状炭化水素や、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素が挙げられる。

[0058] ＜混合工程＞

混合工程では、準備工程で得られた、イソシアネート末端プレポリマー、添加剤、硬化剤を混合機内に供給して攪拌・混合する。混合工程は、上記各

成分の流動性を確保できる温度に加温した状態で行われる。

[0059] ＜成形工程＞

成形体成形工程では、混合工程で調製された成形体成形用混合液を６０～１２０℃に予熱した型枠内に流し込み、３０分から１時間、１００～１５０℃にて一次硬化させる。その後、型枠から硬化した成形体をはずし、１００～１５０℃程度で２～６時間程度加熱して二次硬化させることにより硬化したポリウレタン樹脂（ポリウレタン樹脂発泡体）を成形する。このとき、ウレタンプレポリマー、硬化剤が反応してポリウレタン樹脂を形成することにより該混合液は硬化する。

ウレタンプレポリマー（イソシアネート末端プレポリマー）は、粘度が高すぎると、流動性が悪くなり混合時に略均一に混合することが難しくなる。温度を上昇させて粘度を低くするとポットライフが短くなり、却って混合斑が生じて得られる発泡体に形成される、中空微小球体４Ａの大きさにバラツキが生じる。反対に粘度が低すぎると混合液中で気泡が移動してしまい、得られる発泡体に略均等に分散した、中空微小球体４Ａを形成することが難しくなる。このため、ウレタンプレポリマーは、温度５０～８０℃における粘度を５００～１００００ｍＰａ・ｓの範囲に設定することが好ましい。このことは、例えば、ウレタンプレポリマーの分子量（重合度）を変えることで粘度を設定することができる。ウレタンプレポリマーは、５０～８０℃程度に加熱され流動可能な状態とされる。

[0060] 成形工程では、必要により注型された混合液を型枠内で反応させポリウレタン樹脂発泡体を形成させる。このとき、ウレタンプレポリマーと硬化剤との反応により架橋硬化する。

[0061] ポリウレタン樹脂発泡体を得た後、シート状にスライスして複数枚の研磨層４を形成する。スライスには、一般的なスライス機を使用することができる。スライス時には研磨層４の下層部分を保持し、上層部から順に所定厚さにスライスされる。スライスする厚さは、例えば、０．８～２．５ｍｍの範囲に設定されている。厚さが５０ｍｍの型枠で成形したポリウレタン樹脂発

泡体では、例えば、ポリウレタン樹脂発泡体の上層部および下層部の約１０ｍｍ分をキズ等の関係から使用せず、中央部の約３０ｍｍ分から１０～２５枚の研磨層４が形成される。これにより内部に中空微小球体４Ａが略均等に形成されたポリウレタン樹脂発泡体が得られる。

[0062] 得られた研磨層４の研磨面に、必要により溝加工を施す。研磨面に対して所要のカッターを用いて切削加工等を行うことで、任意のピッチ、幅、深さを有する溝を形成することができる。スラリー保持溝としては、例えば同心円状に形成した円形溝が挙げられ、スラリー排出溝としては、例えば格子状に形成した直線溝や研磨層の中心から放射状に形成した直線溝などが挙げられる。

[0063] このようにして得られた研磨層４は、その後、研磨層４の研磨面とは反対側の面に両面テープが貼り付けられる。両面テープに特に制限はなく、当技術分野において公知の両面テープの中から任意に選択して使用することが出来る。

[0064] ＜クッション層６の製造方法＞

上記のとおり、クッション層６の材質としては、ポリエチレン、ポリエステル等の樹脂繊維（不織布織布、可撓性フィルム等）にウレタン等の樹脂溶液を含浸させた含浸材；ウレタン等の樹脂材料を用いたスウェード材；及びウレタン等の材料を用いたスポンジ材が挙げられる。本発明において、クッション層６は、公知のものを利用でき、製造方法も公知のものを使用することができる。

