



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0091302
 (43) 공개일자 2009년08월27일

(51) Int. Cl.

C09K 3/14 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7012691

(22) 출원일자 2007년12월14일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년06월18일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/087598

(87) 국제공개번호 WO 2008/079743

국제공개일자 2008년07월03일

(30) 우선권주장

11/671,037 2007년02월05일 미국(US)

60/871,720 2006년12월22일 미국(US)

(71) 출원인

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

콜롯지, 제프리, 에스.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

(74) 대리인

김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 나노미립자 충전재를 갖는 연마 용품 및 그 제조 및 사용 방법

(57) 요 약

본 발명은, 중합체성 결합제 및 부피 평균 직경이 1000 나노미터(nm) 이하인 복수의 나노미립자 무기 충전재 입자를 포함하는 매트릭스 재료에 분산된 연마재 입자를 포함하는 복수의 3차원 연마 복합재를 갖는 고정식 연마용품에 관한 것이다. 일부 실시 형태에서, 연마재 입자의 부피 평균 직경은 500 nm 미만이고 무기 충전재 입자의 부피 평균 직경은 200 nm 이하이다. 비-세리아 연마재 입자를 이용하는 다른 실시 형태에서, 부피 기준으로 비-세리아 연마재 입자의 양에 대한 매트릭스 재료의 양의 비는 적어도 2이다. 비-세리아 연마재 입자를 이용하는 대안적인 실시 형태에서는, 부피 기준으로 무기 충전재 입자의 양에 대한 비-세리아 연마재 입자의 양의 비는 3 이하이다. 또한, 본 발명에 따른 고정식 연마 용품의 제조 및 사용 방법이 제공된다.

특허청구의 범위

청구항 1

연마 용품에 고정된 복수의 3차원 연마 복합재를 포함하며, 연마 복합재는 매트릭스 재료 중의 부피 평균 직경이 500 나노미터(nm) 미만인 복수의 연마재 입자를 포함하며, 매트릭스 재료는 중합체성 결합제와 부피 평균 직경이 200 나노미터 이하인 복수의 무기 충전재 입자를 포함하는 고정식 연마 용품.

청구항 2

제1항에 있어서, 무기 충전재 입자는 부피 평균 직경이 25 nm 이하인 고정식 연마 용품.

청구항 3

제1항에 있어서, 무기 충전재 입자는 실란, 티타네이트, 지르코네이트, 유기포스페이트, 유기설포네이트, 및 그 조합으로부터 선택되는 표면 트리트먼트(surface treatment)를 갖는 고정식 연마 용품.

청구항 4

제1항에 있어서, 연마재 입자는 알루미나, 세리아, 실리카, 지르코니아, 탄화붕소, 질화규소, 입방정 질화붕소, 다이아몬드, 또는 그 조합을 포함하는 고정식 연마 용품.

청구항 5

제1항에 있어서, 무기 충전재 입자는 실리카, 알루미나, 티타니아, 지르코니아, 유리, 또는 그 조합을 포함하는 고정식 연마 용품.

청구항 6

제1항에 있어서, 배킹, 접착제 및 서브패드 중 하나 이상을 추가로 포함하는 고정식 연마 용품.

청구항 7

중합체성 결합제 중에 부피 평균 직경이 200 나노미터 이하인 무기 충전재 입자를 분산시켜 매트릭스 재료를 형성하는 단계;

매트릭스 재료 중에 부피 평균 직경이 500 nm 미만인 연마재 입자를 분산시키는 단계; 및

매트릭스 재료에 분산된 연마재 입자를 포함하는 복수의 3차원 연마 복합재를 형성하는 단계를 포함하는, 제1항의 고정식 연마 용품의 제조 방법.

청구항 8

공작물을 제공하는 단계;

공작물을 제1항의 고정식 연마 용품과 접촉시키는 단계; 및

선택적으로 액체 매질의 존재 하에서, 공작물과 고정식 연마 용품을 상대 이동시키는 단계를 포함하는, 제1항의 고정식 연마 용품의 사용 방법.

청구항 9

연마 용품에 고정된 복수의 3차원 연마 복합재를 포함하며, 연마 복합재는 매트릭스 재료 중의 복수의 비-세리아 연마재 입자를 포함하며, 매트릭스 재료는 중합체성 결합제 및 부피 평균 직경이 1,000 nm 이하인 복수의 무기 충전재 입자를 추가로 포함하며, 부피 기준으로 매트릭스 재료의 양 대 비-세리아 연마재 입자의 양의 비는 적어도 2:1인 고정식 연마 용품.

청구항 10

제9항에 있어서, 부피 기준으로 비-세리아 연마재 입자의 양 대 무기 충전재 입자의 양의 비는 최대 3:1이고, 부피 기준으로 중합체성 결합제의 양 대 비-세리아 연마재 입자의 양의 비는 적어도 2:1인 고정식 연마 용품.

청구항 11

제9항에 있어서, 비-세리아 연마재 입자는 부피 평균 직경이 최대 40 마이크로미터인 고정식 연마 용품.

청구항 12

제9항에 있어서, 무기 충전재 입자는 부피 평균 직경이 200 nm 이하인 고정식 연마 용품.

청구항 13

제9항에 있어서, 무기 충전재 입자는 실란, 티타네이트, 지르코네이트, 유기포스페이트, 유기설포네이트, 및 그 조합으로부터 선택되는 표면 트리트먼트를 갖는 고정식 연마 용품.

청구항 14

제9항에 있어서, 비-세리아 연마재 입자는 알루미나, 실리카, 지르코니아, 탄화붕소, 질화규소, 입방정 질화붕소, 다이아몬드, 또는 그 조합을 포함하는 고정식 연마 용품.

청구항 15

제9항에 있어서, 무기 충전재 입자는 실리카, 알루미나, 티타니아, 지르코니아, 유리, 또는 그 조합을 포함하는 고정식 연마 용품.

청구항 16

제9항에 있어서, 배킹, 접착제 및 서브패드 중 하나 이상을 추가로 포함하는 고정식 연마 용품.

청구항 17

중합체성 결합제 중의 부피 평균 직경이 1,000 나노미터 이하인 무기 충전재 입자를 분산시켜 매트릭스 재료를 형성하는 단계;

부피 기준으로 매트릭스 재료의 양 대 비-세리아 연마재 입자의 양의 비가 적어도 2:1이 되게 매트릭스 재료에 비-세리아 연마재 입자를 분산시키는 단계; 및

매트릭스 재료에 분산된 비-세리아 연마재 입자를 포함하는 복수의 3차원 연마 복합재를 형성하는 단계를 포함하는, 제9항의 고정식 연마 용품의 제조 방법.

청구항 18

공작물을 제공하는 단계;

공작물을 제9항의 고정식 연마 용품과 접촉시키는 단계; 및

선택적으로 액체 매질의 존재 하에서, 공작물과 고정식 연마 용품을 상대 이동시키는 단계를 포함하는, 제9항의 고정식 연마 용품의 사용 방법.

청구항 19

연마 용품에 고정된 복수의 3차원 연마 복합재를 포함하며, 연마 복합재는 매트릭스 재료 중의 복수의 비-세리아 연마재 입자를 포함하며, 매트릭스 재료는 중합체성 결합제 및 부피 평균 직경이 1,000 nm 이하인 복수의 무기 충전재 입자를 추가로 포함하며, 부피 기준으로 비-세리아 연마재 입자의 양 대 무기 충전재 입자의 양의 비는 3:1 이하인 고정식 연마 용품.

