(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년03월27일
(11) 등록번호 10-0817233
(24) 등록일자 2008년03월20일

(51) Int. Cl.
H01L 21/304 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7019174
(22) 출원일자 2006년09월18일
심사청구일자 2006년09월18일
번역문제출일자 2006년09월18일
(65) 공개번호 10-2006-0118010
(43) 공개일자 2006년11월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/015480
국제출원일자 2004년10월20일
(87) 국제공개번호 WO 2005/088690
국제공개일자 2005년09월22일
(30) 우선권주장
JP-P-2004-00069423 2004년03월11일 일본(JP)
JP-P-2004-00069498 2004년03월11일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP15048151 A
JP15133270 A
전체 청구항 수 : 총 7 항

(73) 특허권자
도요 고무 고교 가부시키가이샤
일본 오사카후 오사카시 니시쿠 에도보리 1초메 17반 18고
(72) 발명자
시모무라 데쓰오
일본국 시가켄 오쓰시 가타타 2쵸메 1-1 도요 보세키가부시키가이샤 소고 겐큐쇼내
나카모리 마사히코
일본국 시가켄 오쓰시 가타타 2쵸메 1-1 도요 보세키가부시키가이샤 소고 겐큐쇼내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

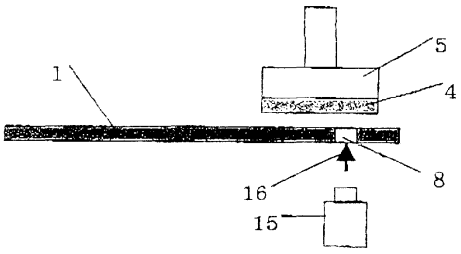
심사관 : 이상민

(54) 연마 패드 및 반도체 디바이스의 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은, 알칼리성 슬러리 또는 산성 슬러리를 이용하여 연마하는 경우에도, 사용 개시에서 사용 종료까지 장기간에 걸쳐서 높은 정밀도로 광학적 종점 검지를 계속해서 유지할 수 있는 연마 패드, 및 상기 연마 패드를 이용한 반도체 디바이스의 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 연마 패드는, 화학적 기계적 연마에 이용되며, 연마 영역 및 광 투과 영역을 가지는 연마 패드로서, 상기 광 투과 영역은, pH 11의 KOH 수용액에 24시간 침지 후의 측정 파장(λ)에서의 광 투과율(T_1)(%)과, 침지 전의 측정 파장(λ)에서의 광 투과율(T_0)(%)의 차이인 ΔT(ΔT=T_0-T_1)(%)가, 측정 파장 400~700nm의 전체 범위 내에서 10(%) 이내인 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도6



(72) 발명자

야마다 다카토시

일본국 시가켄 오쓰시 가타타 2쵸메 1-1 도요 보세키가부시키가이샤 소고 겐큐쇼내

오가와 가즈유키

일본국 오사카후 오사카시 니시쿠 에도보리 1초메 17반18고 도요 고무 고교 가부시키가이샤내

가즈노 아쓰시

일본국 오사카후 오사카시 니시쿠 에도보리 1초메 17반18고 도요 고무 고교 가부시키가이샤내

와타나베 마사히로

일본국 오사카후 오사카시 니시쿠 에도보리 1초메 17반18고 도요 고무 고교 가부시키가이샤내

특허청구의 범위

청구항 1

화학적 기계적 연마(CMP)에 이용되며, 연마 영역 및 광 투과 영역을 가지는 연마 패드로서,

상기 광 투과 영역은, pH 11의 KOH 수용액에 24시간 침지 후의 측정 파장(λ)에서의 광 투과율(T_1)(%)과, 침지 전의 측정 파장(λ)에서의 광 투과율(T_0)(%)의 차이인 ΔT(ΔT=T_0-T_1)(%)가, 측정 파장 400~700nm의 전체 범위 내에서 10(%) 이내인 것을 특징으로 하는 연마 패드.

청구항 2

CMP에 이용되며, 연마 영역 및 광 투과 영역을 가지는 연마 패드로서,

상기 광 투과 영역은, pH 4의 H_2O_2 수용액에 24시간 침지 후의 측정 파장(λ)에서의 광 투과율(T_1)(%)과, 침지 전의 측정 파장(λ)에서의 광 투과율(T_0)(%)의 차이인 ΔT(ΔT=T_0-T_1)(%)가, 측정 파장 400~700nm의 전체 범위 내에서 10(%) 이내인 것을 특징으로 하는 연마 패드.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 광 투과 영역의 형성 재료가, 무 발포체인 것을 특징으로 하는 연마 패드.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 연마 영역의 형성 재료가, 미세 발포체인 것을 특징으로 하는 연마 패드.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 광 투과 영역은, 연마 측 표면에 연마액을 유지·갱신하는 요철 구조를 가지지 않은 것을 특징으로 하는 연마 패드.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 연마 영역은, 연마 측 표면에 홈이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 연마 패드.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 따른 연마 패드를 이용하여 반도체 웨이퍼의 표면을 연마하는 공정

을 포함하는 반도체 디바이스의 제조 방법.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은, 웨이퍼 표면의 요철을 화학적 기계적 연마(CMP)에 의하여 평탄화할 때 사용되는 연마 패드에 관한 것으로서, 상세하게는, 알칼리성 슬러리 또는 산성 슬러리를 사용하는 CMP에 있어서, 연마 상황 등을 광학적 수단에 의해 검지하기 위한 창을 가지는 연마 패드, 및 상기 연마 패드를 이용한 반도체 디바이스의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 반도체 장치를 제조하는 데 있어서, 웨이퍼 표면에 도전성막을 형성하고, 포토리소그래피, 에칭 등에 의하여 배

선층을 형성하는 공정이나, 배선층 상에 층간 절연막을 형성하는 공정 등이 행해지고, 이들 공정에 의해 웨이퍼 표면에 금속 등의 도전체나 절연체로 이루어진 요철이 생긴다. 근래, 반도체 집적 회로의 고밀도화를 위하여 배선의 미세화나 다층 배선화가 진행되고 있으며, 이에 따라, 웨이퍼 표면의 요철을 평탄화하는 기술이 중요해지고 있다.

<3> 웨이퍼 표면의 요철을 평탄화하는 방법으로서는, 일반적으로 CMP법이 채용되고 있다. CMP는, 웨이퍼의 피연마면을 연마 패드의 연마면에 가압한 상태에서 연마 입자가 분산된 슬러리형의 연마제(이하, 슬러리라 지칭함)를 이용해서 연마하는 기술이다.

<4> CMP에서 일반적으로 사용되는 연마 장치는, 예를 들면 도 1에 도시한 바와 같이, 연마 패드(1)를 지지하는 연마 정반(2)과, 피연마 대상물(웨이퍼)(4)을 지지하는 지지대(5)(연마 헤드)와 웨이퍼를 균일 가압하기 위한 패킹재 및 연마제의 공급 기구를 구비하고 있다. 연마 패드(1)는, 예를 들면, 양면 테이프로 접착시킴으로써 연마 정반(2)에 장착된다. 연마 정반(2)과 지지대(5)는, 각각 지지된 연마 패드(1)와 피연마 대상물(4)이 대향하도록 배치되고, 각각 회전축(6, 7)을 구비하고 있다. 또한, 지지대(5)에는, 피연마 대상물(4)을 연마 패드(1)에 가압하기 위한 가압 기구가 설치되어 있다.

<5> 이러한 CMP를 행하는 데에 있어서, 웨이퍼 표면 평탄도를 판정하는 데에는 문제가 있다. 즉, 희망하는 표면 특성이나 평면 상태에 도달하는 시점을 검지할 필요가 있다. 종래에는, 산화막의 막 두께나 연마 속도 등에 관해서는, 테스트 웨이퍼를 정기적으로 처리하고, 결과를 확인한 후 제품으로 되는 웨이퍼를 연마 처리함으로써 이를 수행해 왔다.

<6> 그러나, 이 방법에서는, 테스트 웨이퍼를 처리하는 시간과 비용이 낭비되고, 또한, 사전 가공이 전혀 행해지지 않은 테스트 웨이퍼와 제품 웨이퍼에서는, CMP 특유의 로딩 효과에 의해, 연마 결과가 달라지며, 제품 웨이퍼를 실제로 가공해 보지 않으면, 가공 결과를 정확히 예상하기가 곤란하다.

<7> 이로 인해, 최근에는 상기 문제점을 해소하기 위하여, CMP 공정시에, 현장에서, 희망하는 표면 특성이나 두께가 얻어지는 시점을 검출할 수 있는 방법이 요망되고 있다. 이러한 검지에 대해서는, 여러 가지 방법이 이용되고 있다.

<8> 종래, 제안되어 있는 검지 수단으로서는,

<9> (1) 웨이퍼와 패드 사이의 마찰 계수를 웨이퍼 지지 헤드나 정반의 회전 토크의 변화로서 검출하는 토크 검출법(특허 문헌 1)

<10> (2) 웨이퍼 상에 잔존하는 절연막의 두께를 검출하는 정전 용량법(특허 문헌 2)

<11> (3) 회전 정반 내에 레이저 광에 의한 막 두께 모니터 기구를 조립한 광학적 방법(특허 문헌 3, 특허 문헌 4)

<12> (4) 헤드 혹은 스핀들에 장착된 진동이나 가속 센서로부터 얻은 주파수 스펙트럼을 해석하는 진동 해석 방법

<13> (5) 헤드 내에 내장된 차동 트랜스 응용 검출법

<14> (6) 웨이퍼와 연마 패드의 마찰열이나 슬러리와 피연마 대상물의 반응열을 적외선 방사 온도계로 계측하는 방법(특허 문헌 5)

<15> (7) 초음파의 전파 시간을 측정함으로써 피연마 대상물의 두께를 측정하는 방법(특허 문헌 6, 특허 문헌 7)

<16> (8) 웨이퍼 표면의 금속막의 시트 저항을 계측하는 방법(특허 문헌 8)

<17> 등을 들 수 있다. 현재, (1)의 방법이 많이 이용되고 있지만, 측정 정밀도나 비접촉 측정에 있어서의 공간 분해능의 점에서 (3)의 방법이 주류가 되고 있다.

<18> (3)의 방법인 광학적 검지 수단은, 구체적으로는 광 빔을 창(광 투과 영역)을 통해서 연마 패드 건너편의 웨이퍼에 조사하고, 그 반사에 의해 발생되는 간섭 신호를 모니터함으로써 연마의 종점을 검지하는 방법이다.

<19> 현재, 광 빔으로서는, 600nm 부근의 파장광을 가지는 He-Ne 레이저광이나 380~800nm의 파장광을 가지는 할로겐 램프를 사용한 백색광이 일반적으로 이용되고 있다.

<20> 이러한 방법으로 웨이퍼 표면층의 두께의 변화를 모니터하고, 표면 요철의 근사적인 깊이를 파악함으로써 종점이 결정된다. 이러한 두께의 변화가 요철의 깊이와 동일한 시점에서, CMP 프로세스를 종료시킨다. 또한, 이러한 광학적 수단에 의한 연마의 종점 검지법 및 그 방법에 이용될 수 있는 연마 패드에 대해서는, 여러 가지가

제안되어 왔다.

<21> 예를 들면, 고체로서 균질한 190nm 내지 3500nm의 파장광을 투과하는 투명한 폴리머 시트를 적어도 일부분에 가지는 연마 패드가 개시되어 있다(특허 문헌 9, 특허 문헌 13). 또한, 단부(段付)가 투명한 플러그가 삽입된 연마 패드가 개시되어 있다(특허 문헌3). 또한, 연마면과 동일면인 투명 플러그를 가지는 연마 패드가 개시되어 있다(특허 문헌 10). 또한, 투광성 부재가 비수용성 매트릭스 재료와, 상기 비수용성 매트릭스 재료 중에 분산된 수용성 입자를 함유함으로써, 400~800nm의 광선 투과율이 0.1% 이상인 연마 패드가 개시되어 있다(특허 문헌 11, 특허 문헌 12). 모두 종점 검지용의 창으로서 이용하는 것이 개시되어 있다.

