

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. H01L 21/304 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년04월17일 10-0571449 2006년04월10일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2002-7015966	(65) 공개번호	10-2003-0004421
(22) 출원일자	2002년11월25일	(43) 공개일자	2003년01월14일
번역문 제출일자	2002년11월25일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2001/016869	(87) 국제공개번호	WO 2001/91971
국제출원일자	2001년05월24일	국제공개일자	2001년12월06일

(81) 지정국                      국내특허 : 일본, 대한민국,  
  
                                        EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 터키,

(30) 우선권주장	60/207,938	2000년05월27일	미국(US)
	60/222,099	2000년07월28일	미국(US)

(73) 특허권자                      롬 앤드 하스 일렉트로닉 머티리얼스 씨애플 홀딩스 인코포레이티드  
미합중국 19899 델라웨어 윌밍톤 노쓰 마켓 스트리트 1105 슈트 1300

(72) 발명자                      비슈와나탄아런  
미국델라웨어주19810월밍턴로밀리로드3203  
  
제임스데이빗비.  
미국델라웨어주19711뉴웍아로니링크드라이브221  
  
쿨리멜버른  
미국펜실베이니아주19310스틸빌브리슨로드20  
  
버크피터에이.  
미국워싱턴주98661밴쿠버5000엔이72에브뉴알116  
  
시드너데이빗  
미국델라웨어주19711뉴웍타이슨즈포드로드36  
  
소조셉케이.  
미국델라웨어주19711뉴웍나이팅게일씨클20  
  
로버츠존브이.에이치.  
미국델라웨어주19702뉴웍웨스트컨트리레인17

(74) 대리인                      장수길  
                                        김영

심사관 : 여덕호

## (54) 화학 기계적 평탄화용 연마 패드

### 요약

본 발명은 연마 패드 및, 반도체 디바이스 또는 이의 전구체의 표면을 연마하고 반도체 웨이퍼 상의 금속 상감 구조물을 평탄화하는 방법에 관한 것이며, 여기서, 당해 패드의 연마층은 경도가 약 40 내지 70 쇼어 D이고, 인장에 대한 저장 모듈러스( $E'$ )가 40℃에서 약 100 내지 2,000MPa이며, 30℃ 및 90℃에서의 저장 모듈러스( $E'$ ) 비가 약 1 내지 5이다. 패드를 약 25℃의 주위 온도에서 24시간 동안 탈이온수에 침지시킬 경우, 패드의 각각의 길이 치수는 약 1% 미만으로 변하고, 패드의 경도는 약 30% 미만으로 감소한다.

### 색인어

화학 기계적 평탄화(CMP), 연마 패드, 모듈러스, 에너지 감쇄, 표면 조도

### 명세서

본 발명은 일반적으로 반도체 디바이스를 제작하는 동안 기판, 특히 금속 또는 금속-함유 기판을 연마 및/또는 평탄화하는 데 사용되는 연마 패드에 관한 것이다.

화학-기계적 평탄화("CMP")는 집적회로 디바이스 상에 편평면을 제조하기 위해 반도체 산업에서 최근 이용되고 있는 공정이다. 이러한 공정은 문헌(참조: "Chemical Mechanical Planarization of Microelectronic Materials" J. M. Steigerwald, S. P. Murarka, R. J. Gutman, Wiley, 1997)에 논의되어 있다. CMP는 집적회로 디바이스 전구체와 연마 패드 사이에 연마 슬러리 또는 연마 유체를 유동시키거나 위치시키고, 상기 디바이스와 패드를 비스듬하게 위치시킨 상태로 패드와 디바이스를 서로 상대적으로(relative to one another) 이동시킴을 포함한다. 이러한 연마는 종종 다음을 평탄화하는데 사용된다; i. 절연층, 예를 들면, 산화규소 및/또는 ii. 금속층, 예를 들면, 텅스텐, 알루미늄 또는 구리.

반도체 디바이스가 점차 복잡체화(이는 보다 미세한 피쳐 기하 형태(feature geometry) 및 보다 많은 수의 금속화 층을 필요로 함)되어감에 따라, CMP는 일반적으로 요구되는 더 많은 성능 표준들을 만족시켜야 한다. 비교적 최신의 CMP 공정에서는 금속 상감(象嵌: damascene) 공정에 의해 금속 배선(metal interconnect)을 제작한다(문헌 참조: S. P. Murarka, J. Steigerwald, and R. J. Gutmann, "Inlaid Copper Multilevel Interconnections Using Planarization by Chemical Mechanical Polishing", MRS Bulletin, pp. 46-51, June 1993).

상감 연마의 경우, 연마된 기판은 일반적으로 균질한 하나의 층이라기 보다는 복합체이며, 일반적으로 다음의 기본 단계를 포함한다: i. 절연체 표면 상에 일련의 금속 도체 영역(플러그 및 라인)을 석판인쇄하는 단계; ii. 노광시킨 절연체 표면을 목적하는 깊이로 에칭시키는 단계; iii. 감광성 내식막을 제거한 후, 접착층과 확산 차단층을 도포하는 단계; iv. 그후, 두꺼운 전도성 금속막을 플러그와 라인의 절연체 재료 표면보다 높게 증착시키는 단계; v. 이어서, 금속 표면을 아래 놓여있는 절연체 표면 높이로 되도록 연마하여 절연체 재료에 의해 떨어져 있는 불연속적인 전도성 플러그와 라인을 제조하는 단계.

이상적인 경우에는, 연마 후, 전도성 플러그와 라인이 완전 평면이며, 모든 경우에 단면 두께가 동일하다. 실제로, 금속 구조물의 폭 전반에 걸쳐 두께가 상당히 차이날 수 있으며, 종종 피쳐의 중심 두께가 가장자리 두께보다 더 작을 수 있다. 통상적으로 "디싱(dishing)"이라고 하는 이러한 효과는, 전도성 구조물의 단면적의 변화로 인해 전기 저항의 변화를 초래할 수 있기 때문에, 일반적으로 바람직하지 않다. (연질 금속 도체 피쳐를 둘러싸고 있는) 경질 절연층이 금속 피쳐보다 더 느린 속도로 연마되기 때문에 디싱이 발생한다. 따라서, 절연 영역이 평탄하게 연마되어갈 때, 연마 패드가 주로 금속 피쳐의 중심으로부터 도체 물질을 마멸시키는 경향이 있어 이로 인해 최종 반도체 디바이스의 성능을 저해할 수 있다.