청구항 20

제19항에 있어서, 부피 기준으로 매트릭스 재료의 양 대 비-세리아 연마재 입자의 양의 비는 적어도 2:1이고, 부피 기준으로 중합체성 결합제의 양 대 비-세리아 연마재 입자의 양의 비는 적어도 2:1인 고정식 연마 용품.

청구항 21

제19항에 있어서, 비-세리아 연마재 입자는 부피 평균 직경이 1,000 nm 이하인 고정식 연마 용품.

청구항 22

제19항에 있어서, 무기 충전재 입자는 부피 평균 직경이 200 nm 이하인 고정식 연마 용품.

청구항 23

제19항에 있어서, 비-세리아 연마재 입자는 알루미나, 실리카, 지르코니아, 탄화붕소, 질화규소, 입방정 질화붕소, 다이아몬드, 또는 그 조합을 포함하는 고정식 연마 용품.

청구항 24

제19항에 있어서, 무기 충전재 입자는 실리카, 알루미나, 티타니아, 지르코니아, 유리, 또는 그 조합을 포함하는 고정식 연마 용품.

청구항 25

제19항에 있어서, 배킹, 접착제 및 서브패드 중 하나 이상을 추가로 포함하는 고정식 연마 용품.

청구항 26

중합체성 결합제에 부피 평균 직경이 1000 nm 이하인 무기 충전재 입자를 분산시켜 매트릭스 재료를 형성하는 단계;

부피 기준으로 비-세리아 연마재 입자의 양 대 무기 충전재의 양의 비가 3:1 이하가 되게 매트릭스 재료에 비-세리아 연마재 입자를 분산시키는 단계; 및

매트릭스 재료에 분산된 비-세리아 연마재 입자를 포함하는 복수의 3차원 연마 복합재를 형성하는 단계를 포함하는, 제19항의 고정식 연마 용품의 제조 방법.

청구항 27

공작물을 제공하는 단계;

공작물을 제19항의 고정식 연마 용품과 접촉시키는 단계; 및

선택적으로 액체 매질의 존재 하에서, 공작물과 고정식 연마 용품을 상대 이동시키는 단계를 포함하는, 제19항의 고정식 연마 용품의 사용 방법.

명세서**기술분야**

<1>

본 발명은 나노미립자 충전재를 포함하는 고정식 연마 용품 및 이들 용품의 제조 및 사용 방법에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 웨이퍼의 화학적 기계적 평탄화(CMP) 처리에 유용한 고정식 연마 용품에 관한 것이다.

배경기술

<2>

연마 용품은 반도체 웨이퍼 폴리싱(polishing), 미세전자기계(MEM) 장치 제작, 하드 디스크 드라이브용 기판의 피니싱(finishing), 광섬유 및 커넥터의 폴리싱 등과 같은 마이크로피니싱(microfinishing) 용도에 자주 사용된다. 예를 들어, 접착 회로 제작 동안, 반도체 웨이퍼는 전형적으로 금속 및 유전체 층의 증착, 이들 층의 패턴화, 및 에칭을 비롯한 수많은 처리 단계를 겪는다. 각 처리 단계에서, 웨이퍼의 노출 표면을 개질하거나 개량하여 후속 제작 또는 제조 단계를 위해 준비하는 것이 필요하거나 바람직 할 수 있다. 표면 개질 공정은 일반적으로 증착된 도체, 예를 들어, 금속, 반도체 및/또는 유전체 재료를 개질시키는 데 사용될 수 있다. 표면 개질 공정은 또한 전도성 재료, 유전체 재료 또는 그 조합의 노출 영역을 갖는 웨이퍼 상에 평탄한 외부 노출 표면을 생성하는 데 사용될 수 있다.

<3>

구조화된 웨이퍼의 노출 표면을 개질하거나 개량하는 최근의 한 가지 방법은 고정식 연마 용품으로 웨이퍼 표면을 처리한다. 사용시, 고정식 연마 용품은 종종 작업 액체의 존재 하에서 웨이퍼 상의 재료 층을 개질시키고 평탄하고 균일한 웨이퍼 표면을 제공하도록 구성된 움직임으로 반도체 웨이퍼 표면과 접촉될 수 있다. 작업 액체는 연마 용품의 작용 하에서 웨이퍼 표면을 화학적으로 개질시키거나 또는 다르게는 웨이퍼 표면으로부터의

재료의 제거를 촉진하기 위하여 웨이퍼 표면에 적용될 수 있다.

<4>

개요

<5>

일반적으로, 본 발명은 화학적 기계적 평탄화(CMP) 공정에서 웨이퍼와 같은 공작물을 폴리싱하기 위한 고정식 연마 용품에 관한 것이다. 본 발명자들은 CMP 공정에서 사용될 때 더 긴 수명 및 다른 성능 개선을 나타내는 개선된 고정식 연마 용품에 대한 필요성을 발견하였다. 본 발명의 설명을 위해, 전자 장치의 제작에 유용한 반도체 웨이퍼 형태의 공작물을 처리하기에 적합한 연마 용품의 비제한적인 예가 개시될 것이다. 다른 공작물이 사용될 수도 있음을 당업자는 이해할 것이다. 예를 들어, MEMS 장치, 하드 디스크 드라이브용 기판 등이 본 발명의 용품에 의해 연마될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 연마 용품과 방법은 마이크로피니싱 용도에 특히 잘 적합하다.

<6>

일 태양에서, 본 발명은 복수의 3차원 연마 복합재를 포함하는 고정식 연마 용품을 제공한다. 연마 복합재는 매트릭스 재료에 분산되고 부피 평균 직경이 500 나노미터 미만인 복수의 연마재 입자를 포함한다. 매트릭스 재료는 중합체성 결합제 및 부피 평균 직경이 200 나노미터 이하인 복수의 분산된 무기 충전재 입자를 추가로 포함한다.

<7>

다른 태양에서, 본 발명은 연마 용품에 고정된 복수의 3차원 연마 복합재를 포함하는 고정식 연마 용품을 제공하며, 여기서 복수의 연마 복합재는 매트릭스 재료에 분산된 복수의 비-세리아 연마재 입자를 포함하며, 매트릭스 재료는 중합체성 결합제 및 부피 평균 직경이 1000 nm 이하인 무기 충전재 입자를 추가로 포함하며, 부피 기준으로 비-세리아 연마재 입자의 양에 대한 매트릭스 재료의 양의 비는 적어도 2이다. 일부 실시 형태에서, 부피 기준으로 비-세리아 연마재 입자의 양 대 무기 충전재 입자의 양의 비는 최대 3:1이며, 부피 기준으로 중합체성 결합제의 양 대 비-세리아 연마재 입자의 양의 비는 적어도 2:1이다.

