

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-595

(P2010-595A)

(43) 公開日 平成22年1月7日(2010.1.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 4 B 37/00 (2006.01)	B 2 4 B 37/00 P	3 C 0 5 8
H 0 1 L 21/304 (2006.01)	H 0 1 L 21/304 6 2 2 F	4 F 0 7 1
C 0 8 G 18/06 (2006.01)	C 0 8 G 18/06	4 J 0 0 2
C 0 8 J 5/14 (2006.01)	C 0 8 J 5/14	4 J 0 3 4
C 0 8 L 75/14 (2006.01)	C 0 8 L 75/14	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2009-115525 (P2009-115525)	(71) 出願人	000004178
(22) 出願日	平成21年5月12日 (2009.5.12)		J S R株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2008-134238 (P2008-134238)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(32) 優先日	平成20年5月22日 (2008.5.22)	(74) 代理人	100103218
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 牧村 浩次
		(74) 代理人	100107043
			弁理士 高畑 ちより
		(72) 発明者	桑原 力丸
			東京都中央区築地五丁目6番10号 J S
			R株式会社内
		(72) 発明者	岡本 隆浩
			東京都中央区築地五丁目6番10号 J S
			R株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学機械研磨パッドの研磨層形成用組成物、化学機械研磨パッドおよび化学機械研磨方法

(57) 【要約】

【課題】 研磨特性に優れ、かつ機械的強度および加工性に優れる化学機械研磨パッドの研磨層を形成するための組成物を提供すること。

【解決手段】 少なくとも下記 (a 1) ~ (a 4) 成分を、下記 (1) および (2) の条件を満足する割合で混合して反応させて得られる熱可塑性ポリウレタン (A) と、架橋剤 (B) とを含む、化学機械研磨パッドの研磨層形成用組成物。(a 1) 2 個のイソシアネート基を有するモノマー、(a 2) 2 個の水酸基を有するモノマー、(a 3) 1 個以上の水酸基および 1 個以上の炭素-炭素二重結合を有する、数平均分子量が 5 0 0 ~ 2 5 0 0 であるオリゴマー、(a 4) 2 個以上の水酸基を有し、かつエーテル結合などを有する、数平均分子量が 5 0 0 ~ 2 5 0 0 であるオリゴマー、(1) M-1/M-OH の値が 0.8

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

〔1〕少なくとも下記（a 1）～（a 4）成分を、〔2〕下記（1）および（2）の条件を満足する割合で混合して反応させて得られる熱可塑性ポリウレタン（A）と、架橋剤（B）とを含む、化学機械研磨パッドの研磨層形成用組成物。

〔1〕（a 1）2 個のイソシアネート基を有するモノマー、

（a 2）2 個の水酸基を有するモノマー、

（a 3）1 個以上の水酸基および 1 個以上の炭素－炭素二重結合を有する、数平均分子量が 500～2500 であるオリゴマー、

（a 4）前記（a 3）成分を除く、2 個以上の水酸基を有し、エーテル結合および／またはエステル結合を有する、数平均分子量が 500～2500 であるオリゴマー、

〔2〕前記（a 1）成分が有するイソシアネート基数を M-1、前記（a 2）成分が有する水酸基数を M-2、ならびに前記（a 2）、（a 3）および（a 4）成分が有する水酸基数の合計を M-OH とした場合に、

（1）M-1／M-OH の値が 0.85～1.10 であり、

（2）M-2／M-OH の値が 0.45～0.80 である。

【請求項 2】

前記熱可塑性ポリウレタン（A）が、ビニル基およびアシル基から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有する、請求項 1 に記載の化学機械研磨パッドの研磨層形成用組成物。

【請求項 3】

前記熱可塑性ポリウレタン（A）が、共役ジエン系（共）重合体骨格を有する、請求項 1 または 2 に記載の化学機械研磨パッドの研磨層形成用組成物。

【請求項 4】

前記熱可塑性ポリウレタン（A）が、ポリブタジエン骨格を有する、請求項 1～3 の何れか 1 項に記載の化学機械研磨パッドの研磨層形成用組成物。

【請求項 5】

水溶性粒子（C）をさらに含む、請求項 1～4 の何れか 1 項に記載の化学機械研磨パッドの研磨層形成用組成物。

【請求項 6】

請求項 1～5 の何れか 1 項に記載の化学機械研磨パッドの研磨層形成用組成物を架橋して形成される研磨層を有する化学機械研磨パッド。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の化学機械研磨パッドを用いて化学機械研磨を行う化学機械研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化学機械研磨パッドの研磨層形成用組成物、該組成物を用いて形成される研磨層を有する化学機械研磨パッド、および該パッドを用いて化学機械研磨を行う化学機械研磨方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の半導体装置の製造などにおいて、被研磨物に対し、優れた平坦性を有する表面を形成することができる研磨方法として、化学機械研磨方法（Chemical Mechanical Polishing；一般に CMP と略称される。）が多く用いられている。この化学機械研磨方法においては、化学機械研磨パッドが有する研磨層の材質により研磨結果が大きく変化するため、様々な組成の研磨層を有する研磨パッドが提案されている。一般的に、前記研磨層に最もよく使用されている材料はポリウレタンである（例えば、特許文献 1～4 参照。）。

【0003】

特許文献 1 には、（1）イソシアネート末端プレポリマーを調製し、（2）該プレポリ

10

20

30

40

50

マーの気泡分散液を作製し、(3)鎖延長剤を混合し、(4)加熱硬化してポリウレタンブロックを作成し、(5)該ポリウレタンブロックをパッドの形状にスライスすることにより、化学機械研磨パッドの研磨層を製造する方法が記載されている。

【0004】

しかしながら、上記方法では、ウレタンブロックを均一に作成することが困難である。さらに、スライスすることにより製造されたパッドの研磨層表面は、機械的物性値が不均一になる傾向がある。その結果、被研磨物を均一に研磨することが困難であった。

【0005】

特許文献2には、反応射出成形法で製造された発泡ポリウレタン製パッドを用いることにより、研磨条件の変化による影響が小さく、高い研磨速度、段差解消性能および面内均一性を発現する技術が開示されている。

10

【0006】

しかしながら、上記成型法の原理から考えても、被研磨物の研磨面を均一にすることは困難であり、研磨面内で研磨速度にバラツキが出ることは明らかである。その結果、良好な面内均一性を有する研磨面を繰り返し得ることは困難であった。

【0007】

特許文献3には、ポリウレタンとビニル化合物の重合体との混合物を用いることにより、研磨パッドの硬度をコントロールし、研磨速度の安定化と平坦性とを両立する技術が開示されている。

【0008】

しかしながら、特許文献3に開示されている技術では、研磨速度、平坦性およびスクラッチの改良が今般求められているレベルに対して充分ではない。

20

【0009】

一方、特許文献4には、熱可塑性ポリウレタンを構成成分とする化学機械研磨パッドが記載されている。前記研磨パッドは、前記文献の実施例に開示されているように熱可塑性ポリウレタンをペレット化した後、これを加熱成型することで製造される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2005-322789号公報

30

【特許文献2】特開2003-062748号公報

【特許文献3】特開2001-239453号公報

【特許文献4】特開2006-100556号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

上記特許文献4に記載の方法は、研磨パッドの研磨層表面を均一な研磨面とすることを可能にする技術である。このため、上記特許文献4に開示される熱可塑性ポリウレタンを用いて得られる化学機械研磨パッドは柔らかく、低誘電率膜のように機械的強度が小さい被研磨物に対しては使用可能な場合がある。

40

【0012】

しかしながら、一般的な絶縁膜として使用されているシリコン酸化膜のように機械的強度が大きい被研磨物に対しては、上記研磨パッドを用いた場合、研磨速度および耐久性が不十分である。

【0013】

また、上記特許文献1～3に開示されている研磨パッドが有する研磨層は、何れも気泡を有するいわゆる発泡ウレタンパッドである。このため、研磨剤を前記研磨層表面に保持するという観点からは有効である。

【0014】

しかしながら、被研磨物の平坦性を左右するスラリーの保持度合いなどに大きな影響を

50

与える、研磨層中のセルの大きさおよび分散を十分に制御することは困難である。このため、化学発泡や物理発泡により製造される研磨層は、機械的強度および平坦性などの特性に劣るという問題がある。

【0015】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものである。本発明の課題は、研磨速度が高く、被研磨物の平坦性に優れ、被研磨物のスクラッチが少ないなどの研磨特性に優れ、かつ機械的強度および加工性に優れる化学機械研磨パッドの研磨層を形成するための組成物、該組成物を架橋して形成される研磨層を有する化学機械研磨パッド、および該パッドを用いて化学機械研磨を行う化学機械研磨方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

10

【0016】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した。その結果、炭素－炭素二重結合を導入した、特定の構造を有する熱可塑性ポリウレタンと、架橋剤とを混合して架橋して形成される研磨層を有する研磨パッドが、上記研磨特性を兼ね備えることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は以下の〔1〕～〔7〕に関する。