[0065] ＜接合工程＞

接合工程では、形成された研磨層４およびクッション層６を接着層７で貼り合わせる（接合する）。接着層７には、例えば、アクリル系粘着剤を用い、厚さが０．１ｍｍとなるように接着層７を形成する。すなわち、研磨層４の研磨面と反対側の面にアクリル系粘着剤を略均一の厚さに塗布する。研磨層４の研磨面Ｐと反対側の面と、クッション層６の表面（スキン層が形成された面）と、を塗布された粘着剤を介して圧接させて、研磨層４およびクッ

ション層６を接着層７で貼り合わせる。そして、円形等の所望の形状に裁断した後、汚れや異物等の付着が無いことを確認する等の検査を行い、研磨パッド３を完成させる。

## 実施例

[0066] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

[0067] 各実施例及び比較例において、特段の指定のない限り、「部」とは「質量部」を意味するものとする。

[0068] また、ＮＣＯ当量とは、“（ポリイソシアネート化合物の質量（部）＋ポリオールの質量（部））／［（ポリイソシアネート化合物１分子当たりの官能基数×ポリイソシアネート化合物の質量（部）／ポリイソシアネート化合物の分子量）－（ポリオール１分子当たりの官能基数×ポリオールの質量（部）／ポリオールの分子量）］”で求められるＮＣＯ基１個当たりのプレポリマー（ＰＰ）の分子量を示す数値である。

[0069]（研磨層について）

イソシアネート化合物として、２，４－トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）；ポリオール化合物として、ＰＴＭＧとジエチレングリコール（ＤＥＧ）又はポリエステルポリオール（アジピン酸と１，４－ブタンジオールとの合成物（アジピン酸ＢＧ系エステル））；及びジエチレングリコール（ＤＥＧ）をそれぞれ反応させて、２種類のウレタンプレポリマー（ＰＰ１、ＰＰ２）を用意した（ウレタンプレポリマーの調製に使用した成分は表１を参照）。表２で示された割合で混合したウレタンプレポリマー混合物１００部に、平均粒径６．０μｍの中空微小球体（バルーン：エクスパンセル９２０ＤＵ２０（日本フィライト社製））１．８部を添加混合し、混合液を得た。得られた混合液を第１液タンクに仕込み、６０℃で保温した。次に、第１液とは別途に、硬化剤としてＭＯＣＡ２６．２部を、第２液タンク内に入れ、１２０℃で加熱溶融させて保温した。第１液タンク、第２液タンクの夫々の液体を、注入口を２つ具備した混合機に夫々の注入口からプレポリマー中の末

端イソシアネート基に対する硬化剤に存在するアミノ基及び水酸基の当量比を表わすＲ値が０．９となるように注入した。注入した２液を混合攪拌しながら８０℃に予熱した型枠へ注入した後、型締めをし、３０分間、８０℃にて加熱し一次硬化させた。一次硬化させた成形物を脱型後、オーブンにて１２０℃で４時間二次硬化し、ウレタン成形物を得た。得られたウレタン成形物を２５℃まで放冷した後に、再度オーブンにて１２０℃で５時間加熱してから１．３ｍｍの厚みにスライスし、表２で示す実施例１に用いられる研磨層Ｂを得た。研磨層Ａ、Ｃ、Ｄ及びＥは、表１、表２に従い同様の工程で作製した。また、各研磨層の密度及びショアＤ硬度も表２に示し、結晶相、中間相、非晶相の含有割合を表３（湿潤状態、乾燥状態でそれぞれ４０℃で測定）に示した。なお、表３のＴ（１）、Ｔ（２）、Ｔ（３）は、それぞれ結晶相、中間相、非晶相の緩和時間であり、単位は、ｍｓｅｃ（ミリ秒）である。また、これらのデータから、所定の値を表４に示した。