본 발명은 탄성 회복률(elastic recovery)이 낮고, 다수의 공지된 연마 패드에 비해 상당한 의탄성(anelastic property)을 나타내는 연마 패드에 관한 것이다. 이하, 본 발명의 양태를 다음의 상세한 설명을 참고로 하여 실시예에 의해 설명할 것이다.

몇가지 양태에서, 본 발명의 연마 패드는 추가로, (i) 약 1 내지 약 9micron의 표면 조도(Ra), (ii) 약 40 내지 약 70 쇼어(shore) D의 경도 및 (iii) 40℃에서 약 2000MPa 이하의 인장에 대한 저장 모듈러스(E')를 특징으로 한다. 한 가지 양태에서, 본 발명의 연마 패드는 30℃ 및 90℃에서의 저장 모듈러스(E')의 비가 약 5 미만, 바람직하게는 약 4.6 미만, 보다 바람직하게는 약 3.5 미만임을 특징으로 한다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 연마 패드는 30℃ 및 90℃에서의 E'의 비가 약 1.0 내지 약 5.0이고 에너지 감쇄(KEL)가 약 100 내지 약 1000(1/Pa)(40℃)임을 특징으로 한다. 또 다른 양태에서, 본 발명의 연마 패드는 약 2 내지 약 7micron의 표면 조도(Ra), 약 45 내지 약 65 쇼어 D의 경도, 40℃에서 약 150 내지 약 1500MPa의 저장 모듈러스 E', 약 125 내지 약 850(1/Pa, 40℃)의 KEL 및 약 1.0 내지 약 4.0의 30℃ 및 90℃에서의 E'의 비를 나타낸다. 또 다른 양태에서, 본 발명의 연마 패드는 약 3 내지 약 5micron의 표면 조도(Ra), 약 55 내지 약 63 쇼어 D의 경도, 40℃에서 약 200 내지 약 800MPa의 저장 모듈러스 E', 약 150 내지 약 400(1/Pa, 40℃)의 KEL 및 약 1.0 내지 약 3.5의 30℃ 및 90℃에서의 E'의 비를 나타낸다.

추가 양태에서, 저장 모듈러스(E') 값은, 패드가 (충분히) 가수분해에 안정한 한, 약 100MPa 만큼 낮을 수 있다. 패드가 수성 유체에 의해 점차 영향을 받음에 따라, 이러한 안정성이 실질적으로 안정한 패드 특성 및 연마 성능을 특징지운다. 따라서, 본 발명의 양태는 가수분해에 안정한 연마 패드를 제공한다.

또 다른 양태에서, 본 발명은, (i) 크기가 마이크론 이하인 입자를 임의로 함유하는 수성 액체와 함께 패드 표면에 웨이퍼를 압착시키고, (ii) 압착하에 웨이퍼와 연마 패드를 서로 상대적으로 운동(relative motion)시키는 기계적 이동 또는 이와 유사한 유형의 이동을 제공하여 이동식 압착 접촉에 의해 웨이퍼 표면이 평탄하게 제거되도록 함으로써 반도체 웨이퍼 상의 금속 상감 구조물을 연마하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 연마 패드는, 특히 압착 동안, 높은 에너지 분산과 함께 높은 패드 강성을 나타낼 수 있다. 바람직하게는, 상기 패드는 용이하고 일관적으로 재현될 수 있는 안정한 형태를 나타낸다. 또한, 패드 표면은 바람직하게는 글레이징에 대한 내성이 있어, 덜 빈번하고 덜 공격적인 컨디셔닝을 필요로 하므로, 패드 마모율이 낮고 패드 수명이 더 길다. 한 가지 양태에서, 본 발명의 연마 패드는 공지된 연마 패드에 비해, 금속 피처의 디성이 낮고, 산화물 침식이 적으며, 패드 컨디셔닝이 감소되고, 금속 제거율이 높으며, 양호한 평탄화 및/또는 보다 낮은 불량률(스크래치 및 광점 결함)을 나타낸다.

본 발명의 연마 패드는, 패드가 연마 동안 낮은 탄성 회복률을 나타내도록, 다수의 상이한 방법들 중의 어느 하나의 방법으로 제조할 수 있다. 우레탄이 예시적인 패드 재료이기는 하지만, 본 발명은 폴리우레탄에 제한되는 것은 아니며 본원에 기재된 낮은 탄성 회복률을 제공할 수 있는 기타의 화학 양태를 포함할 수 있다. 연마 패드는 열가소성 또는 열경화성일 수 있고 충전되거나 충전되지 않을 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 본 발명의 연마 패드는 다수의 중합체 가공법, 예를 들면, 캐스팅, 성형, 피복, 압출, 포토이미징(photoimaging), 인쇄, 소결 등을 포함하지만 이에 국한되지 않는 가공법 중의 어느 한가지에 의해 제조할 수 있다.

예시적인 양태에서, 본 발명의 연마 패드는 다음의 특성들 중의 하나 이상을 나타낸다:

1. 도체 및 플러그와 같은 전도성 피처의 디성이 최소화되고,
2. 웨이퍼 표면 전반에 걸쳐 다이-수준의 평탄면이 성취되고/되거나,
3. 스크래치 및 광점 결함과 같은 결함이 최소화되어 반도체 디바이스의 전기적 성능에 악영향을 미치지 않는다.

상기한 특성들은 연마 패드의 물리적 특성에 의해 영향을 받을 수 있으며 때때로 이에 의해 조절되기도 하지만, 연마 패드는 또한 패드, 슬러리, 연마 도구 및 연마 조건 간의 상호작용 및 연마 공정의 모든 측면에 의존적이다.

