

明 細 書

発明の名称：研磨層用ポリウレタン、研磨層及び研磨パッド

技術分野

[0001] 本発明は、シリコンウェハ、半導体デバイス、ハードディスク、ガラス基板、光学製品、または、各種金属等を研磨するために用いられる研磨パッドの研磨層の素材として用いられるポリウレタンに関する。

背景技術

[0002] シリコンウェハを鏡面加工したり、半導体デバイスの絶縁膜や導電体膜の表面を平坦化加工したりするために用いられる研磨方法として、化学的機械的研磨（CMP）が知られている。CMPは、砥粒及び反応液を含む研磨スラリー（以下、単にスラリーとも称する）を研磨パッドの表面に滴下しながら、研磨パッドに被研磨材を押し当てて研磨する方法である。CMPにおいては、研磨層の機械的特性や表面形状が研磨結果を大きく左右することが知られている。

[0003] 半導体デバイスには微細な回路が高集積化及び多層配線化されるために、被研磨材の被研磨面には高精度の平坦性が要求される。そのために、被研磨材の平坦化加工に用いられる研磨パッドにも高精度の平坦化性が要求される。

[0004] 近年、半導体製造工程においては、コストダウンのためにシリコンウェハの大口径化がますます進んでいくことが予想されている。シリコンウェハの大口径化が進展するにつれて、研磨パッドにも従来よりもさらに高精度な研磨均一性や平坦化性が要求される。そのために、そのような研磨パッドを実現するための研磨層の素材が求められている。

[0005] 研磨層の素材として熱可塑性ポリウレタンが知られている。熱可塑性ポリウレタンは、高分子ジオールと有機ジイソシアネートと鎖伸長剤とを含むポリウレタン原料を反応させて製造される。このような熱可塑性ポリウレタンは従来から種々知られている。

- [0006] 例えば、下記特許文献 1 は、研磨層用成形体に好ましく用いられる、剛性および靱性のバランス（力学特性）と加工性に優れたポリウレタンとして、直鎖炭素数が偶数である鎖伸長剤と奇数である鎖伸長剤とを所定割合で含む鎖伸長剤を用いて製造された熱可塑性ポリウレタンを開示する。そして、炭素数 18 の直鎖炭素骨格を含む鎖伸長剤である 1, 18-オクタデカンジオールを用いて製造された熱可塑性ポリウレタンを開示する。
- [0007] また、例えば、下記特許文献 2 は、研磨の終点を検出するためのシステムにおいて使用される研磨パッドとして、ポリウレタン及び少なくとも 1 つの光吸収化合物を含む材料で構成された研磨パッドを開示する。そして、鎖伸長剤として、炭素数 12 の直鎖炭素骨格を含む鎖伸長剤である 1, 12-ドデカンジオールを例示する。
- [0008] また、例えば、下記特許文献 3 は、高い成形性と高い平坦化性とを兼ね備えた研磨層用成形体を製造するための熱可塑性ポリウレタンを含む研磨層用成形体を開示する。そして、熱可塑性ポリウレタンの製造に用いられる鎖伸長剤として、炭素数 8 の直鎖炭素骨格を含む 1, 8-オクタンジオール及び 2-メチル-1, 8-オクタンジオール、炭素数 9 の直鎖炭素骨格を含む 1, 9-ノナンジオール、及び炭素数 10 の直鎖炭素骨格を含む 1, 10-デカンジオールを開示する。
- [0009] また、例えば、下記特許文献 4 は、長時間の CMP 研磨によっても研磨面に形成された凹部のコーナー部にバリが発生しにくい、研磨層に用いられる熱可塑性ポリウレタンの非多孔性成形体を開示する。そして、熱可塑性ポリウレタンの製造に用いられる鎖伸長剤として、1, 9-ノナンジオールを開示する。
- [0010] また、例えば、下記特許文献 5 は、被研磨面の平坦性および平坦化効率の向上が達成でき、かつスクラッチの発生が少ない研磨パッドに用いられる熱可塑性ポリウレタンの成形体を開示する。そして、熱可塑性ポリウレタンの製造に用いられる鎖伸長剤として、1, 9-ノナンジオールを開示する。
- [0011] また、例えば、下記特許文献 6 は、高い研磨速度が得られ、研磨均一性に

優れた研磨性能を有する金属膜研磨用パッドの製造に用いられる熱可塑性ポリウレタン成形体を開示する。そして、熱可塑性ポリウレタンの製造に用いられる鎖伸長剤として、1,9-ノナンジオールを開示する。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：国際公開第2010/146982号
特許文献2：特表2015-512799号公報
特許文献3：国際公開第2016/084321号
特許文献4：国際公開第2016/067588号
特許文献5：国際公開第2007/034980号
特許文献6：特開2014-038916号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] 研磨に際して、研磨層の表面はダイヤモンドドレッサ等のドレッサを用いて目立てをするドレッシングがなされる。従来の熱可塑性ポリウレタン成形体を用いた研磨層を備える研磨パッドにおいては、ドレッシング後のパッド表面の粗さが十分に大きくなることがあった。その結果、そのような研磨パッドを用いた研磨においては、研磨速度が低下したり、研磨均一性が低下したりすることがあった。とくに、表面硬度が低い非発泡構造のポリウレタン成形体を研磨層として用いた場合にはそのような問題が生じやすかった。

- [0014] 本発明は、研磨パッドの研磨層として、ドレッシング性に優れた研磨層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

- [0015] 本発明の一局面は、高分子ジオールと有機ジイソシアネートと鎖伸長剤を含むポリウレタン原料の反応物である熱可塑性ポリウレタンであって、鎖伸長剤は、炭素数7～12の直鎖炭素骨格を含む第1の鎖伸長剤を50質量

%以上含有する研磨層用ポリウレタンである。このようなポリウレタンの成形体を用いた研磨層は表面硬度が低い場合でもドレス性に優れる。

[0016] また、ポリウレタン原料に含まれる鎖伸長剤は、第1の鎖伸長剤を80質量%以上含有することが、スクラッチを発生させない程度に高い硬度を維持できる研磨層が得られる点から好ましい。

[0017] また、ポリウレタン原料に含まれる鎖伸長剤は、非環状化合物のみを含むことが好ましい。このような場合、ポリウレタンのハードセグメント中においてウレタン基が凝集して高い結晶性を示すことにより、吸水時や研磨中の発熱による弾性率の低下や硬度の低下を起こしにくくなり、高い平坦化性や研磨安定性を示す研磨層が得られやすくなる。その結果、ドレス性と高い平坦化性を両立させた研磨層が得られやすくなる点から好ましい。

[0018] また、第1の鎖伸長剤としては、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール等が挙げられる。

[0019] また、示差走査熱量測定によるDSC曲線において、100～160℃の範囲に少なくとも1つの吸熱ピーク、を有することが好ましい。このような場合、研磨層が研磨中の発熱によって軟化しにくくなるために、ドレス性と機械的特性の温度依存性とのバランスに優れる研磨層が得られる点から好ましい。また、とくには、100～160℃の範囲に少なくとも2つの吸熱ピークを有することが好ましい。このような場合、研磨層が研磨中の発熱によってとくに軟化しにくくなるために、後述する21℃における貯蔵弾性率 E'_{21} と80℃における貯蔵弾性率 E'_{80} の比率(E'_{21}/E'_{80})が10以下になりやすい。この場合には、ドレス性と機械的特性の温度依存性とのバランスにとくに優れる研磨層が得られやすい点から好ましい。

