

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年8月21日(21.08.2014)

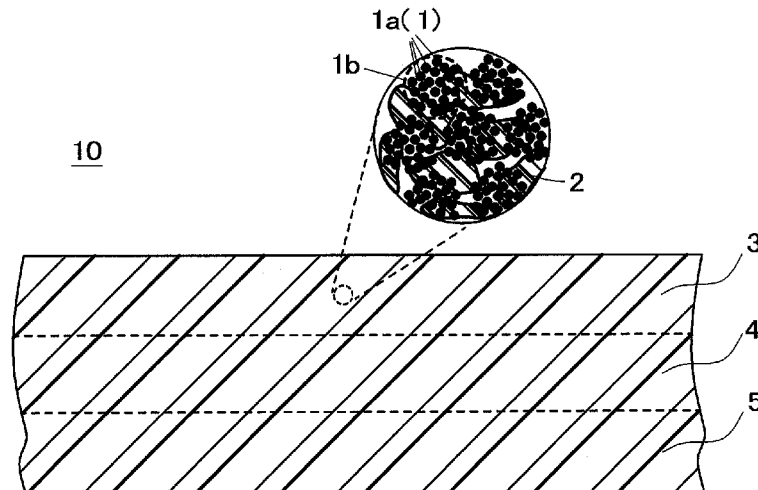


(10) 国際公開番号
WO 2014/125797 A1

- (51) 国際特許分類:
D06N 3/00 (2006.01) D04H 1/4382 (2012.01)
B24B 37/24 (2012.01) H01L 21/304 (2006.01)
C08J 5/14 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/000616
 - (22) 国際出願日: 2014年2月5日(05.02.2014)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
特願 2013-024525 2013年2月12日(12.02.2013) JP
 - (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1621
Okayama (JP).
 - (72) 発明者: 目黒 将司(MEGURO, Masasi). 永山 励
(NAGAYAMA, Rei). 高岡 信夫(TAKAOKA,
Nobuo). 林 浩一(HAYASHI, Koichi).
 - (74) 代理人: 河崎 眞一, 外(KAWASAKI, Shinichi et
al.); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3
番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RIGID SHEET AND PROCESS FOR MANUFACTURING RIGID SHEET

(54) 発明の名称: 硬質シート及び硬質シートの製造方法



(57) Abstract: A rigid sheet which comprises both a nonwoven fabric made of ultrafine fibers and a polymeric elastomer applied to the nonwoven fabric, exhibiting a JIS-D hardness of 45 or more, an R% of 0 to 20%, and a total content of ions causing a change in the pH of water of 400µg/cm³ or less. The R% is calculated from six D hardness values according to the formula: R(%) = (maximum D hardness value - minimum D hardness value)/average D hardness value × 100. The six D hardness values are determined by: dividing the thicknesswise cross section of the sheet equally into three layers; taking the layers as a first surface layer, an intermediate layer and a second surface layer respectively from one surface side of the sheet; and measuring JIS-D hardness at three arbitrary points in each of the first surface and intermediate layers.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/125797 A1



極細繊維の不織布と、不織布に付与された高分子弾性体とを含む硬質シートであって、JIS-D硬度が45以上であり、厚み方向の断面において、均等に3分割したときの各層を、何れか一方の表面側から順に、第1表層、中層及び第2表層とした場合、第1表層及び中層のJIS-D硬度を任意の点でそれぞれ3点ずつで計6点測定し、計6点のD硬度を用いて、下記式： $R(\%) = (D\text{硬度最大値} - D\text{硬度最小値}) / D\text{硬度平均値} \times 100$ 、から算出されるR%が0~20%であり、かつ、水のpH変化を生じさせるイオンの総含有量が $400 \mu\text{g} / \text{cm}^3$ 以下である硬質シート。

明 細 書

発明の名称：硬質シート及び硬質シートの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、研磨パッド、詳しくは、半導体ウエハ、半導体デバイス、シリコンウエハ、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の研磨パッドの研磨層として好ましく用いられる硬質シートに関する。

背景技術

[0002] 半導体ウエハに形成される集積回路は、高集積化及び多層配線化されている。このような半導体ウエハには、高い平坦性が求められている。

[0003] 半導体ウエハを研磨するための研磨方法として、ケミカルメカニカル研磨（CMP）が知られている。CMPは、被研磨基材表面を、砥粒を含む研磨スラリー（以下、単にスラリーとも称する）を滴下しながら、研磨パッドで研磨する方法である。

[0004] 下記特許文献1～4は、CMPに用いられる独立発泡構造を有する高分子発泡体からなる研磨パッドを開示する。高分子発泡体は、2液硬化型ポリウレタンを注型発泡形成して製造される。高分子発泡体から製造された研磨パッドは、後述する不織布タイプの研磨パッドに比べて剛性が高い。そのために、高い平坦性が要求される半導体ウエハの研磨に好ましく用いられている。

[0005] 高分子発泡体からなる研磨パッドは剛性が高い。そのために、被研磨基材の凸部に選択的に荷重が掛かる。その結果、比較的高い研磨レートが得られる。しかしながら、凝集した砥粒が研磨面に存在する場合、凝集した砥粒にも荷重が選択的に掛かる。そのために、研磨面にスクラッチが発生しやすかった。特に、銅配線を有する基材や、界面の接着性が弱い低誘電率材料を研磨する場合、スクラッチや界面剥離が発生しやすくなる（例えば、非特許文献1参照）。また、注型発泡成形においては、高分子弾性体が不均質に発泡

しやすいために、被研磨基材の平坦性や研磨時の研磨レートが不均質になりやすい。さらに、高分子発泡体の独立孔に砥粒や研磨屑が徐々に目詰まりすることにより、研磨レートが徐々に低下する。

[0006] 下記特許文献5～14は、不織布に湿式凝固された多孔性のポリウレタンを含浸させて得られる不織布タイプの研磨パッドを開示する。不織布タイプの研磨パッドは、柔軟性に優れているために研磨パッドが変形しやすい。そのために、研磨面に凝集した砥粒に荷重が選択的に掛かりにくいために、スクラッチが発生しにくい。しかし、不織布タイプの研磨パッドは柔軟であるために、研磨レートが低い。また、不織布タイプの研磨パッドは、被研磨基材の表面形状に追従して変形するために、被研磨基材を平坦にする特性である平坦化性能が低かった。

[0007] また、下記特許文献15～18は、極細繊維の不織布を含む高い平坦化性能を有する研磨パッドを開示する。例えば特許文献15は、平均繊維度が0.0001～0.01 d t e x のポリエステル極細繊維束が絡合してなる不織布にポリウレタンを主成分とした高分子弾性体を含浸させたシート状物からなる研磨パッドを開示する。同文献は、このような研磨パッドが従来よりも高精度な研磨加工を実現したことを開示する。

[0008] 一般的な極細繊維の不織布を用いた研磨パッドには、短繊維の極細繊維をニードルパンチ処理して得られる不織布が広く用いられていた。このような不織布は、見掛け密度が低く、空隙率が高いために剛性が低かった。そのために、研磨面の表面形状に追従して変形するために、平坦化性能が低かった。

[0009] 特許文献19は、極細単繊維の繊維束から形成された繊維絡合体と、高分子弾性体とを含有し、高分子弾性体の一部が繊維束の内部に存在して、極細単繊維を集束しており、空隙を除いた部分の体積割合が55～95%の範囲である研磨パッドを開示する。

[0010] また、特許文献20は、研磨層と、下地層とを持つ研磨パッドにおいて、吸水率が1%以下である中間層を研磨層と下地層との間に含み、研磨層のD

硬度と中間層のD硬度の差が20以下である研磨パッドを開示する。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：特開2000-178374号公報
特許文献2：特開2000-248034号公報
特許文献3：特開2001-89548号公報
特許文献4：特開平11-322878号公報
特許文献5：特開2002-9026号公報
特許文献6：特開平11-99479号公報
特許文献7：特開2005-212055号公報
特許文献8：特開平3-234475号公報
特許文献9：特開平10-128674号公報
特許文献10：特開2004-311731号公報
特許文献11：特開平10-225864号公報
特許文献12：特表2005-518286号公報
特許文献13：特開2003-201676号公報
特許文献14：特開2005-334997号公報
特許文献15：特開2007-54910号公報
特許文献16：特開2003-170347号公報
特許文献17：特開2004-130395号公報
特許文献18：特開2002-172555号公報
特許文献19：特開2008-207323号公報
特許文献20：特開2011-200984号公報

非特許文献

- [0012] 非特許文献1：「CMPのサイエンス」、株式会社サイエンスフォーラム、1997年8月20日、p.113~119

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 高い研磨レートを有し、且つ研磨レートが経時的に変化しにくい研磨パッドを提供する。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明の一局面は、 $0.0001 \sim 0.5 \text{ dtex}$ の繊度を有する極細繊維の不織布と、不織布に付与された高分子弾性体とを含む硬質シートであつて、JIS-D硬度が45以上であり、厚み方向の断面において、均等に3分割したときの各層を、何れか一方の表面側から順に、第1表層、中層及び第2表層とした場合、第1表層及び中層のJIS-D硬度を任意の点でそれぞれ3点ずつで計6点測定し、計6点のD硬度を用いて、下記式：

$$R(\%) = (D \text{ 硬度最大値} - D \text{ 硬度最小値}) / D \text{ 硬度平均値} \times 100$$
、から算出されるR%が0~20%であり、かつ、水のpH変化を生じさせるイオンの総含有量が $400 \mu\text{g} / \text{cm}^3$ 以下である硬質シートである。

[0015] また、本発明の他の一局面は、上記硬質シートを研磨層として備える研磨パッドである。

[0016] また、本発明の他の一局面は、(1) 0.5 dtex 以下の繊度を有する極細繊維の見掛け密度 $0.35 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上の不織布を極細繊維化処理により形成しうる、極細繊維発生型繊維の長繊維の繊維絡合シートを準備する工程と、(2) 繊維絡合シートに、水のpH変化を生じさせるイオンを含むゲル化剤及び高分子弾性体を含む第1のエマルジョンを含浸させた後、第1のエマルジョンをゲル化させ、さらに、加熱乾燥することにより高分子弾性体を凝固させる工程と、(3) 極細繊維発生型繊維を極細繊維化処理することにより、不織布と高分子弾性体とを含有する第1の複合体を形成する工程と、(4) 第1の複合体にゲル化剤及び高分子弾性体を含む第2のエマルジョンを含浸させ、さらに、加熱乾燥することにより高分子弾性体を凝固させて、厚み方向に均等に3分割したときの各層を、何れか一方の表面側から順に、第1表層、中層及び第2表層とした場合、第1表層と中層との空隙率の差が5%以下である第2の複合体を形成する工程と、(5) 第2の複合体をイ