한 가지 양태에서, 본 발명의 연마 패드는 연마 표면이 평활하고 슬러리 유동을 위한 마이크로채널 및 나노-돌기(nano-asperity)를 보유하여 연마를 촉진시킴을 특징으로 한다. 패드 조도를 최소화하는 한 가지 방법은 비충전 매트리를 제조하는 것인데, 그 이유는 충전제 입자가 패드 조도를 높이는 경향이 있기 때문이다.

패드 컨디셔닝도 중요할 수 있다. 패드 표면에 마이크로채널을 형성시키고 패드 표면의 친수성을 증가시키기 위해서는 일반적으로 충분한 컨디셔닝이 필요하지만, 과도한 컨디셔닝은 표면을 지나치게 거칠게 만들어 오히려 바람직하지 않은 디성을 증가시킬 수 있다.

본 발명의 패드는 바람직하게는 낮은 탄성 반발을 나타낸다. 이러한 반발은 종종 몇가지 계측법 중의 어느 하나에 의해 정량할 수 있다. 아마도, 이러한 계측법 중의 가장 간단한 것으로는 정적 압축 하중의 적용 및 압축률과 탄성 회복률 측정이 포함된다. 압축률은 일정 하중하에서의 물질의 압축 변형으로서 정의되며, 패드의 원래 두께의 %로서 나타내어진다. 탄성 회복률은 패드 표면으로부터 하중을 제거했을 때 회복되는 압축 변형분으로서 정의된다.

그러나, 탄성 반발에 대한 상기의 시험은, 본원에 기재된 연마 패드에 적용할 경우 결함을 나타낼 수 있는데, 그 이유는 연마는 동적인 공정이므로 정적인 파라미터를 사용해서는 정확하게 정의할 수 없기 때문이다. 또한, 연마 패드는 점탄성 거동을 나타내는 중합체성인 경향이 있으므로 동력학적 분석법을 사용하는 것이 보다 나은 방법일 것이다(문헌 참조; J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", New York, Wiley, 1961).

점탄성 물질은 가해진 변형에 대한 반응으로 점성 거동과 탄성 거동을 둘 다 나타낸다. 생성된 응력 시그널은 2가지 성분으로 분리할 수 있다: 변형(strain)과 동위상에 있는 탄성 응력, 및 변형 속도와는 동위상에 있지만 변형과는 90° 위상에 있는 점성 응력. 탄성 응력은 물질이 탄성 고체로서 거동하는 정도의 척도이고, 점성 응력은 물질이 이상적인 유체로서 거동하는 정도의 척도이다. 탄성 응력과 점성 응력은 변형에 대한 응력의 비(이러한 비를 모듈러스로서 정의할 수 있다)를 통한 물질 특성과 관련된다. 따라서, 변형에 대한 탄성 응력의 비는 저장(또는 탄성) 모듈러스이고 변형에 대한 점성 응력의 비는 손실(또는 점성) 모듈러스이다. 장력 또는 압축하에 시험을 수행하는 경우, E' 및 E''는 각각 저장 모듈러스와 손실 모듈러스를 나타낸다.

저장 모듈러스에 대한 손실 모듈러스의 비는 응력과 변형 간의 위상각 이동( $\alpha$ )의 탄젠트이다. 따라서,  $E''/E' = \tan \delta$ 이고, 이는 물질의 제동능의 척도이다.

연마는 연마 패드와 웨이퍼 둘 다의 운전 운동(cyclic motion)을 포함하는 동적인 공정이다. 연마 사이클 동안 일반적으로 에너지가 패드로 전달된다. 이러한 에너지의 일부는 열로서 패드 내부에 분산되고, 에너지의 나머지 일부는 패드 내에 저장되었다가 연마 사이클 동안 탄성 에너지로서 방출된다. 후자가 디형 현상을 야기시키는 것으로 믿어진다.

반발이 비교적 낮고 운전 변형 동안 비교적 다량의 에너지를 흡수하는 패드는 연마 동안 비교적 소량의 디형을 야기시키는 것으로 밝혀졌다. 이러한 효과를 정량적으로 설명하는 데 사용될 수 있는 몇가지 파라미터가 있다. 가장 간단한 것은 앞서 정의한  $\tan \delta$ 이다. 그러나, 연마 성능을 예측하기 위한 또 다른 파라미터가 "에너지 감쇄(Energy Loss Factor)"로서 공지되어 있다. ASTM D4092-90("Standard Terminology Relating to Dynamic Mechanical Measurements of Plastics")에서는 이러한 파라미터를 각 변형 사이클에서 손실된 단위 용적당 에너지로서 정의한다. 즉, 이는 응력-변형 히스테리시스 루프 내부의 면적의 측정치이다.

에너지 감쇄(KEL)은  $\tan \delta$ 와 탄성 저장 모듈러스(E') 둘 다의 함수이며, 다음 수학식으로 정의할 수 있다.

#### 수학식 1

$$KEL = \tan \delta \cdot 10^{12} / [E' \cdot (1 + (\tan \delta)^2)]$$

위의 수학식 1에서,

E'는 파스칼 단위이다.

패드의 KEL값이 높을수록, 일반적으로 탄성 반발이 낮아지고 관찰되는 디형도 적어진다.

패드의 KEL값을 증가시키는 한 가지 방법은 이를 연질화시키는 것이다. 그러나, 이러한 방법에서는 패드의 KEL이 증가됨에 따라 패드의 강성이 감소되는 경향이 있다. 이는 패드의 평탄화 효율을 감소시킬 수 있으므로, 일반적으로 바람직하지 않다.

패드의 KEL값을 증가시키는 방법은 KEL이 강성을 감소시키지 않으면서 증가될 수 있도록 패드의 물리적 조성을 변화시키는 것이다. 이는 패드 중의 경질 세그먼트(또는 상)와 연질 세그먼트(또는 상)의 조성 및/또는 패드 중의 경질 세그먼트(또는 상) 대 연질 세그먼트(또는 상)의 비를 변화시킴으로써 성취할 수 있다. 이로 인해 적당히 높은 경도와 함께 허용 가능한 정도로 높은 강성을 가지므로 탁월한 평탄화 효율을 나타내는 패드가 생성된다.