[0020] また、吸熱ピークの結晶化エンタルピー(ΔH)の総量が10 J/g以上であることが好ましい。このような場合、研磨中に発熱してもスクラッチを発生させない程度に高い硬度を維持するために、高い研磨速度や研磨安定性、平坦化性に優れる研磨層が得られる点から好ましい。

- [0021] また、高分子ジオールは数平均分子量600～1400であり、有機ジイソシアネートに由来する4.0～6.0質量%の窒素を含有することが、高い硬度を維持して研磨均一性に優れる研磨層が得られる点から好ましい。
- [0022] また、厚さ0.5mmのシートにおいて、660nmのレーザー波長に対するレーザー透過率が70%以上であることが、光学的手段により被研磨面を研磨しながら研磨終点を検査できる研磨層が得られる点から好ましい。
- [0023] また、厚さ0.3mmのシートにおいて、下記式： $A/B \times 100$ （Aは50℃の温水で飽和膨潤させた後の21℃における貯蔵弾性率、Bは飽和膨潤させていないときの21℃における貯蔵弾性率）から算出される、貯蔵弾性率の水飽和膨潤時保持率が55%以上であることが好ましい。このような場合、研磨中に水で膨潤しても研磨特性が経時的に変化しにくい研磨層が得られる点から好ましい。
- [0024] また、厚さ0.3mmのシートにおいて、21℃における貯蔵弾性率 E'_{21} と80℃における貯蔵弾性率 E'_{80} の比率（ E'_{21}/E'_{80} ）が10以下であることが、高い硬度を維持して高い研磨均一性を示す研磨層が得られる点から好ましい。
- [0025] また、厚さ2mmのシートにおいてJIS-D硬度が50～70であることが、研磨均一性に特に優れる研磨層が得られる点から好ましい。
- [0026] また、本発明の一局面は、上記何れかの研磨層用ポリウレタンの成形体である研磨層である。このような研磨層は、ドレス性に優れた研磨層として好ましく用いられる。研磨層は、非発泡成形体であることが、より高い硬度を維持して高い研磨均一性が得られ、また発泡の分布によるばらつきもない点から好ましい。
- [0027] また、本発明の一局面は、上記研磨層を備える研磨パッドである。

発明の効果

- [0028] 本発明によれば、ドレス性に優れた研磨パッドの研磨層が得られる。

図面の簡単な説明

- [0029] [図1]図1は、本実施形態の研磨パッドを用いたCMPを説明する説明図であ

る。

[図2]図2は、実施例1で製造した研磨パッドを用いてCMP-MP-100Cで8時間加速ドレス試験を行った後の研磨パッドの表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。

[図3]図3は、比較例1で製造した研磨パッドを用いてCMP-MP-100Cで8時間加速ドレス試験を行った後の研磨パッドの表面のSEM写真である。

[図4]図4は、実施例1で製造した研磨パッドを用いてCMP-MP3-DMB101-100Eで8時間加速ドレス試験を行った後の研磨パッドの表面のSEM写真である。

[図5]図5は、比較例1で製造した研磨パッドを用いてCMP-MP3-DMB101-100Eで8時間加速ドレス試験を行った後の研磨パッドの表面のSEM写真である。

発明を実施するための形態

[0030] 以下、本発明に係る一実施形態の研磨層用ポリウレタン、研磨層及び研磨パッドについて詳しく説明する。

[0031] 本実施形態の研磨層用ポリウレタンは、高分子ジオールと有機ジイソシアネートと鎖伸長剤とを含むポリウレタン原料の反応物である熱可塑性ポリウレタンであって、鎖伸長剤が、炭素数7～12の直鎖炭素骨格を含む第1の鎖伸長剤を50質量%以上含有するポリウレタンである。

[0032] ポリウレタンは、高分子ジオールと有機ジイソシアネートと炭素数7～12の直鎖炭素骨格を含む第1の鎖伸長剤を50質量%以上含有する鎖伸長剤と、を含むポリウレタン原料を重合させることにより製造できる。重合は、公知のプレポリマー法またはワンショット法を用いたウレタン化反応である。詳しくは、例えば、ポリウレタン原料を実質的に溶剤の不存在下で所定の比率で単軸又は多軸スクリー型押出機を用いて熔融混合しながら連続熔融重合する方法や、溶剤の存在下で溶液重合させる方法が挙げられる。

[0033] 鎖伸長剤とは、従来からポリウレタンの製造原料として用いられている、

イソシアネート基と反応し得る活性水素原子を分子中に2個有する数平均分子量400未満の低分子化合物、好ましくは数平均分子量300以下の低分子化合物である。

[0034] 本実施形態のポリウレタンの製造に用いられる鎖伸長剤は、炭素数7～12の直鎖炭素骨格を含む第1の鎖伸長剤を50質量%以上含有する。なお、鎖伸長剤の直鎖炭素骨格の炭素数とは、イソシアネート基と反応し得る2個の活性水素原子の間の直鎖炭素骨格の炭素数を意味する。

[0035] 第1の鎖伸長剤の直鎖炭素骨格の炭素数は7～12であり、8～10であることが好ましい。直鎖炭素骨格の炭素数が7～12である第1の鎖伸長剤は、ポリウレタン分子のハードセグメントにおけるウレタン基の間隔を適度に長くすることにより、ポリウレタンの分子鎖間の凝集密度を下げる。その結果、ポリウレタンの結晶性を下げ、ポリウレタンの耐摩耗性を低くする。なお、鎖伸長剤の直鎖炭素骨格の炭素数が13以上の鎖伸長剤は、有機ジイソシアネートとの反応性が低いためにポリウレタンの分子量が高くなりにくくなる傾向がある。

[0036] 第1の鎖伸長剤の具体例としては、例えば、1,7-ヘプタンジオール等の直鎖炭素骨格の炭素数7の鎖伸長剤；1,8-オクタンジオールや2-メチル-1,8-オクタンジオール等の直鎖炭素骨格の炭素数8の鎖伸長剤；1,9-ノナンジオール等の直鎖炭素骨格の炭素数9の鎖伸長剤；1,10-デカンジオール等の直鎖炭素骨格の炭素数10の鎖伸長剤；1,12-ドデカンジオール等の直鎖炭素骨格の炭素数12の鎖伸長剤等が挙げられる。第1の鎖伸長剤は1種の化合物のみであっても、2種以上の化合物を組み合わせ用いてもよい。温度依存性が大きくなり、研磨中に柔らかくなりすぎて研磨均一性及び研磨効率を低下させないためには実質的に1種の化合物のみであることが好ましい。

[0037] 鎖伸長剤の全体に対する第1の鎖伸長剤の含有割合は50質量%以上であり、70質量%以上、さらには80質量%以上、とくには90～100質量%であることが好ましい。第1の鎖伸長剤を50質量%以上含有する鎖伸長剤を用いて製造されたポリウレタンは、ポリウレタン分子のハードセグメン

ト中のウレタン基の間隔が適度に長くなることにより分子鎖間の凝集密度が適度に低くなり、ポリウレタンの結晶性が適度に低くなる。このようなポリウレタンは耐摩耗性が適度に低くなる。その結果、このようなポリウレタンを用いた研磨層はドレッシングされやすく、表面をドレッシング処理された場合には表面粗さが大きくなって良好なスラリーの保持性を発現する。そして、優れた研磨均一性や研磨速度を実現する研磨層が得られる。