【0017】

〔1〕〔1〕少なくとも下記（a1）～（a4）成分を、〔2〕下記（1）および（2）の条件を満足する割合で混合して反応させて得られる熱可塑性ポリウレタン（A）と、架橋剤（B）とを含む、化学機械研磨パッドの研磨層形成用組成物。

〔1〕（a1）2個のイソシアネート基を有するモノマー、（a2）2個の水酸基を有するモノマー、（a3）1個以上の水酸基および1個以上の炭素－炭素二重結合を有する、数平均分子量が500～2500であるオリゴマー、（a4）前記（a3）成分を除く、2個以上の水酸基を有し、エーテル結合および／またはエステル結合を有する、数平均分子量が500～2500であるオリゴマー、

20

〔2〕前記（a1）成分が有するイソシアネート基数をM-1、前記（a2）成分が有する水酸基数をM-2、ならびに前記（a2）、（a3）および（a4）成分が有する水酸基数の合計をM-OHとした場合に、（1）M-1/M-OHの値が0.85～1.10であり、（2）M-2/M-OHの値が0.45～0.80である。

【0018】

〔2〕前記熱可塑性ポリウレタン（A）が、ビニル基およびアリル基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する、前記〔1〕に記載の化学機械研磨パッドの研磨層形成用組成物。

30

【0019】

〔3〕前記熱可塑性ポリウレタン（A）が、共役ジエン系（共）重合体骨格を有する、前記〔1〕または〔2〕に記載の化学機械研磨パッドの研磨層形成用組成物。

【0020】

〔4〕前記熱可塑性ポリウレタン（A）が、ポリブタジエン骨格を有する、前記〔1〕～〔3〕の何れか1項に記載の化学機械研磨パッドの研磨層形成用組成物。

【0021】

〔5〕水溶性粒子（C）をさらに含む、前記〔1〕～〔4〕の何れか1項に記載の化学機械研磨パッドの研磨層形成用組成物。

40

【0022】

〔6〕前記〔1〕～〔5〕の何れか1項に記載の化学機械研磨パッドの研磨層形成用組成物を架橋して形成される研磨層を有する化学機械研磨パッド。

【0023】

〔7〕前記〔6〕に記載の化学機械研磨パッドを用いて化学機械研磨を行う化学機械研磨方法。

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、研磨速度が高く、被研磨物の平坦性に優れ、被研磨物のスクラッチが

50

少ないなどの研磨特性に優れ、かつ機械的強度および加工性に優れる化学機械研磨パッドの研磨層を形成するための組成物、該組成物を架橋して形成される研磨層を有する化学機械研磨パッド、ならびに該パッドを用いて化学機械研磨を行う化学機械研磨方法が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下、本発明の化学機械研磨パッドの研磨層形成用組成物、該組成物を架橋して形成される研磨層を有する化学機械研磨パッド、および該パッドを用いて化学機械研磨を行う化学機械研磨方法について詳細に説明する。

【0026】

なお、本発明において、上記化学機械研磨パッドが、上記研磨層形成用組成物を架橋して形成される研磨層のみからなる場合においては、該研磨層を単に「化学機械研磨パッド」と称することもある。

【0027】

〔化学機械研磨パッドの研磨層形成用組成物〕

本発明の化学機械研磨パッドの研磨層形成用組成物（以下、単に「研磨層形成用組成物」ともいう。）は、以下に説明する熱可塑性ポリウレタン（A）と架橋剤（B）とを必須成分として含み、水溶性粒子（C）を任意成分として含むことを特徴とする。以下、前記組成物の各成分について詳細に説明する。

【0028】

＜熱可塑性ポリウレタン（A）＞

本発明で使用される熱可塑性ポリウレタン（A）（以下、単に「ポリウレタン（A）」ともいう。）は、少なくとも（a1）2個のイソシアネート基を有するモノマーと、（a2）2個の水酸基を有するモノマーと、後述する（a3）オリゴマーおよび（a4）オリゴマーとを、特定の条件を満足する割合で混合して反応させて得られる。

【0029】

≪（a1）2個のイソシアネート基を有するモノマー≫

ポリウレタン（A）を製造するために使用される（a1）2個のイソシアネート基を有するモノマー（以下、「（a1）成分」ともいう。）としては、一般的なポリウレタンを製造する際に使用されるジイソシアネートが挙げられる。

【0030】

上記ジイソシアネートとしては、例えば、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、2，2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、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、ナフタレンジイソシアネート、1，5-ナフタ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-フェニレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート類；エ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、1，6-ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート類；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などの脂環式ジイソシアネート類などが挙げられる。

【0031】

これらの中では、容易に入手でき、水酸基との反応制御が容易な点から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、イソホロンジイソシアネートが好ましい。また、上記（a1）成分は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0032】

≪（a2）2個の水酸基を有するモノマー≫

ポリウレタン（A）を製造するために使用される（a2）2個の水酸基を有するモノマー（以下、「（a2）成分」ともいう。）は、低分子量ジオール類であることが好ましい。具体的には、後述する（a3）オリゴマーおよび（a4）オリゴマーより分子量が小さ

10

20

30

40

50

いことが好ましく、分子量が50～300であることがさらに好ましい。

【0033】

上記低分子量ジオール類としては、例えば、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-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンなどの低分子量二価アルコールが挙げられる。

【0034】

これらの中では、イソシアネート基との反応制御が容易な点から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-ヘキサンジオールが好ましい。また、上記(a2)成分は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0035】

《(a3)オリゴマー》

ポリウレタン(A)を製造するために使用される(a3)オリゴマー(以下、「(a3)成分」ともいう。)は、(i)1個以上、好ましくは2個の水酸基を有し、(ii)1個以上、好ましくは2個以上の炭素-炭素二重結合を有し、(iii)ゲルパーミネーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定されるスチレン換算の数平均分子量が500～2500、好ましくは750～2500、より好ましくは1000～2000である。

【0036】

上記(a3)成分が分子内に水酸基を上記範囲で有することにより、上記(a1)成分と上記(a3)成分とを容易に反応させることが可能となる。

20

【0037】

分子内に炭素-炭素二重結合を上記範囲で有する上記(a3)成分を用いることにより、ポリウレタン(A)へ炭素-炭素二重結合を導入することができ、ポリウレタン(A)を架橋させる際の架橋点とすることができる。すなわち、機械的強度に劣るという熱可塑性ポリウレタンの欠点が、上記のように架橋することにより解決される。

【0038】

ここで、上記(a3)成分は、炭素-炭素二重結合を側鎖に有することが好ましい。側鎖に炭素-炭素二重結合を有する(a3)成分を用いることにより、ポリウレタン(A)と架橋剤(B)とを共に加熱することで容易にポリウレタン(A)を架橋することができ、化学機械研磨パッドの研磨層に架橋構造を持たせることができる。これにより、前記研磨層の硬度や弾性率などの機械的特性、および耐水性を向上させることができる。

30

【0039】

なお、本発明において「側鎖」とは、最も分子鎖が長い分子構造を幹ポリマー部とした場合に、幹ポリマー部から分岐した分子構造部分をいう。さらに「炭素-炭素二重結合を側鎖に1個以上有する」とは、重合体中の幹ポリマー部から分岐した分子構造部分において炭素-炭素二重結合が存在している状態をいう。

【0040】

さらに、上記(a3)成分が有する炭素-炭素二重結合は、ビニル基($\text{CH}_2=\text{CH}-$)およびアリル基($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$)から選ばれる少なくとも1種の官能基であることが好ましく、ビニル基であることがより好ましい。前記官能基を有する(a3)成分を用いることにより、ポリウレタン(A)の架橋反応を容易に行うことができる。

40

【0041】

上記(a3)成分が有する炭素-炭素二重結合の総モル数を100とした場合に、ビニル基に由来する炭素-炭素二重結合の総モル数は20以上であることが好ましく、50以上であることがさらに好ましく、80以上であることが特に好ましい。

【0042】

ビニル基に由来する炭素-炭素二重結合の割合が高いほどポリウレタン(A)の架橋速度が速く、架橋する際に長時間加熱する必要がない。このため、本発明の研磨層形成用組成物の酸化変性を抑制することができる。一方、ビニル基に由来する炭素-炭素二重結合

50

の割合が低過ぎると、上記研磨層の硬度および弾性率が小さくなり、研磨速度が低下すると共に、上記研磨層表面において塑性変形が生じやすくなる。このため、十分な平坦性を有する研磨層が得られないことがある。

【0043】

上記(a3)成分の数平均分子量が上記範囲にあると、上記(a3)成分が有する水酸基と上記(a1)成分が有するイソシアネート基とを十分に反応させることができる。これにより、ポリウレタン(A)の分子量を十分に大きくすることができ、上記研磨層の機械的強度を向上させることができる。