オンの総含有量が $400\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 以下になるように水洗することにより硬質シートを得る工程と、(6)硬質シートの表面硬度をJIS-D硬度45以上にするために、第1の複合体、第2の複合体、及び硬質シートから選ばれる少なくとも一つを熱プレスする工程と、を備える。

発明の効果

[0017] 高い研磨レートを有し、且つ研磨レートが経時的に変化しにくい研磨パッドを得るための硬質シートが得られる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図1は硬質シートの一実施形態の模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明に係る硬質シートの一実施形態を以下に詳しく説明する。図1は本実施形態の硬質シート10の模式断面図である。図1には、円で囲んだ領域に、その一部分の拡大模式図も併せて示している。

[0020] 図1に示すように、硬質シート10は、極細繊維1aの絡合体である不織布1と、不織布1に付与された高分子弾性体2とを含む硬質シートである。硬質シート10は、JIS-D硬度が45以上であり、厚み方向に均等に3分割したときの各層を、表面側から順に、第1表層3、中層4及び第2表層5とした場合、第1表層3及び中層4のJIS-D硬度を任意の点でそれぞれ3点ずつ計6点測定し、計6点のD硬度を用いて、下記式：

$$R(\%) = (6\text{点中のD硬度最大値} - 6\text{点中のD硬度最小値}) / 6\text{点のD硬度平均値} \times 100$$

から算出されるR%が0~20%である。また、好ましくは、第2表層5及び中層4のJIS-D硬度を任意の点でそれぞれ3点ずつ計6点測定し、計6点のD硬度を用いて上記式から算出されるR%も0~20%である。そして、水のpH変化を生じさせるイオンの総含有量が $400\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 以下である硬質シートである。

[0021] 硬質シート10においては、不織布1を形成する極細繊維1aは、複数本の極細繊維1aが束となった繊維束1bを形成している。また、複数の繊維束1b同士は高分子弾性体2で結着されている。好ましくは、複数の繊維束

1 bの半数以上が高分子弾性体2で結着されている。さらに、繊維束1 bを形成する極細繊維1 a同士も高分子弾性体2で結着されている。好ましくは、極細繊維1 aの半数以上が高分子弾性体2で結着されている。このような不織布1と高分子弾性体2を含む不織布と高分子弾性体との複合体が、空隙が少なく、硬度の高い緻密な硬質シート10である。このような硬質シート10は、繊維束1 bによる補強効果と、硬質シートの高い充填率（すなわち低い空隙率）のために、高い剛性を有する。

[0022] 硬質シート10は、繊維束を形成している極細繊維の不織布1を含有する。表面に存在する不織布中の繊維束は、研磨の際に分繊またはフィブリル化する。その結果、研磨面に高い繊維密度の極細繊維が露出する。露出した極細繊維は、広い面積で被研磨基材と接触し、また、多量のスラリーを保持できる。さらに、露出した極細繊維は、研磨パッドの表面をソフトにするために、砥粒の凝集物に荷重が選択的に掛かることを抑制する。その結果、スクラッチの発生が抑制される。

[0023] また、硬質シート10は、JIS-D硬度が45以上であり、第1表層3及び中層2のJIS-D硬度をそれぞれ3点ずつ計6点測定し、計6点のD硬度を用いて、下記式：

$$R(\%) = (D \text{ 硬度最大値} - D \text{ 硬度最小値}) / D \text{ 硬度平均値} \times 100$$
、から算出されるR%が0~20%になるように、厚み方向に均質になるように調整されている。また、好ましくは、第2表層5及び中層2のJIS-D硬度をそれぞれ3点ずつ計6点測定し、計6点のD硬度を用いて、算出されたR%も0~20%になるように、厚み方向に均質になるように調整されていることが好ましい。このように、硬度が均質になるように調整されていることにより、均質な研磨が可能になる。

[0024] そして、硬質シート10は、水のpH変化を生じさせるイオンの総含有量が $400 \mu\text{g} / \text{cm}^3$ 以下になるように調整されている。上述したような厚み方向に高分子弾性体を均質に付与するために、一般的には、ゲル化剤が用いられる。硬質シート中に含まれるイオンは、研磨の際にスラリーのpHを変

化させることがある。スラリーのpHが変化した場合には、研磨レートを低下させたり、砥粒を凝集させやすくする。このような場合において、硬質シート中に含まれるイオン性化合物を水洗すること等により低減させることにより、スラリーのpHの変化により生じる研磨レートの低下を抑制できる。なお、水のpH変化を生じるイオンとは、水に溶解させたときに、pHを変化させる全てのイオンである。

[0025] 本実施形態の硬質シートは、後に詳しく説明するように、極細繊維の緻密な不織布に、厚み方向に均質に高い含有率で高分子弾性体を含浸付与することにより製造される。また、このような硬質シートの製造において、不織布に高い含有率で高分子弾性体を含浸付与するためには、ゲル化剤を含む高分子弾性体のエマルジョンを用いることが好ましい。そして、硬質シートの製造工程において、ゲル化剤に含まれている水のpH変化を生じさせるイオンの総含有量を $400\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 以下になるように水洗することにより製造できる。

[0026] 以下、本実施形態の硬質シートの各要素について、さらに詳しく説明する。

[0027] 本実施形態における不織布は極細繊維から形成されており、極細繊維は好ましくは繊維束を形成している。

[0028] 極細繊維は、 $0.0001\sim 0.5\text{dte x}$ の繊度を有し、好ましくは $0.001\sim 0.01\text{dte x}$ の繊度を有する。極細繊維の繊度が 0.0001dte x 未満の場合には、研磨の際に表面近傍の極細繊維が充分に分繊しにくくなり、その結果、スラリー保持量が低下する。極細繊維の繊度が 0.5dte x を超える場合には、表面が粗くなりすぎることにより研磨レートが低下し、また、極細繊維の表面で砥粒が凝集しやすくなる。

[0029] 極細繊維は長繊維（フィラメント）であること、具体的には平均繊維長が 100mm 以上、さらには、 200mm 以上であることが好ましい。平均繊維長の上限は、特に限定されないが、後述する絡合工程で切断されない限り、例えば、数m、数百m、数千mあるいはそれ以上の長さの繊維を含んでも

よい。極細繊維の長繊維は、繊維密度が高められることにより、硬質シートの剛性を高める。また、長繊維は研磨の際に脱落しにくい。なお、極細繊維の短繊維は、繊維密度を高めにくく、剛性の高い硬質シートが得られない。また、短繊維は研磨の際に脱落しやすい。

[0030] 不織布を形成する極細繊維は、複数本の極細繊維が束となって繊維束を形成していることが好ましい。厚み方向の断面に存在する繊維束の平均断面積としては $80\mu\text{m}^2$ 以上、さらには、 $100\mu\text{m}^2$ 以上、とくには、 $120\mu\text{m}^2$ 以上であることが、とくに剛性の高い硬質シートが得られる点から好ましい。

[0031] また、厚み方向の断面に存在する繊維束は、所定の厚み方向の断面の繊維束の合計束数に対して、 $40\mu\text{m}^2$ 以上の断面積を有する繊維束が25%以上であることが好ましい。特に高い平坦性が要求されるシリコンウエハ用、半導体ウエハ用、半導体デバイス用の研磨パッドに用いられる場合には、 $40\mu\text{m}^2$ 以上の断面積を有する繊維束が40%以上、さらには、50%以上、とくには、100%であることが好ましい。 $40\mu\text{m}^2$ 以上である繊維束の割合が低すぎる場合には、研磨レートが低下したり、平坦化性能が低くなる傾向がある。

[0032] また、本実施形態の硬質シートにおいては、厚み方向の断面の単位面積当たりの繊維束の束密度が、 $600\text{束}/\text{mm}^2$ 以上、さらには $1000\text{束}/\text{mm}^2$ 以上で、 $4000\text{束}/\text{mm}^2$ 以下、さらには、 $3000\text{束}/\text{mm}^2$ 以下であることが好ましい。このような束密度の場合には、研磨の際に表面の繊維束が分繊またはフィブリル化して多くの極細繊維を形成し、スラリーの保持量を向上させる。また、繊維束が分繊またはフィブリル化することにより、研磨面の表面がソフトになってスクラッチの発生を抑制する。束密度が低すぎる場合には、表面に形成される極細繊維の繊維密度が低くなり、研磨レートが低下したり、平坦化性能が低下したりする傾向がある。また繊維束の密度が高すぎる場合には、表面が緻密になりすぎることによりスラリーの保持量や研磨レートが低下する傾向がある。なお、本実施形態の硬質シートにおいては

、厚み方向及び面方向において繊維束の密度斑が少ないことが、研磨安定性が高くなる点から好ましい。

[0033] 極細繊維は、ガラス転移温度 (T_g) が 50°C 以上、さらには 60°C 以上の熱可塑性樹脂から形成されていることが好ましい。熱可塑性樹脂の T_g が低すぎる場合には、研磨の際に、剛性が不足して平坦化性能が低下し、また、経時的に剛性が低下して研磨安定性や研磨均一性が低下する傾向がある。 T_g の上限は特に限定されないが、工業的な製造上、 300°C 、さらには、 150°C であることが好ましい。なお、研磨過程では吸水状態となることから、 T_g は 50°C の温水に処理した後、濡れたままの状態 で測定した T_g が 50°C 以上であることが、さらに好ましい。また、熱可塑性樹脂の吸水率は、4 質量% 以下、さらには 2 質量% 以下であることが好ましい。吸水率が 4 質量% を超える場合には、研磨の際に、スラリー中の水分を徐々に吸収することにより剛性が経時的に低下する。このような場合には、平坦化性能が経時的に低下したり、研磨レートや研磨均一性が変動したりしやすくなる。吸水率は 0 ~ 2 質量% であることが好ましい。

[0034] 熱可塑性樹脂の具体例としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート (PET、 T_g 77°C 、吸水率 1 質量%)、イソフタル酸変性ポリエチレンテレフタレート (T_g $67\sim 77^\circ\text{C}$ 、吸水率 1 質量%)、スルホイソフタル酸変性ポリエチレンテレフタレート (T_g $67\sim 77^\circ\text{C}$ 、吸水率 1 ~ 4 質量%)、ポリブチレンナフタレート (T_g 85°C 、吸水率 1 質量%)、ポリエチレンナフタレート (T_g 124°C 、吸水率 1 質量%) 等の芳香族ポリエステル系樹脂；テレフタル酸とノナンジオールとメチルオクタジオール共重合ナイロン (T_g $125\sim 140^\circ\text{C}$ 、吸水率 1 ~ 4 質量%) 等の半芳香族ポリアミド系樹脂等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中では、ポリエチレンテレフタレート (PET)、イソフタル酸変性ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンナフタレートが、剛性、耐水性、及び耐摩耗性を十分に維持しうる点からも好ましい。特に、PET およびイソフタル酸変性 PE