[0038] 鎖伸長剤の全体に対する第1の鎖伸長剤の含有割合が50質量%未満の場合、ポリウレタン分子のハードセグメント中のウレタン基の間隔が十分に長くないために分子鎖間の凝集密度が高くなり、結晶性の高いポリウレタンが得られる。結晶性の高いポリウレタンは耐摩耗性が高い。このようなポリウレタンを用いた研磨層はドレッシングされにくく、表面をドレッシング処理された場合には表面粗さが小さくなり、その表面の毛羽立ちも小さくなって、低いスラリーの保持性を示す。

[0039] 第1の鎖伸長剤と組み合わせて用いることのできる、第1の鎖伸長剤以外の鎖伸長剤の具体例としては、2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジオール等の炭素骨格の炭素数3の化合物；1,4-ブタンジオールやシクロヘキサジオール等の炭素骨格の炭素数4の化合物；1,5-ペンタンジオールや3-メチル-1,5-ペンタンジオール等の炭素骨格の炭素数5の化合物；1,6-ヘキサジオールやシクロヘキサジメタノール等の炭素骨格の炭素数6の化合物；1,16-ヘキサデカンジオール等の炭素骨格の炭素数16の化合物；1,18-オクタデカンジオール等の炭素骨格の炭素数18の化合物等が挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0040] また、鎖伸長剤が第1の鎖伸長剤とその他の鎖伸長剤とを含む場合、鎖伸長剤の直鎖炭素骨格の平均炭素数としては、7～12、さらには8～10であることが好ましい。なお、直鎖炭素骨格の平均炭素数は、各鎖伸長剤の直鎖炭素骨格の炭素数と全鎖伸長剤中におけるモル分率を乗じた積の和から算出できる。

[0041] また、ポリウレタン原料に含まれる鎖伸長剤は、環構造を含まない非環状

化合物のみを含むことが好ましい。この場合、ポリウレタン分子のハードセグメント中のウレタン基が凝集して適度な結晶性を有するポリウレタンが得られやすい点から好ましい。このようなポリウレタンを用いた研磨層は、吸水時や研磨中の発熱によって弾性率や硬度の低下を起こしにくくなり、高い平坦化性や研磨安定性を示す。その結果、優れたドレス性と高い平坦化性や研磨安定性とを兼ね備えた研磨層が得られやすくなる点から好ましい。

[0042] ポリウレタンの製造に用いられる高分子ジオールとしては、従来からポリウレタン原料として用いられている、数平均分子量400以上のポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール等の高分子ジオールがとくに限定なく用いられる。

[0043] ポリエーテルジオールの具体例としては、例えば、ポリ（エチレングリコール）、ポリ（プロピレングリコール）、ポリ（テトラメチレングリコール）、ポリ（メチルテトラメチレングリコール）、ポリ（オキシプロピレングリコール）、グリセリンベースポリアルキレンエーテルグリコール等が挙げられる。これらは単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0044] また、ポリエステルジオールの具体例としては、例えば、ジカルボン酸またはそのエステルや無水物などのエステル形成性誘導体と低分子ジオールとを直接エステル化反応またはエステル交換反応させることにより得られるポリエステルジオールが挙げられる。

[0045] ジカルボン酸の具体例としては、例えば、シュウ酸、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、ドデカンジカルボン酸、2-メチルコハク酸、2-メチルアジピン酸、3-メチルアジピン酸、3-メチルペンタン二酸、2-メチルオクタン二酸、3,8-ジメチルデカン二酸、3,7-ジメチルデカン二酸等の炭素数2～12の脂肪族ジカルボン酸；トリグリセリドの分留により得られる不飽和脂肪酸を二量化した炭素数14～48の二量化脂肪族ジカルボン酸（ダイマー酸）及びこれらの水素添加物（水添ダイマー酸）等の脂肪族ジカルボン酸；1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフ

タル酸等の芳香族ジカルボン酸等が挙げられる。また、ダイマー酸及び水添ダイマー酸としては、ユニケマ社製の商品名「プリポール1004」, 「プリポール1006」, 「プリポール1009」, 「プリポール1013」等が挙げられる。これらは単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0046] また、低分子ジオールの具体例としては、例えば、エチレングリコール, 1,3-プロパンジオール, 1,2-プロパンジオール, 2-メチル-1,3-プロパンジオール, 1,4-ブタンジオール, ネオペンチルグリコール, 1,5-ペンタンジオール, 3-メチル-1,5-ペンタンジオール, 1,6-ヘキサンジオール, 1,7-ヘプタンジオール, 1,8-オクタンジオール, 2-メチル-1,8-オクタンジオール, 1,9-ノナンジオール, 1,10-デカンジオール等の脂肪族ジオール; シクロヘキサンジメタノール, シクロヘキサンジオール等の脂環式ジオール等が挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中では、炭素数6~12のジオール、さらには炭素数8~10のジオール、とくには炭素数9のジオールが好ましい。

[0047] ポリカーボネートジオールの具体例としては、例えば、低分子ジオールとカーボネート化合物とを反応させて得られるものが挙げられる。低分子ジオールとしては、上述したような低分子ジオールが挙げられる。また、カーボネート化合物としては、ジメチルカーボネートやジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネート, エチレンカーボネート等のアルキレンカーボネート, ジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネート等が挙げられる。

[0048] 高分子ジオールは単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中では、ポリ(エチレングリコール), ポリ(プロピレングリコール), ポリ(テトラメチレングリコール), またはそれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種を含むことが親水性に優れる点から特に好ましい。

[0049] 高分子ジオールの数平均分子量としては、600~1400、さらには800~1200、とくには800~1000であることが好ましい。高分子ジオールの数平均分子量が低すぎる場合には、得られるポリウレタンの硬度

や引張弾性率が低下して研磨層の研磨均一性が低下する傾向がある。また、高分子ジオールの数平均分子量が高すぎる場合には、研磨層が高硬度及び高弾性になり、スクラッチが発生しやすくなる傾向にある。なお、高分子ジオールの数平均分子量は、J I S K 1557に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量である。

[0050] また、ポリウレタンの製造に用いられる有機ジイソシアネートとしては、従来からポリウレタン原料として用いられている、有機ジイソシアネートが特に限定なく用いられる。その具体例としては、例えば、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタ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、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、イソプロピリデンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）、シクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス（2-イソシアナトエチル）フマレート、ビス（2-イソシアナトエチル）カーボネート、2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエート、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、ビス（2-イソシアナトエチル）-4-シクロヘキセン等の脂肪族又は脂環式ジイソシアネート；2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、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、m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナトビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアナトビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、クロロフェニレン-2,4-ジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート等が挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を

組み合わせて用いてもよい。これらの中では、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、及びイソホロンジイソシアネートから選ばれる少なくとも1種、とくには、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが適度に耐摩耗性に優れる研磨層が得られる点から好ましい。

[0051] ポリウレタンの製造に用いられるポリウレタン原料中の、高分子ジオール、鎖伸長剤、及び有機ジイソシアネートの各成分の配合割合は、目的とする機械的特性、耐摩耗性等を考慮して適宜選択される。