<22> 상기와 같이, 광 빔으로서는 He-Ne 레이저광이나 할로겐 램프를 사용한 백색광 등이 이용되고 있지만, 백색광을 이용한 경우에는, 다양한 파장광을 웨이퍼 위에 사용할 수 있고, 많은 웨이퍼 표면의 프로필이 얻어지는 장점이 있다. 이 백색광을 광 빔으로서 이용할 경우에는, 넓은 파장 범위에서 검출 정밀도를 높일 필요가 있다.

<23> 또한 향후, 반도체 제조가 고집적화·초소형화됨에 따라서, 집적 회로의 배선 폭이 점점 작아질 것으로 예상되어, 이 경우 높은 정밀도로 광학적 종점 검지가 필요하지만, 종래의 종점 검지용의 창은 넓은 파장 범위에서 충분히 만족할 수 있을 만큼의 정밀도를 가지고 않고 있다. 특히, 연마 패드의 사용 시작시에는 어느 정도 만족스러운 검출 정밀도를 얻을 수 있지만, 알칼리성 연마 슬러리 또는 산성 연마 슬러리를 사용해서 연마하는 경우에는, 광 투과 영역이 서서히 백탁되거나, 열화되어서 종점 검지 정밀도가 저하되는 문제가 있었다. 이로 인해, 종래의 창은, 사용 개시부터 사용 종료까지의 장기간에 걸쳐서 높은 정밀도로 광학적 종점 검지를 계속적으로 유지할 수는 없었다.

<24> 특허 문헌 1: 미국 특허 제5069002호 명세서

<25> 특허 문헌 2: 미국 특허 제5081421호 명세서

<26> 특허 문헌 3: 일본 특개 평 9-7985호 공보

<27> 특허 문헌 4: 일본 특개 평 9-36072호 공보

<28> 특허 문헌 5: 미국 특허 제5196353호 명세서

<29> 특허 문헌 6: 일본 특개 소 55-106769호 공보

<30> 특허 문헌 7:일본 특개 평 7-135190호 공보

<31> 특허 문헌 8: 미국 특허 제5559428호 명세서

<32> 특허 문헌 9: 일본 특표 평 11-512977호 공보

<33> 특허 문헌 10: 일본 특개 평 10-83977호 공보

<34> 특허 문헌 11: 특개 2002-324769호 공보

<35> 특허 문헌 12: 특개 2002-324770호 공보

<36> 특허 문헌 13: 특개 2003-48151호 공보

발명의 상세한 설명

<37> 본 발명은, 상기 문제를 해결하기 위한 것으로서, 알칼리성 슬러리 또는 산성 슬러리를 이용해서 연마하는 경우에도, 사용 개시부터 사용 종료시까지의 장기간에 걸쳐서 높은 정밀도로 광학적 종점 검지를 계속해서 유지할 수 있는 연마 패드, 및 상기 연마 패드를 이용한 반도체 디바이스의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<38> 본 발명자는, 상술한 바와 같은 현상을 감안하여 연구를 거듭한 결과, 연마 패드용 광 투과 영역으로서, 하기 광 투과 영역을 이용함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있음을 발견했다.

<39> 즉, 본 발명은, CMP에 이용되며, 연마 영역 및 광 투과 영역을 가지는 연마 패드로서, 상기 광 투과 영역은, pH 11의 KOH 수용액에 24시간 침지 후의 측정 파장(λ)에서의 광 투과율(T_1)(%)과, 침지 전의 측정 파장(λ)에서의 광 투과율(T_0)(%)의 차이인 ΔT(ΔT=T_0-T_1)(%)가, 측정 파장 400~700nm의 전체 범위 내에서 10(%) 이내인 것을 특징으로 하는 연마 패드에 관한 것이다.

<40> 또한, 본 발명은, CMP에 이용되며, 연마 영역 및 광 투과 영역을 가지는 연마 패드로서, 상기 광 투과 영역은,

pH 4의 H_2O_2 수용액에 24시간 침지 후의 측정 파장(λ)에서의 광 투과율(T_1)(%)과, 침지 전의 측정 파장(λ)에서의 광 투과율(T_0)(%)의 차이인 ΔT(ΔT=T_0-T_1)(%)가, 측정 파장 400~700nm의 전체 범위 내에서 10(%) 이내인 것을 특징으로 하는 연마 패드에 관한 것이다.

<41> 연마 패드의 광 투과 영역을 통과하는 광의 강도의 감쇠가 적을수록 연마 종점의 검출 정밀도나 막 두께의 측정 정밀도를 높일 수 있다. 따라서, 사용되는 측정 광의 파장에서의 광 투과율의 정도는, 연마 종점의 검출 정밀도나 막 두께의 측정 정밀도를 결정하기 위해서 중요하다.

<42> 본 발명의 광 투과 영역은, 상기 KOH 수용액에의 침지 전후의 광 투과율의 차이인 ΔT(%)[ΔT=(침지 전의 광 투과율T_0)-(침지 후의 광 투과율T_1)]가, 측정 파장 400~700nm의 전체 범위 내에서 10(%) 이내이며, 내알칼리성에 우수하기 때문에, 연마시에 알칼리성 슬러리의 반복 사용을 충분히 견딜 수 있다. 따라서, 광 투과 영역이 서서히 백탁되거나 열화되지 않고, 사용 개시에서 사용 종료까지 장기간에 걸쳐서 높은 정밀도로 광학적 종점 검지를 계속해서 유지할 수 있다. 상기 ΔT(%)는 9(%) 이내인 것이 바람직하다. ΔT(%)가 10(%)보다 크면, 알칼리성 슬러리와 접촉하면 광 투과 영역의 투명성이 서서히 저하되므로, 장기간에 걸쳐서 높은 정밀도로 광학적 종점 검지를 계속해서 유지할 수 없다.

<43> 또한, 본 발명의 또 다른 광 투과 영역은, 상기 H_2O_2 수용액에의 침지 전후의 광 투과율의 차이인 ΔT(%)[ΔT-(침지 전의 광 투과율T_0)-(침지 후의 광 투과율T_1)]가, 측정 파장 400~700nm의 전체 범위 내에서 10(%) 이내이며, 내산성이 우수하기 때문에, 연마시에 산성 슬러리의 반복적인 사용을 충분히 견딜 수 있다. 따라서, 광 투과 영역이 서서히 백탁되거나 열화되지 않고, 사용 개시에서 사용 종료까지의 장기간에 걸쳐서 높은 정밀도로 광학적 종점 검지를 계속해서 유지할 수 있다. 상기 ΔT(%)는 9(%) 이내인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 5(%) 이내이다. ΔT(%)가 10(%)보다 크면, 산성 슬러리와의 접촉에 의해 광 투과 영역의 투명성이 서서히 저하되므로, 장기간에 걸쳐서 높은 정밀도로 광학적 종점 검지를 계속해서 유지할 수 없다.

<44> 한편, 본 발명에 있어서의 광 투과 영역의 광 투과율은, 광 투과 영역의 두께가 1㎜의 경우의 값, 또는 1㎜의 두께로 환산한 값이다. 일반적으로, 광 투과율은, Lambert-Beer의 법칙에 의해, 광 투과 영역의 두께에 따라서 변화된다. 두께가 클수록, 광 투과율이 저하되므로, 두께를 일정하게 했을 때의 광 투과율을 산출해야 한다.

<45> 본 발명에 있어서, 상기 광 투과 영역의 형성 재료는 무 발포체인 것이 바람직하다. 무 발포체일 경우 광의 산란을 억제할 수 있기 때문에, 정확한 반사율을 검출할 수 있고, 연마의 광학 종점의 검출 정밀도를 높일 수 있다.

<46> 또한, 상기 광 투과 영역의 연마 측 표면에 연마액을 유지·갱신하는 요철 구조를 가지지 않는 것이 바람직하다. 광 투과 영역의 연마측 표면에 거시적인 표면요철이 있으면, 오목부에 연마 입자 등의 첨가제를 함유한 슬러리가 고이게 되고, 광의 산란·흡수가 일어나고, 검출 정밀도에 영향을 끼치는 경향이 있다. 또한, 광 투과 영역의 타측 표면도 거시적인 표면 요철을 가지지 않는 것이 바람직하다. 거시적인 표면 요철이 있으면, 광의 산란이 일어나기 쉽고, 검출 정밀도에 영향을 끼칠 우려가 있기 때문이다.

<47> 본 발명에서는, 상기 연마 영역의 형성 재료가, 미세 발포체인 것이 바람직하다.

<48> 또한, 상기 연마 영역의 연마 측 표면에 홈이 형성되어 있는 것이 바람직하다.

<49> 또한, 상기 미세 발포체의 평균 기포 직경은, 70㎛ 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 50㎛ 이하이다. 평균 기포 직경이 70㎛ 이하이면, 평탄성(planarity)이 양호해진다.

<50> 또한, 상기 미세 발포체의 비중은, 0.5~1.0인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.7~0.9이다. 비중이 0.5 미만인 경우, 연마 영역의 표면의 강도가 저하되고, 피연마 대상물의 평탄성이 저하되며, 1.0보다 크면, 연마 영역 표면의 미세 기포의 수가 적어지고, 평탄성은 양호하지만, 연마 속도가 작아지는 경향이 있다.

<51> 또한, 상기 미세 발포체의 경도는, 아스카 D 경도로 35~65도인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 35~60도이다. 아스카 D 경도가 35도 미만이면, 피연마 대상물의 평탄성이 저하되고, 65도보다 크면, 평탄성은 양호하지만, 피연마 대상물의 균일성(uniformity)이 저하되는 경향이 있다.

<52> 또한, 상기 미세 발포체의 압축율은, 0.5~5.0%인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.5~3.0%이다. 압축율이 상기 범위 이내이면 평탄성과 균일성을 충분히 양립시킬 수 있다. 한편, 압축율은 하기 식에 의해 산출되는 값이다.

<53> 압축율(%)={(T1-T2)/T1}×100

<54> T1: 미세 발포체에 무부하 상태에서 30kPa(300g/cm^2) 응력의 부하를 60초 동안 유지했을 때의 미세 발포체의 두께.

<55> T2: T1 상태에서 180kPa(1800g/cm^2) 응력의 부하를 60초 동안 유지했을 때의 미세 발포체의 두께.

<56> 또한, 상기 미세 발포체의 압축 회복율은, 50~100%인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 60~100%이다. 50% 미만이면, 연마중에 반복 하중이 연마 영역에 가해지면, 연마 영역의 두께가 크게 변하며, 연마 특성의 안정성이 저하되는 경향이 있다. 한편, 압축 회복율은 하기 식에 의해 산출되는 값이다.

<57> 압축 회복율(%)={(T3-T2)/(T1-T2)}×100

<58> T1: 미세 발포체에 무부하 상태에서 30kPa(300g/cm^2) 응력의 부하를 60초 동안 유지했을 때의 미세 발포체의 두께.

<59> T2: T1 상태에서 180kPa(1800g/cm^2) 응력의 부하를 60초 동안 유지했을 때의 미세 발포체의 두께.

<60> T3: T2 상태에서 무부하 상태에서 60초 동안 유지하고, 이어서, 30kPa(300g/cm^2) 응력의 부하를 60초 동안 유지했을 때의 미세 발포체의 두께.

<61> 또한, 상기 미세 발포체의 40℃, 1Hz에서의 저장 탄성율이 150MPa 이상인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 250MPa 이상이다. 저장 탄성율이 150MPa 미만이면, 연마 영역의 표면 강도가 저하되고, 피연마 대상물의 평탄성이 저하되는 경향이 있다. 한편, 저장 탄성율이란, 미세 발포체에 동적 점탄성 측정 장치에서 인장 시험용 지그를 이용하고, 정현파 진동을 가하여 측정한 탄성율을 말한다.

<62> 또한, 본 발명은, 상기 연마 패드를 이용하여 반도체 웨이퍼의 표면을 연마하는 공정을 포함하는 반도체 디바이스의 제조 방법에 관한 것이다.

실 시 예

<77> 본 발명의 연마 패드는, 적어도 연마 영역 및 광 투과 영역을 가진다.