T等の変性PETは、後述する海島型複合繊維のウェブ絡合シートから極細繊維を形成する湿熱処理工程において大幅に捲縮するために、緻密で高密度の繊維絡合体を形成することができること、硬質シートの剛性を高めやすいこと、及び、研磨の際に水分による経時変化を発生しにくいこと、等の点から好ましい。

[0035] また、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、その他の熱可塑性樹脂からなる極細繊維を含有してもよい。このような熱可塑性樹脂としては、ポリ乳酸、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリヒドロキシブチレート-ポリヒドロキシバリレート共重合体等の芳香族ポリエステルや脂肪族ポリエステルおよびその共重合体；ナイロン6，ナイロン66，ナイロン10，ナイロン11，ナイロン12などの脂肪族ナイロンおよびその共重合体；ポリエチレン，ポリプロピレンなどのポリオレフィン類；エチレン単位を25～70モル%含有する変性ポリビニルアルコール；ポリウレタン系エラストマー，ナイロン系エラストマー，ポリエステル系エラストマー等のエラストマーなどを併用してもよい。

[0036] 硬質シートは極細繊維の不織布に付与された高分子弾性体を含む。

[0037] 高分子弾性体の具体例としては、例えば、ポリウレタン、ポリアミド系弾性体、(メタ)アクリル酸エステル系弾性体、(メタ)アクリル酸エステル-スチレン系弾性体、(メタ)アクリル酸エステル-アクリロニトリル系弾性体、(メタ)アクリル酸エステル-オレフィン系弾性体、(メタ)アクリル酸系エステル-(水添)イソプレン系弾性体、(メタ)アクリル酸エステル-ブタジエン系弾性体、スチレン-ブタジエン系弾性体、スチレン-水添イソプレン系弾性体、アクリロニトリル-ブタジエン系弾性体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン系弾性体、酢酸ビニル系弾性体、(メタ)アクリル酸エステル-酢酸ビニル系弾性体、エチレン-酢酸ビニル系弾性体、エチレン-オレフィン系弾性体、シリコーン系弾性体、フッ素系弾性体、及

び、ポリエステル系弾性体等が挙げられる。

[0038] 高分子弾性体は非多孔質状であることが好ましい。なお、非多孔質状とは、多孔質状、または、スポンジ状の高分子弾性体が有するような空隙（独立気泡）を実質的に有さないことを意味する。例えば、溶剤系ポリウレタンを凝固させて得られるような、独立気泡を多数有するような高分子弾性体ではないことを意味する。

[0039] 高分子弾性体が非多孔質状である場合には、高い研磨安定性が得られ、摩耗しにくく、また、スラリー層やパッド層が空隙に残りにくくなる。そのために、高い研磨レートを長時間維持することができる。また、極細繊維に対する接着性が高いために繊維の抜けが起こりにくくなる。さらに、高い剛性が得られるために平坦化性能が優れる。

[0040] 高分子弾性体の吸水率は、0.5～8質量%、さらには1～6質量%であることが好ましい。高分子弾性体の吸水率が低すぎる場合にはスラリーに対する濡れ性が低下する。その結果、研磨レート、研磨均一性、研磨安定性が低下したり、砥粒が凝集しやすくなる傾向がある。高分子弾性体の吸水率が高すぎる場合には、研磨の際に硬質シートの剛性が経時的に低下して平坦化性能が低下する。また、研磨レートや研磨均一性が変動しやすくなる。なお、高分子弾性体の吸水率とは、乾燥処理した高分子弾性体のフィルムを室温の水に浸漬して飽和膨潤させたときの吸水率である。なお、2種以上の高分子弾性体を含有する場合には各高分子弾性体の吸水率に質量分率を乗じた値の和としても理論上算出される。

[0041] 高分子弾性体の吸水率は、親水性の官能基を導入したり、架橋度を調整したりすることにより調整できる。親水性の官能基としては、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、及び、炭素数3以下のポリアルキレングリコール基等が挙げられる。親水性基は親水性基を有する単量体を共重合することにより導入することができる。親水性基を有する単量体単位の共重合割合としては、0.1～20質量%、さらには、0.5～10質量%であることが好ましい。

[0042] 高分子弾性体は、150℃における貯蔵弾性率 [E' (150℃、dry)] が0.1~100MPa、さらには、1~80MPaであることが好ましい。高分子弾性体の貯蔵弾性率は、架橋度を調整することにより調整できる。なお、2種以上の高分子弾性体を含有する場合には、各高分子弾性体の [E' (150℃、dry)] に質量分率を乗じた値の和としても理論上算出される。

[0043] 高分子弾性体は、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、ポリウレタンが、極細繊維に対する結着性に優れている点から好ましい。

[0044] 繊維束を形成する極細繊維は、高分子弾性体で集束されていること、さらには極細繊維の半数以上の本数が高分子弾性体で集束されていることが好ましい。

また、複数の繊維束同士は、繊維束の外側に存在する高分子弾性体により結着され、さらには繊維束の半数以上の束が高分子弾性体で結着されて、塊（バルク）状に存在していることが好ましい。繊維束同士が結着されることにより、硬質シートの形態安定性が向上して研磨安定性が向上する。高分子弾性体で極細繊維を集束したり、繊維束同士を結着したりすることにより、硬度が均質に高い硬質シートが得られる。

[0045] 繊維束を形成する極細繊維が集束されていない場合には、極細繊維が柔軟性を帯びるために高い平坦化性能が得られにくくなる。また、研磨中に極細繊維が抜けやすくなり、抜けた繊維に砥粒が凝集してスクラッチを発生させやすくする。極細繊維が高分子弾性体で集束されているとは、繊維束内部に存在する極細繊維が、繊維束内部に存在する高分子弾性体で接着されて拘束されていることを意味する。

[0046] 硬質シート中の不織布と高分子弾性体との比率（不織布／高分子弾性体）は、質量比で、90／10~55／45、さらには85／15~65／35であることが好ましい。不織布と高分子弾性体との比率が上記範囲である場合には、硬質シートの剛性を高めやすくなる。また、硬質シートの表面に表

出する極細繊維の密度を十分に高めることができる。その結果、研磨安定性、研磨レート、及び、平坦化性能を十分に高めることができる。

[0047] 硬質シートの見掛け密度は、 $0.5 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ 、さらには、 $0.6 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ であることが高い剛性を保持する点から好ましい。

[0048] 本実施形態の硬質シートはJIS-D硬度が45以上であり、厚み方向の断面において、均等に3分割したときの各層を、何れか一方の表面側から順に、第1表層、中層及び第2表層とした場合、第1表層及び中層のJIS-D硬度を任意の点でそれぞれ3点ずつ計6点測定し、計6点のD硬度を用いて、下記式： $R(\%) = (D \text{ 硬度最大値} - D \text{ 硬度最小値}) / 6 \text{ 点の} D \text{ 硬度の平均値} \times 100$ 、から算出されるR%が0~20%である。また、好ましくは、第2表層及び中層のJIS-D硬度を任意の点でそれぞれ3点ずつ計6点測定し、計6点のD硬度を用いて上記式から算出されるR%も0~20%である。

[0049] 硬質シートのJIS-D硬度は、45以上であり、45~75、さらには50~70であることが好ましい。第1表層の硬度をJIS-D硬度で45以上に調整することにより、高い平坦化性能が得られる。JIS-D硬度が高すぎる場合には、スクラッチが発生しやすくなる。なお、本実施形態の硬質シートは、表面に高い繊維密度の極細繊維を露出させるために、硬質であるにもかかわらず、表面がソフトである。そのためにスクラッチが発生しにくい。

[0050] 硬質シートの第1表層及び中層のJIS-D硬度を任意の点でそれぞれ3点ずつ計6点測定し、計6点のD硬度を用いて、上記式から算出されるR%は、0~20%であり、0~15%であることが好ましい。第1表層及び中層のR%がこのような範囲である場合には、研磨パッドとして用いた場合に、第1表層及び中層での研磨レートの変化が小さくなり、安定した研磨性能が得られる。R%が20%を超える場合には、研磨中に研磨レートの変化が大きくなり、安定した研磨性能が得られない。なお、JIS-D硬度を測定する任意の点とは、その層のいずれの点で測定するかは任意であり、偏りな

くどこの点で測定してもR%が0~20%になることを意味する。このような場合には、厚み方向だけではなく、幅方向においても硬度に偏りがなくなるために、平面方向においても、研磨レートが均質であるために、安定した研磨性能が得られる。同様に、硬質シートの第2表層及び中層のJIS-D硬度を任意の点でそれぞれ3点ずつ計6点測定し、計6点のD硬度を用いて、上記式から算出されるR%は、好ましくは0~20%、さらに好ましくは0~15%である。

[0051] 本実施形態の硬質シートは、水のpH変化を生じさせるイオンの総含有量が、 $400\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 以下である。本実施形態の硬質シートは、後述するように、例えば、不織布に高分子弾性体のエマルジョンを含浸させた後、高分子弾性体を加熱乾燥して凝固させることにより、不織布中に高分子弾性体を付与して製造される。このような工程においては、不織布中に含浸されたエマルジョン中の水分は表面から乾燥する。そのために、水分の蒸発の進行に伴い、不織布中のエマルジョンが表層に移動するマイグレーションを引き起こす。マイグレーションを起こした場合には、不織布の表層付近に高分子弾性体が偏在し、中層付近の高分子弾性体が少なくなり、中層付近に空隙が残りやすい。このようなマイグレーションは、エマルジョンにゲル化剤を配合して、乾燥前にエマルジョンをゲル化させることにより抑制される。本発明者らは、得られるゲル化剤に含まれている、水のpH変化を生じさせるイオンが硬質シート中に所定量以上残留した場合には、研磨の際に研磨レートを低下させることを見出した。

[0052] 硬質シート中に含まれる、水のpH変化を生じさせるイオンの総含有量は $400\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であり、好ましくは $350\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 、さらには $100\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 以下である。また、イオンの総含有量は $0\mu\text{g}/\text{cm}^3$ であることが好ましいが、工業的な水洗効率から、 $1\sim 100\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 、さらには $10\sim 50\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 程度であることが好ましい。硬質シート中に含まれる、水のpH変化を生じさせるイオンの総含有量が $400\mu\text{g}/\text{cm}^3$ を超える場合には、スラリーがpH変化を起こして研磨レートが低下し、さらに砥粒