【0044】

上記(a3)成分は、水酸基を有する共役ジエン系単独重合体または共重合体（以下、「共役ジエン系（共）重合体」ともいう。）であることが好ましい。前記共役ジエン系（共）重合体としては、例えば、ブタジエンホモポリマー（ポリブタジエン）、イソプレンホモポリマー（ポリイソプレン）、ブタジエンスチレンコポリマー、ブタジエンーイソプレンコポリマー、ブタジエンーアクリロニトリルコポリマー、ブタジエンー2-エチルヘキシルアクリレートコポリマー、ブタジエンーn-オクタデシルアクリレートコポリマーなどが挙げられる。これらの中では、パッドの研磨層形成時にポリウレタン(A)を低温で容易に架橋させることができるため、ポリブタジエンおよびポリイソプレンが好ましく、ポリブタジエンがより好ましい。

【0045】

上記共役ジエン系（共）重合体は水酸基を有することを必要とするが、上記(a1)成分との反応性を高くするため、一方の片末端が水酸基で変性されていることが好ましく、他方の片末端が水酸基、カルボキシル基またはアミノ基などで変性されていることが好ましい。

【0046】

上記(a3)成分として水酸基を有する上記共役ジエン系（共）重合体を用いることにより、ポリウレタン(A)に共役ジエン系（共）重合体骨格を導入することができる。これにより、ポリウレタン(A)を架橋剤(B)と共に加熱することで速やかに架橋反応が進行し、機械的強度の高い研磨層を有する化学機械研磨パッドを製造することができる。すなわち、ポリウレタン(A)は、共役ジエン系（共）重合体骨格を有することが好ましく、ポリブタジエン骨格を有することがより好ましい。

【0047】

《(a4)オリゴマー》

ポリウレタン(A)を製造するために使用される(a4)オリゴマー（以下、「(a4)成分」ともいう。）は、上記(a3)成分を除く、(i)2個以上、好ましくは2~3の水酸基を有し、(ii)エーテル結合および／またはエステル結合を有し、(iii)ゲルパーミネーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定されるスチレン換算の数平均分子量が500~2500、好ましくは500~2000、より好ましくは600~1800である。

【0048】

上記(a4)成分が分子内に水酸基を上記範囲で有することにより、上記(a1)成分と上記(a4)成分とを容易に反応させることが可能となる。

【0049】

上記(a4)成分が分子内にエーテル結合および／またはエステル結合を有することにより、廉価で、しかも良好な機械的強度を示すポリウレタンを得ることが可能となる。

【0050】

上記(a4)成分の数平均分子量が上記範囲にあると、得られるポリウレタン(A)の弾性率などの機械的強度を適切な範囲に制御することができる。数平均分子量が上記範囲より大きい場合は、ポリウレタン(A)の架橋後も機械的強度を向上させることができず、高い研磨速度が得られないことがある。また、数平均分子量が上記範囲より小さい場合は、後述する加工可能な温度が高くなり、ポリウレタン(A)に架橋剤(B)を配合でき

10

20

30

40

50

なくなることがある。その結果、得られる化学機械研磨パッドの研磨層表面において塑性変形が生じやすくなり、平坦性が悪くなることがある。

【0051】

上記(a4)成分としては、ポリウレタンの技術分野において通常使用されるポリオールを使用することができ、例えば、ヒドロキシ末端ポリエステル、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルカーボネートポリオール、ポリエーテルカーボネートポリオール、ポリエステルアミドポリオールなどが挙げられる。これらの中では、耐加水分解性の良好なポリエーテルポリオールおよびポリカーボネートポリオールが好ましく、より低価格であり、溶融粘度が低く加工が容易であるという観点からポリエーテルポリオールが特に好ましい。

10

【0052】

上記ポリエーテルポリオールとしては、ポリテトラメチレングリコール(PTMG)、ポリプロピレングリコール(PPG)、ポリエチレングリコール(PEG)などが挙げられる。

【0053】

上記ポリエステルポリオールとしては、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリカプロラクトンポリオールなどが挙げられる。

【0054】

上記ポリカーボネートポリオールとしては、ポリカプロラクトンポリオールなどのポリエステルグリコールとアルキレンカーボネートとの反応生成物；エチレンカーボネートを多価アルコールと反応させて得られた反応混合物と有機ジカルボン酸との反応生成物などが挙げられる。また、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、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などのジオールと、ホスゲン、ジアリルカーボネート(例えば、ジフェニルカーボネート)、環式カーボネート(例えば、プロピレンカーボネート)との反応生成物が挙げられる。

20

【0055】

上記(a4)成分は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0056】

《ポリウレタン(A)の製造条件》

30

本発明で使用されるポリウレタン(A)は、少なくとも上述の(a1)～(a4)成分を、以下の条件(1)および(2)を満足する割合で混合して反応させて得られる。すなわち、上記(a1)～(a4)成分の混合物中における、上記(a1)成分が有するイソシアネート基数をM-1、上記(a2)成分が有する水酸基数をM-2、ならびに上記(a2)、(a3)および(a4)成分が有する水酸基数の合計をM-OHとした場合に、

(1) $M-1/M-OH$ の値が、0.85～1.10、好ましくは0.90～1.10、より好ましくは0.90～1.05の範囲にあり、

(2) $M-2/M-OH$ の値が、0.45～0.80、好ましくは0.50～0.70、より好ましくは0.50～0.60の範囲にある。

【0057】

40

一般に熱可塑性ポリウレタンは、高融点で剛直性を備えるハードセグメントと、低融点で柔らかく伸縮性を与えるソフトセグメントとから構成され、本発明で用いられるポリウレタン(A)も同様である。

【0058】

しかしながら、 $M-1/M-OH$ の値および $M-2/M-OH$ の値が上記範囲より小さい場合、ハードセグメントの割合が小さくなるため、架橋後も機械的強度が低くなり、高い研磨速度が得られないことがある。

【0059】

また、 $M-1/M-OH$ の値および $M-2/M-OH$ の値が上記範囲より大きい場合、ハードセグメントの割合が高くなるため、加工可能な温度が高くなり過ぎ、架橋剤(B)

50

を配合することが困難となる。その結果、得られる化学機械研磨パッドの研磨層表面において塑性変形が生じやすくなり、平坦性が悪くなることがある。あるいは架橋剤（B）を配合できたとしても、研磨層が剛直となるため、スクラッチの性能が悪化することがある。

【0060】

以上のようにして得られるポリウレタン（A）は、研磨層形成用組成物を製造する際に架橋剤（B）と混合されるため、架橋剤（B）の分解反応が進行しない温度で混合・加工できることが好ましい。例えば、架橋剤（B）として一般的な有機過酸化物は、10時間半減期温度が150℃以下であることから、150℃以下の低温で混合・加工できることが好ましい。これにより、加工性に優れた研磨層形成用組成物を得ることができる。

10

【0061】

本発明において、ポリウレタン（A）の加工可能な温度の指標として、流動開始温度を採用する。前記流動開始温度は、JIS K7311の「10. 流れ試験」に準拠して測定され、具体的な測定条件は実施例記載の通りである。このように測定されるポリウレタン（A）の流動開始温度は、好ましくは60～130℃、より好ましくは70～120℃、さらに好ましくは80～110℃の範囲にある。

【0062】

流動開始温度が上記範囲より高い場合には、ポリウレタン（A）と架橋剤（B）とを混練する際に架橋反応が進行し、ゲル化や粘度上昇のため研磨層形成用組成物の製造が困難となることがある。また、流動開始温度が上記範囲より低い場合には、ポリウレタン（A）の分子量が低いことを意味し、研磨層の機械的強度が充分ではなく、高い研磨速度が得られないことがある。

20

【0063】

ポリウレタン（A）の流動開始温度は、 $M-1/M-OH$ および $M-2/M-OH$ の値を上記の範囲（1）および（2）に設定することにより、上記範囲に調節することができる。これにより、架橋剤（B）として、例えば10時間半減期温度が好ましくは150℃以下、より好ましくは140℃以下である有機過酸化物を用いることができる。

【0064】

また、ポリウレタン（A）は、ビニル基およびアシル基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有することが好ましく、特にビニル基を有することが好ましい。これらの官能基を有することにより、架橋剤（B）と共に加熱成型することで速やかに架橋反応が進行し、その結果、機械的強度の高い研磨層を有する化学機械研磨パッドを製造することができる。

30

【0065】

さらに、ポリウレタン（A）は、上述の（a1）～（a4）成分に由来する構成単位を繰り返し単位として含有することにより、ラジカルを発生させる有機過酸化物などの架橋剤（B）や電子線などによる架橋効率が極めて高いポリウレタンである。これにより、研磨速度や機械的強度などの物性を幅広く調整可能であり、化学機械研磨パッドの研磨層の材料として好適に用いることができる。

【0066】

40

<架橋剤（B）>

本発明の研磨層形成用組成物は、架橋剤（B）を含む。架橋剤（B）は、ポリウレタン（A）を架橋するために配合される。これにより、本発明の研磨層形成用組成物を用いて研磨層を形成する際に、該研磨層に架橋構造を持たせることが可能になる。