[0052] 高分子ジオール及び鎖伸長剤に対する有機ジイソシアネートの配合比率としては、高分子ジオール及び鎖伸長剤に含まれる活性水素原子1モルに対する、有機ジイソシアネートに含まれるイソシアネート基が0.95～1.3モル、さらには0.96～1.10モル、とくには0.97～1.05モルとなる比率であることが、ポリウレタンの機械的特性、耐摩耗性、熱可塑性ポリウレタンの生産性、保存安定性のバランスに優れる点から好ましい。

[0053] また、高分子ジオールと有機ジイソシアネートと鎖伸長剤との質量比としては、(高分子ジオールの量) / (有機ジイソシアネートと鎖伸長剤の量) = 15 / 85 ~ 45 / 55、さらには20 / 80 ~ 40 / 60、とくには25 / 75 ~ 35 / 65であることが好ましい。

[0054] また、ポリウレタンの有機ジイソシアネートに由来する窒素の含有割合が4.0～6.0質量%、さらには、4.3～5.8質量%、とくには4.5～5.5質量%になる配合割合であることが好ましい。この場合、ポリウレタン分子のハードセグメント中のウレタン基の間隔が適度な長さになり、ポリウレタン分子の凝集密度が適度で、適度な結晶性を有するポリウレタンが得られる点から好ましい。そして、ドレス性に優れた研磨層が得られる点から好ましい。有機ジイソシアネートに由来する窒素の含有割合が低すぎる場合には、硬度の温度依存性が大きくなる傾向があり、研磨均一性が低下する傾向がある。また、有機ジイソシアネートに由来する窒素の含有割合が高すぎる場合には、ハードセグメント中のウレタン基の間隔が長くなってポリウ

レタン分子の凝集密度及びポリウレタンの結晶性が高くなる傾向がある。

[0055] このようにして得られるポリウレタンは、示差走査熱量計（DSC）により測定されるDSC曲線において、100～160℃、さらには110～150℃、とくには120～160℃に少なくとも1つ、好ましくは2～3個の吸熱ピークを有することが、ドレス性と機械的特性の温度依存性とのバランスに優れる研磨層が得られる点から好ましい。とくには、100～160℃の範囲に少なくとも2つの吸熱ピークを有することが好ましい。このような場合、研磨層が研磨中の発熱によって軟化しにくくなるために、後述する21℃における貯蔵弾性率 E'_{21} と80℃における貯蔵弾性率 E'_{80} の比率（ E'_{21}/E'_{80} ）が10以下になりやすい。

[0056] また、吸熱ピーク面積から求められる結晶化エンタルピー（ ΔH ）の総量が10 J/g以上であることが好ましい。このような比較的低温側に適度な結晶性を示す吸熱ピークを有することにより、研磨中の適度な温度依存性と優れたドレス性とを両立できる点からとくに好ましい。なお、結晶化エンタルピー（ ΔH ）の総量の上限は特に限定されないが、35 J/g程度であることが適度な温度依存性と優れたドレス性とを両立できる点から好ましい。

[0057] また、ポリウレタンは、2つ以上の吸熱ピークを有する場合、最も低温側の吸熱ピークが100～160℃に存在し、吸熱ピーク面積から求められる結晶化エンタルピー（ ΔH ）の総量が10 J/g以上であることが好ましい。ポリウレタンの最も低温側の吸熱ピークが、低すぎる温度に存在する場合には、機械的特性の温度依存性が大きくなることにより、研磨中に研磨層の機械的特性が変化しやすくなる傾向がある。また、DSCによる低温側の吸熱ピークが高すぎる温度に存在する場合には、高温においても硬度及び耐摩耗性が高くなり、ドレス性が不十分になることもある。

[0058] このようにして得られたポリウレタンとしては、厚さ0.5 mmのシートにおいて、660 nmのレーザー波長に対するレーザー透過率が70%以上、さらには、80%以上、とくには90%以上であることが好ましい。なお、660 nmのレーザー波長に対するレーザー透過率は、レーザー波長（6

60 nm)、レーザー出力(310 μW)、検出ヘッドと出力ヘッドとの距離(100 mm)、サンプル位置(検出ヘッドと出力ヘッドとの中間点)の条件で測定したときの値である。レーザー透過率が低すぎる場合には、ポリウレタンのソフトセグメントとハードセグメントとが相分離しやすく、そのために、低反発弾性の熱可塑性ポリウレタンになりやすく研磨均一性が低下する。また、レーザー透過率が低すぎる場合には、被研磨材の検査や研磨終点の検知が困難になる傾向がある。

[0059] また、このようにして得られたポリウレタンとしては、厚さ0.3 mmのシートにおいて、下記式：(1)

$$A/B \times 100 \cdots (1)$$

(Aは50℃の温水で飽和膨潤させた後の21℃における貯蔵弾性率、Bは水で膨潤させていない21℃における貯蔵弾性率)

から算出される、貯蔵弾性率の水飽和膨潤時保持率が55%以上、さらには60%以上、とくには75%以上であることが好ましい。貯蔵弾性率の水飽和膨潤時保持率が低すぎる場合には、研磨中に研磨層が吸水することにより機械的特性が変化しやすくなり、また、研磨終了後、数時間～数日間、湿潤状態でパッドを放置した場合に研磨速度が低下しやすくなる傾向がある。

[0060] また、このようにして得られたポリウレタンとしては、厚さ0.3 mmのシートにおいて、21℃における貯蔵弾性率 E'_{21} と80℃における貯蔵弾性率 E'_{80} の比率(E'_{21}/E'_{80})が、10以下であることが、温度依存性が小さいために研磨中に研磨層が温度変化によって機械的特性が変化しにくく、研磨均一性に優れた研磨層が得られやすい。この場合には、ドレス性と機械的特性の温度依存性とのバランスにとくに優れる研磨層が得られやすい点から好ましい。

[0061] また、このようにして得られたポリウレタンとしては、厚さ2 mmのシートにおいて、JIS-D硬度が50～70、さらには50～65であることが、研磨層の硬度が適度になるために被研磨面への追従性が適度になり、ローカル平坦性が低下しにくく、また、スクラッチを発生させにくくする傾向

がある。

- [0062] 本実施形態のポリウレタンは熱可塑性を有する。なお、熱可塑性とは、押出成形、射出成形、カレンダー成形、3Dプリンタ成形等の加熱溶融させる工程を経る成形方法により成形できる特性を意味する。研磨層用成形体は、ポリウレタンを上述した各種成形方法により成形して得られる。とくには、Tダイを用いた押出成形を採用することが生産性に優れ、均一な厚さのシート状の成形体が容易に得られる点から好ましい。
- [0063] 研磨層の厚さは特に限定されず、研磨パッドの層構成や用途に応じて適宜調整される。具体的には、例えば、研磨層の厚さは、0.8～3.0mm、さらには1.0～2.5mm、とくには1.2～2.0mmであることが好ましい。
- [0064] また、研磨層は非発泡成形体であることが、研磨特性が変動しにくく安定した研磨が実現できる点から好ましい。例えば、注型発泡硬化することによって製造されるポリウレタン発泡体を用いた研磨層の場合には、発泡構造がばらつくことにより、平坦化性や平坦化効率等の研磨特性が変動しやすくなる傾向があり、また、平坦化性を向上させるための高硬度化が難しくなる傾向がある。
- [0065] 本実施形態の研磨パッドは、シート状の成形体から円形等の断片を切り出すことにより得られる研磨層を含む。研磨パッドは、研磨層と裏面の粘着剤から構成された単層型の研磨パッドであっても、研磨層にクッション層を積層した複層型研磨パッドであってもよい。
- [0066] 複層型研磨パッドに用いられるクッション層としては、研磨層の硬度より低い硬度を有する層であることが好ましい。クッション層の硬度が研磨層の硬度よりも低い場合には、被研磨面の局所的な凹凸には硬質の研磨層が追従し、被研磨基材全体の反りやうねりに対してはクッション層が追従するためにグローバル平坦性とローカル平坦性とのバランスに優れた研磨が可能になる。
- [0067] クッション層として用いられる素材の具体例としては、不織布にポリウレ