<78> 광 투과 영역은, pH 11의 KOH 수용액에 24시간 침지 후의 측정 파장(λ)에서의 광 투과율(T_1)(%)과, 침지 전의 측정 파장(λ)에서의 광 투과율(T_0)(%)의 차이인 ΔT(ΔT=T_0-T_1)(%)가, 측정 파장 400~700nm의 전체 범위 내에서 10(%) 이내인 것이 필요하다.

<79> 다른 상기 광 투과 영역은, pH 4의 H_2O_2 수용액에 24시간 침지 후의 측정 파장(λ)에서의 광 투과율(T_1)(%)과, 침지 전의 측정 파장(λ)에서의 광 투과율(T_0)(%)의 차이인 ΔT(ΔT=T_0-T_1)(%)가, 측정 파장 400~700nm의 전체 범위 내에서 10(%) 이내인 것이 필요하다.

<80> 광 투과 영역의 형성 재료는, 상기 특성이 발현되는 재료이면 특히 제한되지 않지만, 예를 들면, 폴리우레탄 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지, 아크릴 수지, 폴리카보네이트 수지, 할로겐계 수지(폴리염화비닐, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리플루오르화비닐리덴 등), 폴리스티렌, 올레핀계 수지(폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등), 및 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이들의 수지는 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

<81> pH 11의 KOH 수용액 또는 pH 4의 H_2O_2 수용액에의 침지 전후의 광 투과율의 변화를 줄이는 수단으로서는, 알칼리 수용액 또는 산성 수용액에 대한 광 투과 영역에 이용되는 재료의 내구성을 높이는 방법을 고려할 수 있다. 알칼리 수용액 또는 산성 수용액에 대한 내구성이 낮은 재료를 이용하면, 재료 표면에서 열화가 진행되고, 광 투과율이 저하된다.

<82> 또한, 연마 영역에 이용할 수 있는 형성 재료나 연마 영역의 물성과 유사한 재료를 이용하는 것이 바람직하다. 특히, 연마중의 드레싱 흔적에 의한 광 투과 영역의 광산란을 억제할 수 있는 내마모성이 높은 폴리우레탄 수지가 바람직하다.

<83> 상기 폴리우레탄 수지는, 유기 이소시아네이트, 폴리올(고분자량 폴리올, 저분자량 폴리올), 및 쇄연장제로 이

루어진 것이다.

<84> 유기 이소시아네이트로서는, 2,4-톨루엔디이소시아네이트, 2,6-톨루엔디이소시아네이트, 2,2'-디페닐메탄디이소시아네이트, 2,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌디이소시아네이트, p-페닐렌디이소시아네이트, m-페닐렌디이소시아네이트, p-크실릴렌디이소시아네이트, m-크실릴렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 1,4-시클로헥산디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 이소프론디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

<85> 유기 이소시아네이트로서는, 상기 디이소시아네이트 화합물 이외에, 3관능성 이상의 다관능성 폴리이소시아네이트 화합물도 사용 가능하다. 다관능성 이소시아네이트 화합물로서는, 데스모듈-N(바이엘사 제품)이나 튜라네이트(아사히화성공업사 제품) 등, 일련의 디이소시아네이트 부가체 화합물이 시판되고 있다. 이들 3관능성 이상의 폴리이소시아네이트 화합물은, 단독으로 사용하면 프리폴리머 합성시에, 쉽게 겔화되기 때문에, 디이소시아네이트 화합물에 첨가해서 사용하는 것이 바람직하다.

<86> 고분자량 폴리올로서는, 폴리테트라메틸렌에테르글리콜로 대표되는 폴리에테르폴리올, 폴리부틸렌아디페이트로 대표되는 폴리에스테르폴리올, 폴리카프로락톤폴리올, 폴리카프로락톤과 같은 폴리에스테르글리콜과 알킬렌카보네이트와의 반응물 등으로 예시되는 폴리에스테르폴리카보네이트폴리올, 에틸렌카보네이트를 다가 알코올과 반응시키고, 이어서, 얻어진 반응 혼합물을 유기 디카르복시산과 반응시킨 폴리에스테르폴리카보네이트폴리올, 및 폴리히독실 화합물과 알릴카보네이트와의 에스테르 교환 반응에 의해 얻어지는 폴리카보네이트폴리올 등이 바람직하다. 특히, 알칼리성 수용액이나 산성 수용액에 대한 내구성을 향상시키기 위하여, 폴리에테르폴리올, 폴리카프로락톤폴리올, 폴리에스테르폴리카보네이트폴리올 등을 이용하는 것이 바람직하다. 메틸렌 사슬이 짧은 클리콜아디페이트계를 사용할 경우에는, 방향족계의 산과 공중합하는 것이 바람직하다. 또한, 광 투과율을 향상시키기 위하여, 긴 공명 구조를 가지지 않는 고분자량 폴리올이나, 전자 흡인성·전자 제공성이 높은 골격 구조를 많이 가지지 않는 고분자량 폴리올을 이용하는 것이 바람직하다. 이들은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

<87> 또한, 폴리올로서 상술한 고분자량 폴리올의 이외에, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸글리콜, 1,4-시클로헥산디메탄올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,4-비스(2-하이드록시에톡시)벤젠 등의 저분자량 폴리올을 병용할 수도 있다.

<88> 쇄연장제로서는, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸글리콜, 1,4-시클로헥산디메탄올, 3-부틸-1,5-펜탄디올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,4-비스(2-하이드록시에톡시)벤젠 등의 저분자량 폴리올류, 또는 2,4-트리에스디아민, 2,6-트리에스디아민, 3,5-디에틸-2,4-트리에스디아민, 4,4'-디-sec-부틸-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디클로로-4,4'-디아미노디페닐메탄, 2,2',3,3'-테트라클로로-4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디에틸-5,5'-디메틸디페닐메탄, 3,3'-디에틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-메틸렌비스메틸안스라니레이트, 4,4'-부틸렌비스안스라니닉아시드, 4,4'-디아미노디페닐술폰, N,N'-디-sec-부틸-p-페닐렌디아민, 4,4'-메틸렌비스(3-클로로-2,6-디에틸아민), 3,3'-디클로로-4,4'-디아미노-5,5'-디에틸디페닐메탄, 1,2-비스(2-아미노페닐티오)에탄, 트리메틸렌글리콜디-p-아미노벤조에이트, 3,5-비스(메틸티오)-2,4-톨루엔디아민 등으로 예시되는 폴리아민류를 들 수 있다. 이들은 1종으로 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합해도 된다. 단, 폴리아민류는 자체적으로 착색되어 있거나, 이들을 이용하여 이루어진 수지가 착색되어 있는 경우도 많기 때문에, 물성이나 광 투과성을 해치지 않은 정도로 배합하는 것이 바람직하다. 또한, 방향족 탄화수소기를 가지는 화합물을 이용하면 단파장측에서의 광 투과율이 저하되는 경향이 있으므로, 이러한 화합물을 이용하지 않는 것이 특히 바람직하다. 또한, 할로겐기나 티오기 등의 전자 제공성기 또는 전자 흡인성기가 방향환 등에 결합되어 있는 화합물은, 광 투과율이 저하되는 경향이 있으므로, 이러한 화합물을 이용하지 않는 것이 특히 바람직하다. 단, 단파장측에 요구되는 광 투과성을 해치지 않은 정도로 배합하는 것은 상관없다.

<89> 상기 폴리우레탄 수지에 있어서의 유기 이소시아네이트, 폴리올, 및 쇄연장제의 비는, 각각의 분자량이나 이들로부터 제조되는 광 투과 영역에서 요구되는 물성 등에 따라서 적절하게 변경할 수 있다. 광 투과 영역이 상기 특성을 얻기 위해서는, 폴리올과 쇄연장제의 합계 작용기(수산기+아미노기)의 수에 대한 유기 이소시아네이트의 이소시아네이트기의 수가 0.95~1.15인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.99~1.10이다.

<90> 상기 폴리우레탄 수지는, 용융법, 용액법 등의 공지된 우레탄화 기술을 응용해서 제조할 수 있지만, 비용, 작업환경 등을 고려하여 용융법으로 제조하는 것이 바람직하다.

<91> 상기 폴리우레탄 수지의 중합 순서로서는, 프리폴리머법, 원 샷법의 어느쪽이라도 가능하지만, 사전에 유기 이소시아네이트와 폴리올로부터 이소시아네이트 말단 프리폴리머를 합성한 후, 여기에 쇄연장제를 반응시키는 프리폴리머법이 바람직하다. 한편, 유기 이소시아네이트와 폴리올로부터 제조되는 이소시아네이트 말단 프리폴리머가 시판되고 있지만, 본 발명에 적합하다면, 이를 이용하여 프리폴리머법에 의해 폴리우레탄 수지를 합성하는 것도 가능하다.

<92> 광 투과 영역의 제조 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 상기 방법으로 제조한 폴리우레탄 수지의 블록을 밴드 소어 방식이나 칸나 방식의 슬라이서를 이용해서 소정 두께로 하는 방법, 소정의 두께의 캐비티를 가진 금형에 수지를 유입시켜 경화시키는 방법, 코팅 기술이나 시트 형성 기술을 이용한 방법 등을 들 수 있다. 한편, 광 투과 영역에 기포가 있을 경우에는, 광의 산란에 의해 반사광의 감쇠가 커져서 연마 종점 검출 정밀도나 막 두께 측정 정밀도가 저하되는 경향이 있다. 따라서, 이러한 기포를 제거하기 위해서 상기 재료를 혼합하기 전에 10Torr 이하로 감압하여 재료에 포함된 기체를 충분히 제거하는 것이 바람직하다. 또한, 혼합 후의 교반 공정에서는 기포가 혼입되지 않도록, 통상 이용할 수 있는 교반 날개식 믹서의 경우에는, 회전수 100rpm 이하로 교반하는 것이 바람직하다. 또한, 교반 공정에 있어서도 감압하에서 행하는 것이 바람직하다. 또한, 자전 공전식 혼합기는, 높은 회전수일 경우라도 기포가 혼입되기 어려우므로, 상기 혼합기를 이용해서 교반, 탈포하는 것도 바람직한 방법이다.

<93> 광 투과 영역의 형상, 크기는 특별히 제한되지 않지만, 연마 영역의 개구부와 동일한 형상, 크기로 하는 것이 바람직하다.

<94> 광 투과 영역의 두께는 0.5~4mm인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.6~3.5mm이다. 광 투과 영역은, 연마 영역의 두께와 동일한 두께, 또는 그 이하로 하는 것이 바람직하다. 광 투과 영역이 연마 영역보다 두꺼울 경우에는, 연마중에 돌출된 부분에 의해 웨이퍼에 상처를 낼 우려가 있다. 한편, 지나치게 얇은 경우에는 내구성이 불충분해진다.

<95> 또한, 일반적으로 이용되고 있는 연마 장치는, 500~700nm 근처에 발신 파장을 가지는 레이저를 이용하기 때문에, 상기 파장 영역에서의 광 투과율은 80% 이상인 것이 바람직하다. 이 경우, 높은 반사광이 얻어지고, 종점 검출 정밀도나 막 두께 검출 정밀도를 향상시킬 수 있다. 상기 파장 영역에서의 광 투과율은 90% 이상인 것이 보다 바람직하다.

<96> 상기 광 투과 영역의 파장 500~700nm의 전체 영역에서의 광 투과율을 80% 이상으로 하는 수단으로서는, 상기 각 수지의 구조로서, 파장 500~700nm의 광에 대하여 흡수대를 가지는 골격을 없애는 것, 또는 요구되는 광 투과성을 해치지 않을 정도로 배합하는 것이 바람직하다. 또한, 각 수지의 분자 사슬 방향으로의 전자의 흐름인 공명의 길이를 감소시키는 것도 하나의 수단이다. 그 이유는, 수지를 구성하는 각 모노머의 골격이 상기 파장 영역을 크게 흡수하지 않아도, 각 모노머가 중합됨으로써, 분자 사슬 방향으로의 전자의 흐름인 공명 구조가 발달하면, 수지의 광 흡수대가 장파장측으로 시프트되기 쉬워지는 것으로 생각되기 때문이다. 이를 위하여, 공명 구조를 절단시킨 골격을 분자 내에 삽입하는 것 등이 바람직한 수단이다. 또한, 분자 간의 전하 이동을 감소시키는 것도 하나의 방법이다. 이를 위하여, 굴곡성이 있는 고분자 사슬, 부피가 큰 작용기를 가진 고분자 사슬, 또는 전자 흡인성이나 전자 제공성이 높은 골격을 많이 포함하지 않는 고분자 사슬 등으로 이루어진 수지를 이용하는 것이 바람직하다.

