

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6423205号
(P6423205)

(45) 発行日 平成30年11月14日 (2018.11.14)

(24) 登録日 平成30年10月26日 (2018.10.26)

(51) Int.Cl.	F I
B 2 4 B 37/24 (2012.01)	B 2 4 B 37/24 C
C 0 8 G 18/10 (2006.01)	C 0 8 G 18/10
C 0 8 G 18/66 (2006.01)	C 0 8 G 18/66 O 2 5
C 0 8 G 18/72 (2006.01)	C 0 8 G 18/72 O 5 0
C 0 8 J 5/14 (2006.01)	C 0 8 J 5/14 C F F

請求項の数 10 外国語出願 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-178703 (P2014-178703)	(73) 特許権者	504089426
(22) 出願日	平成26年9月3日 (2014.9.3)		ローム アンド ハース エレクトロニッ
(65) 公開番号	特開2015-51498 (P2015-51498A)		ク マテリアルズ シーエムピー ホウル
(43) 公開日	平成27年3月19日 (2015.3.19)		ディングス インコーポレイテッド
審査請求日	平成29年8月18日 (2017.8.18)		アメリカ合衆国 デラウェア州 1 9 7 1
(31) 優先権主張番号	14/017, 998		3、ニューアーク、ベルビュー・ロード
(32) 優先日	平成25年9月4日 (2013.9.4)		4 5 1
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(73) 特許権者	502141050
			ダウ グローバル テクノロジーズ エル
			エルシー
			アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4
			, ミッドランド, ダウ センター 2 0 4
			O
		(74) 代理人	110001508
			特許業務法人 津国

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン研磨パッド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

半導体、光学及び磁性基板の少なくとも1つを平坦化するのに適した研磨パッドであって、研磨パッドは、イソシアネート末端反応生成物を形成するためのポリプロピレングリコールとトルエンジイソシアネートとのプレポリマー反応から形成されるキャスト成形ポリウレタンポリマー材料を含み、トルエンジイソシアネートは、5重量%未満の脂肪族イソシアネートを有し、イソシアネート末端反応生成物は、5.55～5.85重量%の未反応NCOを有し、イソシアネート末端反応生成物は、4,4'-メチレン-ビス(3-クロロ-2,6-ジエチルアニリン)硬化剤で硬化され、硬化ポリマーは、非多孔性状態で測定すると、ねじり固定具を使用して20と100の間で測定するとき0.04～0.10のtan (ASTM 5279)、室温で140～240MPaのヤング率 (ASTM-D412) 及び室温で44～56のショアD硬度 (ASTM-D2240) を有する、研磨パッド。

【請求項 2】

研磨パッドが、非多孔性である、請求項1に記載の研磨パッド。

【請求項 3】

イソシアネート末端反応生成物及び4,4'-メチレン-ビス(3-クロロ-2,6-ジエチルアニリン)が、80～120%のNCOに対するNH₂の化学量論比を有する、請求項1に記載の研磨パッド。

【請求項 4】

研磨パッドが、200μm未満の平均径を有する細孔を包含する、請求項1に記載の研

磨パッド。

【請求項 5】

研磨パッドが、細孔を形成するためのポリマーミクロスフェアを包含する、請求項 4 に記載の研磨パッド。

【請求項 6】

半導体、光学及び磁性基板の少なくとも 1 つを平坦化するのに適した研磨パッドであって、研磨パッドは、イソシアネート末端反応生成物を形成するためのポリプロピレングリコールとトルエンジイソシアネートとのプレポリマー反応から形成されるキャスト成形ポリウレタンポリマー材料を含み、トルエンジイソシアネートは、5 重量%未満の脂肪族イソシアネートを有し、イソシアネート末端反応生成物は、5.55 ~ 5.85 重量%の未反応 NCO を有し、イソシアネート末端反応生成物は、4,4'-メチレン-ビス(3-クロロ-2,6-ジエチルアニリン)硬化剤で硬化され、硬化ポリマーは、非多孔性状態で測定すると、ねじり固定具を使用して 20 と 100 の間で測定するとき 0.04 ~ 0.10 の tan (ASTM 5279)、室温で 180 ~ 240 MPa のヤング率 (ASTM-D412) 及び室温で 46 ~ 54 のショア D 硬度 (ASTM-D2240) を有する、研磨パッド。

10

【請求項 7】

研磨パッドが、非多孔性である、請求項 6 に記載の研磨パッド。

【請求項 8】

イソシアネート末端反応生成物及び 4,4'-メチレン-ビス(3-クロロ-2,6-ジエチルアニリン)が、100 ~ 112 % の NCO に対する NH₂ の化学量論比を有する、請求項 6 に記載の研磨パッド。