<8>

추가 태양에서, 본 발명은 연마 용품에 고정된 복수의 3차원 연마 복합재를 포함하는 고정식 연마 용품을 제공하며, 여기서 복수의 연마 복합재는 매트릭스 재료에 분산된 복수의 비-세리아 연마재 입자를 포함하며, 매트릭스 재료는 중합체성 결합제 및 부피 평균 직경이 1000 nm 이하인 무기 충전재 입자를 추가로 포함하며, 부피 기준으로 무기 충전재의 양에 대한 비-세리아 연마재 입자의 양의 비는 3 이하이다. 소정의 실시 형태에서, 부피 기준으로 매트릭스 재료의 양 대 비-세리아 연마재 입자의 양의 비는 적어도 2:1이며, 부피 기준으로 중합체성 결합제의 양 대 비-세리아 연마재 입자의 양의 비는 적어도 2:1이다.

<9>

추가 태양에서, 본 발명은 상기에 개시한 고정식 연마 용품과 같은 고정식 연마 용품의 제조 방법을 제공한다. 고정식 연마 용품의 제조 방법의 예시적인 일 실시 형태에서, 복수의 3차원 연마 복합재가 형성되며, 연마 복합재는 매트릭스 재료에 분산되고 부피 평균 직경이 500 나노미터 미만인 복수의 연마재 입자를 포함한다. 매트릭스 재료는 중합체성 결합제 및 부피 평균 직경이 200 나노미터 이하인 복수의 분산된 무기 충전재 입자를 포함한다.

<10>

고정식 연마 용품의 제조 방법의 예시적인 다른 실시 형태에서, 복수의 3차원 연마 복합재가 형성되며, 복수의 연마 복합재는 매트릭스 재료에 분산된 복수의 비-세리아 연마재 입자를 포함한다. 매트릭스 재료는 중합체성 결합제 및 부피 평균 직경이 1,000 nm 이하인 복수의 분산된 무기 충전재 입자를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 부피 기준으로 비-세리아 연마재 입자의 양에 대한 매트릭스 재료의 양의 비는 적어도 2이다. 다른 실시 형태에서, 부피 기준으로 무기 충전재의 양에 대한 비-세리아 연마재 입자의 양의 비는 3 이하이다.

<11>

추가 태양에서, 본 발명은 전술한 방법에 따라 제조된 고정식 연마 용품의 사용 방법을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 본 발명은 CMP에서 고정식 연마 용품을 사용하는 방법을 제공한다. 다양한 실시 형태에서, 본 방법은 웨이퍼를 제공하는 단계, 복수의 3차원 연마 복합재를 포함하는 고정식 연마 용품과 웨이퍼를 접촉시키는 단계, 및 선택적으로 액체 매질의 존재 하에서 웨이퍼와 고정식 연마 용품을 상대 이동시키는 단계를 포함한다. 예시적인 일 실시 형태에서, 복수의 연마 복합재는 매트릭스 재료에 분산되고 부피 평균 직경이 500 나노미터 미만인 복수의 연마재 입자를 포함한다. 매트릭스 재료는 중합체성 결합제 및 부피 평균 직경이 200 나노미터 이하인 복수의 분산된 무기 충전재 입자를 추가로 포함한다.

<12>

예시적인 다른 실시 형태에서, 복수의 연마 복합재는 매트릭스 재료에 분산된 복수의 비-세리아 연마재 입자를 포함한다. 매트릭스 재료는 중합체성 결합제 및 부피 평균 직경이 1000 nm 이하인 무기 충전재 입자를 추가로 포함하며, 부피 기준으로 비-세리아 연마재 입자의 양에 대한 매트릭스 재료의 양의 비는 적어도 2이다. 대안적인 예시적 실시 형태에서, 부피 기준으로 무기 충전재의 양에 대한 비-세리아 연마재 입자의 양의 비는 3 이하이다.

<13> CMP 공정에 사용하기 위한 개선된 고정식 연마 용품을 제조하는 것은 본 발명의 하나 이상의 실시 형태의 이점 일 수 있다. 예시적인 일부 실시 형태에서, 고정식 연마 용품은 유전체 재료를 연마하는 데 유용할 수 있다. 예시적인 다른 실시 형태에서, 고정식 연마 용품은 웨이퍼 상에 증착된 금속 층, 예를 들어, 구리, 알루미늄 또는 텉스텐 층을 폴리싱하는 데 유용할 수 있다. 예시적인 소정의 실시 형태에서, 그러한 고정식 연마 용품은 긴 내구성을 가질 수 있으며, 예를 들어, 연마 용품은 적어도 5 내지 20개, 심지어는 30개 이상의 웨이퍼를 처리할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 연마 용품은 또한 양호한 유전체 재료 제거 속도(material removal rate)를 제공할 수 있다. 추가적으로, 소정의 실시 형태에서, 연마 용품은 허용할만한 평탄성, 표면 마무리 및 최소 디싱(dishing)을 갖는 반도체 웨이퍼를 생성할 수 있다.

<14> 상기의 개요는 본 발명의 각각의 예시된 실시 형태 또는 모든 구현예를 설명하고자 하는 것은 아니다. 하기의 상세한 설명은 본 명세서에 개시된 원리를 이용하는 소정의 바람직한 실시 형태를 더 구체적으로 예시한다.

발명의 상세한 설명

<15> 본 명세서 전체에 걸쳐, 하기 정의가 적용된다.

<16> "고정식 연마 용품"은 연마 공정 동안 방출될 수 있는 것을 제외하고는 사실상 미부착 연마재 입자가 없는 완전한 연마 용품이다.

<17> "3차원 연마 용품"은 그 두께의 적어도 일부에 걸쳐 존재하는 수많은 연마재 입자를 가져서 연마 공정 동안 입자의 일부가 제거되면 연마 기능을 수행할 수 있는 추가 연마재 입자가 노출되게 하는 연마 용품이다.

<18> "텍스쳐화된 연마 용품"은 볼록 부분과 오목 부분을 가진 연마 용품이며 여기서 적어도 볼록 부분은 연마재 입자와 중합체성 결합제를 포함한다.

<19> "부식성 연마 용품"은 제어된 방식으로 사용하는 조건 하에서 파손되는 연마 용품이다.

<20> "연마 복합재"(abrasive composite)는 연마재 입자와 중합체성 결합제를 포함하는 텍스쳐화된 3차원 연마 용품을 집합적으로 제공하는 복수의 성형체 중 하나를 말한다.

<21> "정확하게 성형된 연마 복합재"는 복합재가 주형으로부터 제거된 후 보유될 수 있는 주형 공동(cavity)의 사실상 역상인 성형 형상을 갖는 연마 복합재를 말한다. 소정의 실시 형태에서, 복합재는 예를 들어 미국 특허 제 5,152,917호 (피퍼(Pieper) 등)에 개시된 바와 같이 연마 용품이 사용되기 전에 성형된 형상의 노출 표면을 넘어 돌출하는 연마재 입자가 사실상 없을 수 있다.

<22> "매트릭스 재료"는 연마재 입자가 분산된 재료를 말한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 매트릭스 재료는 중합체성 결합제 및 이 중합체성 결합제에 분산된 복수의 나노미립자 무기 총전재 입자를 포함한다.

<23> "졸"(sol)은 액체 매질에 분산된 비응집 콜로이드 입자의 집합물(collection)을 말한다.

<24> "콜로이드 금속 산화물 입자"는 부피 평균 직경이 1,000 나노미터 이하이고 바람직하게는 구형 모양인 금속 산화물 입자를 말한다.