중합체 블렌드의 형태가 이의 최종 특성을 결정할 수 있으므로, 이것이 상이한 용도에서의 중합체의 최종 용도 성능에 영향을 미칠 수 있다. 중합체 형태는 중합체를 제조하는 데 사용되는 성분들의 특성과 제조방법에 의해 영향을 받을 수 있다. 연마 패드를 제조하는 데 사용되는 중합체의 구성성분은, 생성된 패드 형태가 안정적이고 재현이 용이하도록, 적절하게 선택해야 한다.

본 발명의 또 다른 양태에서, 연마 패드를 제조하는 데 사용되는 중합체의 유리 전이 온도는 패드의 강성에 상당한 영향을 미치지 않으면서 주위 온도 이하로 내려간다. 패드의 유리 전이 온도(Tg)가 내려갈수록 패드의 KEL은 증가하므로, 20℃ 내지 100℃의 통상의 연마 온도 범위에서 강성이 거의 변하지 않는 패드가 생성된다. 따라서, 연마 온도의 변화는 패드의 물리적 특성, 특히 강성에 미세한 영향을 미친다. 이로 인해, 보다 예측 가능하고 일관적인 성능을 초래할 수 있다.

본 발명의 한 가지 양태의 특성은 유리 전이 온도를 실온 이하로 변화시킬 수 있는 능력과 Tg 이상에서의 저장 모듈러스(E')가 온도를 증가시키더라도 일정하며 연마 평탄화를 성취하기에 충분한 정도로 높은 제형을 설계할 수 있는 능력이다. 저장 모듈러스(E')의 일관성은 종종 가교결합, 연화 온도가 높은 경질 상의 상 분리 또는 무기 충전제(알루미나, 실리카, CaCO<sub>3</sub>)의 첨가에 의해 향상될 수 있다.

중합체의 Tg(유리 전이 온도)를 주위 온도 이하로 변화시킴에 의한 또다른 이점은, 본 발명의 몇가지 양태에서, 생성되는 패드 표면이 글레이징에 대한 내성이 보다 높을 수 있다는 것이다.

본 발명의 패드의 특성으로는 다음의 것들이 포함된다:

1. 높은 패드 강성 및 패드 표면 경도,
2. 높은 에너지 분산(높은 KEL),
3. 용이하고 일관성있게 재현될 수 있고, 연마 동안 상당히 또는 불리하게 변화하지 않는 안정한 형태,
4. 패드 표면에 글레이징이 감소되어 덜 빈번하고 덜 공격적인 컨디셔닝을 필요로 하므로 연마 동안의 패드 마모율이 낮고 패드 수명이 길며,
5. 기공 및 표면 간극이 없어, 사용된 슬러리를 트래핑하고 패드 조도를 증가시키는 포켓을 감소시키고/시킴(이는 웨이퍼 결함의 주요 원천을 감소시켜 거의 제거한다),
6. 패드의 화학적 성질을, 각종 웨이퍼를 연마시키는 데 적합하도록, 용이하게 변경할 수 있다.

상기한 특성들 중의 하나 이상은 종종 다음의 연마 이익으로 전환될 수 있다:

1. 높은 패드 강성으로 인해 평면성이 양호한 웨이퍼가 수득된다;
2. 패드의 상층을 글레이징을 낮추면서 보다 용이하고 균일하게 컨디셔닝시키며, 이로 인해, 기타의 패드, 예를 들면, IC1010에 비해 연마된 IC 웨이퍼 상의 스크래치 및 LPD 결함이 감소된다;
3. 과연마(overpolish) 시간을 연장시키더라도 패턴 웨이퍼 상에 최종 디성이 보다 적게 보인다. 이는 높은 KEL과 높은 저장 모듈러스(E') 간의 유리한 조합으로 인해 야기된다;
4. 표준 패드와 비교하여, 패턴 웨이퍼 상의 연마 윈도우가 보다 크다;
5. 패턴 웨이퍼 상에서 관찰되는 피쳐 특이적 디성이 없다; 및/또는
6. 20℃ 내지 100℃의 통상의 연마 온도 범위에서 강성이 거의 변하지 않으므로 매우 안정하고 균일한 연마가 가능하다.

요약하면,

1. 금속 CMP용 패드는 일반적으로 하기의 특성들 중의 하나 이상이 최적으로 조합되어 있다: 강성(저장 모듈러스( $E'$ ) 및 두께), 에너지 감쇄(KEL), 저장 모듈러스( $E'$ )-온도 비, 경도 및 표면 조도: 연마 조성을 변화시킴으로써, 이들은 어느 정도 독립적으로 제어할 수 있다;
2. 탄성 회복률이 낮은 패드는 일반적으로 금속 CMP 연마 동안 피처의 디성이 적다;
3. 낮은 탄성 회복률은 "에너지 감쇄"(KEL)를 기초하여 정의할 수 있다;
4. 이러한 파라미터의 범위가 아래에 제시되어 있다:

파라미터	범위	바람직한 범위	가장 바람직한 범위
두께(mil)	20 - 100	30 - 90	40 - 80
표면 조도, Ra( $\mu$ )	1 - 9	2 - 7	3 - 5
경도(쇼어 D)	40 - 70	45 - 65	55 - 63
저장 모듈러스, $E'$ (MPa)(40℃)	100 - 2000	150 - 1500	200 - 800
KEL(1/Pa)(40℃)	100 - 1000	125 - 850	150 - 400
30℃ 및 90℃에서의 $E'$ 비	1.0 - 4.6	1.0 - 4.0	1.0 - 3.5

저장 모듈러스( $E'$ )와 에너지 감쇄(KEL)는 40℃의 온도와 10radian/sec의 주파수에서 동력학적 분석법을 사용하여 측정한다. KEL은 앞서 정의한 수학적식을 사용하여 계산한다.