20

【請求項 9】

研磨パッドが、5 ~ 100 µm の平均径を有する細孔を包含する、請求項 6 に記載の研磨パッド。

【請求項 10】

研磨パッドが、細孔を形成するためのポリマーミクロスフェアを包含する、請求項 9 に記載の研磨パッド。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

30

本明細書は、基板を研磨及び平坦化するのに有用な研磨パッド、そして特に低欠陥レベルをもたらす平坦化研磨パッドに関する。

【0002】

ポリウレタン研磨パッドは、種々の要求の厳しい精密研磨応用のための第 1 のパッドタイプである。これらのポリウレタン研磨パッドは、シリコンウェーハ、パターン付きウェーハ、平面ディスプレイ及び磁気記憶ディスクを研磨するのに有効である。詳細には、ポリウレタン研磨パッドは、集積回路を組み立てるために利用される大部分の研磨操作のための機械的完全性及び耐薬品性を提供する。例えば、ポリウレタン研磨パッドは、引き裂きに抵抗するための高い強度；研磨中の摩耗問題を回避するための耐摩耗性；並びに強酸及び強アルカリ性の研磨溶液による攻撃に抵抗するための安定性を有する。

40

【0003】

半導体の製造には、典型的には幾つかの化学機械平坦化 (CMP) プロセスを伴う。各 CMP プロセスでは、砥粒含有研磨スラリー又は砥粒を含まない反応性液体のような、研磨液と組合せた研磨パッドは、後続の層を受けるために平坦化するか又は平坦性を維持するように、過剰の材料を除去する。これらの層の積み重ねは、集積回路を形成するように結合する。これらの半導体デバイスの組み立ては、より速い動作速度、低リーク電流及び低電力消費を備えたデバイスの要求に起因して、より複雑になり続けている。デバイスアーキテクチャに関して、このことは、より精細な幾何形状及びメタライゼーションレベルの増大につながる。これらのますます厳しくなるデバイスの設計要求は、より低い誘電率を有する新しい絶縁材料と併せた銅メタライゼーションの採用を推進している。デバイス

50

の複雑さの増大と組合せての、しばしば low - k 及び超 low - k 材料と関連付けられる物性の低下により、研磨パッド及び研磨溶液のような CMP 消耗品に関する需要が高まった。

【0004】

詳しくは、low - k 及び超 low - k 絶縁体は、従来の絶縁体に比較して機械的強度が低く接着性に乏しい傾向があるため、平坦化がより困難になる。更に、集積回路のフィーチャサイズが減少するにつれて、スクラッチのような CMP 誘発性欠陥がより大きな問題になる。更には、集積回路の減少する膜厚は、欠陥の改善を要求すると同時に、ウェーハ基板への許容しうるトポグラフィー（このようなトポグラフィーの要求は、ますます厳しい平坦性、ディッシング及びエロージョンの仕様を求める）の提供を要求する。

10

【0005】

ポリウレタンをキャスト成形によりケーキにし、このケーキを幾つかの薄い研磨パッドにすることは、一貫性のある再現可能な研磨特性を有する研磨パッドを製造するための有効な方法であることが証明されている。M.J. Kulp は米国特許第 7,414,080 号において、製品の均一性を改善するために、低遊離トルエンジイソシアネート系研磨パッドの使用を開示している。残念ながら、これらの配合物から製造されるポリウレタンパッドは、最も要求の厳しい低欠陥の研磨用途に必要な、平坦化及び銅ディッシング特性を欠いている。

【0006】

発明の陳述

本発明の 1 つの態様は、半導体、光学及び磁性基板の少なくとも 1 つを平坦化するのに適した研磨パッドであって、イソシアネート末端反応生成物を形成するためのポリプロピレングリコールとトルエンジイソシアネートとのプレポリマー反応から形成されるキャスト成形ポリウレタンポリマー材料を含む、研磨パッドを提供するが、ここで、このトルエンジイソシアネートは、5 重量%未満の脂肪族イソシアネートを有しており、そしてこのイソシアネート末端反応生成物は、5.55 ~ 5.85 重量%の未反応 NCO を有しており、このイソシアネート末端反応生成物は、4,4'-メチレン-ビス(3-クロロ-2,6-ジエチルアニリン)硬化剤で硬化され、この硬化ポリマーは、非多孔性状態で測定すると、ねじり固定具(torsion fixture)を使用して 20 と 100 の間で測定するとき 0.04 ~ 0.10 の誘電正接(tan δ) (ASTM 5279)、室温で 140 ~ 240 MPa のヤング率 (ASTM-D412) 及び室温で 44 ~ 56 のショア D 硬度 (ASTM-D2240) を有する。