【0067】

本発明において、上述のように未架橋のポリウレタン（A）と架橋剤（B）とを低温で混合できるため、架橋剤（B）が反応することなく、ポリウレタン（A）と架橋剤（B）とを含む混合物を安定的に得ることが可能である。

【0068】

また、ポリウレタン（A）は熱可塑性であるために、架橋させることなく適度な温度で

50

プレス加工することにより上記組成物を成型することが可能である。さらに、得られた成型体を例えば160～220℃の温度で加工することにより、成型体中のポリウレタン（A）を容易に架橋させることができる。その結果、加工性や平坦性などの物性が飛躍的に向上し、化学機械研磨に適した物性を示すパッドが得られる。

【0069】

架橋を行う方法としては、有機過酸化物、硫黄、硫黄化合物などを用いた化学架橋により行うことが好ましく、加熱によりラジカルを発生させる有機過酸化物を用いた化学架橋がより好ましい。

【0070】

上記有機過酸化物の好ましい具体例としては、例えば、ケトンパーオキシド、パーオキシケタール、ヒドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、パーオキシカーボネート、パーオキシエステルなどが挙げられる。これらの中では、特に架橋速度の面からジアルキルパーオキシドが好ましく、具体的には、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス（ α -ブチルパーオキシ）ヘキサンなどが挙げられる。また、前記有機過酸化物は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0071】

<水溶性粒子（C）>

本発明の研磨層形成用組成物は、さらに水溶性粒子（C）を含んでもよい。水溶性粒子（C）は、研磨剤および薬液からなるスラリーと接触することにより、化学機械研磨パッドの研磨層表面から遊離して、該スラリーを保持することのできる空孔（ポア）を形成するために用いられる。

【0072】

このように、本発明においては表面に気泡構造を有するポリウレタン発泡体を用いることなく、上述の水溶性粒子（C）を用いることにより化学機械研磨パッドに空孔が形成され、スラリーの保持がより良好となる。このため、得られる化学機械研磨パッドの研磨層は、（1）非発泡であり、中実体であることから機械的強度に優れ、（2）発泡セル構造を均一に制御するという精緻な技術を用いる必要がないことから平坦性に優れる。

【0073】

水溶性粒子（C）は、ポリウレタン（A）中に均一に分散された状態で存在してもよく、ポリウレタン（A）中に海島構造のように相分離した状態で存在してもよいが、ポリウレタン（A）中に均一に分散された状態で存在していることが好ましい。

【0074】

水溶性粒子（C）としては、例えば、水溶性高分子のように水に溶解する物質の他、吸水性樹脂のように水との接触により膨潤またはゲル化して研磨層表面から遊離することができる物質が挙げられる。前記水溶性粒子としては、例えば、有機水溶性粒子および無機水溶性粒子が挙げられる。

【0075】

上記有機水溶性粒子を構成する材料としては、例えば、糖類（でんぷん、デキストリンおよびシクロデキストリンなどの多糖類、乳糖、マンニットなど）、セルロース類（ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロースなど）、蛋白質、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキシド、水溶性の感光性樹脂、スルホン化ポリイソプレン、スルホン化イソプレン共重合体などが挙げられる。

【0076】

上記無機水溶性粒子を構成する材料としては、例えば、酢酸カリウム、硝酸カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、臭化カリウム、リン酸カリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硝酸カルシウムなどが挙げられる。

【0077】

水溶性粒子（C）を構成する材料としては、上記材料を1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。さらに、所定の材料からなる1種の水溶性粒子を用いてもよく、

10

20

30

40

50

異なる材料からなる２種以上の水溶性粒子を用いてもよい。

【００７８】

また、研磨層の硬度その他の機械的強度を適正な値とすることができるという観点から、水溶性粒子（Ｃ）は中実体であることが特に好ましい。

【００７９】

水溶性粒子（Ｃ）の平均粒径は、好ましくは０．１～５００μm、より好ましくは０．５～１００μmである。水溶性粒子（Ｃ）が化学機械研磨パッドの研磨層表面から遊離することにより形成される空孔の大きさは、好ましくは０．１～５００μm、より好ましくは０．５～１００μmである。水溶性粒子（Ｃ）の平均粒径が前記範囲にあると、高い研磨速度を示し、かつ機械的強度に優れた研磨層を有する化学機械研磨パッドを製造することができる。

10

【００８０】

なお、本発明における水溶性粒子（Ｃ）の平均粒径の値は、レーザー回折法により、後述する実施例での測定条件下で測定される場合の値である。

【００８１】

また、水溶性粒子（Ｃ）は、化学機械研磨パッドの研磨層表面に露出した場合にのみ水などに溶解または膨潤し、該研磨層内部では吸湿および膨潤しないことが好ましい。このため、水溶性粒子（Ｃ）の最外部の少なくとも一部に、吸湿および膨潤を抑制する外殻が形成されていることが好ましい。この場合、水溶性粒子（Ｃ）は、外殻を有する水溶性粒子と外殻を有さない水溶性粒子とを含んでいてもよく、外殻を有する水溶性粒子はその表面のすべてが外殻に被覆されていなくても十分に上記効果を得ることができる。

20

【００８２】

ここで、上記外殻は、水溶性粒子に物理的に吸着していても、水溶性粒子と化学結合していても、さらには吸着および化学結合双方により水溶性粒子に接していてもよい。上記外殻を形成する材料としては、例えば、エポキシ樹脂、ポリイミド、ポリアミド、ポリシリケート、シランカップリング剤などが挙げられる。

【００８３】

<研磨層形成用組成物の製造>

本発明の研磨層形成用組成物は、ポリウレタン（Ａ）１００重量部に対して、架橋剤（Ｂ）を好ましくは０．１～１０重量部、より好ましくは０．１～５重量部、さらに好ましくは０．１～３重量部含む。架橋剤（Ｂ）の含有量が前記範囲にあると、硬度、弾性率および残留ひずみなどの機械的特性に優れた研磨層を有する化学機械研磨パッドが得られる。

30

【００８４】

一方、架橋剤（Ｂ）の含有量が上記範囲を下回ると、架橋反応が十分に進行せず、前記研磨層の硬度および弾性率が小さくなる。このため、化学機械研磨において研磨速度が低下し、さらに、上記研磨層の残留ひずみが大きくなるため、被研磨物を均一に平坦にすることが困難になることがある。また、架橋剤（Ｂ）の含有量が上記範囲を超えると、上記研磨層の硬度および弾性率が高くなり、被研磨物のスクラッチが増加することがある。

【００８５】

本発明の研磨層形成用組成物は、ポリウレタン（Ａ）１００重量部に対して、水溶性粒子（Ｃ）を好ましくは１～３００重量部、より好ましくは１～２００重量部、さらに好ましくは３～１５０重量部含む。水溶性粒子（Ｃ）の含有量が前記範囲にあると、化学機械研磨において高い研磨速度を示し、かつ適正な硬度その他の機械的強度を有する化学機械研磨パッドを製造することができる。

40

【００８６】

また、本発明の研磨層形成用組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、架橋反応を促進するための架橋助剤、研磨層の硬度を適正な値にするための有機フィラーおよび無機フィラーなどの添加剤を配合してもよい。

【００８７】

50

本発明の研磨層形成用組成物の製造方法は特に限定されず、例えば、上述の成分を混練機などにより混練して得ることができる。混練機としては従来より公知のものを用いることができ、例えば、ロール、ニーダー、バンバリーミキサー、押出機などが挙げられる。

【0088】

〔化学機械研磨パッド〕

本発明の化学機械研磨パッドは、上述の研磨層形成用組成物を架橋して形成される研磨層を有することを特徴とする。本発明の化学機械研磨パッドの構成としては特に限定されず、例えば、前記研磨層と、該研磨層に形成された透光性材料からなる透明性部材とから構成される。また、該研磨層の片面に発泡ポリウレタンなどを成型した緩衝パッドが積層されていてもよい。また、本発明の化学機械研磨パッドは、前記研磨層のみから構成されていてもよい。

10

【0089】

上記研磨層は、上述の研磨層形成用組成物を好ましくは160～220℃、より好ましくは170～200℃で架橋させることにより形成することができる。前記架橋を実施することにより、架橋しない状態に比べて後述する物性を格段に向上させることができる。

【0090】

また、被研磨物と接触する上記研磨層表面に、スラリーを保持するための溝を設けてもよい。前記溝は、スラリーを保持する表面形状であれば特に限定されず、例えば、同心円状、格子状などが挙げられる。

【0091】

上記透明性部材は、被研磨物の研磨面を、レーザー光などを用いた光学的検知方法により常時確認して研磨終点を検出するために設けられる。

20

【0092】

上記研磨層は、例えば、上述の研磨層形成用組成物をプレス金型内に注入して、加熱することにより架橋させて成型体を製造し、必要に応じて該成型体の表面および裏面を研削することにより製造される。このため、ポリウレタンブロックを一旦製造した後、これをスライスすることにより製造されたパッドに比べて、上記研磨層を有する本発明の化学機械研磨パッドは加工性および平坦性に優れており、被研磨物を均一に研磨することができる。