맨 아랫줄은 30℃ 및 90℃에서 측정한 저장 모듈러스( $E'$ )의 비를 나타낸다. 이는 연마에 유용한 온도 범위를 나타낸다. 이상적으로, 저장 모듈러스( $E'$ )는 온도를 증가시키더라도 가능한 한 거의 변하지 않으며 일직선이다(즉, 탄성률의 비가 거의 균일하다). 표면 조도값은 컨디셔닝 후의 값이다.

상기한 표로부터, 본 발명의 패드는 일반적으로 완만한 저장 모듈러스( $E'$ )-온도 반응을 나타내며, 높은 저장 모듈러스( $E'$ ) 값과 함께 높은 KEL값을 가지며, 컨디셔닝 후의 표면 조도가 낮은 것이 분명하다.

#### 실시예

본 발명의 패드는, 예를 들면, 캐스팅, 성형, 압출, 포토이미징, 인쇄, 소결, 피복과 같은 전형적인 패드 제조기법으로 제조할 수 있다. 패드는 충전되지 않거나, 중합체성 마이크로벌룬(microballoon) 또는 무기 충전제(예를 들면, 실리카, 알루미늄 나 및 탄산칼슘)와 같은 물질로 임의로 충전될 수 있다.

본 발명의 패드는 통상의 회전식 연마기 및 차세대 선형 연마기(롤 또는 벨트 패드) 둘 다에 유용하도록 설계할 수 있다.

또한, 본 발명의 패드는 통상의 연마제 함유 슬러리로 연마하는 데 사용하도록 설계할 수 있거나, 또는 연마제를 패드 또는 입자가 없는 반응성 액체를 사용하는 패드에 혼입시킬 수 있거나, 또 다른 양태에서, 본 발명의 패드는 어떠한 연마제도 첨가하지 않은 상태에서 입자가 없는 반응성 액체를 사용할 수 있다(이러한 조합은 구리와 같은 재료를 연마하는 데 특히 유용하다).

다음의 비제한적인 실시예에서 본 발명의 이익을 예시한다. 실시예 1과 실시예 2는 비교용 패드를 나타낸다.

#### 비교 실시예 1

당해 실시예는 미국 특허 제5,578,362호와 제5,900,164호에 기재된 패드에 관한 것이다.

폴리에테르계 액체 우레탄[유니로얄(Uniroyal)에서 제조한 아디프렌(ADIPRENE)<sup>R</sup> L325] 2997g과 4,4-메틸렌-비스-클로로아닐린(MBCA) 768g을 약 65℃에서 혼합하여 중합체성 매트릭스를 제조한다. 이 온도에서, 우레탄/다관능성 아민 혼합물의 가사 시간(pot life, 可使時間)은 약 2.5분이다; 이 시간 동안, 중공 탄성 중합체성 미소구체[엑스판셀(EXPANCEL)<sup>R</sup> 551DE] 약 69g을 고전단력 혼합기를 사용하여 3450rpm에서 블렌딩시켜 미소구체를 혼합물 중에 균일하게 분포시킨다. 최종 혼합물을 금형으로 옮겨 약 15분 동안 겔화시킨다.

그후, 금형을 경화 오븐에 두고 약 93℃에서 약 5시간 동안 경화시킨다. 이어서, 금형 온도가 약 21℃로 될 때까지, 혼합물을 약 4 내지 6시간 동안 냉각시킨다. 그후, 성형품을 박막 시트로 되도록 얇게 베어내고(skived), 표면에 마크로채널이 생기도록 이를 기계적으로 가공한다("패드 1A").

유사하게, 또다른 충전된 패드("패드 1C")를, 아디프렌<sup>R</sup> L325를 화학양론적 동량의 아디프렌<sup>R</sup> L100으로 대체하는 것을 제외하고는 상기와 유사한 방법으로 제조한다.

제3 패드("패드 1B")는, 폴리우레탄을 충전시키지 않는 것을 제외하고는 상기한 바와 동일한 제조방법으로 제조한다.

비교 실시예 2

당해 실시예는 미국 특허 제6,022,268호에 기재된 성형법으로 제조한 패드("패드 2A")에 관한 것이다.

연마 패드를 형성하기 위해, 2개의 액체 스트림을 혼합하여, 필요한 패드의 형상을 갖는 밀폐된 금형에 주입한다. 금형의 표면은 전형적으로 홈이 파여져 있는데, 이렇게 하여 수득한 성형 패드도 홈이 파여진 마크로텍스처를 가지므로 슬러리 운반이 촉진된다. 제1 스트림은 중합체성 디올과 중합체성 디아민과의 혼합물과 아민 촉매로 이루어진다. 제2 스트림은 디페닐메탄디이소시아네이트(MDI)로 이루어진다. 사용되는 디이소시아네이트의 양은 디올과 디아민 그룹과 완전히 반응시킨 후에도 약간의 잉여량을 제공하도록 하는 양이다.

혼합 스트림을 약 70℃에서 가열된 금형에 주입하여 상분리된 폴리우레탄-우레아 중합체성 물질을 형성한다. 필요한 중합시간이 끝난 후, 망상형 패드 형태의 고화된 성형품을 금형으로부터 분리한다.

표 1은 실시예 1 및 실시예 2에 기재된 패드에 대한 주요 물리적 특성을 나타낸다.

**[표 1]**  
패드 1A, 패드 1B, 패드 1C 및 패드 2A의 물리적 특성

파라미터	패드 1A	패드 1B	패드 1C	패드 2A
실시예 번호	1A	1B	1C	2
표면 조도, Ra(μ)	10-14	2-5	1C1000과 유사함	1-4
경도(쇼어 D)	50-55	73	29	60-65
저장 모듈러스, E'(MPa)(40℃)	370	926	26	1580
KEL(1/Pa)(40℃)	243	108	766	33
30℃ 및 90℃에서의 E'비	5.2	6.4	7.5	11.8

실시예 3

실시예 3은 실시예 1에 기재된 바와 유사한 캐스팅법을 사용하여 본 발명에 따르는 충전된 패드 및 충전되지 않은 패드를 제조하는 방법을 예시한다.