20

30

【0007】

本発明の別の態様は、半導体、光学及び磁性基板の少なくとも 1 つを平坦化するのに適した研磨パッドであって、イソシアネート末端反応生成物を形成するためのポリプロピレングリコールとトルエンジイソシアネートとのプレポリマー反応から形成されるキャスト成形ポリウレタンポリマー材料を含む、研磨パッドを提供するが、ここで、このトルエンジイソシアネートは、5 重量%未満の脂肪族イソシアネートを有しており、そしてこのイソシアネート末端反応生成物は、5.55 ~ 5.85 重量%の未反応 NCO を有しており、このイソシアネート末端反応生成物は、4,4'-メチレン-ビス(3-クロロ-2,6-ジエチルアニリン)硬化剤で硬化され、この硬化ポリマーは、非多孔性状態で測定すると、ねじり固定具を使用して 20 と 100 の間で測定するとき 0.04 ~ 0.10 の tan δ (ASTM 5279)、室温で 180 ~ 240 MPa のヤング率 (ASTM-D412) 及び室温で 46 ~ 54 のショア D 硬度 (ASTM-D2240) を有する。

40

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図 1】図 1 は、異なる硬化剤で硬化したパッド材料の硬度に対するヤング率のプロットを表す。

【図 2】図 2 は、異なる硬化剤で調製したパッドポリマーを比較する 0 ~ 100 の間で測定するときの tan δ のプロットである。

【0009】

詳細な説明

50

研磨パッドは、半導体、光学及び磁性基板の少なくとも１つを平坦化するのに適している。最も好ましくは、このパッドは、半導体基板を研磨するのに有用である。この研磨パッドは、イソシアネート末端反応生成物を形成する、ポリプロピレングリコール、トルエンジイソシアネートのプレポリマー反応から形成されるキャスト成形ポリウレタンポリマー材料を含む。このトルエンジイソシアネートは、４，４'-メチレン-ビス(３-クロロ-２，６-ジエチルアニリン)硬化剤で硬化される。この非多孔性硬化生成物は、最高温までの一貫性のある研磨挙動について２０と１００の間で測定するとき０．０４～０．１０のtan δ を有する。更に、この非多孔性硬化生成物は１４０～２４０MPaのヤング率を有する。この弾性率は、平坦化、TEOSエロージョン及び銅ディッシング性能の優れた組合せを提供する。好ましくは、この非多孔性硬化生成物は１８０～２４０MPaのヤング率を有する。低欠陥性について、この非多孔性硬化生成物は４４～５６のショアD硬度を有する。最も好ましくは、この非多孔性硬化生成物は４６～５４のショアD硬度を有する。

10

【００１０】

このポリマーは、非多孔性；及び多孔性又は充填した研磨パッドを形成するのに有効である。本明細書の目的には、研磨パッド用充填剤は、研磨中に除去されるか分解する固体粒子、及び液体充填粒子又はスフェアを包含する。本明細書の目的には、多孔性は、ガス充填粒子、ガス充填スフェア及び他の方法（ガスを粘稠系の中で機械的に発泡させること、ガスをポリウレタン溶融物中に注入すること、ガスをガス状生成物との化学反応を用いてインサイチューで導入すること、又は圧力を低下させて溶存ガスに気泡を形成させることなど）により形成される空隙を包含する。この多孔性研磨パッドは、少なくとも０．１容量％の多孔性又は充填剤濃度を含有する。この多孔性または充填剤は、研磨中に研磨流体を移動させる研磨パッドの能力の一因となる。好ましくは、この研磨パッドは、０．２～７０容量％の多孔性又は充填剤濃度を有する。最も好ましくは、この研磨パッドは、０．２５～６０容量％の多孔性又は充填剤濃度を有する。場合により、この細孔は２００ μ m未満の平均径を有する。好ましくは、この細孔又は充填剤粒子は１０～１００ μ mの重量平均径を有する。最も好ましくは、この細孔又は充填剤粒子は１５～９０ μ mの重量平均径を有する。膨張した中空ポリマーミクロスフェアの重量平均径の名目範囲は１５～５０ μ mである。

20

【００１１】

場合により、このパッドは非多孔性である。非多孔性パッドは、優れたパッド寿命及び平坦化を要求する応用には特に有用である。詳細には、マクロ溝及びダイヤモンドコンディショナー由来の粗面を有する非多孔性パッドは、銅及びタングステンの応用に有効である。一般に、マクロテクスチャー又はマイクロテクスチャーの増大は、非多孔性パッドの除去速度を増大させる。

30

【００１２】

未反応NCO濃度を制御することは、充填剤ガスにより直接的又は間接的に形成される細孔について細孔の均一性を制御するために特に有効である。これは、ガスが固体や液体よりも、はるかに速い速度でかつ大きな程度に熱膨張を受ける傾向があるためである。例えば、本方法は、予め膨張させるかインサイチューで膨張させるかのいずれかで中空ミクロスフェアを注型することによって；化学発泡剤を使用することによって；ガス中で機械的に発泡させることによって；並びにアルゴン、二酸化炭素、ヘリウム、窒素、及び空気のような溶存ガスの、又は超臨界二酸化炭素及び反応生成物としてインサイチューで形成されるガスのような超臨界流体の使用によって、形成される多孔性のために特に有効である。