【0093】

本発明の化学機械研磨パッドが有する研磨層は、JIS K7244に準拠した、動的粘弾性測定(30℃)により測定される弾性率が、好ましくは50～500MPaである。また、JIS K6251に準拠した引張試験を行い、{(破断後のサンプルの全長－試験前のサンプルの全長)/試験前のサンプルの全長}×100の式により算出した残留ひずみが、好ましくは10%以下、より好ましくは5%以下である。また、JIS K6253に準拠して測定されるデュロD硬度が、好ましくは30～90、より好ましくは35～80である。

30

【0094】

この結果、本発明の化学機械研磨パッドは、弾性回復力が良好になることにより、研磨時に該パッドにかかるずり応力による変位を小さく抑えることができる。また、弾性率および残留ひずみが上記範囲にあることにより、ドレッシング時および研磨時に非水溶性部分が過度に引き延ばされ塑性変形して上述の空孔が埋まることや、化学機械研磨パッドの研磨層表面が過度に毛羽立つことなどを効果的に抑制できる。

40

【0095】

したがって、ドレッシング時にも空孔が効率よく形成され、研磨時のスラリーの保持性の低下が防止でき、毛羽立ちが少なく優れた研磨平坦性を実現することができる。なお、ドレッシングとは、被研磨物に対して化学機械研磨を行う前に、化学機械研磨パッドの研磨層表面を例えばダイヤモンド砥石で毛羽立たせる方法である。ドレッシングを行うと、研磨剤に含まれる砥粒が研磨パッドの研磨層表面に保持されやすくなるため、研磨速度が向上し、また被研磨物表面における研磨速度のばらつきを抑えることができる。

50

【0096】

〔化学機械研磨パッドを用いた化学機械研磨方法〕

本発明の化学機械研磨方法は、上述の化学機械研磨パッドを用いて化学機械研磨を行うことを特徴とする。これにより、研磨速度が高く、被研磨物の平坦性に優れ、被研磨物のスクラッチが少ないなどの研磨特性に優れる化学機械研磨方法を提供することができる。

【実施例】

【0097】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0098】

＜流動開始温度（加工温度）＞

10

試験サンプルおよび試験装置はJIS K7311の「10. 流れ試験」に準拠して、下記条件にて熱可塑性ポリウレタンの流動開始温度の測定を行った。

試験機：CFT-500（（株）島津製作所製）

予熱条件：90℃×4分

昇温速度：3℃/分

開始温度：90℃

試験荷重：98N

使用ダイス：直径1mm、長さ1mm

熱可塑性ポリウレタンからなる試験サンプルを予熱した後、試験荷重を負荷すると同時に昇温を開始し、ダイスから流出し始めた温度を熱可塑性ポリウレタンの流動開始温度（加工温度）とした。

20

【0099】

＜GPC測定＞

オリゴマーの数平均分子量（ M_n ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）（東ソー社製、装置型番「HLC-8120」、カラム型番「TSK-GEL α -M」）を用いて測定した。

測定方法：ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）法

標準物質：スチレン標準

装置：東ソー社製 HLC-8120

カラム：東ソー社製 TSK-GEL α -M

30

溶媒：THF（テトラヒドロフラン）

濃度：0.2質量%

注入量：100 μ L

流速：1 μ L/min

圧力：64 kgf/cm²

＜水溶性粒子（C）の平均粒径＞

水溶性粒子（C）の平均粒径は、レーザー回折法により、測定装置：HORIBA LA-500、および分散媒：1-ブタノールを用いて測定した。

【0100】

＜化学機械研磨パッドの研磨層の評価＞

40

化学機械研磨パッドの研磨層の残留ひずみは、JIS K6251に準拠した引張試験を行い、{（破断後のサンプルの全長－試験前のサンプルの全長）/試験前のサンプルの全長}×100の式により算出した。また、前記研磨層のデュロD硬度は、JIS K6253に準拠して測定した。

【0101】

＜化学機械研磨の評価＞

実施例および比較例で製造された化学機械研磨パッドを用いて、以下の条件で化学機械研磨を行い、以下に記載する項目から該パッドの評価をした。

ヘッド回転数：120 rpm

ヘッド荷重：1.5 psi（10.3 kPa）

50

定盤回転数：120rpm

化学機械研磨用水系分散体供給速度：200ml/分

化学機械研磨用水系分散体：CMS7401/CMS7452（JSR（株）製）

（１）銅研磨速度の算出

被研磨物として、８インチ熱酸化膜付シリコン基板上に膜厚15000Åの銅膜が設けられた基板を用いて、上述の条件で１分間化学機械研磨を行い、研磨前後の銅膜の膜厚をシート抵抗測定装置（ケーエルエー・テンコール社製、形式「オムニマップRS75」）を用いて測定した。得られた研磨前後の膜厚および研磨時間から研磨速度を算出した。

【0102】

（２）パターン付基板の研磨試験

被研磨物として、「Sematech 854パターンウェハ」（商品名、Sematech社製；種々のパターンが形成された絶縁膜上に、厚さ250Åのタンタル膜および厚さ11000Åの銅膜を順次堆積した研磨試験用のパターン付き基板である。）を用いた。

【0103】

研磨開始時点から研磨終了時点（定盤に設置された光源から発する光の、上記ウェハからの反射光強度の変化からタンタル膜の露出を検知した時点を研磨終了時点とした。）に至るまでの時間を終点検出時間とし、研磨時間を終点検出時間の1.2倍とした。上述の条件で化学機械研磨を行い、下記のようにして、平坦性およびスクラッチを評価した。

【0104】

（２－１）平坦性の評価

幅100μmの銅配線部と幅100μmの絶縁体部とが交互に連続したパターンが、該パターンの長さ方向に3.0mm連続した部分について、銅配線部の窪み量（以下、「ディッシング」と記す。）を、精密段差計（ケーエルエー・テンコール社製、形式「HRP-240」）を使用して測定することで、平坦性の指標であるディッシングを評価した。

【0105】

（２－２）スクラッチの評価

光学顕微鏡を用いて、暗視野にて、銅配線部における範囲120μm×120μmの単位領域をランダムに200箇所選出し、スクラッチが発生している単位領域の個数をスクラッチ数として測定した。

【0106】

〔製造例１〕

空気雰囲気下で、攪拌機を備えた2Lの4つ口セパラブルフラスコに、（a4）成分としてポリテトラメチレングリコール（Mn=1000、保土谷化学工業（株）製、商品名「PTMG-1000SN」；以下、「PTMG-1000」と記す。）を31.9重量部、および（a3）成分として末端が水酸化されたポリブタジエン（Mn=1500、日本曹達（株）製、商品名「NISSO PB G-1000」；以下、「G-1000」と記す。）を35.0重量部投入し、60℃に調温して攪拌した。

【0107】

次いで、上記フラスコに、80℃の油浴で溶解させた（a1）成分として4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（日本ポリウレタン工業（株）製、商品名「MILLIONATE MT」；以下、「MDI」と記す。）を27.6重量部加え、10分攪拌・混合した後、（a2）成分として1,4-ブタンジオール（三菱化学（株）製、商品名「14BG」；以下、「14BG」と記す）を5.5重量部加え、攪拌・混合した。

【0108】

次いで、得られた混合物を表面加工されたSUS製のバットに拡げ、110℃で1時間静置して反応させ、さらに80℃で16時間アニールし、熱可塑性ポリウレタンAを得た。

【0109】

〔製造例２〕

10

20

30

40

50

空気雰囲気下で、攪拌機を備えた2 Lの4つ口セパラブルフラスコに、(a 3)成分として上記「G-1000」を35.0重量部、(a 4)成分として上記「PTMG-1000」を30.7重量部、および(a 2)成分として上記「14BG」を5.5重量部投入し、80℃に調温して攪拌した。

【0110】

次いで、上記フラスコに、80℃の油浴で溶解させた(a 1)成分として上記「MDI」を28.8重量部加え、3分攪拌・混合した後、得られた混合物を表面加工されたSU製のバットに拡げ、110℃で1時間、さらに80℃で16時間加熱し、熱可塑性ポリウレタンBを得た。

【0111】

〔製造例3〕

(a 1)成分として上記「MDI」を31.3重量部、(a 2)成分として上記「14BG」を6.4重量部、(a 3)成分として上記「G-1000」を35.0重量部、(a 4)成分としてポリテトラメチレングリコール(Mn=700, 保土谷化学工業、商品名「PTMG-650SN」)を27.3重量部投入したこと以外は製造例1と同様にし、熱可塑性ポリウレタンCを得た。

【0112】

〔製造例4〕

(a 1)成分として上記「MDI」を27.6重量部、(a 2)成分として上記「14BG」を5.5重量部、(a 3)成分として上記「G-1000」を35.0重量部、(a 4)成分としてポリカーボネートジオール(Mn=1000, 日本ポリウレタン工業(株)製、商品名「NIPPOLAN 981」)を31.9重量部投入したこと以外は製造例1と同様にし、熱可塑性ポリウレタンDを得た。