が凝集しやすくなる。

[0053] なお、水のpH変化を生じさせるイオンとは、水に溶解させたときにpHを変化させる全てのイオンであり、具体的には、例えば、一般的なゲル化剤に含まれる、硫酸イオン、硝酸イオン、炭酸イオン、アンモニウムイオン、ナトリウムイオン、カルシウムイオン、カリウムイオン、等が挙げられる。

[0054] [研磨パッドの製造方法]

次に、硬質シートの製造方法の一例について詳しく説明する。硬質シートは、例えば、次のような工程を経て製造することができる。

[0055] (1) 極細繊維発生型繊維の長繊維の繊維絡合シートを準備する工程

本工程においては、極細繊維発生型繊維の長繊維の繊維絡合シートを準備する。極細繊維発生型繊維の長繊維の繊維絡合シートは、例えば、次のように製造できる。

[0056] はじめに、水溶性熱可塑性樹脂を海成分とし、非水溶性熱可塑性樹脂を島成分とする海島型複合繊維からなる長繊維ウェブを製造する。海島型複合繊維は海成分を溶解することにより、島成分の樹脂からなる極細繊維を発生させる極細繊維発生型繊維である。なお、本実施形態においては、極細繊維発生型繊維として海島型複合繊維を用いる例について説明するが、海島型複合繊維の代わりに多層積層型断面繊維等の公知の極細繊維発生型繊維を用いてもよい。

[0057] 水溶性熱可塑性樹脂としては、水、アルカリ性水溶液、酸性水溶液等により溶解除去または分解除去できる熱可塑性樹脂であり、熔融紡糸が可能な樹脂が用いられる。水溶性熱可塑性樹脂の具体例としては、例えば、ポリビニルアルコール(PVA)、PVA共重合体等のPVA系樹脂；ポリエチレングリコール及び／又はスルホン酸アルカリ金属塩を共重成分として含有する変性ポリエステル；ポリエチレンオキシド等が挙げられる。これらの中ではPVA系樹脂が好ましく用いられる。

[0058] 海成分としてPVA系樹脂を含む海島型複合繊維からPVA系樹脂を溶解させるとき、島成分である極細繊維が大きく捲縮する。その結果、繊維密度

の高い不織布が得られる。また、PVA系樹脂を含む海島型複合繊維からPVA系樹脂を溶解させるとき、島成分である極細繊維や高分子弾性体は分解も溶解もしないために、極細繊維や高分子弾性体の物性低下が起こりにくい。

[0059] PVA系樹脂としては、エチレン単位を4～15モル%、さらには6～13モル%含有するエチレン変性PVAが海島型複合繊維の物性が高くなる点から好ましく用いられる。

[0060] PVA系樹脂の粘度平均重合度は、200～500、さらには、230～470、とくには、250～450の範囲であることが好ましい。また、PVA系樹脂の融点としては、160～250℃、さらには175～224℃、とくには180～220℃の範囲であることが、機械的特性及び熱安定性に優れる点、及び溶融紡糸性に優れる点から好ましい。

[0061] 島成分を形成する非水溶性熱可塑性樹脂としては、水、アルカリ性水溶液、酸性水溶液等により、溶解除去または分解除去されない熱可塑性樹脂であって、溶融紡糸が可能な樹脂が用いられる。非水溶性熱可塑性樹脂の具体例としては、上述した、極細繊維を形成する各種樹脂、好ましくは、T_gが50℃以上で、且つ、吸水率が4質量%以下の熱可塑性樹脂が用いられる。

[0062] また、非水溶性熱可塑性樹脂は、例えば、触媒、着色防止剤、耐熱剤、難燃剤、滑剤、防汚剤、蛍光増白剤、艶消剤、着色剤、光沢改良剤、制電剤、芳香剤、消臭剤、抗菌剤、防ダニ剤、無機微粒子等の添加剤を含有してもよい。

[0063] 海島型複合繊維は、水溶性熱可塑性樹脂と、水溶性熱可塑性樹脂と相溶性が低い非水溶性熱可塑性樹脂とを、それぞれ溶融紡糸した後、複合化させる複合紡糸法を用いて製造できる。そして、海島型複合繊維は、好ましくは長繊維のままウェブ化される。

[0064] 海島型複合繊維の長繊維のウェブは、例えば、スパンボンド法により、水溶性熱可塑性樹脂と非水溶性熱可塑性樹脂とを溶融紡糸した後、複合化し、さらに、延伸後、堆積させることにより得られる。なお、長繊維とは、短織

維を製造するときのような切断工程を経ずに製造された連続的な繊維である。海島型複合繊維の長繊維のウェブの製造方法の一例について、以下に詳しく説明する。

[0065] はじめに、水溶性熱可塑性樹脂及び非水溶性熱可塑性樹脂をそれぞれ別々の押出機により熔融混練し、それぞれ異なる紡糸口金から熔融樹脂のストランドを同時に吐出させる。そして、吐出されたストランドを複合ノズルで複合させた後、紡糸ヘッドのノズル孔から吐出させることにより海島型複合繊維を形成する。

[0066] 海島型複合繊維中の水溶性熱可塑性樹脂と非水溶性熱可塑性樹脂との質量比は特に限定されないが、5/95～50/50、さらには、10/90～40/60であることが好ましい。水溶性熱可塑性樹脂と非水溶性熱可塑性樹脂との質量比がこのような範囲である場合には、高密度の不織布が得られ、極細繊維の形成性にも優れる点から好ましい。また、熔融複合紡糸においては、海島型複合繊維中の島数は4～4000島/繊維、さらには10～1000島/繊維にすることが好ましい。また、海島型複合繊維の織度は特に限定されないが、工業性の観点から0.5～3 dtex程度であることが好ましい。

[0067] 海島型複合繊維は冷却装置で冷却された後、エアジェット・ノズルなどの吸引装置を用いて目的の織度となるように1000～6000m/分の引き取り速度に相当する速度の高速気流により延伸される。その後、延伸された複合繊維を移動式の捕集面の上に堆積することにより長繊維のウェブが形成される。このとき、堆積された長繊維ウェブを、必要に応じて部分的に圧着してもよい。

[0068] 次に、ウェブを複数枚重ねて絡合させる。ウェブの絡合処理は、ニードルパンチや高圧水流処理等を用いて行うことができる。代表例として、ニードルパンチによる絡合処理について詳しく説明する。

[0069] はじめに、針折れ防止油剤、帯電防止油剤、絡合向上油剤などのシリコーン系油剤または鉱物油系油剤をウェブに付与する。そして、ニードルパンチ

によりウェブを絡合させる。絡合されたウェブの目付は、100～1500 g/m²の範囲であることが取扱い性に優れる点から好ましい。

[0070] 次に、絡合された長繊維のウェブを収縮させることにより繊維密度を高くする。長繊維のウェブを収縮させることにより、短繊維のウェブを収縮させる場合に比べて大きく収縮させることができる。収縮処理は、スチーム加熱などの湿熱収縮処理を行うことが好ましい。スチーム加熱条件としては、例えば、雰囲気温度が60～130℃の範囲で、相対湿度75%以上、さらには相対湿度90%以上で、60～600秒間加熱処理する条件が挙げられる。

[0071] 湿熱収縮処理は、絡合された長繊維のウェブを面積収縮率が35%以上、さらには、40%以上になるように収縮させることが好ましい。このように高い収縮率で収縮させることにより、繊維密度が極めて高くなる。面積収縮率の上限は、収縮の限度や処理効率の点から80%以下程度であることが好ましい。なお、面積収縮率(%)は、下記式により計算される。

(収縮処理前の絡合されたウェブの面積－収縮処理後の絡合されたウェブの面積) / 収縮処理前の絡合されたウェブの面積 × 100

[0072] このように湿熱収縮処理された絡合されたウェブには、さらに、加熱ロールや加熱プレスすることにより、繊維密度をさらに高めてもよい。湿熱収縮処理前後における絡合されたウェブの目付量の変化としては、収縮処理後の目付量が、収縮処理前の目付量に比べて、1.2倍(質量比)以上、さらには、1.5倍以上で、4倍以下、さらには3倍以下であることが好ましい。このようにして、海島型複合繊維の長繊維のウェブ(以下、繊維絡合シートと称する)が得られる。

[0073] このような繊維絡合シートは、後の海島型複合繊維の極細繊維化により、見掛け密度が0.35～0.90 g/cm³である不織布に変換される。

[0074] 長繊維を含有する絡合されたウェブは、短繊維を含有する絡合されたウェブに比べて、極細繊維化により大きく湿熱収縮する。そのために、極細繊維の繊維密度がより緻密になる。そして、海島型複合繊維の水溶性熱可塑性樹

脂を選択的に除去することにより、極細繊維の繊維束を含む不織布が形成される。このとき、水溶性熱可塑性樹脂が溶解抽出された部分に空隙が形成される。この空隙に高分子弾性を高い含有率になるように付与することにより、繊維束を構成する極細繊維が集束されるとともに、繊維束同士が結着される。このようにして、繊維密度が高く、空隙率が低く、剛性が高い硬質シートが得られる。

[0075] (2) 繊維絡合シートに、水のpH変化を生じさせるイオンを含むゲル化剤及び高分子弾性体を含む第1のエマルジョンを含浸させた後、第1のエマルジョンをゲル化させ、さらに、加熱乾燥することにより高分子弾性体を凝固させる工程

[0076] 本工程においては、繊維絡合シートに高分子弾性体を厚み方向に均質に充填する。高分子弾性体のエマルジョンは、高濃度で粘度が低く含浸浸透性にも優れているために、繊維絡合シートに高充填しやすい。また、高分子弾性体のエマルジョン中にゲル化剤を含有させることにより、エマルジョンが乾燥時に厚み方向に偏在するマイグレーションを抑制することができる。

[0077] 従来一般的に用いられていた高分子弾性体の溶液を用いる場合とは異なり、高分子弾性体のエマルジョンを用いた場合には、非多孔質状の高分子弾性体を形成させることができる。

[0078] 高分子弾性体としては、繊維に対する接着性が高い点から、水素結合性の高分子弾性体が好ましい。水素結合性の高分子弾性体とは、例えば、ポリウレタン、ポリアミド系弾性体、ポリビニルアルコール系弾性体等のように、水素結合により結晶化あるいは凝集する高分子からなる弾性体である。