<97> 상기 광 투과 영역은, 침지 전에, 하기 식으로 표시되는 측정 파장 400~700nm에서의 광 투과율의 변화율이 50(%) 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 25(%) 이하이다.

<98> 변화율(%)={(400~700nm에서의 최대 광 투과율-1400~700nm에서의 최소 광 투과율)/400~700nm에서의 최대광 투과율}×100

<99> 광 투과율의 변화율이 50(%)를 초과할 경우에는, 단파장측에서의 광 투과 영역을 통과하는 광의 강도의 감쇠가 커지고, 간섭광의 진폭이 작아지므로 연마 종점 검출 정밀도나 막 두께 측정 정밀도가 저하되는 경향이 있다.

<100> 또한, 상기 광 투과 영역은, 침지 전에 있어서, 측정 파장 400nm에서의 광 투과율이 20% 이상인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 50% 이상이다. 파장 400nm에서의 광 투과율이 20% 이상이면, 400~700nm 근처에 발신 파장을 가지는 레이저를 이용할 수 있고, 보다 많은 웨이퍼 표면의 프로필이 얻어지기 때문에, 연마 종점 검출 정밀도나 막 두께 측정 정밀도를 더욱 높일 수 있다.

<101> 또한, 상기 광 투과 영역은, 침지 전에 있어서, 측정 파장 500~700nm에서의 각 광 투과율의 차이가 5(%) 이내

인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 3(%) 이내이다. 각 파장에서의 광 투과율의 차이가 5(%) 이내이면, 웨이퍼의 막 두께를 분광 해석할 경우에, 웨이퍼 상에 일정한 입사광을 조사할 수 있고, 정확한 반사율을 산출할 수 있기 때문에 검출 정밀도를 높일 수 있다.

<102> 또한, 광 투과 영역의 두께의 불균일(편차)은, 100㎛ 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 50㎛ 이하이다. 두께의 불균일이 100㎛를 넘을 경우에는, 굴곡이 커지고, 웨이퍼에 대한 접촉 상태가 상이한 부분이 발생하기 때문에 연마 특성에 영향을 끼치는 경향이 있다.

<103> 두께의 불균일(편차)을 억제하는 방법으로서는, 소정 두께로 한 시트 표면을 버핑(buffing)하는 방법을 들 수 있다. 버핑은, 입도 등이 상이한 연마 시트를 이용해서 단계적으로 행하는 것이 바람직하다. 한편, 광 투과 영역을 버핑할 경우에는, 표면 거칠기는 가능한 적은 것이 바람직하다. 표면 거칠기가 크면, 광 투과 영역 표면에서 입사광이 난반사하기 때문에 광 투과율이 떨어지고, 검출 정밀도가 저하되는 경향이 있다.

<104> 연마 영역의 형성 재료는, 연마층의 재료로서 통상 이용할 수 있는 것이면 특별히 제한 없이 사용할 수 있지만, 본 발명에서는 미세 발포체를 이용하는 것이 바람직하다. 미세 발포체로 함으로써 표면에 있는 기포 부분에 슬러리를 유지할 수 있고, 연마 속도를 크게 할 수 있다.

<105> 연마 영역의 형성 재료로서는, 예를 들면, 폴리우레탄 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지, 아크릴 수지, 폴리카보네이트 수지, 할로겐계 수지(폴리염화비닐, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리플루오로비닐리덴 등), 폴리스티렌, 올레핀계 수지(폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등), 에폭시 수지, 및 감광성 수지 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용할 수도 있으며, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 한편, 연마 영역의 형성 재료는, 광 투과 영역과 동일한 조성 또는 상이한 조성이 될 수도 있지만, 광 투과 영역에 이용할 수 있는 형성 재료와 동종의 재료를 이용하는 것이 바람직하다.

<106> 폴리우레탄 수지는 내마모성이 우수하고, 원료 조성을 여러 가지로 변경함으로써 원하는 물성을 가지는 폴리머를 용이하게 얻을 수 있으므로, 연마 영역의 형성 재료로서 특히 바람직한 재료이다.

<107> 상기 폴리우레탄 수지는, 유기 이소시아네이트, 폴리올(고분자량 폴리올, 저분자량 폴리올), 쇄연장제로 이루어진 것이다.

<108> 사용되는 유기 이소시아네이트는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 상기 유기 이소시아네이트를 들 수 있다.

<109> 사용되는 고분자량 폴리올은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 상기 고분자량 폴리올을 들 수 있다. 한편, 이들 고분자량 폴리올의 수평균 분자량은, 특별히 한정되지는 않지만, 얻어지는 폴리우레탄의 탄성 특성 등의 관점에서 500~2000인 것이 바람직하다. 수평균 분자량이 500 미만이면, 이를 이용한 폴리우레탄은 충분한 탄성 특성을 가질 수 없으며, 무른 폴리머가 된다. 그러므로 이 폴리우레탄으로 제조되는 연마 패드는 지나치게 단단해져서, 웨이퍼 표면의 스크래치의 원인이 된다. 또한, 마모되기 쉬우므로, 패드 수명의 관점에서도 바람직하지 않다. 한편, 수평균 분자량이 2000을 넘으면, 이를 이용한 폴리우레탄은 지나치게 부드러워지므로, 이 폴리우레탄으로 제조되는 연마 패드는 평탄화 특성이 저하되는 경향이 있다.

<110> 또한, 폴리올로서는, 고분자량 폴리올 이외에, 상기 저분자량 폴리올을 병용할 수도 있다.

<111> 또한, 폴리올 중의 고분자량 폴리올과 저분자량 폴리올의 비는, 이들로부터 제조되는 연마 영역에 요구되는 특성에 의해 결정된다.

<112> 쇄연장제로서는, 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린), 2,6-디클로로-p-페닐렌디아민, 4,4'-메틸렌비스(2,3-디클로로아닐린) 등으로 예시되는 폴리아민류, 또는 상술한 저분자량 폴리올을 들 수 있다. 이들은 1종을 사용해도 되고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

<113> 상기 폴리우레탄 수지에서의 유기 이소시아네이트, 폴리올, 및 쇄연장제의 비는, 각각의 분자량이나 이들로부터 제조되는 연마 영역의 원하는 물성 등에 의해 여러 가지로 변경할 수 있다. 연마 특성이 우수한 연마 영역을 얻기 위해서는, 폴리올과 쇄연장제의 합계 작용기(수산기+아미노기)의 수에 대한 유기 이소시아네이트의 이소시아네이트 기의 수는 0.95~1.15인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.99~1.10이다.

<114> 상기 폴리우레탄 수지는, 상기 방법과 동일한 방법으로 제조할 수 있다. 한편, 필요에 따라 폴리우레탄 수지에 산화 방지제 등의 안정제, 계면활성제, 윤활제, 안료, 충전제, 대전 방지제, 그 밖의 첨가제를 첨가할 수도 있다.

<115> 상기 폴리우레탄 수지를 미세 발포시키는 방법은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 중공 비즈를 첨가하는 방

법, 기계적 발포법, 및 화학적 발포법 등에 의해 발포시키는 방법 등을 들 수 있다. 한편, 각 방법을 병용해도 되지만, 특히 폴리알킬실록산과 폴리에테르의 공중합체이며 활성 수소기를 가지지 않는 실리콘계 계면활성제를 사용한 기계적 발포법이 바람직하다. 상기 실리콘계 계면활성제로서는, SH-192(토레다우코닝실리콘 제품) 등을 바람직한 화합물로 예를 들 수 있다.

<116> 연마 영역에 이용할 수 있는 독립 기포 타입의 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법의 예에 대해서 아래에 설명한다. 이러한 폴리우레탄 발포체의 제조 방법은, 아래의 공정을 가진다.

<117> 1) 이소시아네이트 말단 프리폴리머의 기포 분산액을 제조하는 교반 공정

<118> 이소시아네이트 말단 프리폴리머에 실리콘계 계면활성제를 첨가하고, 그리고 비반응성 기체와 교반하고, 비반응성 기체를 미세 기포로 분산시켜서 기포 분산액으로 한다. 이소시아네이트 말단 프리폴리머가 상온에서 고체인 경우에는 적당한 온도로 예열하고, 용융해서 사용한다.

<119> 2) 경화제(쇄연장제) 혼합 공정

<120> 상기 기포 분산액에 쇄연장제를 첨가하고, 혼합 교반한다.

<121> 3) 경화 공정

<122> 쇄연장제를 혼합한 이소시아네이트 말단 프리폴리머를 형에 주입하고, 가열 경화시킨다. 미세 기포를 형성하기 위해서 사용되는 비반응성 기체로서는, 가연성이 없는 것이 바람직하고, 구체적으로는 질소, 산소, 탄산 가스, 헬륨이나 아르곤 등의 희 가스나 이들의 혼합 기체를 예를 들 수 있으며, 건조시켜서 수분을 제거한 공기를 사용하는 것이 비용면에서도 가장 바람직하다.

<123> 비반응성 기체를 미세 기포형으로 해서 실리콘계 계면활성제를 포함하는 이소시아네이트 말단 프리폴리머에 분산시키는 교반 장치로서는, 공지된 교반 장치를 특별히 한정 없이 사용 가능하며, 구체적으로는 균질기, 배합기, 2축 유성형 믹서(플레너터리 믹서) 등을 예로 들 수 있다. 교반 장치의 교반 날개의 형상도 특별히 한정되지 않지만, 휘퍼형의 교반 날개의 사용하면 미세 기포가 얻어지므로 바람직하다.

<124> 한편, 교반 공정에서 기포 분산액을 제조하는 교반과, 혼합 공정에서의 쇄연장제를 첨가해서 혼합하는 교반은, 상이한 교반 장치를 사용하는 것도 바람직한 태양이다. 특히 혼합 공정에서의 교반은 기포를 형성하는 교반이 아니어도 되며, 큰 기포가 생성되지 않는 교반 장치를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 교반 장치로서는, 유성형 믹서가 바람직하다. 교반 공정과 혼합 공정의 교반 장치를 동일한 교반 장치를 사용해도 되며, 필요에 따라 교반 날개의 회전 속도를 조정하는 등의 교반 조건을 조정하는 것도 바람직하다.

<125> 상기 폴리우레탄 미세 발포체의 제조 방법에서, 기포 분산액을 형에 유입시켜서 유동하지 않을 때까지 반응시킨 발포체를, 가열, 포스트 큐어(post-cure)하는 것은, 발포체의 물리적 특성을 향상시키는 효과가 있으므로, 지극히 바람직하다. 금형에 기포 분산액을 유입시켜서 즉시 가열 오븐에 넣어서 포스트 큐어를 행하는 조건으로 할 수도 있으며, 이러한 조건하에서도 반응 성분에 열이 직접 전달되지 않으므로, 기포 직경이 커지지 않는다. 경화 반응은, 상압에서 행하는 것이 기포 형상이 안정되므로 바람직하다.

<126> 상기 폴리우레탄 수지의 제조에서, 제3급 아민계, 유기 주석계 등의 공지된 폴리우레탄 반응을 촉진시키는 촉매를 사용해도 상관없다. 촉매의 종류, 첨가량은, 혼합 공정 후, 소정의 형상의 형에 유입시키는 유동 시간을 고려해서 선택한다.

<127> 상기 폴리우레탄 발포체의 제조는, 용기에 각 성분을 계량해서 투입하고, 교반하는 배치 방식이 될 수도 있고, 교반 장치에 각 성분과 비반응성 기체를 연속해서 공급해서 교반하고, 기포 분산액을 송출해서 성형품을 제조하는 연속 생산 방식이어도 된다.