タンを含浸させた複合体；天然ゴム，ニトリルゴム，ポリブタジエンゴム，シリコーンゴム等のゴム；ポリエステル系熱可塑性エラストマ，ポリアミド系熱可塑性エラストマ，フッ素系熱可塑性エラストマ等の熱可塑性エラストマ；発泡プラスチック；ポリウレタン等が挙げられる。これらの中では、クッション層として好ましい柔軟性が得られやすい点から、発泡構造を有するポリウレタンがとくに好ましい。

[0068] クッション層の厚さは特に限定されないが、例えば0.3～1.2 mm、さらには0.5～1.0 mm程度であることが好ましい。クッション層が薄すぎる場合には、被研磨基材全体の反りやうねりに対する追従効果が低下してグローバル平坦性が低下する傾向がある。一方、クッション層が厚すぎる場合には、研磨パッド全体が柔らかくなって安定した研磨が難しくなる傾向がある。

[0069] また、研磨層の研磨面には、研削加工やレーザー加工により、同心円状の所定のパターンで溝や穴のような凹部が形成されることが好ましい。このような凹部は、研磨面にスラリーを均一かつ十分に供給するとともに、スクラッチ発生の原因となる研磨屑の排出や、研磨層の吸着によるウェハ破損の防止に役立つ。例えば同心円状に溝を形成する場合、溝間のピッチとしては、1.0～50 mm、さらには1.5～30 mm、とくには2.0～15 mm、ことには6.0～15 mm程度であることが好ましい。また、溝の幅としては、0.1～3.0 mm、さらには0.2～2.0 mm、とくには0.4～2.0 mm程度であることが好ましい。また、溝の深さとしては、0.2～1.8 mm、さらには0.4～1.5 mm程度であることが好ましい。また、溝の断面形状としては、例えば、長方形，台形，三角形，半円形等の形状が目的に応じて適宜選択される。

[0070] 研磨層に凹部を形成する方法は特に限定されない。具体的には、例えば、研磨層の表面を所定の凹部のパターンを形成するように切削加工したり、射出成形の際に金型で転写することにより凹部を形成したり、加熱された型でスタンプする等の方法により形成する方法等が挙げられる。

- [0071] 次に、上述したような研磨パッドを用いたCMPの一実施形態について説明する。
- [0072] CMPにおいては、例えば、図1に示す上面視したときに円形の回転定盤11と、スラリー供給ノズル12と、キャリア13と、パッドドレッサ14とを備えたCMP装置20が用いられる。回転定盤11の表面に上述した研磨層を備えた研磨パッド10を両面テープ等により貼付ける。また、キャリア13は被研磨材15を支持する。
- [0073] CMP装置20においては、回転定盤11は図略のモータにより矢印に示す方向に回転する。また、キャリア13は、回転定盤11の面内において、図略のモータにより例えば矢印に示す方向に回転する。パッドドレッサ14も回転定盤11の面内において、図略のモータにより例えば矢印に示す方向に回転する。
- [0074] はじめに、回転定盤11に固定されて回転する研磨パッド10の研磨面に蒸留水を流しながら、例えば、ダイヤモンド粒子をニッケル電着等により担体表面に固定したCMP用のパッドドレッサ14を押し当てて、研磨パッド10の研磨面のドレッシングを行う。ドレッシングにより、研磨面を被研磨面の研磨に好適な表面粗さに調整する。
- [0075] パッドドレッサは微小かつ同粒径サイズのダイヤモンドを電着法、ロウ付け法により台金に金属材料で固定したダイヤモンドドレッサが一般的である。ダイヤモンドには、非常に鋭利なダイヤモンドを使用したCMP-MP-100Cなどのイレギュラータイプと、イレギュラータイプと比較して鈍角なダイヤモンドを使用したCMP-MP3-DMB101-100Eなどのブロッキータイプとがある。
- [0076] 本実施形態のポリウレタンを用いた研磨層は、特に限定されないが、例えばパッドドレッサを用いてドレッシング処理を施されたパッド表面の算術平均粗さ(Ra)が $1.8\mu\text{m}$ 以上、最大高さ(Rz)が $20\mu\text{m}$ 以上、とくには算術平均粗さ(Ra)が $3.1\mu\text{m}$ 以上、最大高さ(Rz)が $30\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

[0077] 次に、回転する研磨パッド10の研磨面にスラリー供給ノズル12からスラリー16が供給される。またCMPを行うに際し、必要に応じ、スラリーと共に、潤滑油、冷却剤などを併用してもよい。

[0078] ここで、スラリーは、例えば、水やオイル等の液状媒体；シリカ、アルミナ、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素等の砥粒；塩基、酸、界面活性剤、過酸化水素水等の酸化剤、還元剤、キレート剤等を含有しているCMPに用いられるスラリーが好ましく用いられる。

[0079] そして、研磨層の研磨面にスラリー16が満遍なく行き渡った研磨パッド10に、キャリア13に固定されて回転する被研磨材15を押し当てる。そして、所定の平坦度が得られるまで、研磨処理が続けられる。研磨中に作用させる押し付け力や回転定盤11とキャリア13との相對運動の速度を調整することにより、仕上がり品質が影響を受ける。

[0080] 研磨条件は特に限定されないが、効率的に研磨を行うためには、回転定盤とキャリアのそれぞれの回転速度は300rpm以下の低回転が好ましく、被研磨材にかかる圧力は、研磨後に傷が発生しないように150kPa以下とすることが好ましい。研磨している間、研磨面には、スラリーをポンプ等で連続的に供給することが好ましい。スラリーの供給量は特に限定されないが、研磨面が常にスラリーで覆われるように供給することが好ましい。

[0081] そして、研磨終了後の被研磨材を流水でよく洗浄した後、スピンドライヤ等を用いて被研磨材に付着した水滴を払い落として乾燥させることが好ましい。このように、被研磨面をスラリーで研磨することによって、被研磨面全面にわたって平滑な面を得ることができる。

[0082] このような本実施形態のCMPは、各種半導体装置、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 等の製造プロセスにおける研磨に好ましく用いられる。研磨対象の例としては、半導体基板上に形成された酸化膜等の絶縁膜の他、銅、アルミニウム、タングステン等の配線用金属膜；タンタル、チタン、窒化タンタル、窒化チタン等のバリアメタル膜、特に、酸化膜等の絶縁膜を研磨するのに好ましく用いられる。金属膜として配線パターンやダミ

ーパターン等のパターンが形成されたものを研磨することも可能である。

実施例

[0083] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明の範囲はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0084] [実施例 1]

数平均分子量 850 のポリテトラメチレングリコール (PTMG850)、1,9-ノナンジオール (1,9ND)、及び 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を、PTMG850 : 1,9ND : MDI = 32.9 : 22.4 : 44.7 (質量比) の割合で混合しプレポリマーを調製した。そして、得られたプレポリマーを小型ニーダーで、240℃、スクリュウ回転数 100 rpm の条件で 5 分間混練することにより熱可塑性ポリウレタン A を得た。そして、熱可塑性ポリウレタン A を以下のような評価方法により評価した。