【0113】

〔製造例5〕

(a 1)成分として上記「MDI」を21.8重量部、(a 2)成分として上記「14BG」を4.4重量部、(a 3)成分として上記「G-1000」を35.0重量部、(a 4)成分としてポリテトラメチレングリコール(Mn=2000, 三菱化学(株)製、商品名「PTMG2000」)を38.8重量部投入したこと以外は製造例1と同様にし、熱可塑性ポリウレタンEを得た。

【0114】

〔製造例6〕

(a 1)成分として上記「MDI」を27.3重量部、(a 2)成分として上記「14BG」を6.2重量部、(a 3)成分として末端が水酸基化されたポリイソプレン(Mn=2500, 出光興産(株)製、商品名「Poly ip」)を36.0重量部、(a 4)成分として上記「PTMG-1000」を30.5重量部投入したこと以外は製造例1と同様にし、熱可塑性ポリウレタンFを得た。

【0115】

〔製造例7〕

(a 1)成分として上記「MDI」を27.0重量部、(a 2)成分として上記「14BG」を5.0重量部、(a 3)成分として末端が水酸基化されたポリブタジエン(Mn=2000, 日本曹達(株)製、商品名「NISSO PB G-2000」)を46.0重量部、(a 4)成分として上記「PTMG-1000」を22.0重量部投入したこと以外は製造例1と同様にし、熱可塑性ポリウレタンGを得た。

【0116】

〔製造例8〕

(a 1)成分として上記「MDI」を26.0重量部、(a 2)成分としてエチレングリコール(三菱化学(株)製)を3.2重量部、(a 3)成分として上記「G-1000」を34.3重量部、(a 4)成分として上記「PTMG-1000」を36.5重量部投入したこと以外は製造例1と同様にし、熱可塑性ポリウレタンHを得た。

10

20

30

40

50

【0117】

〔製造例9〕

(a1)成分としてトリレンジイソシアネート(三井化学ポリウレタン(株)製、商品名「コスモネートT-100」)を19.0重量部、(a2)成分として上記「14BG」を5.9重量部、(a3)成分として上記「G-1000」を52.5重量部、(a4)成分として上記「PTMG-1000」を22.6重量部投入したこと以外は製造例1と同様にして、熱可塑性ポリウレタンIを得た。

【0118】

〔製造例10〕

(a1)成分として上記「MDI」を33.9重量部、(a2)成分として上記「14BG」を6.9重量部、(a3)成分として上記「G-1000」を35.7重量部、(a4)成分としてポリエチレングリコール(Mn=550、三洋化成工業(株)製、商品名「PEG1500」)を23.5重量部投入したこと以外は製造例1と同様にして、熱可塑性ポリウレタンJを得た。

10

【0119】

〔製造例11〕

(a1)成分として上記「MDI」を31.1重量部、(a2)成分として上記「14BG」を5.2重量部、(a3)成分として上記「G-1000」を35.0重量部、(a4)成分として上記「PTMG-1000」を28.7重量部投入したこと以外は製造例1と同様にして、熱可塑性ポリウレタンKを得た。

20

【0120】

〔製造例12〕

(a1)成分として上記「MDI」を43.5重量部、(a2)成分として上記「14BG」を13.7重量部、(a3)成分として上記「G-1000」を35.0重量部、(a4)成分として上記「PTMG-1000」を7.8重量部投入したこと以外は製造例1と同様にして、熱可塑性ポリウレタンLを得た。

【0121】

〔製造例13〕

(a1)成分として上記「MDI」を25.1重量部、(a2)成分として上記「14BG」を5.9重量部、(a3)成分として上記「G-1000」を35.0重量部、(a4)成分として上記「PTMG-1000」を34.0重量部投入したこと以外は製造例1と同様にして、熱可塑性ポリウレタンMを得た。

30

【0122】

〔製造例14〕

(a1)成分として上記「MDI」を24.4重量部、(a2)成分として上記「14BG」を4.2重量部、(a3)成分として上記「G-1000」を35.0重量部、(a4)成分として上記「PTMG-1000」を36.4重量部投入したこと以外は製造例1と同様にして、熱可塑性ポリウレタンNを得た。

【0123】

〔製造例15〕

(a1)成分として上記「MDI」を23.5重量部、(a2)成分として上記「14BG」を4.6重量部、(a3)成分として末端が水酸基化されたポリブタジエン(Mn=3000、日本曹達(株)製、商品名「NISSO PB G-3000」;以下、「G-3000」と記す。)を35.0重量部、(a4)成分として上記「PTMG-1000」を36.9重量部投入したこと以外は製造例1と同様にして、熱可塑性ポリウレタンOを得た。

40

【0124】

〔製造例16〕

(a1)成分として上記「MDI」を18.7重量部、(a2)成分として上記「14BG」を3.7重量部、(a3)成分として上記「G-1000」を35.0重量部、(

50

a 4) 成分としてポリテトラメチレングリコール ($M_n = 3000$ 、保土谷化学工業製、商品名「PTMG-3000SN」) を 42.6 重量部投入したこと以外は製造例 1 と同様にして、熱可塑性ポリウレタン P を得た。

【0125】

以上の製造例 1 ~ 16 で得られた熱可塑性ポリウレタン A ~ P の組成、 $M-1/M-OH$ 、 $M-2/M-OH$ および加工温度を表 1 に示す。

【0126】

[実施例 1]

(1) 研磨層形成用組成物の製造

ポリウレタン (A) として上記熱可塑性ポリウレタン A 100 重量部と、水溶性粒子 (C) として β -サイクロデキストリン (塩水港精糖 (株) 製、商品名「デキシパール β -100」、平均粒径 $20 \mu m$ ；以下、「 β -CD」と記す。) 2 重量部とを $140^\circ C$ に調温されたルーダーにより混練した。

【0127】

次いで、得られた混練物に、架橋剤 (B) としてジクミルパーオキシド (日油 (株) 製、商品名「パークミル D40」；以下、「D-40」と記す。) 1.5 重量部 (純ジクミルパーオキシド換算で 0.6 重量部に相当) を配合して、 $120^\circ C$ でさらに混練し、ペレット状の研磨層形成用組成物を得た。

【0128】

なお、実施例 1 で得られた研磨層形成用組成物の組成と共に、以下の実施例および比較例で得られた研磨層形成用組成物の組成を表 2 および表 3 に示す。

【0129】

(2) 化学機械研磨パッドの製造

(2-1) 研磨層基体の製造

上記研磨層形成用組成物を、プレス金型内にて $160^\circ C$ で 7 分間架橋反応させ、直径 $790 mm$ 、厚さ $3.2 mm$ の円柱状の成形体を得た。次いでエンドミル ((株) 加藤機械製) を用い、前記成形体の中心から $105 mm$ の箇所を中心として、半径方向の長さが $58 mm$ 、接線方向の長さが $22 mm$ である矩形の貫通孔を形成し、孔部を有する研磨層基体を製造した。

【0130】

(2-2) 透明性部材の原料組成物の調製

1, 2-ポリブタジエン (JSR (株)、商品名「JSR RB830」) 100 重量部および水溶性粒子 (C) として上記「 β -CD」3 重量部を、 $140^\circ C$ に加熱したルーダーにて混練した。

【0131】

次いで、得られた混練物中の 1, 2-ポリブタジエン 100 重量部に対して、架橋剤 (B) として上記「D-40」を 0.7 重量部 (純ジクミルパーオキシド換算で 0.28 重量部に相当) を添加してさらに混練することにより、透明性部材の原料組成物を得た。

【0132】

(2-3) パッドの製造

上記 (2-1) で製造した研磨層基体をプレス金型内に再びセットし、該研磨層基体の孔部に上記 (2-2) で調製した透明性部材の原料組成物を充填した。

【0133】

次いで、孔部の残余の空間に、孔部とほぼ同じ平面形状および大きさで厚さが $1.5 mm$ の金属ブロックを入れ、 $180^\circ C$ で 10 分間架橋反応させることにより、直径 $790 mm$ 、厚さ $3.2 mm$ の円柱状であり、孔部に透明性部材が融着された成形体を得た。

【0134】

得られた成形体を、ワイドベルトサンダー機器 ((株) 名南製作所製) の挿入口にセットし、ローラーを $500 rpm$ で回転しながら、成形体の表面および裏面につき、粒度メッシュ #120、#150 および #220 のサンドペーパー ((株) コバックス製) を順

10

20

30

40

50

次に用いてそれぞれ0.1 mm/sの速さで動かして各番定あたり0.1 mmずつ研削した（総研削量は、表面、裏面それぞれ0.3 mmずつである。）。

【0135】

次いで、表面（研磨面となるべき面）のみさらに#320のサンドペーパーを用いて上記と同様にして0.1 mm研削し、直径790 mm、厚さ2.5 mmのパッドを得た。