<25> "세라머"(ceramer)는 중합체성 결합제 전구체에 분산된 사실상 비응집 콜로이드 금속 산화물 입자를 포함하는 조성물을 말한다.

<26> 반도체 장치의 제조 동안 마무리 작업에 사용하기 위한 고정식 연마 용품은 당업계에 개시되었다. 이러한 연마 용품들은 평면성(planarity)과 같은 얻어진 결과와 관련하여 그리고 소비된 연마 슬러리와 같은 공정 재료(process material)의 폐기와 관련하여 이점을 제공한다. 또한, 연마 용품들은 일반적으로 웨이퍼 표면에 과편을 더 적게 남기는 공정에 사용된다. 그러한 과편은 광범위한 세정 작업을 필요로 할 수 있으며, 특히 특징부 크기가 감소될 때 더 낮은 장치 수율로 이어질 수 있다.

<27> CMP를 위한 고정식 연마 용품의 상기의 개시와 관련하여, 본 출원인은 연마재 입자의 일부를 동량의 부피의 나노미립자 무기 총전재 입자로 대체함으로써 전체적인 용품 수명을 향상시키면서 종래 기술에 개시된 고정식 연마 용품의 연마 성능을 사실상 유지할 수 있다는 것을 발견하였다. 이러한 대체는, 원하는 연마 속도를 갖기 위하여 연마재 입자 대 중합체성 결합제의 비를 최적화하는 것과, 그리고 이어서 선택적으로 가소제, 미세-미립자 총전재(즉, 부피 평균 입자 직경이 1 마이크로미터, 즉 1,000 나노미터보다 큰 총전재) 및 다른 제제를 도입하여 연마 복합재의 부식성을 변경시키는 것을 교시하는 종래 기술의 가르침과 대조적이다.

<28> 종래 기술은 노출된 연마재 입자가 무뎌짐에 따라 웨이퍼 유전체 재료 제거 속도의 감소를 방지하기 위하여 연

마 용품의 표면에서 마모된 연마재 입자를 대체하도록 상당한 정도의 연마 용품의 부식성이 필요함을 교시한다. 부식성 정도가 증가하면 연마 용품의 유효 수명의 상응하는 감소를 야기함을 또한 교시하였다. 따라서, 고정식 연마 용품의 내구성을 증가시키기 위한 노력은 연마재 입자가 무뎌짐에 따라 재료 제거 속도의 상응하는 감소로 이어졌다. 대안적으로, 고정식 연마 용품의 재료 제거 속도를 증가시키기 위한 노력은 불가피하게 용품의 유효 수명의 바람직하지 않은 감소로 이어졌다.

<29> 임의의 특정 이론에도 얹매이는 것을 원하지 않으면서, 본 출원인은 고정식 연마 용품의 연마 복합재를 형성하는 매트릭스 재료 내에 분산된 나노미립자 무기 충전재 입자로 연마재 입자를 대체하는 것이 고정식 연마 용품의 내구성과 수명을 증가시키면서 연마 복합재의 재료 제거 속도를 사실상 유지하는 작용을 한다는 것을 발견하였다. 따라서, 나노미립자 무기 충전재로 연마재 입자의 일부를 대체하는 것은, 소정의 실시 형태에서는, 비견할 만한 부피 분율로 연마재 입자만을 함유한 연마 용품과 유사한 그리고 일부 경우에는 그보다 큰 예상 재료 제거 속도보다 높게 재료 제거 속도를 유지하면서 연마 용품의 전체 수명의 예상치 못한 증가로 이어질 수 있다.

<30> 본 실시 형태들은 본 발명의 사상 및 범주로부터 벗어나지 않고 다양한 변형 및 변화를 취할 수 있다. 따라서, 본 발명은 하기에 개시된 실시 형태들로 제한되지 않지만 청구의 범위에 개시된 한정 사항 및 임의의 그 등가물에 의해 제어됨이 이해된다. 특히, 본 명세서에서 언급된 모든 수치 값과 범위는 달리 명시되지 않으면, 용어 "약"에 의해 수식되고자 한다. 종점에 의한 수치 범위의 언급은 이러한 범위 내에 포함되는 모든 수를 포함한다 (예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4 및 5를 포함한다). 본 발명의 다양한 실시 형태를 이제 설명할 것이다.

고정식 연마 용품

<32> 본 발명에 따른 예시적인 일부 실시 형태에서, 복수의 3차원 연마 복합재를 포함하는 고정식 연마 용품이 제조된다. 고정식 연마 용품의 하나의 예시적인 제조 방법에서, 복수의 3차원 연마 복합재가 형성된다. 연마 복합재는 매트릭스 재료에 분산되고 부피 평균 직경이 500 나노미터 미만인 복수의 연마재 입자를 포함한다. 매트릭스 재료는 중합체성 결합제, 및 부피 평균 직경이 약 200 나노미터 이하인 복수의 분산된 무기 충전재 입자를 추가로 포함한다.

<33> 다른 예시적인 방법에서, 복수의 3차원 연마 복합재가 형성되며, 복수의 연마 복합재는 매트릭스 재료에 분산된 복수의 비-세리아 연마재 입자를 포함한다. 매트릭스 재료는 중합체성 결합제와 부피 평균 직경이 1,000 nm 이하인 무기 충전재 입자를 추가로 포함하며, 부피 기준으로 비-세리아 연마재 입자의 양에 대한 매트릭스 재료의 양의 비는 적어도 2이다.

<34> 대안적인 예시적 방법에서, 복수의 3차원 연마 복합재가 형성되며, 복수의 연마 복합재는 매트릭스 재료에 분산된 복수의 비-세리아 연마재 입자를 포함한다. 매트릭스 재료는 중합체성 결합제, 및 부피 평균 직경이 1,000 nm 이하인 무기 충전재 입자를 추가로 포함하며, 부피 기준으로 무기 충전재의 양에 대한 비-세리아 연마재 입자의 양의 비는 3 이하이다.

<35> 본 발명에서 개시된 고정식 연마 용품의 일부 실시 형태에서, 연마 복합재는 "3차원"이어서 연마 용품 두께의 적어도 일부에 걸쳐 많은 연마재 입자가 있다. 연마 용품은 또한 관련된 "텍스쳐"(texture)를 가질 수 있으며, 즉 "텍스쳐화된" 연마 용품일 수 있다. 이것은 피라미드 형상의 복합재가 볼록 부분이며 피라미드 사이의 밸리(valley)는 오목 부분인 쿨러(Culler) 등 (미국 특허 제5,942,015호)의 도 3에서 예시된 연마 용품을 참고로 하여 나타날 수 있다.

<36> 오목 부분은 전체 웨이퍼 표면에 걸쳐 작업 액체를 분포시키는 것을 돋기 위한 채널로서 작용할 수 있다. 오목 부분은 또한 바람직하지 않은 스크래칭을 최소화하기 위하여 웨이퍼 및 연마 용품 계면으로부터 마모된 연마재 입자와 다른 파편을 제거하는 것을 돋기 위한 채널로서 작용할 수 있다. 오목 부분은 또한 당업계에서 "정지 마찰(stiction)"로 알려진 현상을 최소화할 수 있다. 만일 연마 표면이 텍스쳐화되기 보다는 너무 매끈하게 되면, 연마 용품은 웨이퍼 표면에 점착되거나 웨이퍼 표면에 머무르게 될 수 있다. 마지막으로, 오목 부분은 연마 용품의 볼록 부분 상에 더 높은 단위 압력 및 전단력을 허용할 수 있으며, 따라서 연마 표면으로부터 무뎌진 연마재 입자를 배출하고 새로운 연마재 입자를 노출시키는 것을 도울 수 있다.