40

【００１３】

このポリマー材料は、ポリプロピレンエーテルグリコール[PPG]及び４，４'-メチレン-ビス-(３-クロロ-２，６-ジエチルアニリン)[MCDEA]により形成されるポリウレタンである。本明細書の目的には、「ポリウレタン」とは、二官能性又は多官能性イソシアネートから誘導される生成物、例えば、ポリエーテル尿素、ポリエステル

50

尿素、ポリイソシアヌレート、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリウレタン尿素、これらのコポリマー及びこれらの混合物である。パッドの研磨特性を制御するためのアプローチは、その化学組成を変化させることである。更に、原材料及び製造工程の選択は、研磨パッドを製造するために使用される材料のポリマーモルフォロジー及び最終特性に影響を与える。

【 0 0 1 4 】

好ましくは、ウレタン製造には、多官能性芳香族イソシアネート及びプレポリマーポリオールからのイソシアネート末端ウレタンプレポリマーの調製を伴う。本明細書の目的には、プレポリマーポリオールという用語は、ポリプロピレンエーテルグリコール [P P G]、これらのコポリマー及びこれらの混合物である。好ましくは、多官能性芳香族イソシアネートは、5重量%未満の脂肪族イソシアネート、そしてより好ましくは、1重量%未満の脂肪族イソシアネートを含有する、トルエンジイソシアネートである。

【 0 0 1 5 】

典型的には、このプレポリマー反応生成物は、4, 4' - メチレン - ビス - (3 - クロロ - 2, 6 - ジエチルアニリン) 又はこれらの混合物 (例えば、他のポリアミンとの) と反応させるか、又はこれらにより硬化させる。本明細書の目的には、ポリアミンは、ジアミン及び他の多官能性アミンを包含する。他の硬化性ポリアミンの例は、4, 4' - メチレン - ビス - o - クロロアニリン [M O C A] ; ジメチルチオトルエンジアミン ; ジ - p - アミノ安息香酸トリメチレングリコール ; ジ - p - アミノ安息香酸ポリテトラメチレンオキシド ; モノ - p - アミノ安息香酸ポリテトラメチレンオキシド ; ジ - p - アミノ安息香酸ポリプロピレンオキシド ; モノ - p - アミノ安息香酸ポリプロピレンオキシド ; 1, 2 - ビス (2 - アミノフェニルチオ) エタン ; 4, 4' - メチレン - ビス - アニリン ; ジエチルトルエンジアミン ; 5 - tert - ブチル - 2, 4 - 及び 3 - tert - ブチル - 2, 6 - トルエンジアミン ; 5 - tert - アミル - 2, 4 - 及び 3 - tert - アミル - 2, 6 - トルエンジアミン並びにクロロトルエンジアミンのような芳香族ジアミンまたはポリアミンを包含する。好ましくは、このプレポリマー反応生成物は、単一の 4, 4' - メチレン - ビス - (3 - クロロ - 2, 6 - ジエチルアニリン) 硬化剤と反応させるか、又はこれにより硬化させる。場合により、プレポリマーの使用を回避する、単一の混合工程で研磨パッド用のウレタンポリマーを製造することが可能である。

【 0 0 1 6 】

このポリウレタンポリマー材料は、好ましくは、4, 4' - メチレン - ビス - (3 - クロロ - 2, 6 - ジエチルアニリン) により、トルエンジイソシアネートとポリプロピレンエーテルグリコールとのプレポリマー反応生成物から形成される。好ましくは、このプレポリマー反応生成物は、5.55 ~ 5.85 重量%の未反応 N C O を有する。好ましくは、このプレポリマーは、0.1 重量%未満の遊離 T D I モノマーを有し、そして従来のプレポリマーよりも一貫性のあるプレポリマーの分子量分布を有するため、優れた研磨特性を有する研磨パッドを形成することを容易にする。この改善されたプレポリマー分子量の一貫性及び低濃度の遊離イソシアネートモノマーは、より迅速にゲル化する傾向があるプレポリマーに、最初に低粘度を与えて、更に細孔分布及び研磨パッドの一貫性を向上させることができる、粘度制御の達成を容易にする。更に、ジエチレングリコール、ブタンジオール及びトリプロピレングリコールのような低分子量ポリオール添加剤は、プレポリマー反応生成物の未反応 N C O 重量%の制御の達成を容易にする。

【 0 0 1 7 】

未反応 N C O 重量%を制御することに加えて、硬化剤とプレポリマー反応生成物は、好ましくは 80 ~ 120 % の未反応 N C O に対する O H 又は N H ₂ の化学量論比を有しており ; そして最も好ましくは、100 ~ 112 % の未反応 N C O に対する O H 又は N H ₂ の化学量論比を有する。