【0136】

（2-4）化学機械研磨パッドの製造

上記で製造したパッドを切削加工機（加藤機械（株）製）の定盤上に、吸引圧力20 kPaで吸引固定した。この状態で、幅0.5 mm、深さ1 mmの同心円状の溝群を中心から半径10 mm以遠の所にピッチ2 mmで形成し、さらに、同機械を用いて、中心から254 mmのところを切削することで、直径508 mm、厚さ2.5 mmの化学機械研磨パッドを製造した。

【0137】

（3）化学機械研磨

上記（2）で製造した化学機械研磨パッドの溝を形成していない面へ3M社製両面テープ#422をラミネートした後、化学機械研磨装置（アブライドマテリアルズ社製、形式「Mirra」）に装着して化学機械研磨を行い、研磨特性を評価した。評価結果を表2に示す。

【0138】

〔実施例2〕

実施例1において、ポリウレタン（A）として上記熱可塑性ポリウレタンBを100重量部、水溶性粒子（C）として上記「β-CD」を34重量部用いたこと以外は実施例1と同様にして、化学機械研磨パッドを製造し、該パッドを用いて化学機械研磨を行い、研磨特性を評価した。評価結果を表2に示す。

【0139】

〔実施例3〕

実施例1において、ポリウレタン（A）として上記熱可塑性ポリウレタンCを100重量部、水溶性粒子（C）として硫酸カリウム（大塚化学（株）製；以下「硫酸カリウム」と記す。）を171重量部用いたこと以外は実施例1と同様にして、化学機械研磨パッドを製造し、該パッドを用いて化学機械研磨を行い、研磨特性を評価した。評価結果を表2に示す。

【0140】

〔実施例4〕

実施例1において、ポリウレタン（A）として上記熱可塑性ポリウレタンDを100重量部、架橋剤（B）として上記「D-40」を0.75重量部（純ジクミルパーオキシド換算で0.3重量部に相当）、水溶性粒子（C）として上記「β-CD」を15重量部用いたこと以外は実施例1と同様にして、化学機械研磨パッドを製造し、該パッドを用いて化学機械研磨を行い、研磨特性を評価した。評価結果を表2に示す。

【0141】

〔実施例5〕

実施例1において、ポリウレタン（A）として上記熱可塑性ポリウレタンEを100重量部、架橋剤（B）として上記「D-40」を7重量部（純ジクミルパーオキシド換算で2.8重量部に相当）、水溶性粒子（C）として上記「β-CD」を58重量部用いたこと以外は実施例1と同様にして、化学機械研磨パッドを製造し、該パッドを用いて化学機械研磨を行い、研磨特性を評価した。評価結果を表2に示す。

【0142】

〔実施例6〕

実施例1において、ポリウレタン（A）として上記熱可塑性ポリウレタンFを100重量部、架橋剤（B）として上記「D-40」を8重量部（純ジクミルパーオキシド換算で3.2重量部に相当）、水溶性粒子（C）として上記「β-CD」を90重量部用いた

10

20

30

40

50

こと以外は実施例 1 と同様にして、化学機械研磨パッドを製造し、該パッドを用いて化学機械研磨を行い、研磨特性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

【0143】

〔実施例 7〕

実施例 1 において、ポリウレタン (A) として上記熱可塑性ポリウレタン G を 100 重量部、水溶性粒子 (C) として上記「硫酸カリウム」を 110 重量部用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、化学機械研磨パッドを製造し、該パッドを用いて化学機械研磨を行い、研磨特性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

【0144】

〔実施例 8〕

実施例 2 において、ポリウレタン (A) として上記熱可塑性ポリウレタン H を 100 重量部用いたこと以外は実施例 2 と同様にして、化学機械研磨パッドを製造し、該パッドを用いて化学機械研磨を行い、研磨特性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

【0145】

〔実施例 9〕

実施例 2 において、ポリウレタン (A) として上記熱可塑性ポリウレタン I を 100 重量部用いたこと以外は実施例 2 と同様にして、化学機械研磨パッドを製造し、該パッドを用いて化学機械研磨を行い、研磨特性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

【0146】

〔実施例 10〕

実施例 2 において、ポリウレタン (A) として上記熱可塑性ポリウレタン J を 100 重量部、架橋剤 (B) として 2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (ト-ブチルペルオキシ) ヘキサシ (日油 (株) 製、商品名「パーヘキサ 25B40」) を 1 重量部 (純パーオキサイド換算で 0.4 重量部に相当) 用いたこと以外は実施例 2 と同様にして、化学機械研磨パッドを製造し、該パッドを用いて化学機械研磨を行い、研磨特性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

【0147】

〔実施例 11〕

実施例 1 において、架橋剤 (B) として上記「D-40」を 2 重量部 (純ジクミルパーオキサイド換算で 0.8 重量部に相当) を用い、水溶性粒子 (C) を用いなかったこと以外は実施例 1 と同様にして、化学機械研磨パッドを製造し、該パッドを用いて化学機械研磨を行い、研磨特性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

【0148】

〔比較例 1〕

熱可塑性ポリウレタンとして上記熱可塑性ポリウレタン A を 100 重量部、水溶性粒子 (C) として上記「β-CD」を 34 重量部用い、140℃に調温されたルーダーにより混練してペレットを得た。前記ペレットを、プレス金型内にて 150℃で 5 分間加熱圧縮し、その後金型を室温まで冷却することにより、直径 790 mm、厚さ 3.2 mm の円柱状の成形体を得た。

【0149】

次いで、エンドミル ((株) 加藤機械製) を用い、上記成形体の中心から 105 mm の箇所を中心として、半径方向の長さが 58 mm、接線方向の長さが 22 mm である矩形の貫通孔を形成し、孔部を有する研磨層基体を製造した。

【0150】

上記研磨層基体をプレス金型内に再びセットし、研磨層基体の孔部に上記 (2-2) で調製した透明性部材の原料組成物を充填した。

【0151】

次いで、孔部の残余の空間に孔部とほぼ同じ平面形状および大きさで厚さが 1.5 mm の金属ブロックを入れ、150℃で 5 分間加熱圧縮し、その後金型を室温まで冷却することにより、直径 790 mm、厚さ 3.2 mm の円柱状であり、透明性部材が融着された成

10

20

30

40

50

形体を得た。その後は実施例 1 と同様にして、化学機械研磨パッドを製造した。製造された化学機械研磨パッドを用いて実施例 1 と同様にして化学機械研磨を行い、研磨特性を評価した。評価結果を表 3 に示す。

【0152】

〔比較例 2〕

熱可塑性ポリウレタンとして上記熱可塑性ポリウレタン K を 100 重量部、水溶性粒子 (C) として上記「β-CD」を 34 重量部用い、180℃に調温されたルーダーにより混練してペレットを得た。前記ペレットを用いて、比較例 1 と同様にして、化学機械研磨パッドを製造した。製造された化学機械研磨パッドを用いて実施例 1 と同様にして化学機械研磨を行い、研磨特性を評価した。評価結果を表 3 に示す。

10

【0153】

〔比較例 3〕

熱可塑性ポリウレタンとして上記熱可塑性ポリウレタン L を 100 重量部、水溶性粒子 (C) として上記「β-CD」を 34 重量部用い、200℃に調温されたルーダーにより混練してペレットを得た。前記ペレットを用いて、比較例 1 と同様にして、化学機械研磨パッドを製造した。製造された化学機械研磨パッドを用いて実施例 1 と同様にして化学機械研磨を行い、研磨特性を評価した。評価結果を表 3 に示す。

【0154】

〔比較例 4〕

実施例 2 において、上記熱可塑性ポリウレタン B に代えて上記熱可塑性ポリウレタン M を用いたこと以外は実施例 2 と同様にして、化学機械研磨パッドを製造し、該パッドを用いて化学機械研磨を行い、研磨特性を評価した。評価結果を表 3 に示す。

20

【0155】

〔比較例 5〕

実施例 2 において、上記熱可塑性ポリウレタン B に代えて上記熱可塑性ポリウレタン N を 100 重量部、水溶性粒子 (C) として上記「硫酸カリウム」を 257 重量部用いたこと以外は実施例 2 と同様にして、化学機械研磨パッドを製造し、該パッドを用いて化学機械研磨を行い、研磨特性を評価した。評価結果を表 3 に示す。

【0156】

〔比較例 6〕

実施例 2 において、上記熱可塑性ポリウレタン B に代えて上記熱可塑性ポリウレタン O を用いたこと以外は実施例 2 と同様にして、化学機械研磨パッドを製造し、該パッドを用いて化学機械研磨を行い、研磨特性を評価した。評価結果を表 3 に示す。

30

【0157】

〔比較例 7〕

実施例 1 において、上記熱可塑性ポリウレタン A に代えて上記熱可塑性ポリウレタン P を用い、水溶性粒子 (C) を用いなかったこと以外は実施例 1 と同様にして、化学機械研磨パッドを製造し、該パッドを用いて化学機械研磨を行い、研磨特性を評価した。評価結果を表 3 に示す。