<37> 추가적으로, 소정의 실시 형태에서, 연마 용품은 서브패드(subpad)에 고정된 연마 층 형태일 수 있다. 연마 층은 코팅, 압출, 또는 당업자에게 알려진 다른 방법에 의해 형성될 수 있다. 서브패드는 전면과 후면을 가질 수 있으며, 연마 층은 서브패드의 전면 및/또는 후면 위에 존재할 수 있다. 연마 층은 배킹의 전면에 적용될 수

있다. 접착제, 예를 들어 감압 접착제는 배킹의 반대 표면에 적용될 수 있다. 배킹의 후면은 연마 용품을 서브패드에 고정시키기 위하여 접착제를 이용하여 서브패드에 부착될 수 있다. 적합한 서브패드는, 예를 들어 미국 특허 제5,692,950호 및 제6,007,407호에 개시된다.

<38> 일부 실시 형태에서, 본 발명의 연마 용품은 일반적으로 원형 형상, 예를 들어, 연마 디스크의 형태일 수 있다. 원형 연마 디스크의 외부 에지는 바람직하게는 매끄럽거나 또는 부채꼴 형상으로 처리(scalloped)될 수 있다. 연마 용품은 또한 타원형 또는 임의의 다각형 모양, 예를 들어, 삼각형, 정사각형, 직사각형 등의 형태일 수 있다. 대안적으로, 연마 용품은 다른 실시 형태에서는 벨트(belt) 형태일 수 있다. 연마 용품은 전형적으로 연마 분야에서 연마 테이프 롤(abrasive tape roll)로 불리는 롤의 형태로 제공될 수 있다. 일반적으로, 연마 테이프 롤은 CMP 공정 동안 연속적으로 움직이거나 인덱싱(index)될 수 있다. 연마 용품은 사용 전, 사용 중 및/또는 사용 후에 액체 매질의 통과를 허용하기 위해 연마 코팅 및/또는 배킹을 관통하는 개구를 제공하도록 천공될 수 있다.

<39> 소정의 예시적인 실시 형태에서, 연마 용품은 긴 내구성을 가질 수 있으며, 예를 들어, 연마 용품은 적어도 2개, 바람직하게는 적어도 5개, 더 바람직하게는 적어도 20개, 그리고 가장 바람직하게는 적어도 30개 웨이퍼를 처리할 수 있다. 일부 예시적인 실시 형태에서, 고정식 연마 용품은 웨이퍼 상에 증착된 금속 층, 예를 들어, 구리, 알루미늄 또는 텉스텐 층을 연마 및/또는 폴리싱하는 데 유용할 수 있다. 연마 용품은, 일부 실시 형태에서, 양호한 유전체 재료 제거 속도를 제공할 수 있다. 추가적으로, 연마 용품은, 소정의 실시 형태에서, 허용할만한 평탄성, 표면 마무리 및 최소 디성을 갖는 반도체 웨이퍼를 생성할 수도 있다. 일부 실시 형태에서, 웨이퍼의 재료 조성, 구조 및 특징부 크기는 연마 용품의 조성 및 구조의 선택에 영향을 미칠 수 있다. 연마 용품을 제조하기 위해 사용되는 재료, 원하는 텍스처 및/또는 공정은 이들 기준의 충족 여부에 영향을 줄 수 있다.

<40> 다른 예시적인 실시 형태에서, 고정식 연마 용품은 제 1 주표면 및 제 2 주표면을 갖는 (이하에 개시하는 바와 같은) 배킹, 및 배킹의 제 1 주표면 상에 분포된 복수의 연마 복합재를 포함하는 3차원 고정식 연마 용품일 수 있다.

연마재 입자

<42> 본 발명에 따른 연마 복합재는 종합체성 결합제와 나노미립자 충전재를 포함하는 매트릭스 재료에 분산된 연마재 입자를 포함한다. 연마재 입자는 종합체성 결합제에 균질하게 또는 불균질하게 분산될 수 있다. 용어 "분산된"은 종합체성 결합제 전체에 걸쳐 연마재 입자 및/또는 나노미립자 충전재 입자가 분포되는 것을 말한다. 일반적으로, 연마재 입자 및/또는 나노미립자 충전재 입자는 균질하게 분산되어 생성된 연마 코팅이 보다 일관된 연마 공정을 제공하도록 하는 것이 바람직할 수 있다.

<43> 연마재 입자는 노출된 웨이퍼 표면 상에 원하는 특성을 제공하는 임의의 적합한 연마재 입자일 수 있으며, 특정 연마재 입자는 특정 유형의 재료용으로 사용될 수 있다. 원하는 특성은 재료 제거 속도, 표면 마무리 및 노출된 웨이퍼 표면의 평면성을 포함할 수 있다. 연마재 입자는 웨이퍼 표면의 특정 재료에 따라 선택될 수 있다. 예를 들어, 구리 웨이퍼 표면의 경우, 바람직한 연마재 입자는 알파 알루미나 입자를 포함한다. 대안적으로, 알루미늄 웨이퍼 표면의 경우, 바람직한 연마재 입자는 알파 및 카이 알루미나를 포함한다. 소정의 예시적인 실시 형태에서, 연마재 입자는 알루미나, 세리아, 실리카, 지르코니아, 탄화붕소, 질화규소, 입방정 질화붕소, 다이아몬드, 또는 그 조합을 포함한다.

<44> 다른 예시적인 실시 형태에서, 연마재 입자는 재료 제거 공정에서 그들의 화학적 활성을 감소시키도록 특정적으로 선택된다. 예를 들어, 세리아 연마재 입자가 전도성 재료의 폴리싱을 위해 사용되는 소정의 실시 형태에서, 세리아의 화학적 활성을 전체적인 폴리싱 성능에 불리하게 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 일부 예시적인 실시 형태에서, 연마재 입자는 산화세륨(즉, 세리아) 이외의 다른 입자가 되도록 선택된다. 이들 소정의 예시적인 실시 형태에서, 연마재 입자는 알루미나 연마재 입자가 되도록 선택된다. 적합한 알루미나 연마재 입자의 예에는 용융 알루미나(즉, 산화알루미늄), 열처리된 산화알루미늄, 백색 용융 산화알루미늄, 다공성 알루미나, 전이 금속 함침 알루미나, 용융 알루미나-지르코니아, 또는 알루미나계 콜 젤 유도된 연마재 입자가 포함된다. 알루미나 연마재 입자는 또한 금속 산화물 개질제를 함유할 수 있다. 유용한 알루미나계 콜 젤 유도된 연마재 입자의 예는 미국 특허 제4,314,827호; 제4,623,364호; 제4,744,802호; 제4,770,671호 및 제4,881,951호에서 찾을 수 있다.

<45> 일부 실시 형태에서, 연마재 입자는 연마 응집물(abrasive agglomerate)로서 제공될 수 있다. 연마 응집물의

예는 미국 특허 제6,551,366호 및 제6,645,624호에서 찾을 수 있다.