なお、密度、ショアＤ硬度、パルスＮＭＲ測定（乾燥状態及び湿潤状態）の測定方法及び条件は下記のとおりである。

[0070]（密度）

研磨層の密度（ｇ／ｃｍ$^3$）は、日本工業規格（ＪＩＳ　Ｋ　６５０５）に準拠して測定した。

[0071]（ショアＤ硬度）

研磨層のショアＤ硬度は、日本工業規格（ＪＩＳ－Ｋ－６２５３）に準拠して、ショアＤ型硬度計を用いて測定した。ここで、測定試料は、少なくとも総厚さ４．５ｍｍ以上になるように、必要に応じて複数枚の研磨層を重ねることで得た。

[0072]（パルスＮＭＲ測定）

装置　Ｂｒｕｋｅｒ社　Ｍｉｎｉｓｐｅｃ　ｍｑ２０　（２０ＭＨｚ）

各種　$^1$Ｈ

測定　$T_2$

測定手法　Ｓｏｌｉｄ　ｅｃｈｏ法

Ａｃｑｕｉｓｉｔｉｏｎ　Ｓｃａｌｅ　０．４ｍｓｅｃ

Ｓｃａｎ　１２８回

Ｒｅｃｙｃｌｅ　Ｄｅｌａｙ　０．５ｓｅｃ

測定温度　４０℃

装置温度が測定温度に達して試料をセットしてから５分間静置した後、測定を開始した。測定開始直後に１回測定して、その後５分ごとに１回計測し、合計６回計測した。６回分の測定値のうち、２回目から６回目の５回分の測定値を平均して得た平均値を測定結果とした。試料は、研磨層Ａ乃至Ｅを８ｍｍφに打ち抜き、温度２３度（±２℃）、相対湿度５０％（±５％）の恒温恒湿槽中で４０時間保持した乾燥状態の試料、及び純水に２４時間浸漬させた後に表面の水分を拭き取り速やかに測定を行う湿潤状態の試料を用意し、上記の装置、条件にて、打ち抜いて得た試料を試料管内の高さが１～１．５ｃｍになるように充填したものを用いた。

[0073] [表1]

| プレポリマー | NCO当量 | 組成 | 備考 |
|---|---|---|---|
| PP1 | 420 | TDI / PTMG650 /PTMG850 / DEG | 高硬度PTMG系PP |
| PP2 | 600 | TDI / アジピン酸BG系エステル(分子量2000) /DEG | 低硬度ポリエステル系PP |

TDI：2，4－トリレンジイソシアネート
PTMG650：数平均分子量６５０のPTMG
PTMG850：数平均分子量８５０のPTMG
BG：1，4－ブタンジオール

[0074]

[表2]

| | 処方 | | | | NCO当量*1 | 中空微小球体*2 | 密度 ($g/cm^3$) | ショアD硬度 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 使用プレポリマー及び割合 | 硬化剤 | PTMG配合比 | R値 | | | | |
| 研磨層A（比較例1） | PP1：PP2=100：0 | MOCA (MT) | 100 | 0.90 | 420 | 920DU20 | 0.78 | 59.0 |
| 研磨層B（実施例1） | PP1：PP2=70：30 | | 70 | 0.90 | 460 | 920DU20 | 0.95 | 60.0 |
| 研磨層C（比較例2） | PP1：PP2=0：100 | | 0 | 0.90 | 600 | 920DU20 | 0.80 | 38.0 |
| 研磨層D（実施例2） | PP1：PP2=50：50 | | 50 | 0.90 | 494 | 920DU20 | 0.95 | 53.0 |
| 研磨層E（実施例3） | PP1：PP2=30：70 | | 30 | 0.90 | 531 | 920DU20 | 0.95 | 48.0 |