[0085] 〈DSC 測定〉

示差走査熱量計 (ティー・エイ・インスツルメント社製「Q2000」) を用い、熱可塑性ポリウレタン A の吸熱ピーク温度 (℃) 及びその吸熱ピークから結晶化エンタルピー (ΔH) (J/g) を求めた。なお測定は、サンプル約 2 mg をアルミパンで密閉し、窒素ガス雰囲気下で -30℃ から 250℃ まで 10℃/分で昇温した。

[0086] 〈有機ジイソシアネートに由来する窒素含有量の測定〉

はじめに、元素分析法により下記の条件で全窒素含有量を算出した。

- ・装置 : パーキンエルマー社製 全自動元素分析装置 2400 シリーズ I 型 (オートサンプラー標準装備) C・H・N・S/O 分析装置
- ・電気炉温度 : 975℃
- ・試料量 : 2 mg
- ・助燃剤 : なし
- ・試料容器 : 錫箔 (助燃効果あり、1 枚使用)
- ・検量線作成用標準物質 : スルファニルアミド

次に、下記の条件でNMRの測定により有機ジイソシアネートに由来する窒素原子及び鎖伸長剤に由来する窒素原子を検出した。

- ・ 装置 : 日本電子製核磁気共鳴装置 Lambda500
- ・ 測定条件 : 共鳴周波数 ; ^1H 500MHz /プローブ ; TH5FG2
- ・ 溶媒 : DMSO-d6 濃度 ; 5wt%/vol
- ・ 測定温度 : 80℃
- ・ 積算回数 : 64s

そして、元素分析法及びNMRの結果から、有機ジイソシアネートに由来する窒素含有量を算出した。

[0087] 〈熱可塑性ポリウレタンシートの光透過率〉

厚さ500 μm のプレス成形シートを作製した。そして、プレス成形シートを所定の大きさに切り出し、波長660nmの光透過率を下記の条件で測定した。

- ・ 分光透過率測定装置 : (株)日立製作所製の「U-4000Spectrometer」
- ・ レーザー波長 : 660nm
- ・ レーザー出力 : 310 μW
- ・ 検出ヘッド出力ヘッド間距離 : 10cm
- ・ 試験片の測定位置 : 検出ヘッドと出力ヘッドとの中間位置

[0088] 〈貯蔵弾性率の水飽和膨潤時保持率〉

厚さ300 μm のプレス成形シートを作製した。そして、プレス成形シートから5.0×30(mm)の試験片を切り出し、23℃、65%RHの条件下に3日間放置して状態調整をした。そして、試験片を動的粘弾性測定装置(DVEレオスペクトラー(株)レオロジー製)を用いて、21℃における動的粘弾性率を周波数11Hzで測定することにより、貯蔵弾性率を求めた。

一方、同様の試験片を50℃の温水に48時間浸漬することにより水で飽和膨潤させた。そして、温水から取り出した試験片の表面の水分を拭き取っ

た後、試験片の21℃における動的粘弾性率を周波数11Hzで測定することにより、50℃の温水で飽和膨潤させた後の21℃における動的粘弾性率を周波数11Hzで測定することにより、貯蔵弾性率を求めた。

そして、水で飽和膨潤させた後の貯蔵弾性率をA、水で飽和膨潤させていない貯蔵弾性率をBとして、水膨潤時の貯蔵弾性率の保持率を、下記式(1)：

$$A/B \times 100 \cdots (1)$$

(Aは50℃の温水で飽和膨潤させた後の21℃における貯蔵弾性率、Bは飽和膨潤させていない21℃における貯蔵弾性率)

により算出した。

[0089] 〈21℃における貯蔵弾性率と80℃における貯蔵弾性率の比率(E'_{21}/E'_{80})〉

厚さ300μmのプレス成形シートを作製した。そして、プレス成形シートから5.0×30(mm)の試験片を切り出し、23℃、65%RHの条件下に3日間放置して状態調整をした。そして、試験片を動的粘弾性測定装置(DVEレオスペクトラー(株)レオロジー製)を用いて、21℃、80℃における動的粘弾性率を周波数11Hzで測定することにより、貯蔵弾性率を求めた。

[0090] 〈硬度〉

厚さ2mmのプレス成形シートを作製し、JIS K 7311に準拠して、硬度(JIS-D硬度)を測定した。

[0091] 〈ドレス試験〉

厚さ2.0mmのプレス成形シートを作製して、プレス成形シートから20mm×50mmの試験片を切り出した。得られた試験片に幅1.0mm、深さ1.0mmの溝を形成した。そして、試験片外形と同じ形状の穴を研磨層に開け、穴に試験片をはめ込み、研磨パッドを得た。研磨パッドをCMP装置(Strasbaugh社製 6EG nHance)に装着した。そして、ダイヤモンドドレス2種類(旭ダイヤモンド工業(株)製 CMP-

MP-100C、CMP-MP3-DMB101-100E)を用い、スラリーを150mL/分の速度で流しながらドレッサ回転数101rpm、研磨パッド回転数100rpm、ドレッサ荷重4lbfの条件で研磨パッド表面を8時間研削した。

そして、表面粗さ計((株)ミットヨ製 SJ-400)を用いて研削後の研磨層表面の算術平均粗さ(Ra)、最大高さ(Rz)を測定した。一例として、図2に、実施例1で製造した研磨パッドを用いてCMP-MP-100Cでドレス試験を行った後の研磨パッドの表面のSEM写真を示す。また、図4に、実施例1で製造した研磨パッドを用いてCMP-MP3-DMB101-100Eでドレス試験を行った後の研磨パッドの表面のSEM写真を示す。

[0092] 以上の評価結果を表1に示す。

[0093]

[表1]

実施例番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ポリウレタン	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
高分子ポリオール	PTMG850	PTMG850	PTMG850	PTMG850	PTMG850	PTMG850	PTMG850	PTMG850	PTMG650	PTMG1400
第1の鎖伸長剤(炭素数)	1,9ND(9)	1,7HD(7)	1,8OD(8)	1,10DD(10)	1,12DD(12)	1,10DD(10)	1,10DD(10)	1,10DD(10)	1,9ND(9)	1,9ND(9)
その他の鎖伸長剤(炭素数)	—	—	—	—	—	1,4BD(4)	1,4BD(4)	1,6HD(6)	—	—
第1の鎖伸長剤割合(質量%)	100	100	100	100	100	50	80	60	100	100
有機ジイソシアネート	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI
イソシアネート基由来の窒素原子の含有割合(質量%)	5.0	5.3	5.1	4.9	4.6	5.4	5.1	5.1	5.1	4.8
DSCヒートアップ温度(°C)	125/144/152	131/145	148/177	148/174	127/140	139	110	104	125/142/150	147/154/179
結晶化エンタルピーΔH(J/g)	4/8/5(17)	14/2(16)	20/3(23)	13/3(16)	25/5(30)	6	15	11	11/6/4(21)	7/6/4(17)
透過率(%)	85	85	82	83	86	84	87	88	85	86
貯蔵弾性率A(MPa)	339	390	365	294	272	316	289	280	353	320
貯蔵弾性率B(MPa)	446	596	446	383	346	627	472	491	429	370
保持率(A/B × 100(%))	76	65	82	77	79	50	61	57	82	86
E ₉₁ /E ₉₀	4.3	8.7	6.6	4.4	4.9	16.8	15.3	33.6	8.9	3.7
JIS-D硬度	59	62	60	56	55	62	60	55	61	57
CMP-MP-100C	3.6	3.3	3.6	3.5	3.3	3.5	3.3	3.1	3.3	3.6
(イレギュラータイプ)	37	31	37	35	33	35	33	30	31	35
CMP-MP3-DMB101-100E	2.0	2.1	2.1	2.1	2.0	2.1	2.3	2.2	1.9	2.2
(フロッキータイプ)	20	22	22	21	21	20	22	23	20	22