- <46> 연마재 입자의 크기는 부분적으로 공작물의 특정 조성, 예를 들어, 웨이퍼 조성 및 구조, 및 연마 공정 동안 사용되는 선택적인 작업 액체의 선택에 기초하여 선택될 수 있다. 거의 모든 경우에 연마재 입자 크기의 범위 또는 분포가 있을 것이다. 일부 경우에, 입자 크기 분포는 생성된 연마 용품이 웨이퍼 상에 매우 일관된 표면 마무리를 제공하도록 엄격하게 제어되는 것이 바람직할 수 있다. 본 발명의 목적상, 연마재 입자 크기는, 예를 들어 레이저광 산란을 이용하여 측정된 부피 평균 입자 직경을 기준으로 한다.
- <47> 연마재 입자의 평균 입자 크기(즉, 부피 평균 입자 직경)는 일반적으로 약 0.001 내지 약 40 마이크로미터의 범위일 수 있으나, 더 전형적으로는 0.01 내지 10 마이크로미터이다. 웨이퍼 표면의 개질 또는 개량을 위하여, 미세한 연마재 입자가 바람직하다. 일반적으로, 부피 평균 입자 직경이 약 5 마이크로미터(5,000 nm) 이하인 연마재 입자가 본 발명을 실시하는 데 특히 유용하다. 일부 실시 형태에서, 바람직한 연마재 입자는 1.0 마이크로미터(1,000 nm) 이하의 부피 평균 입자 크기를 나타낸다. 소정의 예시적인 실시 형태에서, 연마재 입자는 0.5 마이크로미터(500 nm) 이하의 부피 평균 입자 직경을 나타내도록 선택된다. 일부 경우에, 연마재 입자의 부피 평균 입자 직경은 0.35 마이크로미터 이하가 되도록 선택될 수 있다.
- <48> 나노미립자 무기 충전재
- <49> 고정식 연마 용품은 무기 충전재 입자를 추가로 포함한다. 본 발명의 목적상, 무기 충전재 입자는 연마재 입자에 의해 생성되는 연마에 비하여, 임의의 유의한 정도로 웨이퍼 표면을 연마시키지 않는 비-유기 미립자 재료를 포함할 수 있다. 따라서, 미립자 재료가 무기 충전재 입자인지는 여부는 재료의 화학적 조성, 연마 용품을 구성하는 연마재 입자의 조성과 크기, 연마되는 기판의 조성, 예를 들어 웨이퍼의 조성, 및 선택적인 작업 액체의 조성에 좌우될 것이다. 재료가 한 웨이퍼 표면의 관점에서 무기 충전재 입자로서 작용하고 다른 웨이퍼 표면의 관점에서는 연마재 입자로서 작용하는 것이 가능하다. 유용한 무기 충전재 입자는 무기 산화물 충전재 입자, 예를 들어 산화규소, 산화알루미늄, 산화티타늄, 산화지르코늄, 유리, 또는 그 조합을 포함하는 무기 산화물 충전재 입자를 포함한다. 무기 충전재 입자는 분말, 젤 또는 콜드 형태일 수 있다.
- <50> 본 발명의 특히 유용한 무기 충전재 입자는 부피 평균 직경이 1 마이크로미터 (즉, 1,000 nm) 이하인 무기 입자로서 본 명세서에서 정의되는 나노미립자 무기 충전재일 수 있다. 따라서, 나노미립자 충전재 입자의 바람직한 부피 평균 직경은, 일부 실시 형태에서, 약 1,000 nm 이하, 더 바람직하게는 약 500 nm 이하, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 100 nm 이하가 되도록 선택될 수 있다. 소정의 현재 바람직한 실시 형태에서, 충전재 입자는 약 50 nm 미만, 가장 바람직하게는 약 25 nm 미만의 부피 평균 직경을 나타낸다. 본 발명의 실시를 위해 바람직한 나노미립자 무기 충전재는 실리카 (즉, 산화규소), 지르코니아 (즉 산화지르코늄), 및 알루미나 (즉, 산화알루미늄)를 포함한다. 콜로이드 금속 산화물 입자 형태의 나노미립자 무기 충전재가 바람직할 수 있다.
- <51> 본 발명에 사용하기에 특히 적합한 콜로이드 금속 산화물 입자는, 콜로서 분산되고 평균 입자 직경이 약 5 내지 1,000 nm 이하, 바람직하게는 약 10 내지 약 100 nm, 그리고 더 바람직하게는 약 10 내지 약 50 nm 미만의 비응집 금속 산화물 입자이다. 이들 크기 범위는 중합체성 결합제에서 금속 산화물 입자의 분산의 용이성 및 연마 용품의 수명의 개선 둘 모두의 측면에서 바람직하다.
- <52> 콜로이드 금속 산화물 입자는 임의의 산화 상태로 임의의 금속 산화물로 형성될 수 있다. 바람직한 금속 산화물의 예에는 실리카, 알루미나, 지르코니아, 바나디아, 티타니아가 포함되며, 실리카가 가장 바람직하다.
- <53> 중합체성 결합제에 나노미립자 무기 충전재를 분산시키는 것은 본 발명의 연마 용품의 유효 수명을 증가시키는데 있어서 중요할 수 있다. 중합체성 결합제에 나노미립자 무기 충전재를 포함시키는 바람직한 방법은 중합체성 결합제를 콜과 조합하는 것이다. 더 바람직한 것은 중합체성 결합제 전구체를 콜과 조합하는 것이다. 중합체성 결합제 전구체-콜 혼합물로부터 콜의 액체 매질의 상당 부분을 제거한 후, 세라머가 형성되는 것, 즉 나노미립자 무기 충전재를 포함하는 콜로이드 금속 산화물 입자가 사실상 비응집되는 것이 바람직하다. 세라머에는 바람직하게는 사실상 콜의 액체 매질이 없다. 더 바람직하게는, 세라머는 콜의 액체 매질의 5 중량% 미만, 가장 바람직하게는 콜의 액체 매질의 1 중량% 미만을 함유한다.
- <54> 콜로이드 금속 산화물 입자를 위한 분산제로 적합한 액체 매질의 대표적인 예에는 물, 수성 알코올 용액, 저급 지방족 알코올, 톨루엔, 에틸렌 글리콜, 다이메틸 아세트아미드, 포름아미드, 및 그 조합이 포함된다. 바람직한 액체 매질은 물이다. 콜로이드 금속 산화물 입자가 물에 분산될 경우, 입자는 각 입자의 표면 상의 일반적인 전기적 전하로 인하여 안정화되며, 이는 응집보다는 분산을 촉진하는 경향을 갖는다. 유사하게 하전된 입자

는 서로 반발하여 응집을 막는다.