【 0 0 1 8 】

この研磨パッドがポリウレタン材料であるならば、この研磨パッドは、好ましくは 0.5 ~ 1.25 g/cm³ の密度を有する。最も好ましくは、ポリウレタン研磨パッドは、0

10

20

30

40

50

、 $6 \sim 1.15 \text{ g/cm}^3$ の密度を有する。

【0019】

非多孔性パッドには、典型的な円形の又は円形＋放射状の溝パターンが有効である。好ましくは、この溝パターンは、2つの溝パターン（研磨くずを除去するための第1の大きなパターンと除去速度を増大させるための第2の小さいチャンネル）のオーバーレイである。例えば、30ミル（0.760mm）の深さ、20ミル（0.508mm）の幅及び120ミル（3.05mm）のピッチを有する円形の溝は、第1の大きなチャンネルを表し、そして15ミル（0.381mm）の深さ、10ミル（0.254mm）の幅及び30ミル（0.760mm）のピッチを有する3つの円形の溝の第2のセットは、小さなチャンネルを提供する。大小のチャンネルのこの組み合わせは、低欠陥、プロセス安定性及び高速の有効な組合せに寄与できる。

10

【0020】

実施例

キャスト成形ポリウレタンケーキは、(a)多官能性イソシアネート（即ち、トルエンジイソシアネート）とポリエーテル系ポリオール（例えば、Adiprene（登録商標）LF750D及びChemtura Corporationから市販されている表にリストされる他のもの）との反応により得られる、51（又は種々の配合物に基づく所望の温度）でのイソシアネート末端プレポリマー；(b)116での硬化剤、及び場合により、(c)中空コア充填剤（即ち、Akzo Novelから入手可能なExpancel（登録商標）551DE40d42、551DE20d60、461DE20d70、又は920DE80d30）の制御下の混合により調製した。イソシアネート末端プレポリマーと硬化剤の比率は、硬化剤中の活性水素基（即ち、-OH基及び-NH₂基の合計）対イソシアネート末端プレポリマー中の未反応イソシアネート（NCO）基の比によって定義される化学量論比が、表にリストされた各配合物に応じて設定されるように設定した。この中空コア充填剤は、硬化剤の添加に先立って、イソシアネート末端プレポリマー中に混合した。中空コア充填剤が組み込まれたイソシアネート末端プレポリマーは、次いで高剪断混合ヘッドを用いて一緒に混合した。混合ヘッドを終了後、この混合液は86.4cm（34インチ）径の円形型に5分間かけて分注することにより、およそ8cm（3インチ）の全注入厚さを得た。分注した混合液を15分間ゲル化させ、次に硬化オープンに型を入れた。型は、以下のサイクルを利用して硬化オープン内で硬化させた：周囲温度から104までのオープン設定温度の30分間の傾斜、次に104のオープン設定温度で15.5時間の維持、そして次に104から21まで下がるオープン設定温度の2時間の傾斜。

20

30

【0021】

硬化ポリウレタンケーキは次に、型から取り出して30～80の温度でスカイプして（動く刃を用いて切断して）2.0mm（80ミル）の平均厚さを有する複数の研磨層にした。スカイピングは、各ケーキの最上部から開始した。