＊1：実施例1のNCO当量は混合後のプレポリマーのNCO当量
＊2：中空微小球体は、平均粒径６．０μm、日本フィライト株式会社製

| | プレポリマー(部) | 硬化剤(部) | 中空微小球体(部) |
|---|---|---|---|
| 研磨層A（比較例1） | 100 | 28.1 | 3.0 |
| 研磨層B（実施例1） | 100 | 26.2 | 1.8 |
| 研磨層C（比較例2） | 100 | 19.8 | 3.0 |
| 研磨層B（実施例1） | 100 | 24.5 | 1.8 |
| 研磨層B（実施例1） | 100 | 22.7 | 1.8 |

[0075] [表3]

| | 40℃ 湿潤 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 結晶相(%) | 中間相(%) | 非晶相(%) | T(1) | T(2) | T(3) |
| 研磨層A | 38.8 | 30.0 | 31.2 | 0.014 | 0.048 | 0.275 |
| 研磨層B | 32.6 | 26.7 | 40.7 | 0.014 | 0.050 | 0.274 |
| 研磨層C | 28.4 | 14.2 | 57.4 | 0.014 | 0.050 | 0.365 |
| 研磨層D | 32.4 | 28.5 | 39.1 | 0.015 | 0.050 | 0.269 |
| 研磨層E | 27.2 | 24.5 | 48.3 | 0.015 | 0.051 | 0.291 |

| | 40℃ 乾燥 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 結晶相(%) | 中間相(%) | 非晶相(%) | T(1) | T(2) | T(3) |
| 研磨層A | 44.9 | 27.9 | 27.2 | 0.014 | 0.044 | 0.224 |
| 研磨層B | 37.5 | 26.4 | 36.1 | 0.014 | 0.045 | 0.234 |
| 研磨層C | 33.2 | 15.2 | 51.6 | 0.014 | 0.044 | 0.296 |
| 研磨層D | 37.9 | 27.4 | 34.7 | 0.014 | 0.046 | 0.229 |
| 研磨層E | 32.6 | 24.5 | 42.9 | 0.015 | 0.047 | 0.250 |

[0076]

[表4]

| | 40℃ 湿潤 | | |
|---|---|---|---|
| | 結晶相／中間相 | 結晶相／非晶相 | 中間相／非晶相 |
| 研磨層A | 1.29 | 1.24 | 0.96 |
| 研磨層B | 1.22 | 0.80 | 0.66 |
| 研磨層C | 2.00 | 0.49 | 0.25 |
| 研磨層D | 1.14 | 0.83 | 0.73 |
| 研磨層E | 1.11 | 0.56 | 0.51 |

| | 40℃ 湿潤－乾燥（湿潤時と乾燥時との差） | | |
|---|---|---|---|
| | 結晶相(%) | 中間相(%) | 非晶相(%) |
| 研磨層A | -6.1 | 2.1 | 4.0 |
| 研磨層B | -4.9 | 0.3 | 4.6 |
| 研磨層C | -4.8 | -1.0 | 5.8 |
| 研磨層D | -5.5 | 1.1 | 4.4 |
| 研磨層E | -5.4 | 0.0 | 5.5 |

[0077]（クッション層について）

市販のスポンジ状のウレタンフォーム（ショアＡ硬度６０、密度０．５５ｇ／ｃｍ$^3$、厚み１．３ｍｍ）を用いた。クッション層のショアＡ硬度は、日本工業規格（ＪＩＳ－Ｋ－７３１１）に準拠して、バネを介して試験片表面へ押し付けられた押針の押し込み深さから求めた。また、クッション層の密度は、研磨層と同様に測定して求めた。

[0078]（実施例及び比較例）

研磨層Ａ乃至Ｅおよびクッション層を厚さ０．１ｍｍの両面テープ（ＰＥＴ基材の両面にアクリル系樹脂からなる接着層を備えるもの）でそれぞれ接合し、クッション層の接着層とは反対側の面に両面テープを貼り合わせて実施例１乃至３及び比較例１及び２の研磨パッドを製造した。