【0158】

〔比較例 8〕

実施例 2 において、上記熱可塑性ポリウレタン B に代えて上記熱可塑性ポリウレタン K を用いたこと以外は実施例 2 と同様にして、化学機械研磨パッドを製造し、該パッドを用いて化学機械研磨を行い、研磨特性を評価した。評価結果を表 3 に示す。

40

【0159】

〔比較例 9〕

実施例 2 において、上記熱可塑性ポリウレタン B に代えて上記熱可塑性ポリウレタン L を用いたこと以外は実施例 2 と同様にして、化学機械研磨パッドを製造し、該パッドを用いて化学機械研磨を行い、研磨特性を評価した。評価結果を表 3 に示す。

【0160】

50

〔比較例 10〕

実施例 1 において、ポリウレタン (A) として上記熱可塑性ポリウレタン P を 100 重量部、架橋剤 (B) として上記「D-40」を 2.5 重量部 (純ジクミルパーオキサイド換算で 1.0 重量部に相当) 用い、水溶性粒子 (C) を用いなかったこと以外は実施例 1 と同様にして、化学機械研磨パッドを製造し、該パッドを用いて化学機械研磨を行い、研磨特性を評価した。評価結果を表 3 に示す。

【0161】

【表 1】

(A)	(a 1) 成分				(a 2) 成分				(a 3) 成分				(a 4) 成分				M-1 / M-OH	M-2 / M-OH	加工温度 (°C)
	種類	重量部	分子量	種類	種類	重量部	分子量	種類	種類	重量部	分子量	種類	種類	重量部	分子量				
A	MDI	27.6	250	1 4 B G	5.5	90	G-1 0 0 0	35.0	1500	P T M G	31.9	1000	P T M G	31.9	1000	0.95	0.53	105	
B	MDI	28.8	250	1 4 B G	5.5	90	G-1 0 0 0	35.0	1500	P T M G	30.7	1000	P T M G	30.7	1000	1.00	0.53	110	
C	MDI	31.3	250	1 4 B G	6.4	90	G-1 0 0 0	35.0	1500	P T M G	27.3	700	P T M G	27.3	700	0.94	0.53	100	
D	MDI	27.6	250	1 4 B G	5.5	90	G-1 0 0 0	35.0	1500	P C D	31.9	1000	P C D	31.9	1000	0.95	0.53	115	
E	MDI	21.8	250	1 4 B G	4.4	90	G-1 0 0 0	35.0	1500	P T M G	38.8	2000	P T M G	38.8	2000	0.95	0.53	110	
F	MDI	27.3	250	1 4 B G	6.2	90	P o l y i p	36.0	2500	P T M G	30.5	1000	P T M G	30.5	1000	0.96	0.61	125	
G	MDI	27.0	250	1 4 B G	5.0	90	G-2 0 0 0	46.0	2000	P T M G	22.0	1000	P T M G	22.0	1000	1.07	0.55	120	
H	MDI	26.0	250	E G	3.2	62	G-1 0 0 0	34.3	1500	P T M G	36.5	1000	P T M G	36.5	1000	0.94	0.47	105	
I	T D I	19.0	174	1 4 B G	5.9	90	G-1 0 0 0	52.5	1500	P T M G	22.6	1000	P T M G	22.6	1000	0.89	0.53	110	
J	MDI	33.9	250	1 4 B G	6.9	90	G-1 0 0 0	35.7	1500	P E G-1 5 0 0	23.5	550	P E G-1 5 0 0	23.5	550	0.95	0.54	125	
K	MDI	31.1	250	1 4 B G	5.2	90	G-1 0 0 0	35.0	1500	P T M G	28.7	1000	P T M G	28.7	1000	1.13	0.53	165	
L	MDI	43.5	250	1 4 B G	13.7	90	G-1 0 0 0	35.0	1500	P T M G	7.8	1000	P T M G	7.8	1000	0.95	0.83	180	
M	MDI	25.1	250	1 4 B G	5.9	90	G-1 0 0 0	35.0	1500	P T M G	34.0	1000	P T M G	34.0	1000	0.82	0.53	95	
N	MDI	24.4	250	1 4 B G	4.2	90	G-1 0 0 0	35.0	1500	P T M G	36.4	1000	P T M G	36.4	1000	0.92	0.44	100	
O	MDI	23.5	250	1 4 B G	4.6	90	G-3 0 0 0	35.0	3000	P T M G	36.9	1000	P T M G	36.9	1000	0.94	0.51	110	
P	MDI	18.7	250	1 4 B G	3.7	90	G-1 0 0 0	35.0	1500	P T M G	42.6	3000	P T M G	42.6	3000	0.95	0.52	120	

【0162】

10

20

30

40

【表 2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
ポリウレタン(A)(100重量部)	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	A
架橋剤(B)	種類	D-40	D-40	D-40	D-40	D-40	D-40	D-40	D-40	パーヘキサ 25B40	D-40
	重量部 (＊1)	0.6	0.6	0.6	0.3	2.8	3.2	0.6	0.6	0.4	0.8
水溶性粒子(C)	種類	β -CD	β -CD	硫酸カルウム	β -CD	β -CD	β -CD	β -CD	β -CD	β -CD	—
	重量部	2	34	171	15	58	90	34	34	34	—
研磨速度 (nm/分)	770	800	820	830	750	760	800	810	790	780	740
終点検出時間 (秒)	98	95	100	92	110	108	102	98	105	106	120
ディッシング (nm)	30	10	35	16	40	45	50	33	36	38	55
スクラッチ (個)	25	15	20	40	44	32	28	48	40	38	60
残留ひずみ (%)	4	3	2	6	1	1	2	3	4	2	3
デュロD硬度	58	65	74	61	78	81	70	64	62	68	54

* 1 : D-40 の重量部は、純ジクミルパーオキシサイド換算での値、パーヘキサ25B40の重量部は、純パーオキシサイド換算での値。

【表 3】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
熱可塑性ポリウレタン(100重量部)	A	K	L	M	N	O	P	K	L	P
架橋剤(B)	—	—	—	D-40	D-40	D-40	D-40	D-40	D-40	D-40
重量部(*2)	—	—	—	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	1.0
水溶性粒子(C)	β -CD	β -CD	β -CD	β -CD	硫酸カリウム	β -CD	—	β -CD	β -CD	—
重量部	34	34	34	34	257	34	—	34	34	—
研磨速度 (nm/分)	200	760	780	650	680	750	520	820	800	730
終点検出時間 (秒)	950	830	700	150	170	145	250	96	98	150
ディッシング (nm)	480	425	385	45	30	45	70	40	45	70
スクラッチ (個)	35	20	30	25	40	85	50	95	90	60
残留ひずみ (%)	15	13	18	3	1	3	4	5	7	4
デュロD硬度	42	45	40	60	83	62	59	63	66	65

* : D-40の重量部は、純ジクミルパーオキサイド換算での値。

【0164】

研磨速度が700nm/分以上、終点検出時間が120秒以下、ディッシングが60nm以下、スクラッチが60個以下であれば、研磨特性は良好である。研磨速度が700n

10

20

30

40

50

m／分以上、終点検出時間が110秒以下、ディッシングが60nm以下、スクラッチが50個以下であれば、研磨特性は特に良好である。表2によれば、本発明の研磨層形成用組成物から得られた実施例1～11の化学機械研磨パッドは良好な研磨特性を有し、実施例1～10の化学機械研磨パッドは特に良好な研磨特性を有することが明らかになった。

【0165】

これに対し、架橋剤を含まない組成物から得られた比較例1～3の化学機械研磨パッドは、スクラッチの性能は十分なものの、研磨速度、ディッシングの性能、研磨層の残留ひずみ、および研磨層の硬度が不十分であった。

【0166】

また、 $M-1/M-OH$ または $M-2/M-OH$ が本発明で規定される範囲を下回る熱可塑性ポリウレタンを用いた比較例4～5では、研磨速度および終点検出時間の点で不十分であった。一方、 $M-1/M-OH$ または $M-2/M-OH$ が本発明で規定される範囲を上回る熱可塑性ポリウレタンを用いた比較例8～9では、スクラッチの性能が不十分であった。

【0167】

上記実施例および比較例の結果から明らかであるように、本発明の研磨層形成用組成物を用いることにより、研磨速度、終点検出時間、平坦性およびスクラッチ性能に優れ、かつ加工性に優れた研磨層を有する化学機械研磨パッドを製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 保坂 幸生

東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

Fターム(参考) 3C058 AA07 AA09 CA05 CB01 CB04 CB10 DA12 DA17

4F071 AA08 AA09 AA29 AA32 AA53 AB17 AB21 AB25 AD02 AE02

AE13 AF05 DA17 DA22

4J002 AB012 AB042 AB052 AC062 AD002 BE022 BG032 CH022 CK021 DD087

DE227 DF027 DG047 DH047 EK016 EK036 EK056 EK066 FD146 FD207

GM00 GT00

4J034 BA02 CA01 CA04 CB03 CC08 CC09 FA02 FC01 FC02 HA01

HA07 HC12 HC64 HC67 HC71 JA44 RA19