【0022】

実施例1

表1は、種々のプレポリマー、イソシアネート量及び硬化剤で上記方法により製造される一連のパッド用の配合物を包含する。

40

【0023】

【表 1】

表1

Adiprene® 及びVibrathane® はChemtura Corporationのウレタンプレポリマーであり、全てのNCO値は名目量を表す。

配合物	ポリオール 基本骨格	イソシアナート プレポリマー	未反応 NCO 重量%	硬化剤	化学量論比 (%)
A-1	PTMEG	Adiprene LF750D	8.9	MOCA	85
B-1	PTMEG	Adiprene LF750D	8.9	MOCA	105
C-1	PTMEG	Adiprene LF750D	8.9	MOCA	115
D-1	PTMEG/PPG	Adiprene LF750D/ LFG740D	8.8	MOCA	95
E-1	PTMEG/PPG	Adiprene LF750D/ LFG963A	7.3	MOCA	97
F-1	PPG	Vibrathane B628	4.2	MOCA	95
F-2	PPG	Vibrathane B628	4.2	MOCA	105
G-1	PTMEG	Adiprene LF900A	3.8	MOCA	95
G-2	PTMEG	Adiprene LF900A	3.8	MOCA	105
H-1	PTMEG	Adiprene LF800A	2.9	MOCA	95
H-2	PTMEG	Adiprene LF800A	2.9	MOCA	105
I-1	PPG	Adiprene LFG963A	5.75	MOCA	90
I-2	PPG	Adiprene LFG963A	5.75	MOCA	102.5
1	PPG	Adiprene LFG963A	5.75	MCDEA	102.5
2	PPG	Adiprene LFG963A	5.75	MCDEA	110
E-2	PTMEG/PPG	Adiprene LF750D/ LFG963A	7.3	MCDEA	110
E-3	PTMEG/PPG	Adiprene LF750D/ LFG963A	7.3	MCDEA	110
J-1	PPG	Adiprene LFG963A/ H12MDI	8.47	MCDEA	110
F-5	PPG	Vibrathane B628	4.2	MCDEA	85
F-4	PPG	Vibrathane B628	4.2	MCDEA	95
G-3	PTMEG	Adiprene LF900A	3.8	MCDEA	85
G-4	PTMEG	Adiprene LF900A	3.8	MCDEA	95
H-3	PTMEG	Adiprene LF800A	2.9	MCDEA	85
H-4	PTMEG	Adiprene LF800A	2.9	MCDEA	95
K-1	PTMEG	Adiprene LF667	6.67	MCDEA	110

LFG963Aは、5.75重量%及び5.55～5.85重量%の範囲の名目未反応NCOを有するTDI-PPGプレポリマーである。

【 0 0 2 4 】

上記のとおり調製された表 1 からの幾つかの試料は、一次スクリーニングで物性について試験した。ヤング率 (ASTM-D412) 標本幾何形状の試験方法は、以下のとおりであった：全長 4 . 5 インチ (1 1 . 4 cm)、全幅 0 . 7 5 インチ (0 . 1 9 cm)、ネック長 1 . 5 インチ (3 . 8 cm) 及びネック幅 0 . 2 5 インチ (0 . 6 cm) を持つダンベル形状。グリップ分離は 2 0 インチ/分 (5 0 . 8 cm/分) の速度であった。硬度測定は、Dチップを持つShore S1、Model 902測定ツールを用いてショアD硬度を測定するためにASTM-D2240によった。以下の表 2 は、NCO及び硬化剤の関数としてのプレポリマーに基づく硬度及び弾性率を比較する。

【 0 0 2 5 】

10

20

30

40

【表 2】

表2

配合物	プレポリマー NCO 重量%	硬化剤	化学量論比 %	硬度 (ショア D)	弾性率 (MPa)
A-1	8.9	MOCA	85	67.0	431
B-1	8.9	MOCA	105	66.0	380
C-1	8.9	MOCA	115	71.0	503
D-1	8.8	MOCA	95	65.4	372
E-1	7.3	MOCA	97	58.0	215
F-1	4.2	MOCA	105	45.5	41.7
F-2	4.2	MOCA	95	34.0	28.0
F-3	4.2	MOCA	104	30.6	24.4
G-1	3.8	MOCA	95	40.0	33.9
G-2	3.8	MOCA	105	36.6	28.2
H-1	2.9	MOCA	95	29.0	18.9
H-2	2.9	MOCA	105	25.6	17.1
I-1	5.75	MOCA	90	50.0	119
1	5.75	MCDEA	102.5	51.5	222
2	5.75	MCDEA	110	48.0	190
E-2	7.3	MCDEA	110	56.0	294
E-3	7.3	MCDEA	110	61.0	348
J-1	8.47	MCDEA	110	68.0	416
F-4	4.2	MCDEA	95	46.0	45.6
F-5	4.2	MCDEA	85	43.4	41.0
G-4	3.8	MCDEA	95	45.0	51.0
G-3	3.8	MCDEA	85	43.8	45.8
H-4	2.9	MCDEA	95	35.0	26.0
H-3	2.9	MCDEA	85	33.6	25.5

【 0 0 2 6 】

図 1 に示されるとおり、5.75 重量% (5.55 ~ 5.85 重量%) NCO を含む試料 1 及び 2 は、ショア D 硬度とヤング率の予想外の組合せを提供した。

【 0 0 2 7 】

試料 1 と I-2 との間の DMA 比較は、Rheometric Scientific RDA3 DMA ツール上の Torsion Rectangular 固定具を使用して、50% の湿度室において室温で 5 日間のコンディショニング後、10 ラジアン/秒の速度及び毎分 3 の加熱速度で、40 mm × 6.5 mm × 1.27 mm の標本寸法を有する非多孔性試料を用いて、ASTM 5279 により行った。図 2 から分かるように、5.75 重量% (5.55 ~ 5.85 重量%) NCO を含む MCDEA 硬化配合物は、MOCA 硬化配合物と比較して予想外の平坦な tan を提供した。特にこの組合せは、20 と 100 の間で測定されるとき、0.04 ~ 0.10 の tan を提供する。5.55 重量% 未満及び 5.85 重量% を超える NCO を有する MOCA 硬化パッドでの研磨は、類似の MCDEA 硬化配合物で達成される、平坦化及び低ディッシングの改善された組合せを欠いている。