[0079]（研磨性能評価）

得られた実施例１乃至３及び比較例１及び２の研磨パッドを用いて、下記研磨条件で研磨試験を実施した。結果を表５に示す。

[0080]（研磨条件）

研磨機　　：Ｆ－ＲＥＸ３００Ｘ（荏原製作所社製）

Ｄｉｓｋ　　：３４Ｒ（ＫＩＮＩＫ社製）

リテーナリング　：リテーナリングＧＸＫＤ（荏原製作所社製）

回転数　：（定盤）９０ｒｐｍ、（研磨ヘッド）８１ｒｐｍ

研磨圧力　：１．７ｐｓｉ

研磨剤温度　：２０℃

研磨剤吐出量　：２００ｍｌ／ｍｉｎ

研磨剤　：ＣＳＬ－９０４４Ｃ（ＣＳＬ－９０４４Ｃ原液：純水＝重量比１：９の混合液を使用）（富士フイルムプラナーソリューションズ社製）

被研磨物　：Ｃｕ膜基板（直径３００ｍｍの円盤状）

研磨時間　：６０秒

パッドブレーク　：３２Ｎ　２０分

コンディショニング：Ｅｘ－ｓｉｔｕ　３２Ｎ　４スキャン

[0081]（段差解消性能評価試験）

研磨パッドを、研磨装置の所定位置にアクリル系接着剤を有する両面テープを介して設置し、上記研磨条件にて研磨加工を施した。段差解消性能は、配線のない部分、０．１８μｍ／０．１８μｍ、０．５０μｍ／０．５０μｍの各配線幅のパターンウエハ（被研磨物）を研磨して残存する段差の高さを原子間力顕微鏡（製品名「ＮＸ－ｗａｆｅｒ」、Ｐａｒｋ　ＳＹＳＴＥＭＳ社製）で測定モードがＮＣ－ＡＦＭ（非接触）で測定し、研磨後のＣｕ膜の厚さを４探針シート抵抗測定装置（ＫＬＡテンコール社製、商品名「ＲＳ－２００」、測定：ＤＢＳモード）にて測定することにより、で測定することにより、Ｃｕ膜の研磨レートを評価した。

より具体的には、研磨前のパターンウエハ（被研磨物）を原子間力顕微鏡及び４探針シート抵抗測定装置で段差の高さを測定した。研磨前に、配線のない部分に残存する高さ１００００オングストロームのＣｕ膜と、０．１８μｍ／０．１８μｍの配線幅上に残存する高さ２１０００オングストロームのＣｕ膜と、０．５０μｍ／０．５０μｍの配線幅上に残存する高さ１４０００オングストロームのＣｕ膜を有するパターンウエハ（被研磨物）を１回

研磨してそれぞれの箇所に残存するＣｕ膜の高さを原子間力顕微鏡及び４探針シート抵抗測定装置で測定することにより実施した。表５において研磨後のすべての配線幅において残存する段差の高さと、研磨後の配線のない部分に残存する高さとの差が１０００オングストローム以下のものを〇と表記し、研磨後のすべての配線幅における残存する段差の高さと、研磨後の配線幅のない部分に残存する高さとの差が１０００オングストロームを超えたものがあった場合を×と表記した。

[0082]（平坦化性能評価試験）

平坦化低減性能は、上記研磨条件にて上記パターンウエハ（被研磨物）について、研磨後における、配線がない箇所、０．１８μｍ／０．１８μｍ、０．５０μｍ／０．５０μｍの各箇所に残存する高さを上記測定条件にて原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）、及び４探針シート抵抗測定装置で測定することにより評価した。

より具体的には、パターンウエハ（被研磨物）を上記測定条件で原子間力顕微鏡により、研磨後の各箇所に残存する高さを測定することにより実施した。表５においてすべての箇所の残存する高さのうち、最大値と最小値の差が１０００オングストローム以下のものを〇とし、１０００オングストロームを超えたものを×と表記した。

[0083]