<55> 세라머를 제조하는 데 유용한 좋은 당업계에 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다. 수용액에서 콜로서 분산된 콜로이드 실리카는 또한 상표명 "루독스"(LUDOX) (미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이.아이.듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니, 인코포레이티드(E.I. dupont de Nemours and Co., Inc.)), "니아콜"(NYACOL) (미국 매사추세츠주 애쉬랜드 소재의 니아콜 컴퍼니(Nyacol Co.)), 및 "날코"(NALCO) (미국 일리노이주 오크 브룩 소재의 날코 케미칼 컴퍼니(Nalco Chemical Co.))로 구매가능하다. 비수성 실리카 콜 (또한 실리카 유기콜로도 불림)은 또한 상표명 "날코 1057" (미국 일리노이주 오크 브룩 소재의 날코 케미칼 컴퍼니의 2-프로포시에탄올 중 실리카 콜), 및 "MA-ST", "IP-ST" 및 "EG-ST" (일본 도쿄 소재의 니산 케미칼 인더스트리즈(Nissan Chemical Industries))로 구매가능하다. 다른 산화물의 콜 또한 구매가능하며, 예를 들어 "날코 ISJ-614" 및 "날코 ISJ-613" 알루미나 콜과, "니아콜 10/50" 지르코니아 콜로 구매가능하다.

<56> 추가 실시 형태에서, 무기 충전재에는 하나 이상의 표면 처리제를 포함하는 표면 트리트먼트(surface treatment)가 제공될 수 있다. 적합한 표면 처리제의 예에는 실란, 티타네이트, 지르코네이트, 유기포스페이트, 및 유기설포네이트가 포함된다. 나노미립자 무기 충전재가 사용될 경우, 바람직한 표면 처리제는 실란 화합물을 포함한다. 표면 처리제는 금속 산화물 콜과 혼합되어 중합체성 결합제 또는 중합체성 결합제 전구체 내에서의 금속 산화물 입자의 분산성을 향상시킬 수 있다. 바람직한 표면 처리제는 가수분해성 실란 화합물이다. 본 발명에 적합한 실란 표면 처리제의 예에는 옥틸트라이에톡시실란, 비닐트라이에톡시실란, 비닐트라이에톡시실란, 메틸트라이에톡시실란, 메틸트라이에톡시실란, 프로필트라이에톡시실란, 프로필트라이에톡시실란, 트리스-[3-(트라이에톡시실릴)프로필] 아이소시아누레이트, 비닐-트리스-(2-메톡시에톡시)실란, 감마-메타크릴옥시프로필트라이에톡시실란, 베타-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트라이에톡시실란, 감마-글리시도시프로필트라이에톡시실란, 감마-메르캅토프로필트라이에톡시실란, 감마-아미노프로필트라이에톡시실란, 비스-(감마-트라이에톡시실릴프로필)아민, N-베타-(아미노에틸)-감마-아미노프로필트라이에톡시실란, 감마-우레이도프로필트라이알록시실란, 감마-우레이도프로필트라이에톡시실란, 아크릴옥시알킬 트라이에톡시실란, 메타크릴옥시알킬 트라이에톡시실란, 페닐 트라이클로로실란, 페닐트라이에톡시실란, 페닐 트라이에톡시실란, A1230 독점적 비이온성 실란 분산제 (미국 코네티컷주 댄버리 소재의 오에스아이 스페셜티즈 인코포레이티드(OSI Specialties, Inc.)로부터 입수가능함) 및 그 혼합물이 포함된다. 구매가능한 표면 처리제의 예에는 "A174" 및 "A1230" (미국 코네티컷주 댄버리 소재의 오에스아이 스페셜티즈 인코포레이티드로부터 입수가능함)이 포함된다.

<57> 특정 중합체성 결합제 또는 중합체성 결합제 전구체 내에서의 나노미립자 무기 충전재의 분산성은 표면 처리제의 선택에 좌우될 수 있다. 종종, 바람직한 정도의 분산성을 생성하는 둘 이상의 표면 처리제의 혼합물을 갖는 것이 바람직할 수 있다. 중합체성 결합제 또는 중합체성 결합제 전구체에서 사실상 응집되지 않는 나노미립자 무기 충전재의 분산물이 바람직할 수 있다.

<58> 추가 실시 형태에서, 나노미립자 무기 충전재는 중합체성 결합제 및/또는 중합체성 결합제 전구체 중 하나 이상과 나노미립자 무기 충전재 입자의 표면 사이에 회합 가교(association bridge)를 제공하는 표면 처리제에 의해 형성된 표면 트리트먼트를 가질 수 있다. 바람직한 경우, 중합체성 결합제 또는 중합체성 결합제 전구체와 나노미립자 무기 충전재 입자의 표면의 화학적 조성은 이러한 가교를 촉진하도록 표면 처리제(들)의 화학적 조성과 관련하여 선택될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 중합체성 결합제 또는 중합체성 결합제 전구체와 표면 처리제 사이의 고유의 인력 (예를 들어, 반 데르 발스 힘), 및 표면 처리제와 나노미립자 충전재 입자 표면 사이의 고유의 인력을 통해 가교가 이루어질 수 있다. 추가 실시 형태에서, 중합체성 결합제, 중합체성 결합제 전구체, 표면 처리제 및 나노미립자 충전재 입자의 표면 중 하나 이상에 포함되는 작용기들 사이의 화학 반응에 의해 가교가 성취될 수 있으며, 산-염기 상호작용과 이온 상호작용이 포함된다.

<59> 나노미립자 무기 충전재는 연마 용품의 부식성을 변경시킬 수 있다. 적절한 나노미립자 무기 충전재와 양을 가진 일부 경우에, 나노미립자 무기 충전재는 연마 용품의 부식성을 감소시킬 수 있다. 나노미립자 무기 충전재는 또한 연마 용품의 비용을 감소시키고, 중합체성 결합제 또는 중합체성 결합제 전구체의 유동 특성(rheology)을 변경시키고/시키거나 연마 용품의 연마 특성을 변경시키도록 선택될 수 있다.

매트릭스 재료 및 결합제

<61> 본 발명에 따른 고정식 연마 용품에서, 연마 복합재는 연마 용품에 연마재 입자를 고정시켜 연마재 입자가 연마 공정 동안 연마 용품으로부터 쉽게 해리되지 않게 하는 매트릭스 재료에 의해 형성된다. 소정의 실시 형태에서, 매트릭스 재료는 중합체성 결합제 및 중합체성 결합제 내에 분산된 복수의 나노미립자 충전재 입자를

포함한다. 중합체성 결합제는, 예를 들어 중합체 또는 중합체성 결합제 전구체를 포함할 수 있다. 소정의 실시 형태에서, 중합체성 결합제는 사전 형성된 중합체이다.

<62> 대안적으로, 일부 실시 형태에서, 연마 용품을 위한 중합체성 결합제는 유기 중합체성 결합제 전구체로부터 원래의 장소에서 형성될 수 있다. 중합체성 결합제 전구체는 바람직하게는 코팅가능하도록 충분히 유동되고 이어서 고형화될 수 있다. 고형화는 경화(예를 들어, 중합화 및/또는 가교결합)에 의해 및/또는 진조에 의해, 또는 간단히 냉각 시에 이루어질 수 있다. 중합체성 결합제 전구체는 유기 용매계, 수계, 또는 100% 고형물(즉, 사실상 무용매) 조성물일 수 있다. 열가소성 또는 열경화성 중합체 또는 재료 뿐만 아니라 그 조합이 중합체성 결합제 전구체로서 사용될 수 있다.

<63> 고정식 연마 용품은, 소정의 실시 형태에서, 중합체성 결합제에 분산된 복수의 연마재 입자를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 중합체성 결합제의 특정 화학적 및 기계적 특성이 연마 용품의 성능에 중요할 수 있다. 따라서, 중합체성 결합제는 연마 용품의 원하는 특성을 제공하도록 선택될 수 있다.