[0079] 以下に、高分子弾性体としてポリウレタンを用いる場合について、代表例として詳しく説明する。

[0080] ポリウレタンとしては、平均分子量200~6000の高分子ポリオールと有機ポリイソシアネートと、鎖伸長剤とを、所定のモル比で反応させることにより得られる各種のポリウレタンが挙げられる。

[0081] 高分子ポリ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）などのポリエーテル系ポリオールおよびその共重合体；ポリブチレンアジペートジオール、ポリブチレンセバケートジオール、ポリヘキサメチレンアジペートジオール、ポリ（3-メチル-1, 5-ペンチレンアジペート）ジオール、ポリ（3-メチル-1, 5-ペンチレンセバケート）ジオール、ポリカプロラクトンジオールなどのポリエステル系ポリオールおよびその共重合体；ポリヘキサメチレンカーボネートジオール、ポリ（3-メチル-1, 5-ペンチレンカーボネート）ジオール、ポリペンタメチレンカーボネートジオール、ポリテトラメチレンカーボネートジオールなどのポリカーボネート系ポリオールおよびその共重合体；ポリエステルカーボネートポリオール等が挙げられる。また、必要に応じて、トリメチロールプロパン等の3官能アルコールやペンタエリスリトール等の4官能アルコールなどの多官能アルコール、又は、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール等の短鎖アルコールを併用してもよい。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。特に、非晶性のポリカーボネート系ポリオール、脂環式ポリカーボネート系ポリオール、直鎖状ポリカーボネート系ポリオール、及び、これらのポリカーボネート系ポリオールとポリエーテル系ポリオール又はポリエステル系ポリオールとの混合物を用いることが、耐加水分解性や耐酸化性等の耐久性に優れた硬質シートが得られる点から好ましい。また、炭素数5以下、特に炭素数3以下のポリアルキレングリコール基を含有するポリウレタンが、水に対する濡れ性がとくに良好になる点から好ましい。

[0082] 有機ポリイソシアネートの具体例としては、例えば、ヘキサ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、ノルボルネ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等の脂肪族あるいは脂環族ジイソシアネート等の無黄変型ジイソシアネート；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、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートポリウレタン

等の芳香族ジイソシアネート、等が挙げられる。また、必要に応じて、3官能イソシアネートや4官能イソシアネートなどの多官能イソシアネートを併用してもよい。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、4, 4'-ジシクロヘキシ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、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートが、繊維に対する接着性が高く、また、硬度が高い硬質シートが得られる点から好ましい。

[0083] 鎖伸長剤の具体例としては、例えば、ヒドラジン、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、ノナメチレンジアミン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、ピペラジンおよびその誘導体、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドなどのジアミン類；ジエチレントリアミンなどのトリアミン類；トリエチレントトラミンなどのテトラミン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-シクロヘキサジオールなどのジオール類；トリメチロールプロパンなどのトリオール類；ペンタエリスリトールなどのペンタオール類；アミノエチルアルコール、アミノプロピルアルコールなどのアミノアルコール類等が挙げられる。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、ヒドラジン、ピペラジン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミンおよびその誘導体、エチレントリアミンなどのトリアミンの中から2種以上組み合わせ用いることが、短時間で硬化反応が完了する点から好ましい。また、鎖伸長反応時に、鎖伸長剤とともに、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミンなどのモノアミン類；4-アミノブタン酸、6-アミノヘキサン酸などのカルボキシル基含有モノアミン化合物；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのモノオール類を併用してもよい。

[0084] また、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2, 2-ビス(

ヒドロキシメチル)ブタン酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)吉草酸などのカルボキシル基含有ジオール等を併用して、ポリウレタンの骨格にカルボキシル基などのイオン性基を導入することにより、水に対する濡れ性をさらに向上させることができる。

[0085] また、ポリウレタンの吸水率や貯蔵弾性率を制御するために、ポリウレタンを形成するモノマー単位が有する官能基と反応し得る官能基を分子内に2個以上含有する架橋剤や、ポリイソシアネート系化合物、多官能ブロックイソシアネート系化合物等の自己架橋性の化合物を添加することにより、架橋構造を形成することが好ましい。

[0086] モノマー単位の官能基と架橋剤の官能基との組み合わせとしては、カルボキシル基とオキサゾリン基、カルボキシル基とカルボジイミド基、カルボキシル基とエポキシ基、カルボキシル基とシクロカーボネート基、カルボキシル基とアジリジン基、カルボニル基とヒドラジン誘導体、ヒドラジド誘導体などが挙げられる。これらの中では、カルボキシル基を有するモノマー単位とオキサゾリン基、カルボジイミド基またはエポキシ基を有する架橋剤と組み合わせ、水酸基またはアミノ基を有するモノマー単位とブロックイソシアネート基を有する架橋剤との組み合わせ、およびカルボニル基を有するモノマー単位とヒドラジン誘導体またはヒドラジド誘導体との組み合わせが、架橋形成が容易であり、硬質シートの剛性や耐磨耗性が優れる点から、特に好ましい。なお、架橋構造は、繊維絡合シートにポリウレタンを付与した後の熱処理工程において形成することが、高分子弾性体のエマルジョンの安定性を維持できる点から好ましい。これらの中でも、架橋性能やエマルジョンのポットライフ性が優れ、また安全面でも問題のないカルボジイミド基および/またはオキサゾリン基が特に好ましい。カルボジイミド基を有する架橋剤としては、例えば日清紡績株式会社製「カルボジライトE-01」、「カルボジライトE-02」、「カルボジライトV-02」などの水分散カルボジイミド系化合物を挙げることができる。また、オキサゾリン基を有する架橋剤としては、例えば日本触媒株式会社製「エポクロスK-2010E」、「

エポクロスK-2020E」、**「エポクロスWS-500」**などの水分散オキサゾリン系化合物を挙げることができる。架橋剤の配合量としては、ポリウレタンに対して、架橋剤の有効成分が1~20質量%であることが好ましく、1.5~1質量%であることがより好ましく、2~10質量%であることがさらに好ましい。

[0087] また、極細繊維に対する接着性を高めて繊維束の剛性を高める点から、ポリウレタン中の高分子ポリオール**の成分の含有率**としては、65質量%以下、さらには、60質量%以下であることが好ましい。また、40質量%以上、さらには、45質量%以上であることが適度な弾性を付与することにより、スクラッチの発生を抑制することができる点から好ましい。

[0088] ポリウレタンのエマルジョンを調製する方法は、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。具体的には、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、水酸基などの親水性基を有する単量体を共重成分として用いることにより、水に対する自己乳化性をポリウレタンに付与する方法、または、ポリウレタンに界面活性剤を添加して乳化させる方法が挙げられる。親水性基を有する単量体単位を共重成分として含む高分子弾性体は、水に対する濡れ性に優れるために、多量のスラリーを保持できる。

[0089] 乳化に用いられる界面活性剤の具体例としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレントリデシルエーテル酢酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなどのアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体などのノニオン性界面活性剤などが挙げられる。また、反応性を有する、いわゆる反応性界面活性剤を用いてもよい。また、界面活性剤の曇点を適宜選ぶことにより、エマルジョンに感熱ゲル化性を付与することもできる。

[0090] エマルジョンの固形分濃度としては、15～40質量%、さらには、25～35質量%であることが、繊維絡合シートに高分子弾性体を厚み方向に均質に高充填できる点から好ましい。また、エマルジョンの粒子径としては、0.01～1 μ m、さらには、0.03～0.5 μ mであることが好ましい。

[0091] 第1のエマルジョンは、水のpH変化を生じさせるイオンを含むゲル化剤を含む。ゲル化剤は、エマルジョンのpHを変化させることにより、エマルジョン粒子を加熱によりゲル化させるために用いられる。不織布中に含浸されたエマルジョン中の水分は表面から乾燥する。そのために、水分の蒸発の進行に伴い、不織布中のエマルジョンが表層に移動するマイグレーションを引き起こしやすい。不織布中のエマルジョンがマイグレーションした場合には、不織布の表層付近に高分子弾性体が偏在し、中層付近の高分子弾性体が少なくなり、中層付近に空隙が残りやすい。中層付近に空隙が残った場合には中層における硬度が低下し、また、硬度が不均質になる。このようなマイグレーションは、エマルジョンにゲル化剤を配合して乾燥前にエマルジョンをゲル化させることにより抑制される。

[0092] ゲル化剤としては、エマルジョン粒子が加熱によりゲル化する程度に、エマルジョンのpHを変化させる水溶性の塩であれば特に限定なく用いられる。その具体例としては、一価または二価の無機塩類である、例えば、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、塩化カルシウム、硫酸カルシウム、硝酸カルシウム、酸化亜鉛、塩化亜鉛、塩化マグネシウム、塩化カリウム、炭酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸鉛等が挙げられる。

[0093] 第1のエマルジョン中のゲル化剤の含有割合としては、高分子弾性体100質量部に対して0.5～5質量部、さらには0.6～4質量部であることがゲル化性を適度に付与することができる点から好ましい。

[0094] 第1のエマルジョンは、浸透剤、消泡剤、滑剤、撥水剤、撥油剤、増粘剤、増量剤、硬化促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、蛍光剤、防黴剤、発泡剤、ポリビニルアルコールやカルボキシメチルセルロースなどの水溶性高分

子化合物、染料、顔料、無機微粒子などをさらに含有してもよい。

[0095] 繊維絡合シートに第1のエマルジョンを含浸させる方法は特に限定されず、例えば、ディップ・ニップ、ナイフコート、バーコート、又はロールコート等の方法が用いられうる。

[0096] そして、繊維絡合シートに第1のエマルジョンを含浸させた後、加熱することにより、繊維絡合シート中で第1のエマルジョンがゲル化する。このようなゲル化のための加熱条件としては、例えば、40～90℃、さらには50～80℃で0.5～5分間程度保持するような条件が好ましく用いられる。また、表層からの急激な水分の蒸発によるエマルジョンのマイグレーションを抑制しながら、内層も均質に加熱することができる点から、スチームで加熱することが好ましい。

[0097] そして第1のエマルジョンをゲル化させた後、加熱乾燥することにより高分子弾性体を凝固させる。

[0098] 加熱乾燥としては、熱風乾燥機等の乾燥装置中で加熱乾燥する方法や、赤外線加熱の後に乾燥機中で加熱乾燥する方法等が挙げられる。加熱乾燥の条件としては、例えば、最高温度が130～160℃、さらには135～150℃になるように、2～10分間で加熱するような条件が挙げられる。加熱乾燥により、第1のエマルジョン中の水分を蒸発させて高分子弾性体を均一に凝集させることにより、繊維絡合シート中に高分子弾性体を厚み方向においても均質に付与することができる。