충전되지 않은 캐스팅(실시예 3A, B 및 C)을 이론량의 95%의 MBCA 경화제를 사용하여 경화시킨 표 2에 도시된 이소시아네이트 아디프렌을 사용하여 제조한다. 제조방법은 아디프렌과 MBCA 성분을 철저히 혼합하고 초기 혼합물을 환형 금형에 부어 캐스팅을 형성하는 것으로 구성된다. 금형 온도를 100℃로 하고, 이어서, 캐스팅을 100℃에서 16시간 동안 후경화시킨다. 후경화시킨 후, 환형 캐스팅을 50mil 두께의 시트로 되도록 얇게 베어내고(skived), 표면에 마크로채널이 생기도록 이를 기계적으로 가공한다. 채널은 통상적으로 깊이가 15mil이고 폭이 10mil이며 피치가 30mil이다. 캐스팅의 특성이 표 2에 나타나 있으며, 이는 CMP 공정에서 금속층을 연마시키는 데 필요한 주요 물리적 특성들의 바람직한 조합을 예시하고 있다.

실시예 3D는 엑스판셀<sup>R</sup> 551DE 2중량%를 함유하며 실시예 1에 기재한 바와 같이 제조한다.



**[표 2]**  
캐스트 패드의 특성

실시에 번호	3A	3B	3C	3D
유형	비충전	비충전	비충전	비충전
아디프렌 <sup>R</sup> (1)	LF1950A	LF950A	LF700D	LF751D
엑스판셀 <sup>R</sup> 551DE	0	0	0	0
경도(쇼어 D)	40	50	70	59
저장 모듈러스, E' (MPa)(40℃)	120	122	533	452
KEL(1/Pa)(40℃)	714	666	285	121
30℃ & 90℃에서의 E'비	1.3	1.1	2.5	2.7

(1) : 아드프렌<sup>R</sup> LF 제품은 유니로알 케미칼 캄파니 인코포레이티드(Uniroyal Chemical Company Inc.)에서 제조한 톨루엔 디이소시아네이트계 예비중합체이다.

#### 실시에 4

실시에 4는 실시에 2에 기재된 바와 유사한 성형법을 사용하여 본 발명의 패드를 제조하는 방법을 예시한다. 표 3은 성형법에 의해 제조한 전형적인 패드의 조성 및 주요 물리적 특성을 나타낸다. 성형 조건은 실시에 2에 기재되어 있는 바와 같다.

**[표 3]**  
성형 패드의 조성 및 특성

조성	실시에			
	4A	4B	4C	4D
폴리아민(당량 425)	24.71	18.42	18.43	34.84
폴리아민(당량 220)	24.71	30.05	30.56	24.39
폴리프로필렌 글리콜 (당량 1000)	21.18	20.77		
폴리프로필렌 글리콜 (당량 2100)			21.12	10.45
MDI(당량 144.5)	29.39	30.77	29.56	30.33
경도(쇼어 D)	52	51	57	60
저장 모듈러스, E' (MPa)(40℃)	196	214	657	690
KEL(1/Pa)(40℃)	517	418	208	199
30℃ 및 90℃에서의 E'비	4.6	4.1	4.2	3.4
표준 구리 제거율	0.713	0.648	0.616	0.919

숫자는 각 성분의 중량%를 나타낸다

미세한 구리 피처에 대한 디성을 측정하기 위해 패턴화된 구리 웨이퍼를 연마하는 데 표 3으로부터의 전형적인 패드 제형을 사용한다. 연마 성능을 실시에 1에서 제조한 패드와 비교한다.

이들 패드 둘 다를 플래튼 속도(platen speed)를 141rpm으로 하고 캐리어 속도를 139rpm으로 하며 강하력(down-force)을 4psi로 하여 연마기(Applied Materials' MIRRA polisher)를 사용하여 연마시킨다. 패드 둘 다를 사용 전에 ABT 컨디셔너를 이용하여 예비컨디셔닝시킨다. 웨이퍼 사이를 후컨디셔닝시킨다. 상이한 치수의 구리 피처를 함유하는 세마테크 패턴 웨이퍼 931 시험 마스크를, 패드와 로델(Rodel)로부터의 실험용 구리 슬러리(CUS3116)를 함께 사용하여 연마한다.



연마 후, 원자력 현미경을 사용하여 구리 피처의 디성을 측정한다. 오르보트 인스트루먼트 리미티드(Orbot Instruments Ltd.) 웨이퍼 검사 시스템을 사용하여 결함을 측정한다. 표 4에는 연마시킨 패드에 대한 디성 및 결함 데이터가 요약되어 있다.

[표 4]  
성형 패드에 대한 패턴화된 웨이퍼 연마 데이터

패드 유형	피처 크기 및 유형에 대비시킨 디성(A)				
	10 μ 라인	25 μ 라인	100 μ 라인	결함 패드	디펙츠(Defects)(#)
IC1010 대조군	1037	1589	2197	2009	14760
성형 패드	455	589	775	392	265

이러한 데이터로부터 성형 패드가 디성 및 결함률(defectivity)을 상당히 감소시키는 것이 분명하다.

실시예 5

실시예 5는 압출법을 사용하여 열가소성 중합체로부터 본 발명의 패드를 제조하는 방법을 예시한다. 폴리에테르형 열가소성 폴리우레탄을 하계 혼합기를 사용하여 4micron 또는 10micron 탄산칼슘 20중량%와 블렌딩시킨다. 수득한 블렌드를 비충전 중합체와 함께 이중 압출기(제조원; American Leistritz)를 사용하여 50mil 시트로 되도록 압출시킨다. 상기의 폴리에테르계 TPU를 연화제 폴리에스테르계 TPU와 함께 블렌딩시켜 추가의 제형을 제조한다. 이에 탄산칼슘을 재충전시킨다. 시트의 주요 물리적 특성을 측정하여 표 5에 나타낸다.