[表5]

| | 研磨層 | 0.18μm/0.18μm | | 0.50μm/0.50μm | | 配線なし | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 研磨後高さ(Å) | 研磨レート(Å/min) | 研磨後高さ(Å) | 研磨レート(Å/min) | 研磨後高さ(Å) | 研磨レート(Å/min) |
| 比較例1 | 研磨層A | 11836 | 9164 | 11456 | 2544 | 9853 | 147 |
| 実施例1 | 研磨層B | 10395 | 10605 | 10201 | 3799 | 9839 | 161 |
| 比較例2 | 研磨層C | 11542 | 9458 | 10014 | 3986 | 9149 | 851 |
| 実施例2 | 研磨層D | 10583 | 10417 | 10186 | 3814 | 9741 | 259 |
| 実施例3 | 研磨層E | 10675 | 10325 | 10142 | 3858 | 9689 | 311 |

| | 研磨層 | 段差解消性能 | 平坦化性能 |
|---|---|---|---|
| 比較例1 | 研磨層A | × | × |
| 実施例1 | 研磨層B | ○ | ○ |
| 比較例2 | 研磨層C | × | × |
| 実施例2 | 研磨層B | ○ | ○ |
| 実施例3 | 研磨層C | ○ | ○ |

[0084] 表５の結果より、実施例１乃至３の研磨パッドは、湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される研磨層における結晶相の含有割合と非晶相の含有割合の比及び中間相の含有割合と非晶相の含有割合の比が適切な範囲を満たしているため、段差解消性能及び平坦化性能が良好であることがわかった。

また、表５の結果より、実施例１乃至３の研磨パッドは、湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される研磨層の中間相の含有割合から乾燥状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される研磨層の中間相の含有割合を引いた値及び湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される研磨層の非晶相の含有割合から乾燥状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される研磨層の非晶相の含有割合を引いた値が適切な範囲を満たしているため、段差解消性能及び平坦化性能が良好であることがわかった。

配合比変更しての比較では、ＰＴＭＧ構成単位の配合比が３０％以上、８０％以下程度までは段差解消性能及び平坦化性能の良化傾向が見られた。エステル系の強い凝集力が加わることにより、ハードセグメントとソフトセグメントのバランスが良くなり、研磨時における研磨層の構造がちょうど良くなり、研磨層が軟らかすぎると段差解消性能及び平坦化性能が悪化すると考えられる。

## 産業上の利用可能性

[0085] 本発明は、研磨パッドの製造、販売に寄与するので、産業上の利用可能性を有する。

[0086] １　研磨装置

３　研磨パッド

４　研磨層

４Ａ　中空微小球体

６　クッション層

７　接着層

８　被研磨物

８１　下地

８２　金属膜

９　スラリー

１０　研磨定盤

# 請求の範囲

[請求項1] イソシアネート末端プレポリマー及び硬化剤を原料とするポリウレタン樹脂発泡体からなる研磨層を有する研磨パッドであって、

湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される前記研磨層における結晶相の含有割合（％）と非晶相の含有割合（％）の比が０．５以上、１．０以下であり、

前記湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される前記研磨層における中間相の含有割合（％）と非晶相の含有割合（％）の比が０．４以上、０．９以下である、ことを特徴とする研磨パッド。

[請求項2] 前記湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される前記研磨層における非晶相の含有割合が３０．０％以上、５５．０％以下である、請求項１に記載の研磨パッド。

[請求項3] 前記湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される前記研磨層における中間相の含有割合が１５．０％以上、３５．０％以下である、請求項１に記載の研磨パッド。

[請求項4] 前記イソシアネート末端プレポリマーがポリイソシアネート化合物由来の構成単位と、高分子量ポリオール由来構成単位とを含み、前記高分子量ポリオール由来構成単位は、少なくともポリエステルジオール由来構成単位と、ＰＴＭＧ由来構成単位を含む，請求項１に記載の研磨パッド。

[請求項5] 前記ポリエステルジオール由来構成単位を形成するためのポリエステルジオールの数平均分子量が６００以上、２５００以下である、請求項４に記載の研磨パッド。