[0099] (3) 極細繊維発生型繊維を極細繊維化処理することにより、極細繊維の不織布と高分子弾性体とを含有する第1の複合体を形成する工程

[0100] 高分子弾性体を含浸付与された繊維絡合シートに含まれる海島型複合繊維を極細繊維化処理することにより、極細繊維の不織布と高分子弾性体とを含有する第1の複合体が形成される。

[0101] 本工程は、島成分である水溶性熱可塑性樹脂と海成分である非水溶性熱可塑性樹脂を含む海島型複合繊維から、水溶性熱可塑性樹脂を除去する極細繊維化処理により極細繊維を形成する工程である。

- [0102] 極細繊維化処理は、海島型複合繊維を含む繊維絡合シートを、水、アルカリ性水溶液、酸性水溶液等で熱水加熱処理することにより、海成分を形成する水溶性熱可塑性樹脂を溶解除去、または、分解除去する処理である。
- [0103] 熱水加熱処理の具体例としては、例えば、繊維絡合シートを、第1段階として65～90℃の熱水中に5～300秒間浸漬した後、さらに、第2段階として85～100℃の熱水中で100～600秒間処理するような方法が好ましく用いられる。また、溶解効率を高めるために、必要に応じて、ロールでのニップ処理、高圧水流処理、超音波処理、シャワー処理、攪拌処理、揉み処理等を行ってもよい。
- [0104] 繊維絡合シートを熱水加熱処理することにより、海島型複合繊維から水溶性熱可塑性樹脂が溶解されて極細繊維が形成される。なお、極細繊維が形成されるときに、極細繊維は大きく捲縮する。この捲縮により極細繊維の繊維密度が緻密になる。また、海島型複合繊維から水溶性熱可塑性樹脂が除去されることにより、水溶性熱可塑性樹脂が存在していた部分に空隙が形成される。この空隙には、後の工程で高分子弾性体が充填される。また、繊維絡合シートを熱水加熱処理することにより、繊維絡合シートに含まれているゲル化剤も熱水中に溶解されて除去される。このようにして、第1の複合体が形成される。
- [0105] (4) 第1の複合体にゲル化剤及び高分子弾性体を含む第2のエマルジョンを含浸させた後、第2のエマルジョンをゲル化させ、さらに、加熱乾燥することにより高分子弾性体を凝固させて第2の複合体を形成する工程
- [0106] 上述したように、海島型複合繊維から水溶性熱可塑性樹脂が除去されることにより形成される第1の複合体には、水溶性熱可塑性樹脂が存在していた部分に空隙が形成される。本実施形態の、均質に高い硬度を有する硬質シートを得るために、第1の複合体中の空隙を高分子弾性体で充填して極細繊維を拘束する。
- [0107] 水溶性熱可塑性樹脂を除去して形成された空隙に高分子弾性体を充填することにより、極細繊維を集束し、硬質シートの空隙率を低下させることがで

きる。極細繊維が繊維束を形成している場合には、毛細管現象によりエマルジョンが含浸されやすい。

[0108] 第2のエマルジョンとしては、第1のエマルジョンと同様のエマルジョンが用いられる。なお、第2のエマルジョンと第1のエマルジョンとは同じ組成であっても、異なる組成であってもよい。

[0109] 本工程においては、形成される第2の複合体を厚み方向に均等に3分割したときの各層を、何れか一方の表面側から順に、第1表層、中層及び第2表層とした場合、第1表層と中層との空隙率の差が5%以下、さらには3%以下になるように、第2のエマルジョンを付与してゲル化させることが好ましい。このように調整することにより、均質に硬度の高い硬質シートが得られる。

[0110] なお、第1表層と中層との空隙率の差は下記式から算出される。

第1表層と中層との空隙率の差(%) = 絶対値(中層の空隙率(%) - 第1表層の空隙率(%))

[0111] 各層の空隙率は、次のようにして求められる。第2の複合体の厚み方向の断面を走査型電子顕微鏡で30倍で撮影する。そして、得られた写真を画像解析ソフトPopimaging (Digital being kids.Co製)を用い、動的閾値法で画像を二値化して空隙部を特定する。そして各空隙部に内接円を描き、その内接円の面積の合計を全層空隙量とする。そして、その写真を用いて第2の複合体の厚み方向の一方の表面から厚み方向に1/3に分割した部分を第1表層、他方の表面から厚み方向に1/3に分割した部分を第2表層、残りの層を中層として、各層ごとに内接円の面積の合計を求め、各層の空隙量とした。そして、各層の空隙率を、

各層の空隙率 = 各層空隙量 / 全層空隙量 × 100 (%)、の式により求める。

[0112] 第2のエマルジョンを第1の複合体に含浸させる方法、ゲル化させる方法、及び加熱乾燥する方法としては、第1のエマルジョンを含浸させる方法、ゲル化させる方法、及び加熱乾燥する方法と同様の方法が用いられうる。こ

のようにして第2の複合体が形成される。

[0113] (5) 第2の複合体をpH変化を生じさせるイオンの総含有量が $400\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 以下になるように水洗する工程

[0114] 本実施形態の硬質シートは、上述のように、不織布に高分子弾性体を付与する際に、エマルジョンの表層へのマイグレーションを抑制するためにゲル化剤を含有するエマルジョンを用いた。本発明者らは、得られる硬質シート中にゲル化剤に含まれていたイオンが多く残留した場合には、研磨の際に研磨レートを低下させることを見出した。そして、水洗により、イオンの残留量 $400\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 以下にすることにより、研磨レートの低下を抑制できることを見出した。

[0115] 水洗する工程は、硬質シート中に含有される水のpH変化を生じさせるイオンの総含有量が $400\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、好ましくは $350\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 、さらには $100\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 以下になるように水洗する工程である。水洗方法としては、例えば、加熱水洗処理が水洗効率が高い点から好ましい。具体的な条件としては、例えば、 80°C 以上の熱水中に第2の複合体を浸漬する。詳しくは、例えば、第1段階として、 $65\sim 90^\circ\text{C}$ の熱水中に $5\sim 300$ 秒間浸漬した後、さらに、第2段階として、 $85\sim 100^\circ\text{C}$ の熱水中で $100\sim 600$ 秒間処理するような条件が挙げられる。また、水洗効率を高めるために、必要に応じて、ロールでのニップ処理、高圧水流処理、超音波処理、シャワー処理、攪拌処理、揉み処理等を行ってもよい。

[0116] (6) 硬質シートの表面硬度をJIS-D硬度45以上にするために、第1の複合体、第2の複合体、及び硬質シートから選ばれる少なくとも一つを熱プレスする工程

[0117] 硬質シートの内部に存在する空隙は、硬度や硬度の均質性を低下させる。本工程においては、上述した第1の複合体、第2の複合体、及び／または硬質シートを熱プレスすることにより、空隙を減少させる。このように空隙を減少させることにより、硬質シートの見掛け密度が高くなり、硬度や硬度の均質性及び剛性が高くなる。熱プレス処理条件としては、極細繊維及び高分

子弾性体が分解しない温度として、例えば160～180℃に加熱された金属ロールで線圧30～100kg/cmでプレスするような条件が好ましい。

[0118] 以上のような工程を経て、本実施形態の硬質シートが得られる。本実施形態の硬質シートは研磨パッドの研磨層として好ましく用いられる。具体的には、硬質シートに必要な応じて所望の加工を施すことにより研磨層を形成することができる。例えば、サンドペーパーまたは針布、ダイヤモンド等によって起毛処理したり、逆シールのブラッシング処理、熱プレス処理やエンボス加工等が施される。また、硬質シートの表面に格子状、同心円状、渦巻き状などの溝や孔を形成してもよい。

[0119] また、必要な応じて、硬質シートを研磨層とし、編物、織物、不織布、弾性樹脂フィルムまたは弾性スポンジ体等の弾性体層を積層してもよい。弾性フィルムや弾性スポンジ体としては、現在汎用的に使用されているポリウレタンを含浸した不織布（例えば、“Suba400”（ニッタ・ハース（株）製））の他、天然ゴム、ニトリルゴム、ポリブタジエンゴム、シリコーンゴムなどのゴム；ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマーなどの熱可塑性エラストマー；発泡プラスチック；ポリウレタンなどが挙げられる。このように弾性体層を積層することにより、被研磨面のローカル平坦性（ウエハの局所的な平坦性）を向上させることもできる。なお、研磨パッドは、研磨層と弾性体層とが熔融接着等により直接接合しているものの他、接着剤や両面粘着テープ等により両層が接着されたものや、さらに、両層の間にさらに別の層が存在するものも含む。

[0120] 本実施形態の硬質シートを用いた研磨パッドは、公知のCMP用装置を使用し、スラリーを介して被研磨面と研磨パッドを、加圧下、一定速度で、一定時間接触させるケミカルメカニカル研磨（CMP）に使用することができる。スラリーは、例えば、水やオイルなどの液状媒体；シリカ、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素などの研磨剤；塩基

、酸、界面活性剤などの成分を含有している。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。

[0121] 研磨の対象となる物品は特に限定されず、例えば、水晶、シリコン、ガラス、光学基板、電子回路基板、多層配線基板、ハードディスクなどが挙げられる。特に、研磨の対象としては、シリコンウエハや半導体ウエハであることが好ましい。半導体ウエハの具体例としては、例えば、酸化シリコン、酸化フッ化シリコン、有機ポリマーなどの絶縁膜、銅、アルミニウム、タングステンなどの配線材金属膜、タンタル、チタン、窒化タンタル、窒化チタンなどのバリアメタル膜等を表面に有するものが挙げられる。

実施例

[0122] 以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、本発明は実施例により何ら限定されるものではない。

[0123] はじめに、本実施例で用いた評価方法を以下にまとめて説明する。

[0124] [硬質シートの見掛け密度]

硬質シートの単位面積あたりの質量 (g/cm^2) を厚さ (cm) で除した値を見掛け密度 (g/cm^3) とした。そして、硬質シートの任意の10箇所について見掛け密度を測定して算術平均した値を見掛け密度とした。なお、厚さは、JISL1096に準じて荷重 $240\text{gf}/\text{cm}^2$ で測定した。

[0125] [硬質シートの表面、第1表層及び中層のJIS-D硬度の測定、及びR%の算出]

JIS K 7311に準じて硬質シートの表面、第1表層及び中層のD硬度を測定した。具体的には、硬質シートの表面のD硬度は、厚さ約 1.25mm の硬質シートを8枚重ね、幅方向に均等に3点の硬度を測定し、その平均を硬質シートの表面のD硬度とした。