[표 5]  
압출 패드의 조성 및 특성

조성	실시예					
	5A	5B	5C	5D	5E	5F
폴리에테르계 TPU (공칭 경도 65D)(중량%)	100	80	80	75	60	60
폴리에스테르계 TPU (공칭 경도 45D)(중량%)	-			25	20	20
4micron 탄산칼슘(중량%)	-	20			20	
10micron 탄산칼슘(중량%)	-		20			20
저장 모듈러스, E'(MPa)(40℃)	204	567	299	416	309	452
KEL(1/Pa)(40℃)	547	167	394	168	269	170
30℃ 및 90℃에서의 E'비	2.4	1.7	2.2	1.6	1.8	1.6

열가소성 폴리우레탄(TPU) 실시예를 사용하여 본 발명을 예시하였지만, 본 발명은 TPU에 제한되는 것은 아니다. 나일론, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리메타크릴레이트와 같은 기타의 열가소성 또는 열경화성 중합체도, 주요한 특성 기준을 성취하는 한, 사용할 수 있다. 비충전 열가소성 중합체에 의해서는 성취될 수 없다고 하더라도, 상기 특성들은, 유기 또는 무기 충전제 또는 보강제로 충전하거나 기타의 중합체와 블렌딩하거나, 공중합, 가소화시키거나, 중합체 제형화에 관한 기술분야의 숙련자들에게 공지된 기타의 제형화 기법에 의해 기재 중합체 특성을 개질시킴으로써 실현할 수 있다.

미세한 구리 피처에 대한 디성을 측정하기 위해 구리 패턴화된 웨이퍼를 연마하는 데 표 5으로부터의 전형적인 패드 제형을 사용한다. 연마 성능을 실시예 1에서 제조한 패드와 비교한다.

이들 패드 둘 다를 플레튼 속도를 141rpm으로 하고 캐리어 속도를 139rpm으로 하며 강하력(down force)을 4psi로 하여 연마기(Applied Materials' MIRRA polisher)를 사용하여 연마시킨다. 패드를 둘 다 사용하기 전에 ABT 컨디셔너를 이용하여 예비컨디셔닝시킨다. 웨이퍼 사이를 후컨디셔닝시킨다. 상이한 치수의 구리 피처를 함유하는 세마테크 패턴 웨이퍼 931 시험 마스크를, 패드와 슬러리를 함께 사용하여 연마한다.

연마 후, 원자력 현미경을 사용하여 구리 피처의 디형을 측정한다. 오르보트 인스트루먼츠 리미티드 웨이퍼 검사 시스템을 사용하여 결함을 측정한다. 표 6에는 연마시킨 패드에 대한 디형 및 결함 데이터가 요약되어 있다.

**[표 6]**  
**압출 패드에 대한 패턴화된 웨이퍼 연마 데이터**

패드 유형	피처 크기 및 유형에 대비시킨 디형(A)			
	10 μ 라인	25 μ 라인	100 μ 라인	결합 패드
대조군	1037	1589	2197	2009
압출 패드	750	923	1338	641

이러한 데이터로부터 압출 패드가 디형을 상당히 감소시키는 것이 분명하다.

가수분해 안정성에 관하여, 다음의 표에 실온(25℃)에서 24시간 동안 탈이온수에 침지시킨 후의 패드 특성 변화가 나타나 있다.

물에 침지시킨 후의 패드 특성 변화

파라미터	실시에 4D			실시에 5A			실시에 3C		
	건조 중량	습윤 중량	변화율 (%)	건조 중량	습윤 중량	변화율 (%)	건조 중량	습윤 중량	변화율 (%)
팽윤 (in) <sup>a</sup>	0.890	0.892	0.2	0.890	0.892	0.2	0.890	0.894	0.4
경도 (쇼어 D)	58.5	44.7	-23.6	48.2	42.7	-11.4	65.6	60.0	-8.2
저장 모듈러스, E' (MPa) (40℃)	690	568	-17.7	232	164	-29.3	510	344	-32.5
KEL (1/Pa) (40℃)	181	240	32.7	620	622	0.4	261	360	37.8
30℃ & 90℃에서의 E' 비	2.35	2.16	-7.9	2.52	2.14	-14.8	2.19	1.41	-35.6

<sup>a</sup> 실온(25℃)에서 24시간 동안 탈이온수에 침지시킨 후의 길이 치수의 변화

상기 패드는 가수분해에 안정한데, 그 이유는 패드의 길이 치수가 실온(25℃)에서 24시간 동안 탈이온수에 침지시킨 후에 약 1% 미만으로 변화하기 때문이다. 또 다른 양태에서, 가수분해 안정성은 "패드의 경도가 실온(25℃)에서 24시간 동안 탈이온수에 침지시킨 후에 약 30% 미만으로 감소하는 것"으로 정의된다.

본 발명에 따르는 가수분해에 안정한 패드의 경우, 패드 특성 범위는 다음과 같다.

파라미터	범위	바람직한 범위	가장 바람직한 범위
두께 (mil)	20 - 100	30 - 90	40 - 80
표면 조도, Ra (μ)	1 - 9	2 - 7	3 - 5
경도 (쇼어 D)	40 - 70	45 - 65	55 - 63
저장 모듈러스, E' (MPa) (40℃)	100 - 2000	150 - 1500	200 - 800
KEL (1/Pa) (40℃)	100 - 1000	125 - 850	150 - 400
30℃ 및 90℃에서의 E' 비	1.0 - 4.6	1.0 - 4.0	1.0 - 3.5

가수분해에 안정한 패드의 경우, 실온(25℃)에서 24시간 동안 탈이온수에 침지시킨 후에도 특성들은 상기 범위내에 포함된다.