【 0 0 2 8 】

実施例 2

バルク銅研磨試験で使用されるパッド試料の多孔性配合物は、表 3 に示されるとおり変更した。

【 0 0 2 9 】

【表 3】

表3

配合物	未反応 NCO 重量%	硬化剤	化学量論比 %	EXPANCEL ポリマー ミクロスフェア (直径)	ミクロスフェア 重量%	推定ミクロス フェア 密度 (g/cc)
1-A	5.75	MCDEA	102.5	461DE20d70 (20 μm)	1.92	0.070
I-1	5.75	MOCA	90	551DE40d42 (40 μm)	1.12	0.042
E-4	7.3	MOCA	97	551DE20d60 (20 μm)	2.06	0.060
L-1	8.8	MOCA	95	551DE20d60 (20 μm)	1.35	0.060

10

【 0 0 3 0 】

次に研磨欠陥の比較は、配合物1-Aと比較配合物E-4との間で完了した。パッド研磨条件は、Applied Materials Reflection LKツール上で30ミル(0.760mm)の深さ、18ミル(0.457mm)の幅及び70ミル(1.778mm)のピッチを有する溝で、87rpmのウェーハ速度及び93rpmのプラテン速度により、Planar Solution CSL9044C スラリーを用いるKinik AD3BG-150855ダイヤモンドコンディショナーでのインサイチューでのコンディショニングを利用した。銅ブランケットウェーハは、0.07ミクロンの閾値でKLA-Tencor Surfscan SP1TBIを使用して検査し、そして欠陥マップは、欠陥分類のためのKLA-Tencor eDR5210 Review SEMを用いる更なる検討のためにKLARF v1.2によって出力した。

20

【 0 0 3 1 】

【表 4】

表 4 (図 3 用). E-4 と 1-A との欠陥比較

配合物	プレポリマー	硬化剤	化学 量論 比 (%)	多孔性 (容量%)	ランダム欠陥 (数)	マイクロスク ラッチ (数)
E-4	LF750D/LFG963A	MOCA	97	32	2249	306
1-A	LFG963A	MCDEA	102.5	24	1884	34

30

【 0 0 3 2 】

これらのデータは、同様の弾性率にも関わらず、配合物1-Aが低欠陥を与えたことを示している。具体的には、配合物1-Aは、MOCA含有比較配合物E-4と比較してマイクロスクラッチの有意な減少を提供した。

【 0 0 3 3 】

実施例 3

表 3 のパッドは次に、Applied Material Reflexion LKツールでディッシングに関して試験した。以下の表 5 及び 6 は、60秒間の超過研磨後の種々の密度でのディッシングを提供する。

40

【 0 0 3 4 】

【表 5】

表 5

配合物	プレポリマー	硬化剤	化学量 論比 (%)	多孔性 (容量%)	10x10 μm (数)	50x50 μm (数)	100x100 μm (数)
E-4	LF750D/LFG96 3A	MOCA	97	32	534	756	850
1-A	LFG963A	MCDEA	102.5	24	447	484	538
L-1	LFG740D	MOCA	95	32	585	905	1050

【 0 0 3 5 】

10

【表 6】

表 6

配合物	プレポリマー	硬化剤	化学量 論比 (%)	多孔性 (容量%)	7x3 μm (数)	9x1 μm (数)	100x1 μm (数)
E-4	LF750D/LFG963A	MOCA	97	32	547	780	1406
1-A	LFG963A	MCDEA	102.5	24	481	605	676
L-1	LFG740D	MOCA	95	32	540	830	1650

【 0 0 3 6 】

表 5 及び 6 は、本発明の M C D E A パッドが、試験した密度で最良のディッシング性能を有することを示している。低欠陥のパッドは、しばしばより高いディッシングを有するため、これは本発明の予想外の特色を表している。追加の試験は、100～112%の化学量論比が、最良のディッシング性能を提供し、最良のトポグラフィー性能を示すことを証明した。

20

【 0 0 3 7 】

実施例 4

更に、本配合物の非多孔性版は、タングステン研磨に対する特別な親和性を有する。研磨条件は、Applied Materials Mirra ツール上で 30 ミル (0.760 mm) の深さ、20 ミル (0.508 mm) の幅及び 120 ミル (3.05 mm) のピッチを有する溝で、111 rpm のウェーハ速度及び 113 rpm のプラテン速度により、Cabot SS2000 タングステンスラリーを用いる Saesol AM02BSL8031C1-PM ダイヤモンドコンディショナーでのエクスサイチューでのコンディショニングを利用した。詳細には、これは以下のとおり突き合わせ比較で業界標準の IC1010 を上回った：