また、第1表層のD硬度は、厚さ約 1.25mm の硬質シートを第2表層側から研削することにより、厚さ 0.40mm の第1表層のシートを得た。そして、得られた第1表層のシートを25枚重ね、幅方向に均等に3点の硬度を測定し、その平均を第1表層のJIS-D硬度とした。さらに、中層の

D硬度は、硬質シートを第1表層側及び第2表層側から均等に研削することにより厚さ0.40mmの中層のシートを得た。そして、得られた中層のシートを25枚重ね、幅方向に均等に3点の硬度を測定し、その平均を中層の硬度とした。そして、得られた第1表層の3点のD硬度と中層の3点のD硬度の計6点のJIS-D硬度の値を用いて以下の式：

$R(\%) = (D\text{硬度最大値} - D\text{硬度最小値}) / D\text{硬度平均値} \times 100$ 、から、R(%)を求めた。

[0126] [水のpH変化を生じさせるイオンの総含有量]

短冊状に切断した硬質シートの断片及び水10mLを切りネジ口試験管に入れた。そして、ネジ口試験管をブロックヒーターで90℃、2時間加熱することにより、硬質シート中の水溶性物質を熱水抽出した。そして、その抽出液中のイオン成分をイオンクロマトグラフ(ICS-1600)を用いて検出した。この中で水のpH変化を生じるイオンである硫酸イオン及びアンモニウムイオンの合計量を測定し、単位体積あたりの硬質シートに含まれるイオン量に換算した。

[0127] [研磨レート]

硬質シートを直径51cmの円形状に切断し、表面に幅1.0mm、深さ0.5mmの溝を格子状に15.0mm間隔で形成することにより研磨パッドを作成した。そして研磨パッドの裏面に粘着テープを貼り付けた後、CMP研磨装置((株)野村製作所製「PPO-60S」)に装着した。次に、プラテン回転数70回転/分、ヘッド回転数69回転/分、研磨圧力40g/cm²の条件で、スラリー(昭和電工(株)製のSHOROX-A-31)を100ml/分の速度で供給しながら、直径4インチの合成石英を3時間研磨した。そして、研磨後の合成石英の面内の任意の25点の厚みを測定し、各点における研磨された厚さの平均を研磨時間で除することにより研磨レート(nm/分)を求めた。

なお、厚さ約1.25mmの硬質シートの第1表層、及び、中層を露出させた厚さ0.70mmの硬質シートの研磨レートをそれぞれ測定した。

[0128] [実施例 1]

水溶性 PVA を海成分、変性度 6 モル% のイソフタル酸変性 PET を島成分として用いた。水溶性 PVA 及びイソフタル酸変性 PET を 25 / 75 (質量比) になるように、260℃ で溶融複合紡糸用口金 (島数: 25 島 / 繊維) から吐出した。そして、紡糸速度が 3700 m / min となるようにエジェクター圧力を調整し、織度 3 d t e x の長繊維をネット上に捕集し、目付 35 g / m² のウェブを得た。

[0129] ウェブをクロスラッピングにより 16 枚重ねて、総目付 480 g / m² の重ね合わせウェブを作製した。そして、重ね合わせウェブに、針折れ防止油剤をスプレーした。そして、バープ数 1 個でニードル番手 42 番のニードル針、及びバープ数 6 個でニードル番手 42 番のニードル針を用いて、重ね合わせウェブを 3150 パンチ / c m² でニードルパンチ処理することにより絡合されたウェブを得た。絡合されたウェブの目付量は 770 g / m²、層間剥離力は 9.6 k g / 2.5 c m であった。また、ニードルパンチ処理による面積収縮率は 25.8% であった。

[0130] 次に、絡合されたウェブを 110℃、23.5% R H の条件で 70 秒間スチーム処理した。このときの面積収縮率は 44% であった。そして、90 ~ 110℃ のオープン中で乾燥させた後、さらに、115℃ で熱プレスすることにより、目付 1312 g / m²、見掛け密度 0.544 g / c m³、厚み 2.41 m m の繊維絡合シートを得た。

[0131] 次に、繊維絡合シートに、第 1 のエマルジョンとして、ポリウレタンのエマルジョンを含浸させた。なお、ポリウレタンは、ポリカーボネート系ポリオールと炭素数 2 ~ 3 のポリアルキレングリコールとを 99.8 : 0.2 (モル比) で混合した混合物をポリオール成分とし、カルボキシル基含有モノマーを 1.5 質量% 含有する無黄変型ポリウレタンである。また、ポリウレタンは熱処理することにより架橋構造を形成する非多孔性のポリウレタンである。第 1 のエマルジョンは、ポリウレタン 100 質量部に対してカルボジイミド系架橋剤 4.6 質量部及びゲル化剤として硫酸アンモニウム 1.8 質

量部を含有し、ポリウレタンの固形分が20%となるよう調整したものである。

[0132] 第1のエマルジョンが含浸された繊維絡合シートを90℃、30%RH雰囲気下で加熱することにより第1のエマルジョンをゲル化させ、さらに、150℃で乾燥処理した。そして、さらに140℃で熱プレスすることにより、目付1403g/m²、見掛け密度0.716g/cm³、厚み1.96mmに調整した。

[0133] 次に、ニップ処理及び高圧水流処理を用いて、ポリウレタンが付与された繊維絡合シートを95℃の熱水中に10分間浸漬することにより、水溶性PVAを溶解除去して繊度0.09dtexの極細繊維に変換し、さらに乾燥した。このようにして、目付1009g/m²、見掛け密度0.538g/cm³、厚み1.87mmである、第1の複合体を得た。

[0134] 次に、第1の複合体に、第2のエマルジョンとして、ポリウレタンのエマルジョン（固形分30質量%）を含浸させた。なお、ポリウレタンは、先に含浸させたポリウレタンと同じものである。第2のエマルジョンは、ポリウレタン100質量部に対してカルボジイミド系架橋剤4.6質量部及び硫酸アンモニウム1.0質量部を含有し、ポリウレタンの固形分が30%となるよう調整したものである。

[0135] 第2のエマルジョンが含浸された第1の複合体を90℃、60%RH雰囲気下で加熱することにより第2のエマルジョンをゲル化させ、さらに、150℃で乾燥処理した。このようにして、目付1245g/m²、見掛け密度0.748g/cm³、厚み1.66mmの第2の複合体を得た。第2の複合体の第1表層と中層との空隙率の差は1.8%であった。

[0136] そして、ニップ処理及び高圧水流処理を用いて、第2の複合体を95℃の熱水中に10分間浸漬することにより水洗した。そして、180℃で乾燥した。そして、線圧100kg/cm、160℃条件で熱プレス処理することで、目付1212g/m²、見掛け密度0.795g/cm³、厚み1.53mmである硬質シートの中間体を得た。

[0137] 硬質シートの中間体の両面の表層を#100ペーパーを用いて、それぞれ0.15mmずつ研削することにより、目付994g/m²、見掛け密度0.788g/cm³、厚み1.26mmの硬質シートに仕上げた。硬質シートのJIS-D硬度は52であり、JIS-D硬度のR%は11.3%であった。また、硬質シート中に含まれていた、pH変化を生じるイオンである硫酸イオン及びアンモニウムイオンを合計量は、26.9μg/cm³であった。

[0138] 評価結果を表1に示す。

[0139]

[表1]

実施例番号	1	2	3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
D硬度	52	53	51	53	55	50	50
R (%)	11.3	6.6	19.6	14.6	30.2	19.6	19.6
イオン総含有量($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	26.9	28.0	300	939	9.6	404	504
第1層初期研磨レート($\text{nm}/\text{分}$)	128	129	125	93	133	122	121
中層/第1層の研磨レート割合 (%)	0.5hr後	100	96.1	89	89.6	91.6	92.1
	3hr後	97.7	96.9	88.8	88.7	82.8	81.8
	5hr後	99.2	-	85.3	-	76.4	77.0
	平均	95.4	98.5	90.1	91.0	89.2	83.6

[0140] [実施例2]

第2のエマルジョンを付与する前の第1の複合体を、線圧100kg/cm、160°C条件で熱プレス処理した以外は実施例1と同様して硬質シートを製造し、評価した。なお、得られた硬質シートは、目付996g/m²、見掛け密度0.808g/cm³、厚み1.23mmであった。結果を表1に示

す。

[0141] [実施例3]

実施例1において、第2の複合体の水洗度合いを低くした以外は実施例1と同様して硬質シートを製造し、評価した。硬質シート中に含まれていた、pH変化を生じるイオンである硫酸イオン及びアンモニウムイオンを合計量は、 $300\mu\text{g}/\text{cm}^3$ であった。結果を表1に示す。

[0142] [比較例1]

実施例1において、第2の複合体を 95°C の熱水中に10分間浸漬することにより水洗する代わりに、第2の複合体を水洗しなかった以外は実施例1と同様して硬質シートを製造し、評価した。結果を表1に示す。

[0143] [比較例2]

実施例1において、第1の複合体をさらに線圧 $100\text{kg}/\text{cm}$ 、 160°C 条件で熱プレス処理した。そして、ゲル化剤を含む第2のエマルジョンを含浸させる代わりに、ゲル化剤を含まない同様の組成のエマルジョンを含浸させた以外は実施例1と同様して硬質シートを製造し、評価した。なお、得られた硬質シートは、目付 $969\text{g}/\text{m}^2$ 、見掛け密度 $0.817\text{g}/\text{cm}^3$ 、厚み 1.19mm であった。結果を表1に示す。

[0144] [比較例3]

実施例1において、第2の複合体の水洗度合いを低くした以外は実施例1と同様して硬質シートを製造し、評価した。硬質シート中に含まれていた、pH変化を生じるイオンである硫酸イオン及びアンモニウムイオンを合計量は、 $404\mu\text{g}/\text{cm}^3$ であった。結果を表1に示す。

[0145] [比較例4]

実施例1において、第2の複合体の水洗度合いを低くした以外は実施例1と同様して硬質シートを製造し、評価した。硬質シート中に含まれていた、pH変化を生じるイオンである硫酸イオン及びアンモニウムイオンを合計量は、 $504\mu\text{g}/\text{cm}^3$ であった。結果を表1に示す。