패드의 연마층은 평균 치수가 1micron 이상인 마크로-텍스처와 평균 돌출부 길이가 0.5micron 미만인 다수의 돌기(asperity)를 포함하는 마이크로-텍스처를 추가로 포함한다. 또한, 패드의 연마층은 다공성이거나 비다공성이다. 또한, 연마층의 두께는 약 500 내지 2600micron이다. 한 가지 양태에 따르면, 패드의 적어도 일부분은 과장이 약 190 내지 약 3500nm인 전자기 방사선을 통과시킨다. 이러한 양태의 연마 패드는 반도체 디바이스 또는 이의 전구체의 표면(여기서, 당해 표면은 금속 라인 폭이 10micron이다)을 평탄화시키기에 적합하며, 이러한 패드가 가수분해에 대해 안정하고 금속 라인에서의 디섀를 500Å 미만으로 제공하기에 충분한 에너지 분산 및 낮은 탄성 회복율을 제공하는 중합체 시스템을 함유하는 경질 연마층을 포함하며, 이러한 연마층은 적어도 부분적으로, 압출 또는 소결에 의해 형성된다. 패드 또는 연마 유체층의 연마제는 무기 금속 산화물 입자, 예를 들면, 실리카, 알루미늄, 세리아 또는 이들의 배합물이다. 또한, 연마제는 입자의 적어도 일부분이 유기 중합체를 50중량% 이상 포함하는 입자이다. 반도체 웨이퍼의 금속 상감 구조물을 연마하는 방법에 대한 한 가지 양태는 웨이퍼와 연마 패드의 연마층 사이의 계면을 향해 웨이퍼를 비스듬하게 위치시키고, 연마 유체를 계면에 유동시키며, 웨이퍼와 연마 패드를 압착하여 서로 상대적으로 운동시켜(relative motion) 웨이퍼에 대한 연마 유체의 이동식 압착 접촉에 의해 당해 웨이퍼의 표면을 평탄하게 제거함을 포함한다. 한 가지 양태에 따르면, 연마 층은 가수분해에 대해 안정하며, 또한 경도가 약 40 내지 70 쇼어 D이고 (인장에 대한) 저장 모듈러스(E')가 40℃에서 약 100 내지 2,000MPa이며 KEL이 약 100 내지 1,000(1/Pa, 40℃)이고 30℃ 및 90℃에서의 E' 비가 약 1 내지 5임을 특징으로 한다. 한 가지 양태에서, 상감 구조물의 금속은 구리를 포함한다. 한 가지 양태에서, 연마 유체는 산화제를 함유한다. 공정은 금속의 일부에 가용성을 부여하는 화학물질을 연마 유체에 함유시킴으로써 수행한다. 연마 유체는 착화제를 추가로 포함하며, 이에 의해 금속이 착화제를 끌어 당겨 연마 패드와 금속 사이의 간격(여기서, 이러한 간격은 나노 돌기들의 평균 치수보다 작다)에서 발생하는 연마 패드 이동에 의해 이러한 끌어당김이 와해될 때까지 금속 표면이 착화제에 의해 보호된다. 한 가지 양태에서, 연마 패드와 금속 사이의 간격은 나노-돌기들의 평균 치수의 10% 미만이다. 착화제의 점도 평균 분자량은 1000 이상이다. 착화제는 2개 이상의 극성 잔기를 포함한다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

삭제

### 청구항 2.

삭제

### 청구항 3.

삭제

### 청구항 4.

삭제

### 청구항 5.

삭제

### 청구항 6.

삭제

### 청구항 7.

삭제

### 청구항 8.

삭제

## 청구항 9.

삭제

## 청구항 10.

삭제

## 청구항 11.

삭제

## 청구항 12.

삭제

## 청구항 13.

삭제

## 청구항 14.

삭제

## 청구항 15.

삭제

## 청구항 16.

표면을 연마하기 위한 연마층을 포함하는 패드에 있어서,

10 radian/sec의 주파수에서 동적기계분석법을 사용하여 측정한 연마층의 30℃ 및 90℃에서의 저장 모듈러스( $E'$ ) 비가 1-4.6이고, 에너지 감쇄(KEL)가 100-1,000(l/Pa, 40℃)이고, 저장 모듈러스( $E'$ )가 40℃에서 100 내지 2,000MPa이며, 이때,  $KEL = \tan\delta \cdot 10^{12} / [E' \cdot (1 + (\tan\delta)^2)]$  (여기서,  $E'$ 는 파스칼 단위이고,  $\tan\delta = E''/E'$ 이며,  $E'$  및  $E''$ 는 각각 저장 모듈러스와 손실 모듈러스를 나타낸다)이고,

패드가 25℃의 주위 온도에서 24시간 동안 탈이온수에 침지되는 경우, 패드의 각각의 길이 치수가 1% 미만 변하고, 패드의 경도(쇼어 D)가 30% 미만 감소하는 것을 특징으로 하는, 반도체 디바이스 또는 이의 전구체 표면 평탄화용 가수분해에 안정한 연마 패드.

## 청구항 17.

제16항에 있어서, 10 radian/sec의 주파수에서 동적기계분석법을 사용하여 측정한 연마층의 30℃ 및 90℃에서의 연마층의 저장 모듈러스( $E'$ ) 비가 1-4.0, 에너지 감쇄(KEL)가 125-850(l/Pa, 40℃)이며, 저장 모듈러스( $E'$ )가 40℃에서 약 150 내지 1,500MPa인 연마 패드.

## 청구항 18.

제16항에 있어서, 10 radian/sec의 주파수에서 동적기계분석법을 사용하여 측정한 연마층의 30℃ 및 90℃에서의 연마층의 저장 모듈러스( $E'$ ) 비가 1-3.5, 에너지 감쇄(KEL)가 150-400(l/Pa, 40℃), 그리고, 저장 모듈러스( $E'$ )가 40℃에서 약 200 내지 800MPa인 연마 패드.

## 청구항 19.

제16항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 충전제를 함유하는 연마 패드.

**청구항 20.**

제16항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리우레탄을 함유하는 연마 패드.

**청구항 21.**

제16항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 충전제를 함유하지 않은 연마 패드.

**청구항 22.**

제21항에 있어서, 폴리우레탄을 함유하는 연마 패드.

**청구항 23.**

제16항에 있어서, 연마층의 경도가 40 내지 70 쇼어 D인 연마 패드.

**청구항 24.**

제17항에 있어서, 연마층의 경도가 45 내지 65 쇼어 D인 연마 패드.

**청구항 25.**

제18항에 있어서, 연마층의 경도가 55 내지 63 쇼어 D인 연마 패드.