<128> 연마층으로 되는 연마 영역은, 상기와 같이 제조된 폴리우레탄 발포체를, 소정의 사이즈로 재단해서 제조된다.

<129> 본 발명의 연마 영역은, 웨이퍼와 접촉하는 연마측 표면에, 슬러리를 유지·갱신하기 위한 홈이 형성되어 있는 것이 바람직하다. 연마 영역이 미세 발포체로 형성되어 있을 경우에는 연마 표면에 많은 개구를 가지며, 슬러리를 유지하는 작용을 가지고 있지만, 슬러리의 유지성과 슬러리의 갱신을 더 효율적으로 하기 위해서, 또한 웨이퍼와의 흡착에 의한 웨이퍼의 파괴를 방지하기 위해서라도, 연마측 표면에 홈을 가지는 것이 바람직하다. 홈은, 슬러리를 유지·갱신하는 표면 형상이면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, XY 격자 홈, 동심원상 홈, 관통공, 관통되지 않은 구멍, 다각 기둥, 원주, 나선형 홈, 편심 원형 홈, 방사상 홈, 및 이들의 홈을 조합한 것을 들 수 있다. 또한, 홈 피치, 홈 폭, 홈 깊이 등도 특별히 제한되지 않고 적절하게 선택해서 형성한다. 또

한, 이들 홈은 규칙성이 있는 것이 일반적이지만, 슬러리의 유지·갱신성을 바람직하게 하기 위해, 소정의 범위마다 홈 피치, 홈 폭, 홈 깊이 등을 변화시킬 수도 있다.

<130> 상기 홈의 형성 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 소정의 사이즈의 바이트와 같은 지그를 이용하는 기계 절삭 방법, 소정의 표면 형상을 가진 금형에 수지를 주입시켜서 경화시키는 방법, 소정의 표면 형상을 가진 프레스판으로 수지를 프레스해서 형성하는 방법, 포토리소그래피를 이용하여 형성하는 방법, 인쇄 방법을 이용하여 형성하는 방법, 및 탄산 가스 레이저 등을 이용한 레이저광에에 의해 형성하는 방법 등을 들 수 있다.

<131> 연마 영역의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 0.8~4㎜정도이다. 상기 두께의 연마 영역을 제조하는 방법으로서는, 상기 미세 발포체의 블록을 밴드 소어 방식이나 칸나 방식의 슬라이서를 이용해서 소정 두께로 하는 방법, 소정의 두께의 캐비티를 가진 금형에 수지를 유입시켜 경화시키는 방법, 및 코팅 기술이나 시트 형성 기술을 이용한 방법 등을 들 수 있다.

<132> 또한, 연마 영역의 두께의 불균일(편차)은, 100㎛ 이하인 것이 바람직하고, 특히 50㎛ 이하인 것이 바람직하다. 두께의 불균일이 100㎛를 초과하면, 연마 영역이 굴곡이 커지고, 웨이퍼에 대한 접촉 상태가 상이한 부분이 생길 수 있고, 연마 특성에 악영향을 주는 경향이 있다. 또한, 연마 영역의 두께의 불균일을 해소하기 위해, 일반적으로는 연마 초기에 연마 영역의 표면을 다이아몬드 연마 입자를 전착, 또는 융착시킨 드레서를 이용해서 드레싱하지만, 상기 범위를 초과하면, 드레싱 시간이 길어지고, 생산 효율이 저하된다. 또한, 두께의 불균일을 억제하는 방법으로서는, 소정 두께의 연마 영역 표면을 버핑하는 방법도 있다. 버핑할 경우에는, 입도 등이 다른 연마 시트로 단계적으로 행하는 것이 바람직하다.

<133> 연마 영역 및 광 투과 영역을 가지는 연마 패드의 제조 방법은 특별히 제한되지 않고, 여러 가지 방법이 고려될 수 있지만, 구체적인 예를 아래에 설명한다. 한편, 하기 구체적인 예에서는 쿠션층을 형성한 연마 패드가 기술되어 있지만, 쿠션층을 형성하지 않는 연마 패드라도 상관없다.

<134> 우선, 첫 번째 예는, 도 2에 도시한 바와 같이, 소정의 크기로 개구된 연마 영역(9)을 양면 테이프(10)와 부착하고, 그 아래에 연마 영역(9)의 개구부와 일치하도록, 소정의 크기로 개구된 쿠션층(11)을 부착한다. 이어서, 쿠션층(11)에 이형지(13)가 부착된 양면 테이프(12)를 부착하고, 연마 영역(9)의 개구부에 광 투과 영역(8)을 끼워 넣어서, 부착하는 방법이다.

<135> 두 번째 구체적인 예로서는, 도 3에 도시한 바와 같이, 소정의 크기로 개구된 연마 영역(9)을 양면 테이프(10)와 부착하고, 그 아래에 쿠션층(11)을 부착한다. 이어서, 연마 영역(9)의 개구부와 일치하도록, 양면 테이프(10), 및 쿠션층(11)을 소정의 크기로 개구시킨다. 이어서, 쿠션층(11)에 이형지(13)가 부착된 양면 테이프(12)을 부착하고, 연마 영역(9)의 개구부에 광 투과 영역(8)을 끼워 넣어서, 부착하는 방법이다.

<136> 세 번째 구체적인 예로서는, 도 4에 도시한 바와 같이, 소정의 크기로 개구된 연마 영역(9)을 양면 테이프(10)와 부착하고, 그 아래에 쿠션층(11)을 부착한다. 이어서, 쿠션층(11)의 반대면에 이형지(13)가 부착된 양면 테이프(12)를 부착하고, 이어서, 연마 영역(9)의 개구부와 일치시키고, 양면 테이프(10)에서 이형지(13)까지 소정의 크기로 개구시킨다. 연마 영역(9)의 개구부에 광 투과 영역(8)을 끼워 넣어서, 부착하는 방법이다. 한편 이 경우, 광 투과 영역(8)의 반대측이 개방된 상태가 되고, 먼지 등이 부착될 가능성이 있으므로, 이를 막는 부재(14)를 장착하는 것이 바람직하다.

<137> 네 번째 구체적인 예로서는, 도 5에 도시한 바와 같이, 이형지(13)가 부착된 양면 테이프(12)가 부착된 쿠션층(11)을 소정의 크기로 개구시킨다. 이어서, 소정의 크기로 개구된 연마 영역(9)을 양면 테이프(10)와 부착하고, 이들을 개구부를 일치시켜서 부착한다. 그리고 연마 영역(9)의 개구부에 광 투과 영역(8)을 끼워 넣어서, 부착하는 방법이다. 한편 이 경우, 연마 영역의 반대측이 개방된 상태 이 되고, 먼지 등이 부착될 가능성이 있으므로, 이를 막는 부재(14)를 장착하는 것이 바람직하다.

<138> 상기 연마 패드의 제조 방법에 있어서, 연마 영역이나 쿠션층 등을 개구시키는 수단은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 절삭 능력을 가진 지그를 프레스하여 개구시키는 방법, 탄산 레이저 등에 의한 레이저를 이용하는 방법, 및 바이트와 같은 지그로 연마하는 방법 등을 들 수 있다. 한편, 연마 영역의 개구부의 크기 및 형상은 특별히 제한되지 않는다.

<139> 상기 쿠션층은, 연마 영역(연마층)의 특성을 보완하는 것이다. 쿠션층은, CMP에 있어서, 양면적인 관계인 평탄성과 균일성의 양자를 양립시키기 위해서 필요하다. 평탄성은, 패턴 형성시에 발생하는 미세 요철이 있는 웨이퍼를 연마했을 때의 패턴부의 평탄성을 말하는 것이고, 균일성은, 웨이퍼 전체의 균일성을 말한다. 연마층의 특성에 따라 평탄성이 개선되고, 쿠션층의 특성에 의해 균일성이 개선된다. 본 발명의 연마 패드에서는, 쿠션

층은 연마층보다 연한 것을 이용하는 것이 바람직하다.

<140> 상기 쿠션층의 형성 재료는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 폴리에스테르 부직포, 나일론 부직포, 아크릴 부직포 등의 섬유 부직포, 폴리우레탄을 함침한 폴리에스테르 부직포와 같은 수지 함침 부직포, 폴리우레탄 폼, 폴리에틸렌 폼 등의 고분자 수지 발포체, 부타디엔 고무, 이소프렌 고무 등의 고무성 수지, 및 감광성 수지 등을 들 수 있다.

<141> 연마 영역(9)에 이용할 수 있는 연마층과 쿠션층(11)을 부착하는 수단으로서는, 예를 들면, 연마 영역과 쿠션층의 사이에 양면 테이프를 끼우고, 프레스하는 방법을 들 수 있다.

<142> 양면 테이프는, 부직포나 필름 등의 기재의 양면에 접착층이 형성된 일반적인 구성을 가지는 것이다. 쿠션층으로 슬러리가 침투하는 것 등을 방지하기 위하여, 기재에 필름을 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 접착층의 조성으로서는, 예를 들면, 고무계 접착제나 아크릴계 접착제 등을 들 수 있다. 금속 이온의 함유량을 고려하면, 아크릴계 접착제는 금속 이온 함유량이 적기 때문에 바람직하다. 또한, 연마 영역과 쿠션층의 조성이 상이할 수도 있으므로, 양면 테이프의 각 접착층의 조성을 상이하게 함으로써 각 층의 접착력을 적절하게 할 수도 있다.

<143> 쿠션층(11)과 양면 테이프(12)를 접착시키는 수단으로서는, 쿠션층에 양면 테이프를 프레스해서 접착하는 방법을 들 수 있다.

<144> 양면 테이프는, 전술한 것과 같이 부직포나 필름 등의 기재의 양면에 접착층을 형성한 일반적인 구성을 가지는 것이다. 연마 패드의 사용 후에, 압반(platen)에서 벗기는 것을 고려하면, 기재에 필름을 이용하면 테이프 잔사 등을 해결할 수 있으므로 바람직하다. 또한, 접착층의 조성은 전술한 바와 동일하다.

<145> 상기 부재(14)는, 개구부를 가로막을 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 단, 연마를 행할 때는, 박리 가능한 것이어야 된다.

<146> 반도체 디바이스는, 상기 연마 패드를 이용해서 반도체 웨이퍼의 표면을 연마하는 공정을 거쳐서 제조된다. 반도체 웨이퍼는, 일반적으로 실리콘 웨이퍼 상에 배선 금속 및 산화막을 적층한 것이다. 반도체 웨이퍼의 연마 방법, 연마 장치는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 도 1에 나타낸 바와 같이 연마 패드(1)를 지지하는 연마 정반(2)과, 반도체 웨이퍼(4)를 지지하는 지지대(5)(연마 헤드)와 웨이퍼를 균일 가압하기 위한 패킹재 및 연마제(3)의 공급 기구를 구비한 연마 장치 등을 이용하여 수행된다. 연마 패드(1)는, 예를 들면, 양면 테이프로 접착시켜서, 연마 정반(2)에 장착된다. 연마 정반(2)과 지지대(5)는, 각각 지지된 연마 패드(1)와 반도체 웨이퍼(4)가 대향되도록 배치되고, 각각 회전축(6, 7)을 구비하고 있다. 또한, 지지대(5) 측에는, 반도체 웨이퍼(4)를 연마 패드(1)에 가압하기 위한 가압 기구가 설치되어 있다. 연마시에는, 연마 정반(2)과 지지대(5)를 회전시키면서 반도체 웨이퍼(4)를 연마 패드(1)에 눌러서 붙이고, 알칼리성의 슬러리를 공급하면서 연마한다. 슬러리의 유량, 연마 하중, 연마 정반 회전수, 및 웨이퍼 회전수는 특별히 제한되지 않고, 적절하게 조정해서 행한다.

<147> 이에 의해 반도체 웨이퍼(4)의 표면의 돌출된 부분이 제거되어서 평탄하게 연마된다. 이어서, 다이싱, 본딩, 패키징 등을 함으로써 반도체 디바이스가 제조된다. 반도체 디바이스는, 연산 처리 장치나 메모리 등에 이용할 수 있다.