[請求項6] 前記ＰＴＭＧ由来構成単位が、前記高分子量ポリオール由来構成単位に対して、３０重量％以上、８０重量％以下である、請求項４に記載の研磨パッド。

[請求項7] 前記ポリウレタン樹脂発泡体は、少なくとも二種のイソシアネート

末端プレポリマーを原料とし、前記少なくとも二種のイソシアネート末端プレポリマーの少なくとも一種は前記ＰＴＭＧ由来構成単位を含み、前記ＰＴＭＧ構成単位を含む前記イソシアネート末端プレポリマーのＮＣＯ当量は４００以上、５００以下である、請求項４に記載の研磨パッド。

[請求項8] 前記ポリウレタン樹脂発泡体は、少なくとも二種のイソシアネート末端プレポリマーを原料とし、前記少なくとも二種のイソシアネート末端プレポリマーの少なくとも一種は前記ポリエステルジオール由来構成単位を含み、前記ポリエステルジオール構成単位を含む前記イソシアネート末端プレポリマーのＮＣＯ当量は５５０以上、７００以下である、請求項４に記載の研磨パッド。

[請求項9] イソシアネート末端プレポリマー及び硬化剤を原料とするポリウレタン樹脂発泡体からなる研磨層を有する研磨パッドであって、

湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される前記研磨層の中間相の含有割合（％）から乾燥状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される前記研磨層の中間相の含有割合（％）を引いた値が－２．０％以上、２．０％以下であり、

前記湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される前記研磨層の非晶相の含有割合（％）から前記乾燥状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される前記研磨層の非晶相の含有割合（％）を引いた値が２．０％以上、５．７％以下である、研磨パッド。

[請求項10] 前記湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される前記研磨層における結晶相の含有割合が非晶相の含有割合よりも小さい、請求項９に記載の研磨パッド。

[請求項11] 前記湿潤状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される前記研磨層における非晶相の含有割合が３０．０％以上、５５．０％以下である、請求項９に記載の研磨パッド。

[請求項12] 前記乾燥状態におけるパルスＮＭＲ法により４０℃で測定される前

記研磨層における非晶相の含有割合が３０．０％以上、５０．０％以下である、請求項９に記載の研磨パッド。

[請求項13] 前記イソシアネート末端プレポリマーがポリイソシアネート化合物由来構成単位と高分子量ポリオール由来構成単位を含み、前記高分子量ポリオール由来構成単位は、ポリエステルジオール由来構成単位と、ＰＴＭＧ由来構成単位を含む、請求項９に記載の研磨パッド。

[請求項14] 前記ポリエステルジオール由来構成単位を形成するためのポリエステルジオールの数平均分子量が６００以上、２５００以下である、請求項１３に記載の研磨パッド。

[請求項15] 前記ＰＴＭＧ構成単位が、前記高分子量ポリオール由来構成単位に対して、３０重量％以上、８０重量％以下である、請求項１３に記載の研磨パッド。

[請求項16] 前記ポリウレタン樹脂発泡体は、少なくとも二種のイソシアネート末端プレポリマーを原料とし、前記少なくとも二種のイソシアネート末端プレポリマーの少なくとも一種は前記ＰＴＭＧ由来構成単位を含み、前記ＰＴＭＧ由来構成単位を含む前記イソシアネート末端プレポリマーのＮＣＯ当量は４００以上、５００以下である、請求項１３に記載の研磨パッド。

[請求項17] 前記ポリウレタン樹脂発泡体は、少なくとも二種のイソシアネート末端プレポリマーを原料とし、前記少なくとも二種のイソシアネート末端プレポリマーの少なくとも一種は前記ポリエステルジオール由来構成単位を含み、前記ポリエステルジオール由来構成単位を含む前記イソシアネート末端プレポリマーのＮＣＯ当量は５５０以上、７００以下である、請求項１３に記載の研磨パッド。