[0094] [実施例2]

PTMG850、1,7-ヘプタンジオール（1, 7HD）、MDIを、PTMG850 : 1, 7HD : MDI = 33. 0 : 19. 8 : 47. 2（質量比）の割合で混合しプレポリマーを調製した。そして、得られたプレポリマーを小型ニーダーで、240℃、スクリュウ回転数100rpmの条件で5分間混練することにより熱可塑性ポリウレタンBを得た。そして、熱可塑性ポリウレタンAの代わりに熱可塑性ポリウレタンBを用いた以外は実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

[0095] [実施例3]

PTMG850、1, 8-オクタンジオール（1, 8OD）、MDIを、PTMG850 : 1, 8OD : MDI = 33. 0 : 21. 1 : 45. 9（質量比）の割合で混合しプレポリマーを調製した。そして、得られたプレポリマーを小型ニーダーで、240℃、スクリュウ回転数100rpmの条件で5分間混練することにより熱可塑性ポリウレタンCを得た。そして、熱可塑性ポリウレタンAの代わりに熱可塑性ポリウレタンCを用いた以外は実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

[0096] [実施例4]

PTMG850、1,10-デカンジオール（1, 10DD）、MDIを、PTMG850 : 1, 10DD : MDI = 33. 1 : 23. 5 : 43. 4（質量比）の割合で混合しプレポリマーを調製した。そして、得られたプレポリマーを小型ニーダーで、240℃、スクリュウ回転数100rpmの条件で5分間混練することにより熱可塑性ポリウレタンDを得た。そして、熱可塑性ポリウレタンAの代わりに熱可塑性ポリウレタンDを用いた以外は実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

[0097] [実施例5]

PTMG850、1,12-ドデカンジオール（1, 12DD）、MDIを、PTMG850 : 1, 12DD : MDI = 33. 0 : 25. 6 : 41. 4（質量比）の割合で混合しプレポリマーを調製した。そして、得られたプレポリ

マーを小型ニーダーで、240℃、スクリュウ回転数100rpmの条件で5分間混練することにより熱可塑性ポリウレタンEを得た。そして、熱可塑性ポリウレタンAの代わりに熱可塑性ポリウレタンEを用いた以外は実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

[0098] [実施例6]

PTMG850、1,4-ブタンジオール（1,4BD）、1,10-デカンジオール（1,10DD）、MDIを、PTMG850：1,4BD：1,10DD：MDI＝33.1：9.3：9.0：48.6（質量比）の割合で混合しプレポリマーを調製した。そして、得られたプレポリマーを小型ニーダーで、240℃、スクリュウ回転数100rpmの条件で5分間混練することにより熱可塑性ポリウレタンFを得た。そして、熱可塑性ポリウレタンAの代わりに熱可塑性ポリウレタンFを用いた以外は実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

[0099] [実施例7]

PTMG850、1,4BD、1,10DD、MDIを、PTMG850：1,4BD：1,10DD：MDI＝33.1：4.3：16.8：45.8（質量比）の割合で混合しプレポリマーを調製した。そして、得られたプレポリマーを小型ニーダーで、240℃、スクリュウ回転数100rpmの条件で5分間混練することにより熱可塑性ポリウレタンGを得た。そして、熱可塑性ポリウレタンAの代わりに熱可塑性ポリウレタンGを用いた以外は実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

[0100] [実施例8]

PTMG850、1,6-ヘキサンジオール（1,6HD）、1,10DD、MDIを、PTMG850：1,6HD：1,10DD：MDI＝33.0：8.5：12.6：45.9（質量比）の割合で混合しプレポリマーを調製した。そして、得られたプレポリマーを小型ニーダーで、240℃、スクリュウ回転数100rpmの条件で5分間混練することにより熱可塑性ポリウレタンHを得た。そして、熱可塑性ポリウレタンAの代わりに熱可塑性ポ

リウレタンHを用いた以外は実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

[0101] [実施例9]

PTMG650、1,9ND、MDIを、PTMG650:1,9ND:MDI=32.9:21.3:45.8(質量比)の割合で混合しプレポリマーを調製した。そして、得られたプレポリマーを小型ニーダーで、240℃、スクリュウ回転数100rpmの条件で5分間混練することにより熱可塑性ポリウレタンIを得た。そして、熱可塑性ポリウレタンAの代わりに熱可塑性ポリウレタンIを用いた以外は実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

[0102] [実施例10]

PTMG1400、1,9ND、MDIを、PTMG1400:1,9ND:MDI=33.1:23.8:43.1(質量比)の割合で混合しプレポリマーを調製した。そして、得られたプレポリマーを小型ニーダーで、240℃、スクリュウ回転数100rpmの条件で5分間混練することにより熱可塑性ポリウレタンJを得た。そして、熱可塑性ポリウレタンAの代わりに熱可塑性ポリウレタンJを用いた以外は実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

[0103] [比較例1]

PTMG850、1,4BD、MDIを、PTMG850:1,4BD:MDI=33.0:15.2:51.8(質量比)の割合で混合しプレポリマーを調製した。そして、得られたプレポリマーを小型ニーダーで、240℃、スクリュウ回転数100rpmの条件で5分間混練することにより熱可塑性ポリウレタンKを得た。そして、熱可塑性ポリウレタンAの代わりに熱可塑性ポリウレタンKを用いた以外は実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。また、図3に、比較例1で製造した研磨パッドを用いてCMP-MP-100Cでドレス試験を行った後の研磨パッドの表面のSEM写真を示す。さらに、図5に比較例1で製造した研磨パッドを用いてCMP-

MP3-DMB101-100Eでドレス試験を行った後の研磨パッドの表面のSEM写真を示す。

[0104] [表2]

実施例番号	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
ポリブレタン	K	L	M	N	O	P
高分子ポリオール	PTMG850	PTMG850	PTMG850	PTMG850	PTMG850	PTMG850
第1の鎖伸長剤(炭素数)	1,4BD(4)	1,5PD(5)	1,6HD(6)	CHDM(6)	1,10DD(10)	1,8OD(8)
その他の鎖伸長剤(炭素数)	-	-	-	-	1,4BD(4)	1,6HD(6)
第1の鎖伸長剤割合(質量%)	0	0	0	0	40	40
有機ジイソシアネート	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI	MDI
イソシアネート基由来の窒素原子の含有割合(質量%)	5.8	5.6	5.4	5.1	5.5	5.3
DSCピーク温度(°C)	187/206	154/166	143/183	非晶性	167	187/208
結晶化エンタルピーΔH(J/g)	16/2(18)	10/7(17)	17/5(22)	-	12	11/2(13)
透過率(%)	88	85	85	83	85	86
貯蔵弾性率A(MPa)	674	511	442	1420	300	311
貯蔵弾性率B(MPa)	908	680	602	1760	553	464
保持率(A/B×100(%))	74	75	73	81	54	67
E ₂₁ /E ₃₀	6.1	6.1	6.5	267	9.2	10.3
JIS-D硬度	67	67	65	77	63	61
CMP-MP-100C	2.9	2.9	3.0	3.5	2.8	3.0
(イレギュラータイプ)	28	30	29	34	30	29
CMP-MP3-DMB101-100E	1.3	1.5	1.6	2.3	1.9	1.8
(ブロッキータイプ)	11	16	17	23	18	19