<148> [실시예]

<149> 이하, 본 발명의 구성과 효과를 구체적으로 나타내는 실시예 등에 대하여 설명한다. 한편, 실시예 등에서의 평가 항목은 아래와 같이 측정했다.

<150> (침지 전의 광 투과율의 측정)

<151> 제조된 광 투과 영역 부재를 2cm×6cm(두께: 임의)의 크기로 절단해서 광 투과율 측정용 시료로 했다. 분광 광도계(히타치제작소 제품, U-3210 Spectro Photometer)를 이용하고, 측정 파장 영역 400~700nm에서 측정했다. 이들의 광 투과율의 측정 결과를 Lambert-Beer의 법칙을 이용하여, 두께 1mm의 광 투과율로 환산했다.

<152> (pH 11의 KOH 수용액 또는 pH 4의 H_2O_2 수용액에 24시간 침지한 후의 광 투과율의 측정)

<153> 제조된 광 투과 영역 부재를 2cm×6cm(두께: 임의)의 크기로 절단해서 광 투과율 측정용 시료를 얻고, 이를 pH 11로 조정한 KOH 수용액(50ml, 60℃) 또는 pH 4로 조정한 H_2O_2 수용액(50ml, 60℃) 중에 24시간 침지했다. 이

어서, 시료를 꺼내고, 표면의 수용액을 닦아내고, 상기 분광 광도계를 이용하여, 측정 파장 영역 400～700nm에서 측정했다. 이들의 광 투과율의 측정 결과를 Lambert-Beer의 법칙을 이용하여, 두께 1mm의 광 투과율로 환산했다.

<154> (침지 전후의 광 투과율의 차이인 ΔT(%)의 산출)

<155> pH 11의 KOH 수용액 또는 pH 4의 H_2O_2 수용액에 24시간 침지한 후의 측정 파장(λ)에서의 광 투과율T_1(%)과, 침지 전의 측정 파장(λ)에서의 광 투과율T_0(%)의 차이로부터 ΔT(%)를 산출했다. 측정 파장 범위는 400～700nm이며, 측정 파장(λ)으로서 700, 600, 500, 및 400nm에서의 각 광 투과율을 이용해서 평가했다.

<156> ΔT(%)=(침지 전의 광 투과율T_0)-(침지 후의 광 투과율T_1)

<157> (평균 기포 직경 측정)

<158> 두께 1mm 정도로 가능한 얇게 마이크로톰 커터로 평행으로 절단한 연마 영역을 평균 기포 직경 측정용 시료로 했다. 시료를 슬라이드 글라스 위에 고정하고, 화상 처리 장치(도요방적사 제품, Image Analyzer V10)를 이용하고, 임의의 0.2㎜×0.2㎜ 범위의 전체 기포 직경을 측정하여, 평균 기포 직경을 산출했다.

<159> (비중 측정)

<160> JIS Z8807-1976에 준거해서 수행했다. 4cm×8.5cm의 직사각형(두께: 임의)으로 잘라낸 연마 영역을 비중 측정용 시료로 하여, 온도 23℃±2℃, 습도 50%±5%의 환경에서 16시간 정치시켰다. 측정에는 비중계(잘트리우스사 제품)를 이용하여, 비중을 측정했다.

<161> (아스카 D 경도 측정)

<162> JIS K6253-1997에 준거해서 수행했다. 2cm×2cm(두께: 임의)의 크기로 잘라낸 연마 영역을 경도 측정용 시료로 하여 온도 23℃±2℃, 습도 50%±5%의 환경에서 16시간 정치시켰다. 측정시에는, 시료를 중첩시켜서, 두께 6mm 이상으로 했다. 경도계(고분자계량기사 제품, 아스카 D형 경도계)를 이용하여, 경도를 측정했다.

<163> (압축율 및 압축 회복율 측정)

<164> 직경 7㎜의 둥근 형태(두께: 임의)로 잘라낸 연마 영역(연마층)을 압축율 및 압축 회복율 측정용 시료로 하여 온도 23℃±2℃, 습도 50%±5%의 환경에서 40시간 정치시켰다. 측정에는 열분석 측정기 TMA(SEIKO INSTRUMENTS 제품, SS6000)을 이용하여, 압축율과 압축 회복율을 측정했다. 압축율과 압축 회복율의 계산식을 아래에 나타낸다.

<165> 압축율(%)={(T1-T2)/T1}×100

<166> T1: 연마층에 무부하 상태에서 30kPa(300g/cm^2) 응력의 부하를 60초 동안 유지했을 때의 연마층 두께

<167> T2: T1 상태에서 180kPa(1800g/cm^2) 응력의 부하를 60초 동안 유지했을 때의 연마층 두께

<168> 압축 회복율(%)={(T3-T2)/(T1-T2)}×100

<169> T1: 연마층에 무부하 상태에서 30kPa(300g/cm^2) 응력의 부하를 60초 동안 유지했을 때의 연마층 두께

<170> T2: T1 상태에서 180kpa(1800g/cm^2) 응력의 부하를 60초 동안 유지했을 때의 연마층 두께

<171> T3: T2 상태에서 무부하 상태로 60초 동안 유지하고, 이어서 30kpa(300g/cm^2) 응력의 부하를 60초 동안 유지했을 때의 연마층 두께

<172> (저장 탄성율 측정)

<173> JIS K7198-1991에 준거해서 수행했다. 3㎜×40㎜의 직사각형(두께: 임의)으로 잘라낸 연마 영역을 동적 점탄성 측정용 시료로 하여 23℃의 환경 조건에서, 실리카겔을 넣은 용기 내에서 4일간 정치시켰다. 잘라낸 후의 각 시트의 정확한 폭 및 두께의 계측은, 마이크로미터로 행했다. 측정에는 동적 점탄성 스펙트로미터(이와모토제작소 제품, 현재 아이에스기연)를 이용하여, 저장 탄성율(E')을 측정했다. 이때의 측정 조건을 아래에 나타낸다.

<174> <측정 조건>

<175> 측정 온도: 40℃

<176> 인가 변형: 0.03%

<177> 초기 하중: 20g

<178> 주파수: 1Hz

<179> (막 두께 검출 평가 A)

<180> 웨이퍼의 막 두께의 광학적 검출 평가 A는 다음과 같은 방법으로 행했다. 웨이퍼로서, 8인치의 실리콘 웨이퍼에 열산화막을 1㎛ 제막한 것을 이용하고, 그 위에, 우선 상기 침지 전의 광 투과 영역(두께: 1.25㎜)을 형성했다. 간섭식 막 두께 측정 장치(오쓰카전자사 제품)를 이용하고, 파장 영역 400~700㎚에서의 막 두께를 수회 측정했다. 산출되는 막 두께, 및 각 파장에서의 간섭광의 산과 골의 상황을 확인하고, 침지 전의 광 투과 영역의 막 두께 검출을 다음과 같은 기준으로 평가했다. 이어서, 상기 침지 후의 광 투과 영역을 형성하고, 동일한 측정을 행했다. 그리고, 침지 전의 결과와 비교하고, KOH 수용액 또는 H_2O_2 수용액 침지 전후에서의 막 두께 검출 변화를 다음과 같은 기준으로 평가했다.

<181> 침지 전 평가

<182> ○: 재현성이 아주 우수한 막 두께가 측정됨.

<183> △: 재현성이 우수한 막 두께가 측정됨.

<184> ×: 재현성이 나쁘고, 검출 정밀도가 불충분함.

<185> 침지 전후 평가

<186> ○: 침지 전후에서 재현성이 우수한 막 두께가 측정됨.

<187> ×: 침지 전후에서 재현성이 나쁘고, KOH 수용액 또는 H_2O_2 수용액 침지에 의해 막 두께 검출 정밀도가 저하됨.

<188> (막 두께 검출 평가 B)

<189> 웨이퍼의 막 두께의 광학적 검출 평가 B는 다음과 같은 방법으로 행했다. 웨이퍼로서, 8인치의 실리콘 웨이퍼에 열산화막을 1㎛ 제막한 것을 이용하고, 그 위에, 우선 상기 침지 전의 광 투과 영역(두께: 1.25㎜)을 형성했다. He-Ne 레이저에 의한 간섭식 막 두께 측정 장치를 이용하고, 파장 633㎚에서의 막 두께를 수회 측정했다. 산출된 막 두께, 및 각 파장에서의 간섭광의 산과 골의 상황을 확인하고, 침지 전의 광 투과 영역의 막 두께 검출을 다음과 같은 기준으로 평가했다. 이어서, 상기 침지 후의 광 투과 영역을 형성하고, 동일한 측정을 행했다. 침지 전의 결과와 비교하고, KOH 수용액 또는 H_2O_2 수용액 침지 전후에서의 막 두께 검출 변화를 다음과 같은 기준으로 검출 평가했다.

<190> 침지 전 평가

<191> ○: 재현성이 아주 우수한 막 두께가 측정됨.

<192> ×: 재현성이 나쁘고, 검출 정밀도가 불충분함.

<193> 침지 전후 평가

<194> ○: 침지 전후에서 재현성이 우수한 막 두께가 측정됨.

<195> ×: 침지 전후에서 재현성이 나쁘고, KOH 수용액 또는 H_2O_2 수용액 침지에 의해 막 두께 검출 정밀도가 저하됨.

<196> (연마 특성의 평가)

<197> 연마 장치로서 SPP600S(오카모토공작기계사 제품)을 이용하여, 제조된 연마 패드를 이용하고, 연마 특성을 평가했다. 연마 속도는, 8인치 실리콘 웨이퍼에 열산화막을 1㎛ 제막한 것을, 약 0.5㎛ 연마하고, 이때의 시간으로부터 산출했다. 산화막의 막 두께 측정에는, 간섭식 막 두께 측정 장치(오쓰카전자사 제품)를 이용했다. 연마 조건으로서는, 알칼리성 슬러리로서 실리카 슬러리(SS12, 캬봇트사 제품)를 연마중에 유량 150ml/min로 첨가했다. 연마 하중은 350g/cm^2, 연마 정반 회전수 35rpm, 웨이퍼 회전수 30rpm으로 했다. 면내 균일성의 평가는, 상기와 같이 연마한 웨이퍼의 면내 막 두께를 28포인트 측정하고, 하기 식에 의해 면내 균일성을 구했

다. 면내 균일성은 값이 작을수록 우수하다.

<198> 면내 균일성(%)={(최대 막 두께-최소 막 두께)/(최대 막 두께+최소 막 두께)}×100

<199> [연마 영역의 제조]

<200> 톨루엔디이소시아네이트(2,4-체/2,6-체=80/20 혼합물) 14790중량부, 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트 3930중량부, 폴리테트라메틸렌글리콜(수평균 분자량: 1006, 분자량 분포: 1.7) 25150중량부, 및 디에틸렌글리콜 2756중량부를 혼합하고, 80℃에서 120분 동안, 가열 교반해서 이소시아네이트 말단 프리폴리머(이소시아네이트 당량: 2.1meq/g)를 얻었다. 반응 용기 내에, 필터링한 상기 프리폴리머 100중량부, 및 필터링한 실리콘계 비이온 계면활성제(토레·다우실리콘사 제품, SH192) 3중량부를 혼합하고, 온도를 80℃로 조정했다. 교반 날개를 이용하여, 회전수 900rpm으로 반응계 내에 기포가 생성되도록 약 4분간 격렬하게 교반했다. 여기에 미리 120℃로 용융시키고, 필터링한 4,4'-메틸렌비스(o-클로로아닐린)(이하라케미칼사 제품, 이하라큐아민 MT) 26중량부를 첨가했다. 약 1분간 교반을 계속하고, 이어서, 빵 형상의 오픈 몰드에 반응 용액을 유입시켰다. 이 반응 용액의 유동성이 없어진 시점에서 오븐에 넣고, 110℃에서 6시간 포스트 큐어를 행하여 폴리우레탄 수지 발포체 블록을 얻었다. 이 폴리우레탄 수지 발포체 블록을 밴드 쏘 타입의 슬라이서(펫켄사 제품)를 이용해서 슬라이스화하여, 폴리우레탄 수지 발포체 시트를 얻었다. 이어서, 이 시트를 버핑기(아미텍크사 제품)를 사용하여, 소정의 두께로 표면 버핑하여, 두께 정밀도를 가진 시트로 했다(시트 두께: 1.27㎜). 이 버핑 처리된 시트에 소정의 직경(61cm)으로 구멍을 뚫고, 홈 가공기(동방강철기사 제품)를 이용해서 표면에 홈 폭 0.25㎜, 홈 피치 1.50㎜, 홈 깊이 0.40㎜의 동심원상의 홈 가공을 행했다. 이 시트의 홈 가공면과 반대측 면에 적층기를 사용하여, 양면 테이프(세키스이화학공업사 제품, 더블데크테이프)를 부착하고, 이어서, 이 홈 가공된 시트의 소정의 위치에 투과 영역을 끼워 넣기 위한 구멍(두께 1.27㎜, 57.5㎜×19.5㎜)을 구멍을 뚫어서 양면 테이프 부착 연마 영역을 제조했다. 제조된 연마 영역의 각 물성은, 평균 기포 직경 45㎛, 비중 0.86, 아스카 D 경도 53도, 압축율 1.0%, 압축 회복율 65.0%, 저장 탄성율 275MPa이었다.