[0146] 表1の結果から、本発明に係る、JIS-D硬度が45以上であり、R%

が0～20%であり、水のpH変化を生じさせるイオンの総含有量が400 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 以下である実施例1～3で得られた硬質シートを用いた研磨パッドは、いずれも第1表層の研磨レート、すなわち初期の研磨レートが120 nm/分であり、5時間後までの平均で初期の研磨レートの90%以上を維持した。一方、第2のエマルジョンにゲル化剤を配合し、十分な水洗をしなかった比較例1の硬質シートを用いた研磨パッドは、第1表層の研磨レートが93 nm/分と著しく低かった。また、比較例2の硬質シートは、第2のエマルジョンにゲル化剤を配合して均質に高分子弾性体を充填する代わりに、熱プレスにより硬質シートの均質化を図ったものである。比較例2の研磨パッドは、イオンの総含有量は少なかったが、R%が30.2%と不均質なものであった。その結果、5時間後までの平均で初期の研磨レートの89%しか維持できなかった。また、イオンの総含有量が404 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ の比較例3、及び504 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ の比較例4は、いずれも5時間後までの平均で初期の研磨レートの約84%しか維持できなかった。

符号の説明

- [0147]
- 1 不織布
 - 1 a 極細繊維
 - 1 b 繊維束
 - 2 高分子弾性体
 - 3 第1表層
 - 4 中層
 - 5 第2表層

請求の範囲

- [請求項1] 0.0001～0.5 d t e xの織度を有する極細繊維の不織布と、前記不織布に付与された高分子弾性体とを含む硬質シートであって、
- J I S - D硬度が45以上であり、
- 厚み方向の断面において、均等に3分割したときの各層を、何れか一方の表面側から順に、第1表層、中層及び第2表層とした場合、
- 前記第1表層及び前記中層のJ I S - D硬度を任意の点でそれぞれ3点ずつで計6点測定し、計6点のD硬度を用いて、下記式：
- $$R (\%) = (D \text{ 硬度最大値} - D \text{ 硬度最小値}) / D \text{ 硬度の平均値} \times 100$$
- から算出されるR%が0～20%であり、
- かつ、水のpH変化を生じさせるイオンの総含有量が $400 \mu\text{g} / \text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする硬質シート。
- [請求項2] 前記イオンの総含有量が $1 \sim 100 \mu\text{g} / \text{cm}^3$ である請求項1に記載の硬質シート。
- [請求項3] 前記極細繊維は長繊維であり、且つ、繊維束を形成している請求項1に記載の硬質シート。
- [請求項4] 前記不織布の見掛け密度が、 $0.35 \sim 0.90 \text{g} / \text{cm}^3$ である請求項3に記載の硬質シート。
- [請求項5] 厚み方向の断面において、前記繊維束を形成する前記極細繊維の少なくとも一部分が前記高分子弾性体で集束されている請求項3に記載の硬質シート。
- [請求項6] 厚み方向の断面において、前記繊維束の少なくとも一部分が、互いに前記高分子弾性体で結着されている請求項5に記載の硬質シート。
- [請求項7] 厚み方向の断面において、前記繊維束を形成する前記極細繊維の半数以上の本数が前記高分子弾性体で集束されている請求項3に記載の硬質シート。

- [請求項8] 厚み方向の断面において、前記繊維束の半数以上の束が互いに前記高分子弾性体で結着されている請求項7に記載の硬質シート。
- [請求項9] 前記高分子弾性体が、非多孔質の高分子弾性体である請求項1に記載の硬質シート。
- [請求項10] 前記不織布と前記高分子弾性体との質量比率（不織布／高分子弾性体）が、90／10～55／45である請求項1に記載の硬質シート。
- [請求項11] 見掛け密度が0.50～1.2g／cm³である請求項10に記載の硬質シート。
- [請求項12] 前記第2表層のJIS-D硬度が45以上であり、
前記第2表層及び前記中層のJIS-D硬度を任意の点でそれぞれ3点ずつで計6点測定し、計6点のD硬度を用いて、下記式：
$$R(\%) = (D \text{ 硬度最大値} - D \text{ 硬度最小値}) / D \text{ 硬度平均値} \times 100$$
から
算出されるR％が0～20％である請求項1に記載の硬質シート。
- [請求項13] 請求項1～12のいずれか1項に記載の硬質シートを研磨層として備えることを特徴とする研磨パッド。
- [請求項14] (1) 0.5dtex以下の織度を有する極細繊維の見掛け密度0.35g／cm³以上の不織布を極細繊維化処理により形成しうる、極細繊維発生型繊維の長繊維の繊維絡合シートを準備する工程と、
(2) 前記繊維絡合シートに、水のpH変化を生じさせるイオンを含むゲル化剤及び高分子弾性体を含む第1のエマルジョンを含浸させた後、前記第1のエマルジョンをゲル化させ、さらに、加熱乾燥することにより前記高分子弾性体を凝固させる工程と、
(3) 前記極細繊維発生型繊維を極細繊維化処理することにより、前記不織布と前記高分子弾性体とを含有する第1の複合体を形成する工程と、
(4) 前記第1の複合体に前記ゲル化剤及び前記高分子弾性体を含

む第2のエマルジョンを含浸させ、さらに、加熱乾燥することにより前記高分子弾性体を凝固させて、厚み方向に均等に3分割したときの各層を、何れか一方の表面側から順に、第1表層、中層及び第2表層とした場合、前記第1表層と前記中層との空隙率の差が5%以下である第2の複合体を形成する工程と、

(5) 前記第2の複合体を前記イオンの総含有量が $400 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ 以下になるように水洗することにより硬質シートを得る工程と、

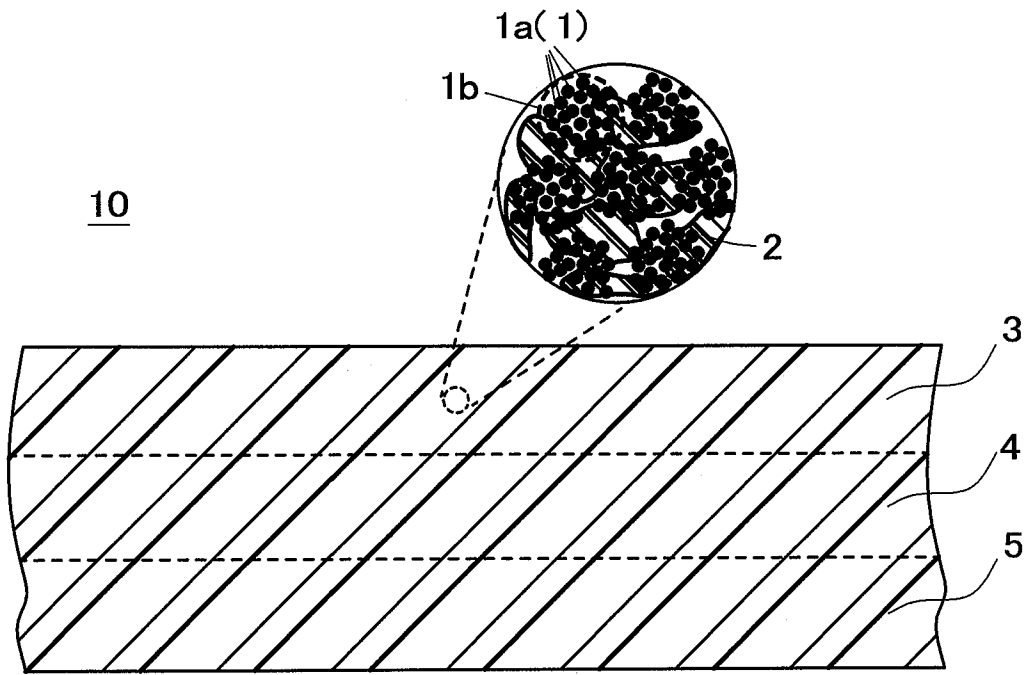
(6) 前記硬質シートの表面硬度をJIS-D硬度45以上にするために、前記第1の複合体、前記第2の複合体、及び前記硬質シートから選ばれる少なくとも一つを熱プレスする工程と、を備えることを特徴とする硬質シートの製造方法。

[請求項15] 前記イオンの総含有量が $1 \sim 100 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ である請求項14に記載の硬質シートの製造方法。

[請求項16] 前記極細繊維発生型繊維が、海成分として水溶性熱可塑性ポリビニルアルコール系樹脂、島成分として非水溶性熱可塑性樹脂を含む海島型複合繊維であり、

前記工程(3)の極細繊維化処理が、前記水溶性熱可塑性ポリビニルアルコール系樹脂を温水に溶解させて選択的に除去する工程である請求項14に記載の硬質シートの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/000616

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
D06N3/00(2006.01)i, B24B37/24(2012.01)i, C08J5/14(2006.01)i, D04H1/4382
(2012.01)i, H01L21/304(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
D06N1/00-7/06, C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, H01L21/304, H01L21/463,
B24B3/00-3/60, B24B21/00-39/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
Thomson Innovation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-207323 A (Kuraray Co., Ltd.), 11 September 2008 (11.09.2008), entire text & US 2010/0087128 A1 & EP 2123400 A1 & WO 2008/093850 A1	1-16
A	JP 2010-058170 A (Kuraray Co., Ltd.), 18 March 2010 (18.03.2010), entire text (Family: none)	1-16
A	JP 2006-036909 A (Nicca Chemical Co., Ltd., Japan Vilene Co., Ltd.), 09 February 2006 (09.02.2006), entire text (Family: none)	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 28 April, 2014 (28.04.14)	Date of mailing of the international search report 13 May, 2014 (13.05.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/000616

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-054910 A (Toray Industries, Inc.), 08 March 2007 (08.03.2007), entire text (Family: none)	1-16
A	JP 2005-334997 A (Asahi Kasei Fibers Corp.), 08 December 2005 (08.12.2005), entire text (Family: none)	1-16
A	US 6130163 A (ProMOS Technologies Inc., Mosel Vitellic Inc., Infineon AG), 10 October 2000 (10.10.2000), entire text (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. D06N3/00(2006.01)i, B24B37/24(2012.01)i, C08J5/14(2006.01)i, D04H1/4382(2012.01)i, H01L21/304(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. D06N1/00-7/06, C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, H01L21/304, H01L21/463, B24B3/00-3/60, B24B21/00-39/06		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) Thomson Innovation		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-207323 A (株式会社クラレ) 2008.09.11, 全文 & US 2010/0087128 A1 & EP 2123400 A1 & WO 2008/093850 A1	1-16
A	JP 2010-058170 A (株式会社クラレ) 2010.03.18, 全文 (ファミリーなし)	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献
国際調査を完了した日	28.04.2014	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中村 勇介 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4 S 4872

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-036909 A (日華化学株式会社, 日本バイリーン株式会社) 2006.02.09, 全文 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2007-054910 A (東レ株式会社) 2007.03.08, 全文 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2005-334997 A (旭化成せんい株式会社) 2005.12.08, 全文 (ファミリーなし)	1-16
A	US 6130163 A (ProMOS Technologies Inc, Mosel Vitelic Inc, Infineon AG) 2000.10.10, 全文 (ファミリーなし)	1-16