30

【 0 0 3 8 】

【表 7】

表 7

	IC1010 ポリウレタンパッド	配合物 1
シートデータ		
タングステン除去速度 (Å/分)	3000	3565
範囲	1000	1171
TEOS 除去速度 (Å/分)	50	50
平均 Ra (μm)	5.5	2.7
パターンデータ		
総金属減量 (Cu + TEOS μm)	856	810
クリア時間 (秒)	83	91
最高温度 (°C)	58	46

10

【 0 0 3 9 】

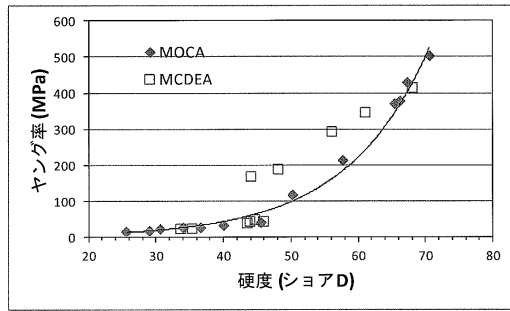
表 7 は、本発明の M C D E A 配合物に関してタングステン除去速度の有意な改善を示している。更に、増大したタングステン除去速度と表 4 の低い T E O S 欠陥を組合せると、従来の研磨パッドでは達成されない優れた研磨の組合せが得られる。

20

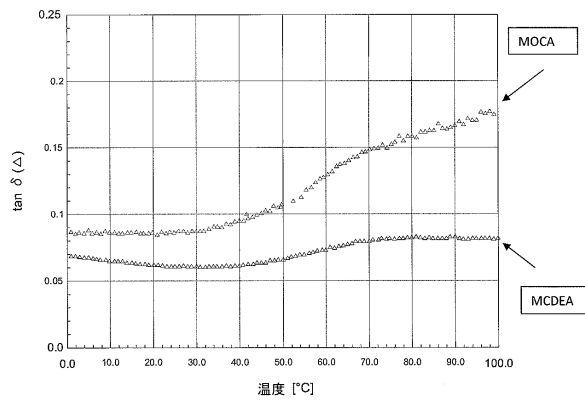
【 0 0 4 0 】

要約すると、M C D E A 硬化剤と組合せた 5 . 5 5 ~ 5 . 8 5 重量% N C O のポリプロピレングリコールの特定の組合せは、平坦化、低欠陥及び銅研磨用途のための低い銅ディッシングの優れた組合せを提供する。更に本配合物は、わずかな温度変動があっても一貫性のある研磨のための 2 0 と 1 0 0 の間の安定した tan を有している。最後に、本配合物は、低い T E O S 欠陥と組合せて優れたタングステン除去速度を有する非多孔性パッドを提供する。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 21/304 (2006.01) H 0 1 L 21/304 6 2 2 F

(74)代理人 100078662

弁理士 津国 肇

(74)代理人 100116528

弁理士 三宅 俊男

(74)代理人 100146031

弁理士 柴田 明夫

(74)代理人 100122736

弁理士 小國 泰弘

(74)代理人 100122747

弁理士 田中 洋子

(74)代理人 100132540

弁理士 生川 芳徳

(72)発明者 フェンジィ・イエ

アメリカ合衆国、デラウェア 1 9 8 0 8、ウィルミントン、クレストライン・ロード 5 4 0 9

(72)発明者 マーティー・ディグルート

アメリカ合衆国、デラウェア 1 9 7 0 9、ミドルタウン、イー・ユニオン・ドライブ 2 1 8

(72)発明者 ジェームズ・ムルナン

アメリカ合衆国、ペンシルベニア 1 9 4 0 3、ノリスタウン、マグノリア・レーン 1 7 0 1

(72)発明者 デービッド・ビー・ジェームズ

アメリカ合衆国、デラウェア 1 9 7 1 1、ニューアーク、アロニミンク・ドライブ 2 2 1

(72)発明者 メアリー・ジョー・カルプ

アメリカ合衆国、デラウェア 1 9 7 1 1、ニューアーク、ヒギンス・ロード 1 8

審査官 亀田 貴志

(56)参考文献 米国特許出願公開第2 0 0 8 / 0 1 3 9 6 8 4 (U S , A 1)

特表2 0 1 2 - 5 2 1 4 7 8 (J P , A)

特表2 0 0 7 - 5 2 0 6 1 7 (J P , A)

特開2 0 0 5 - 1 3 6 4 0 0 (J P , A)

特開2 0 1 3 - 0 7 8 8 3 9 (J P , A)

特開2 0 0 8 - 1 7 3 7 6 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

B 2 4 B 3 7 / 2 4

C 0 8 G 1 8 / 1 0 - 1 8 / 7 2

C 0 8 J 5 / 1 4

H 0 1 L 2 1 / 3 0 4