<201> <발명 A: 내알칼리성>

<202> [광 투과 영역의 제조]

<203> 제조예 A-1

<204> 아디프산과 헥산디올과 에틸렌글리콜로 이루어진 폴리에스테르폴리올(수평균 분자량 2400) 128중량부, 및 1,4-부탄디올 30중량부를 혼합하고, 70℃로 온도 조절 했다. 이 혼합액에, 미리 70℃로 온도 조절한 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 100중량부를 첨가하고, 약 1분간 교반했다. 그리고, 100℃로 보온한 용기에 상기 혼합액을 유입시키고, 100℃에서 8시간 포스트 큐어해서 폴리우레탄 수지를 제조했다. 제조된 폴리우레탄 수지를 이용하고, 인젝션 성형에 의하여 광 투과 영역(세로 57㎜, 가로 19㎜, 두께 1.25㎜)을 제조했다.

<205> 제조예 A-2

<206> 제조예 A-1이 있어서, 아디프산과 헥산디올과 에틸렌글리콜로 이루어진 폴리에스테르폴리올(수평균 분자량 2000) 89중량부, 및 1,4-부탄디올 31중량부로 변경한 것 이외에는 제조예 A-1과 동일한 방법으로 광 투과 영역(세로 57㎜, 가로 19㎜, 두께 1.25㎜)을 제조했다.

<207> 제조예 A-3

<208> 제조예 A-1에 있어서, 폴리에스테르폴리올 대신 폴리테트라메틸렌글리콜(수평균 분자량 890) 75중량부를 이용하고, 1,4-부탄디올의 첨가량을 28중량부로 변경한 것 이외에는 제조예 A-1과 동일한 방법으로 광 투과 영역(세로 57㎜, 가로 19㎜, 두께 1.25㎜)을 제조했다.

<209> 제조예 A-4

<210> 제조예 A-1에 있어서, 폴리에스테르폴리올 대신 폴리카프로락톤폴리올(수평균 분자량 2000) 120중량부, 및 1,4-부탄디올 31중량부로 변경한 것 이외에는 제조예 A-1과 동일한 방법으로 광 투과 영역(세로 57㎜, 세로 19㎜, 두께 1.25㎜)을 제조했다.

<211> 제조예 A-5

<212> 반응 용기에 톨루엔디이소시아네이트(2,4-체/2,6-체=80/20 혼합물) 14790중량부, 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트 3930중량부, 폴리테트라메틸렌글리콜(수평균 분자량: 1006, 분자량 분포: 1.7) 25150중량부, 디에틸

렌글리콜 2756중량부를 첨가하고, 80℃에서 120분간, 가열 교반하여, 이소시아네이트 말단 프리폴리머(이소시아네이트 당량: 2.1meq/g)를 얻었다. 이 프리폴리머 100중량부를 감압 탱크에 계량하고, 감압(약 10Torr)에 의해 프리폴리머 중에 잔존하는 기체를 탈포시켰다. 탈포된 상기 프리폴리머에, 미리 120℃로 용융시킨 4,4'-부틸렌 비스(o-클로로아닐린) 29중량부를 첨가하고, 자전 공전식 믹서(신키사 제품)를 이용하여, 회전수 800rpm으로 약 3분간 교반했다. 그리고 상기 혼합물을 형에 유입시키고, 110℃의 오븐으로 9시간 포스트 큐어하여, 폴리우레탄 수지 시트를 얻었다. 이어서, 상기 폴리우레탄 수지 시트의 양면을 버핑 연마하여, 광 투과 영역(세로 57㎜, 가로 19㎜, 두께 1.25㎜)을 제조했다.

<213> 제조예 A-6

<214> 제조예 A-1에 있어서, 아디프산과 헥산디올과 에틸렌글리콜로 이루어진 폴리에스테르폴리올 대신, 아디프산과 에틸렌글리콜로 이루어진 폴리에스테르폴리올(수평균 분자량 2000) 120중량부, 및 1,4-부탄디올 31중량부로 변경한 것 이외에는 제조예 A-1과 동일한 방법으로 광 투과 영역(세로 57㎜, 세로 19㎜, 두께 1.25㎜)을 제조했다.

<215> 제조예 A-7

<216> 제조예 A-5에 있어서, 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네트를 4,4'-디이소시아네이트디페닐에테르 3778중량부로 변경한 것 이외에는 제조예 A-5와 동일한 방법으로 광 투과 영역(세로 57㎜, 가로 19㎜, 두께 1.25㎜)을 제조했다.

<217> [연마 패드의 제조]

<218> 실시예 A-1

<219> 표면을 버핑하고, 코로나 처리한 폴리에틸렌 폼(토레사 제품, 토레페푸, 두께: 0.8㎜)으로 이루어진 쿠션층을 상기 제조된 양면 테이프 첨부 연마 영역의 점착면에, 적층기를 이용해서 부착했다. 또한, 쿠션층 표면에 양면 테이프를 부착했다. 이어서, 연마 영역의 광 투과 영역을 끼워 넣기 위해서 천공한 구멍 부분에, 51㎜×13㎜의 크기로 쿠션층에 구멍을 뚫고, 구멍을 관통시켰다. 이어서, 제조예 A-1에서 제조한 광 투과 영역을 끼워 넣어, 연마 패드를 제조했다. 제조된 연마 패드의 연마 특성 등을 표 1에 나타낸다.

<220> 실시예 A-2

<221> 제조예 A-2에서 제조한 광 투과 영역을 이용하고, 실시예 A-1과 동일한 방법으로 연마 패드를 제조했다. 제조된 연마 패드의 연마 특성 등을 표 1에 나타낸다.

<222> 실시예 A-3

<223> 제조예 A-3에서 제조한 광 투과 영역을 이용하고, 실시예 A-1과 동일한 방법으로 연마 패드를 제조했다. 제조된 연마 패드의 연마 특성 등을 표 1에 나타낸다.

<224> 실시예 A-4

<225> 제조예A-4에서 제조한 광 투과 영역을 이용하고, 실시예 A-1과 동일한 방법으로 연마 패드를 제조했다. 제조된 연마 패드의 연마 특성 등을 표 1에 나타낸다.

<226> 참고예 A-1

<227> 제조예 A-5에서 제조한 광 투과 영역을 이용하고, 실시예 A-1과 동일한 방법으로 연마 패드를 제조했다. 제조된 연마 패드의 연마 특성 등을 표 1에 나타낸다.

<228> 비교예 A-1

<229> 제조예 A-6에서 제조한 광 투과 영역을 이용하고, 실시예 A-1과 동일한 방법으로 연마 패드를 제조했다. 제조된 연마 패드의 연마 특성 등을 표 1에 나타낸다.

<230> 참고예 A-2

<231> 제조예 A-7에서 제조한 광 투과 영역을 이용하고, 실시예 A-1과 동일한 방법으로 연마 패드를 제조했다. 제조된 연마 패드의 연마 특성 등을 표 1에 나타낸다.

<232> [표 1]

		실시예 A-1	실시예 A-2	실시예 A-3	실시예 A-4	참고예 A-1	비교예 A-1	참고예 A-2
KOH 수용액 침지 전의 광 투과율(%)	700nm	94.2	94.1	93.2	93.4	93.6	95.1	40.2
	600nm	95.0	94.8	94.0	94.1	93.1	95.3	37.1
	500nm	94.9	94.8	93.7	93.5	89.2	94.8	29.9
	400nm	83.1	75.9	51.4	71.2	27.3	85.1	9.8
KOH 수용액 침지 후의 광 투과율(%)	700nm	86.1	86.5	85.9	90.1	89.5	83.5	37.8
	600nm	87.0	87	87.6	90.5	90.6	82.5	33.8
	500nm	86.9	85.6	87.3	90.2	84.5	81.0	26.9
	400nm	78.8	73.9	42.5	66.4	22.4	68.3	6.5
ΔT(%)	700nm	8.1	7.6	7.3	3.3	4.1	11.6	2.4
	600nm	8.0	7.8	6.4	3.6	2.5	12.8	3.3
	500nm	8.0	8.7	6.4	3.3	4.7	13.8	3.0
	400nm	4.3	2.0	8.9	4.8	4.9	16.8	3.3
400~700nm 에서의 최대 광 투과율(%)		95.6	95.0	94.9	94.1	93.9	95.4	40.2
400~700nm 에서의 최소 광 투과율(%)		83.3	75.8	49.9	71.2	27.5	85.1	9.8
광 투과율의 변화율(%)		12.9	20.0	47.4	24.3	70.7	10.8	75.6
막 두께 검출 평가A	침지 전	○	○	○	○	△	○	×
	침지 전후	○	○	○	○	○	×	○
막 두께 검출 평가B	침지 전	○	○	○	○	○	○	×
	침지 전후	○	○	○	○	○	×	○
연마 속도(Å/min)		2300	2350	2350	2300	2300	2300	2350
면내 균일성(%)		9	10	8	9	8	9	9

<233>

<234> 표 1로부터, ΔT가 10% 이내일 경우(실시예 A-1~A-4, 참고예 A-1)에는, 알칼리성 슬러리를 이용해서 연마해도 장기간에 걸쳐서 높은 정밀도로 광학적 종점 검지를 계속해서 유지할 수 있었다. ΔT가 10%을 넘을 경우(비교예 A-1)에는, 알칼리성 슬러리를 이용해서 연마했을 때에 높은 정밀도로 광학적 종점 검지를 장기간에 걸쳐서 계속해서 유지할 수 없었다. 파장 500~700nm의 전체 영역에서의 광 투과율이 80% 미만인 경우(참고예 A-2)에는, 막 두께 검출 정밀도가 불충분했다.

<235> <발명 B: 내산성>

<236> [광 투과 영역의 제조]

<237> 제조예 B-1

<238> 아디프산과 헥산디올과 에틸렌글리콜로 이루어진 폴리에스테르폴리올(수평균 분자량 2050) 128중량부, 및 1,4-부탄디올 30중량부를 혼합하고, 70℃로 온도 조절 했다. 이 혼합액에, 미리 70℃로 온도 조절된 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 100중량부를 첨가하고, 약 1분간 교반했다. 그리고, 100℃로 보온한 용기에 상기혼합액을 유입시키고, 100℃에서 8시간 포스트 큐어해서 폴리우레탄 수지를 제조했다. 제조된 폴리우레탄 수지를 이용하여, 인젝션 성형에 의하여 광 투과 영역(세로 57㎜, 가로 19㎜, 두께 1.25㎜)을 제조했다.

<239> 제조예 B-2

<240> 제조예 B-1에 있어서, 아디프산과 헥산디올과 에틸렌글리콜로 이루어진 폴리에스테르폴리올(수평균 분자량 1720) 89중량부, 및 1,4-부탄디올 31중량부로 변경한 것 이외에는 제조예 B-1과 동일한 방법으로 광 투과 영역

(세로 57㎜, 가로 19㎜, 두께 1.25㎜)을 제조했다.