[0105] [比較例2]

PTMG850、1,5-ペンタンジオール(1,5PD)、MDIを、PTMG850:1,5PD:MDI=33.0:16.8:50.1(質量比)の割合で混合しプレポリマーを調製した。そして、得られたプレポリマー

を小型ニーダーで、240℃、スクリュウ回転数100rpmの条件で5分間混練することにより熱可塑性ポリウレタンLを得た。そして、熱可塑性ポリウレタンAの代わりに熱可塑性ポリウレタンLを用いた以外は実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。

[0106] [比較例3]

PTMG850、1,6HD、MDIを、PTMG850:1,6HD:MDI=33.0:18.4:48.6(質量比)の割合で混合しプレポリマーを調製した。そして、得られたプレポリマーを小型ニーダーで、240℃、スクリュウ回転数100rpmの条件で5分間混練することにより熱可塑性ポリウレタンMを得た。そして、熱可塑性ポリウレタンAの代わりに熱可塑性ポリウレタンMを用いた以外は実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。

[0107] [比較例4]

PTMG850、シクロヘキサジメタノール(CHDM)、MDIを、PTMG850:CHDM:MDI=33.2:20.8:45.9(質量比)の割合で混合しプレポリマーを調製した。そして、得られたプレポリマーを小型ニーダーで、240℃、スクリュウ回転数100rpmの条件で5分間混練することにより熱可塑性ポリウレタンNを得た。そして、熱可塑性ポリウレタンAの代わりに熱可塑性ポリウレタンNを用いた以外は実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。

[0108] [比較例5]

PTMG850、1,4BD、1,10DD、MDIを、PTMG850:1,4BD:1,10DD:MDI=33.0:10.5:7.2:49.3(質量比)の割合で混合しプレポリマーを調製した。そして、得られたプレポリマーを小型ニーダーで、240℃、スクリュウ回転数100rpmの条件で5分間混練することにより熱可塑性ポリウレタンOを得た。そして、熱可塑性ポリウレタンAの代わりに熱可塑性ポリウレタンOを用いた以外は実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。

[0109] [比較例 6]

PTMG850、1, 6HD、1, 8OD、MDIを、PTMG850 : 1, 6HD : 1, 10DD : MDI = 33. 1 : 11. 6 : 7. 7 : 45. 9 (質量比) の割合で混合しプレポリマーを調製した。そして、得られたプレポリマーを小型ニーダーで、240℃、スクリー回転数100rpmの条件で5分間混練することにより熱可塑性ポリウレタンHを得た。そして、熱可塑性ポリウレタンAの代わりに熱可塑性ポリウレタンHを用いた以外は実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。

[0110] 表1及び表2の結果より、次のことがわかる。本発明に係る、高分子ジオールと有機ジイソシアネートと鎖伸長剤とを含むポリウレタン原料の反応物である熱可塑性ポリウレタンであって、鎖伸長剤は、炭素数7～12の直鎖炭素骨格を含む第1の鎖伸長剤を50質量%以上含有するポリウレタンの成形体を研磨層として備える実施例1～10で得られた研磨パッドは、ハードセグメントにおけるウレタン基の間隔が長くなるために分子鎖間の凝集密度、結晶性や耐摩耗性が適度に下がり、表面硬度が低くてもドレス性に優れていた。一方、炭素数7～12の直鎖炭素骨格を含む第1の鎖伸長剤を50質量%以上含有しない鎖伸長剤を用いた熱可塑性ポリウレタンを研磨層として備える比較例1～3, 5, 6で得られた研磨パッドは、ハードセグメントにおけるウレタン基の間隔が短くなるために分子鎖間の凝集密度、結晶性が高くなることで、高い耐摩耗性を示しドレス性が低下した。

また、環状化合物である炭素数6の鎖伸長剤を用いた熱可塑性ポリウレタンを研磨層として備える比較例4で得られた研磨パッドは非晶性であり、表面硬度が高かった。

請求の範囲

- [請求項1] 高分子ジオールと有機ジイソシアネートと鎖伸長剤とを含むポリウレタン原料の反応物である熱可塑性ポリウレタンであって、
前記鎖伸長剤は、炭素数7～12の直鎖炭素骨格を含む第1の鎖伸長剤を50質量%以上含有する研磨層用ポリウレタン。
- [請求項2] 前記鎖伸長剤は、前記第1の鎖伸長剤を80質量%以上含有する請求項1に記載の研磨層用ポリウレタン。
- [請求項3] 前記鎖伸長剤は、非環状化合物のみを含む請求項1または2に記載の研磨層用ポリウレタン。
- [請求項4] 前記第1の鎖伸長剤が、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、及び1,12-ドデカンジオールからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1～3の何れか1項に記載の研磨層用ポリウレタン。
- [請求項5] 示差走査熱量測定によるDSC曲線において、100～160℃の範囲に少なくとも1つの吸熱ピークを有する請求項1～4の何れか1項に記載の研磨層用ポリウレタン。
- [請求項6] 示差走査熱量測定によるDSC曲線において、100～160℃の範囲に少なくとも2つの吸熱ピークを有する請求項1～4の何れか1項に記載の研磨層用ポリウレタン。
- [請求項7] 前記吸熱ピークは、結晶化エンタルピー (ΔH) の総量が10 J/g以上である請求項5または6に記載の研磨層用ポリウレタン。
- [請求項8] 前記高分子ジオールは数平均分子量600～1400であり、前記有機ジイソシアネートに由来する4.0～6.0質量%の窒素を含有する請求項1～7の何れか1項に記載の研磨層用ポリウレタン。
- [請求項9] 厚さ0.5 mmのシートにおいて、660 nmのレーザー波長に対するレーザー透過率が70%以上である請求項1～8の何れか1項に記載の研磨層用ポリウレタン。

- [請求項10] 厚さ0.3mmのシートにおいて、下記式：(1)
$$A/B \times 100 \cdots (1)$$

(Aは50℃の温水で飽和膨潤させた後の21℃における貯蔵弾性率、Bは水で膨潤させていないときの21℃における貯蔵弾性率)から算出される、貯蔵弾性率の水飽和膨潤時保持率が55%以上である請求項1～9の何れか1項に記載の研磨層用ポリウレタン。
- [請求項11] 厚さ0.3mmのシートにおいて、21℃における貯蔵弾性率 E'_{21} と80℃における貯蔵弾性率 E'_{80} の比率(E'_{21}/E'_{80})が、10以下である請求項1～10の何れか1項に記載の研磨層用ポリウレタン。
- [請求項12] 厚さ2mmのシートにおいて、JIS-D硬度が50～70である請求項1～11の何れか1項に記載の研磨層用ポリウレタン。
- [請求項13] 請求項1～12の何れか1項に記載の研磨層用ポリウレタンの成形体である研磨層。
- [請求項14] 非発泡成形体である請求項13に記載の研磨層。
- [請求項15] 請求項13または14に記載の研磨層を備える研磨パッド。