<241> 제조예 B-3

<242> 제조예 B-1에 있어서, 폴리에스테르폴리올 대신 폴리테트라메틸렌글리콜(수평균 분자량 890) 75중량부를 이용하고, 1,4-부탄디올의 첨가량을 28중량부로 변경한 것 이외에는 제조예 B-1과 동일한 방법으로 광 투과 영역(세로 57㎜, 가로 19㎜, 두께 1.25㎜)을 제조했다.

<243> 제조예 B-4

<244> 제조예 B-1에 있어서, 폴리에스테르폴리올 대신 폴리카프로락톤폴리올(수평균 분자량 2000) 120중량부, 및 1,4-부탄디올 31중량부로 변경한 것 이외에는 제조예 B-1과 동일한 방법으로 광 투과 영역(세로 57㎜, 가로 19㎜, 두께 1.25㎜)을 제조했다.

<245> 제조예 B-5

<246> 반응 용기에 톨루엔디이소시아네이트(2,4-체/2,6-체=80/20 혼합물) 14790중량부, 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트 3930중량부, 폴리테트라메틸렌글리콜(수평균 분자량: 1006, 분자량 분포: 1.7) 25150중량부, 디에틸렌글리콜 2756중량부를 넣고, 80℃에서 120분간, 가열 교반하여, 이소시아네이트 말단 프리폴리머(이소시아네이트 당량: 2.1meq/g)를 얻었다. 이 프리폴리머 100중량부를 감압 탱크에 계량하고, 감압(약 10Torr)에 의해 프리폴리머 중에 잔존하는 기체를 탈포시켰다. 탈포된 상기 프리폴리머에, 미리 120℃로 용융시킨 4,4'-메틸렌비스(o-클로로 아닐린) 29중량부를 첨가하고, 자전 공전식 믹서(신키사 제품)를 이용하여, 회전수 800rpm으로 약 3분간 교반했다. 그리고 상기 혼합물을 형에 유입시키고, 110℃의 오븐에서 9시간 포스트 큐어하여, 폴리우레탄 수지 시트를 얻었다. 이어서, 상기 폴리우레탄 수지 시트의 양면을 버핑 연마하여, 광 투과 영역(세로 57㎜, 가로 19㎜, 두께 1.25㎜)을 제조했다.

<247> 제조예 B-6

<248> 제조예 B-1에 있어서, 아디프산과 헥산디올과 에틸렌글리콜로 이루어진 폴리에스테르폴리올 대신, 아디프산과 에틸렌글리콜로 이루어진 폴리에스테르폴리올(수평균 분자량 2000) 120중량부, 및 1,4-부탄디올 31중량부로 변경한 것 이외에는 제조예 B-1과 동일한 방법으로 광 투과 영역(세로 57㎜, 가로 19㎜, 두께 1.25㎜)을 제조했다.

<249> 제조예 B-7

<250> 제조예 B-5에 있어서, 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트 대신, 4,4'-디이소시아네이트디페닐에테르 3778중량부로 변경한 것 이외에는 제조예 B-5와 동일한 방법으로 광 투과 영역(세로 57㎜, 가로 19㎜, 두께 1.25mm)을 제조했다.

<251> [연마 패드의 제조]

<252> 실시예 B-1

<253> 표면을 버핑하고, 코로나 처리한 폴리에틸렌 폼(토레사 제품, 토레페푸, 두께: 0.8㎜)으로 이루어진 쿠션층을 상기 제조한 양면 테이프 첨부 연마 영역의 점착면에, 적층기를 이용해서 부착했다. 또한, 쿠션층 표면에 양면 테이프를 부착했다. 이어서, 연마 영역의 광 투과 영역을 끼워 넣기 위해서 천공한 구멍 부분에, 51㎜×13㎜의 크기로 쿠션층에 구멍을 뚫고, 구멍을 관통시켰다. 이어서, 제조예 B-1에서 제조한 광 투과 영역을 끼워 넣어, 연마 패드를 제조했다. 제조된 연마 패드의 연마 특성 등을 표 2에 나타낸다.

<254> 실시예 B-2

<255> 제조예 B-2에서 제조한 광 투과 영역을 이용하고, 실시예 B-1과 동일한 방법으로 연마 패드를 제조했다. 제조된 연마 패드의 연마 특성 등을 표 2에 나타낸다.

<256> 실시예 B-3

<257> 제조예 B-3에서 제조한 광 투과 영역을 이용하고, 실시예 B-1과 동일한 방법으로 연마 패드를 제조했다. 제조된 연마 패드의 연마 특성 등을 표 2에 나타낸다.

<258> 실시예 B-4

<259> 제조예 B-4에서 제조한 광 투과 영역을 이용하고, 실시예 B-1과 동일한 방법으로 연마 패드를 제조했다. 제조

된 연마 패드의 연마 특성 등을 표 2에 나타낸다.

<260> 참고예 B-1

<261> 제조예 B-5에서 제조한 광 투과 영역을 이용하고, 실시예 B-1과 동일한 방법으로 연마 패드를 제조했다. 제조된 연마 패드의 연마 특성 등을 표 2에 나타낸다.

<262> 비교예 B-1

<263> 제조예 B-6에서 제조한 광 투과 영역을 이용하고, 실시예 B-1과 동일한 방법으로 연마 패드를 제조했다. 제조된 연마 패드의 연마 특성 등을 표 2에 나타낸다.

<264> 참고예 B-2

<265> 제조예 B-7에서 제조한 광 투과 영역을 이용하고, 실시예 B-1과 동일한 방법으로 연마 패드를 제조했다. 제조된 연마 패드의 연마 특성 등을 표 2에 나타낸다.

<266> [표 2]

<267>

		실시예 B-1	실시예 B-2	실시예 B-3	실시예 B-4	참고예 B-1	비교예 B-1	참고예 B-2
H_2O_2 수용액 침지 전의 광 투과율(%)	700nm	94.2	94.1	93.2	93.4	93.6	95.1	40.2
	600nm	95.0	94.8	94.0	94.1	93.1	95.3	37.1
	500nm	94.9	94.8	93.7	93.5	89.2	94.8	29.9
	400nm	83.1	75.9	51.4	71.2	27.3	85.1	9.8
H_2O_2 수용액 침지 후의 광 투과율(%)	700nm	90.6	92.3	92.2	92.5	92.5	85.1	38.9
	600nm	91.4	93.0	92.2	93.1	92.4	84.5	36.2
	500nm	92.4	93.4	91.9	92.3	88.1	82.7	28.9
	400nm	80.6	67.9	42.4	69.4	23.3	72.0	6.7
ΔT(%)	700nm	3.6	1.8	1.0	0.9	1.1	10.0	1.3
	600nm	3.6	1.8	1.8	1.0	0.7	10.8	0.9
	500nm	2.5	1.4	1.8	1.2	1.1	12.1	1.0
	400nm	2.5	8.0	9.0	1.8	4.0	13.1	3.1
400~700nm 에서의 최대 광 투과율(%)		95.1	94.8	94.5	94.1	93.1	95.4	40.2
400~700nm 에서의 최소 광 투과율(%)		83.1	75.9	51.4	71.2	27.3	85.1	9.8
광 투과율의 변화율(%)		12.6	19.9	45.6	24.3	70.7	10.8	75.6
막 두께 검출 평가A	침지 전	○	○	○	○	△	○	×
	침지 전후	○	○	○	○	○	×	○
막 두께 검출 평가B	침지 전	○	○	○	○	○	○	×
	침지 전후	○	○	○	○	○	×	○
연마 속도(Å/min)		3300	3250	3300	3200	3300	3300	3250
면내 균일성(%)		10	8	9	9	8	9	10

<268> 표 2로부터, ΔT가 10% 이내일 경우(실시예 B-1~B-4, 참고예 B-1)에는, 산성 슬러리를 이용해서 연마해도 장기간에 걸쳐서 높은 정밀도로 광학적 종점 검지를 계속해서 유지할 수 있었다. ΔT가 10%를 넘을 경우(비교예 B-1)에는, 산성 슬러리를 이용해서 연마하면 높은 정밀도로 광학적 종점 검지를 장기간에 걸쳐서 계속해서 유지할 수 없었다. 파장 500~700nm의 전체 영역에서의 광 투과율이 80% 미만인 경우(참고예 B-2)에는, 막 두께 검출 정밀도가 불충분했다.

산업상 이용 가능성

<269> 본 발명의 연마 패드는, 웨이퍼 표면의 요철을 화학적 기계적 연마(CMP)에 의하여 평탄화할 때에 사용되며, 상세하게는, 알칼리성 슬러리 또는 산성 슬러리를 사용하는 CMP에 있어서, 연마 상황 등을 광학적 수단에 의해 검지하기 위해서 사용된다.

도면의 간단한 설명

<63> 도 1은 CMP 연마에서 사용되는 종래의 연마 장치의 일례를 나타내는 개략적인 구성도이다.

<64> 도 2는 본 발명의 연마 패드의 일례를 나타내는 개략적인 단면도이다.

<65> 도 3은 본 발명의 연마 패드의 다른 일례를 나타내는 개략적인 단면도이다.

<66> 도 4는 본 발명의 연마 패드의 다른 일례를 나타내는 개략적인 단면도이다.

<67> 도 5는 본 발명의 연마 패드의 다른 일례를 나타내는 개략적인 단면도이다.

<68> 도 6은 본 발명의 종점 검출 장치를 가지는 CMP 연마 장치의 일례를 나타내는 개략적인 구성도이다.

<69> [부호의 설명]

<70> 1: 연마 패드 2: 정반 3:연마제(슬러리)

<71> 4: 피연마 대상물(웨이퍼)

<72> 5: 피연마 대상물(웨이퍼) 지지대(연마 헤드)

<73> 6, 7: 회전축 8: 광 투과 영역 9: 연마 영역

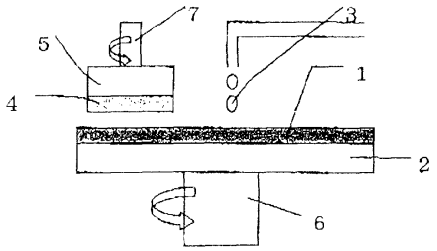
<74> 10, 12: 양면 테이프 11: 쿠션층 13: 이형지(필름)

<75> 14: 개구부를 가로막는 부재 15: 레이저 간섭계

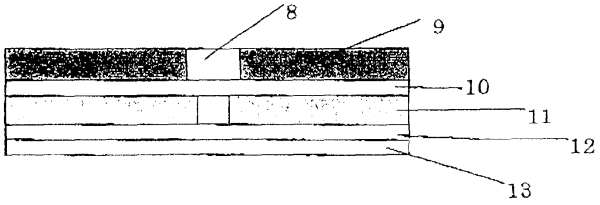
<76> 16: 레이저 빔

도면

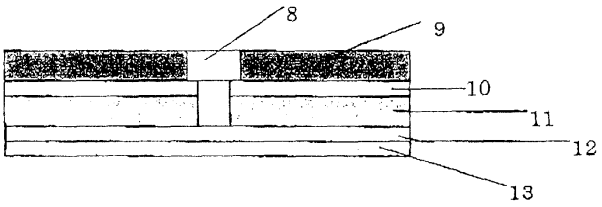
도면1



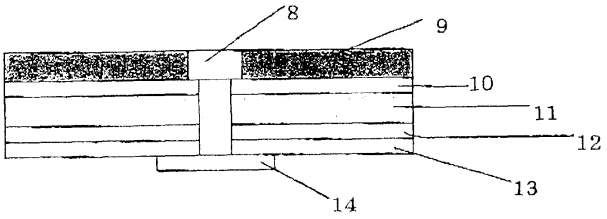
도면2



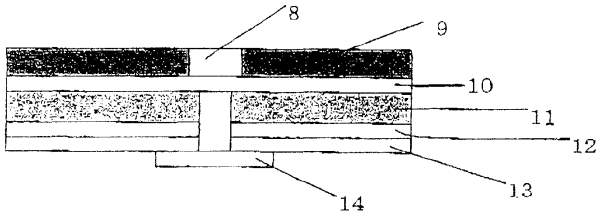
도면3



도면4



도면5



도면6