<64> 소정의 실시 형태에서, 바람직한 중합체성 결합제는 자유 라디칼 경화성 중합체성 결합제 전구체이다. 이를 중합체성 결합제 전구체는 열에너지 또는 방사선 에너지에 노출시 신속하게 중합될 수 있다. 자유 라디칼 경화성 중합체성 결합제 전구체의 한 가지 바람직한 서브세트(subset)는 에틸렌계 불포화 중합체성 결합제 전구체를 포함한다. 그러한 에틸렌계 불포화 중합체성 결합제 전구체의 예에는 펜던트 알파, 베타 불포화 카르보닐기를 가진 아미노플라스트 단량체 또는 올리고머, 에틸렌계 불포화 단량체, 예를 들어, 아크릴레이트 또는 에틸렌계 불포화 올리고머, 아크릴레이트화 아이소시아누레이트 단량체, 아크릴레이트화 우레탄 올리고머, 아크릴레이트화 에폭시 단량체 또는 올리고머, 또는 희석제, 아크릴레이트 에스테르, 및 그 혼합물이 포함된다. 용어 아크릴레이트는 아크릴레이트와 메타크릴레이트 둘 모두를 포함한다.

<65> 일부 경우에, 연마 복합재는 적어도 하나의 연마 재료, 나노미립자 무기 충전재, 및 중합체성 결합제 또는 중합체성 결합제 전구체를 포함하는 슬러리로부터 형성될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 무기 충전재 입자와 연마재 입자는, 부피 기준으로, 연마 복합재의 약 70% 이하, 바람직하게는 연마 복합재의 약 50% 이하를 구성한다. 일부 실시 형태에서, 연마 복합재 중 연마재 입자와 충전재 입자의 부피 분율에 대한 연마재 입자의 부피 분율은 약 0.90 이하이며, 바람직하게는 0.75 이하이다. 일부 실시 형태에서, 중합체성 결합제 또는 중합체성 결합제 전구체는, 부피 기준으로, 연마 복합재의 적어도 약 30%, 바람직하게는 연마 복합재의 적어도 약 50%를 구성한다.

<66> 중합체성 결합제 전구체는 바람직하게는 경화성 유기 재료(즉, 열 및/또는 다른 에너지 공급원, 예를 들어, e-빔, 자외선, 가시광선 등에 노출시 또는 화학적 촉매, 수분, 또는 중합체가 경화되거나 중합되게 하는 다른 제제의 첨가시 일정 시간에 중합 및/또는 가교결합될 수 있는 중합체 또는 재료)일 수 있다. 결합제 전구체의 예에는 에폭시 중합체, 아미노 중합체 또는 아미노플라스트 중합체, 예를 들어, 알킬화 우레아-포름알데히드 중합체, 멜라민-포름알데히드 중합체, 및 알킬화 벤조구아나민-포름알데히드 중합체, 아크릴레이트와 메타크릴레이트를 비롯한 아크릴레이트 중합체, 예를 들어, 비닐 아크릴레이트, 아크릴레이트화 에폭시, 아크릴레이트화 우레탄, 아크릴레이트화 폴리에스테르, 아크릴레이트화 폴리에테르, 비닐 에테르, 아크릴레이트화 오일, 및 아크릴레이트화 실리콘, 알키드 중합체, 예를 들어, 우레탄 알키드 중합체, 폴리에스테르 중합체, 반응성 우레탄 중합체, 폐놀 중합체, 예를 들어, 레솔 및 노볼락 중합체, 폐놀/라텍스 중합체, 에폭시 중합체, 예를 들어, 비스 폐놀 에폭시 중합체, 아이소시아네이트, 아이소시아누레이트, 알킬알콕시실란 중합체를 비롯한 폴리실록산 중합체, 또는 반응성 비닐 중합체가 포함된다. 중합체는 단량체, 올리고머, 중합체, 또는 그 조합의 형태일 수 있다. 적합한 중합체성 결합제 및 중합체성 결합제 전구체는 카이사키(Kaisaki) 등의 미국 특허 제6,194,317호에 개시된다.

<67> 열경화성 중합체성 결합제에 더하여, 열가소성 중합체성 결합제 또한 사용될 수 있다. 적합한 열가소성 중합체성 결합제의 예에는 폴리아미드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에테르아미드, 폴리실폰, 폴리스티렌, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 블록 공중합체, 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체, 스티렌-아이소프렌-스티렌 블록 공중합체, 아세탈 중합체, 폴리비닐 클로라이드 및 그 조합이 포함된다. 열경화성 수지와 선택적으로 블렌딩된 수용성 중합체성 결합제 전구체가 사용될 수 있다. 수용성 중합체성 결합제 전구체의 예에는 폴리비닐 알코올, 아교(hide glue), 또는 수용성 셀룰로오스 에테르, 예를 들어, 하이드록시프로필메틸 셀룰로오스, 메틸 셀룰로오스 또는 하이드록시에틸메틸 셀룰로오스가 포함된다.

<68> 매트릭스 재료 및 중합체성 결합제는 다른 첨가제, 예를 들어, 연마재 입자 표면 개질 첨가제, 분산제, 부동태화제, 수용성 첨가제, 수 민감성 제제(water sensitive agent), 커플링제, 발포제(expanding agent), 섬유, 정

전기 방지제, 반응성 희석제, 개시제, 혼탁제, 윤활제, 습윤제, 계면활성제, 염료, UV 안정제, 착화제, 사슬 전달제, 가속제, 촉매 또는 활성화제를 포함할 수 있다. 부피 비를 계산하기 위하여, 이들 화합물은 중합체성 결합제 및 매트릭스 재료 부피의 일부로 간주된다. 이들 첨가제의 양은 당업자에 의해 쉽게 선택될 수 있는데, 즉 원하는 특성을 제공하기 위하여 본 발명에 의해 안내될 수 있다.

<69> 선택적 배킹

<70> 소정의 실시 형태에서, 연마 용품은 배킹을 추가로 포함할 수 있다. 가요성 배킹과 보다 강성인 배킹 둘 모두를 포함하는 다양한 배킹 재료가 이러한 목적에 적합하다. 배킹은 이전에 연마 용품에 사용되었던 재료의 군, 예를 들어, 종이, 부직포 재료, 천, 처리된 천, 중합체 필름, 프라이밍된 중합체 필름, 금속 포일, 처리된 변형 포일(version), 및 그 조합으로부터 선택될 수 있다. 한 가지 바람직한 유형의 배킹은 중합체 필름일 수 있다. 그러한 중합체 필름의 예에는 폴리에스테르 필름, 코-폴리에스테르 필름, 미세공극형(microvoided) 폴리에스테르 필름, 폴리아미드 필름, 폴리아미드 필름, 폴리비닐 알코올 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리에틸렌 필름 등이 포함된다. 현재 바람직한 실시 형태에서, 배킹은 프라이밍된 폴리에스테르 필름일 수 있다.

<71> 중합체 필름 배킹의 두께는 일반적으로 약 20 마이크로미터, 바람직하게는 약 50 마이크로미터, 가장 바람직하게는 약 60 마이크로미터부터일 수 있으며, 약 1,000 마이크로미터, 더 바람직하게는 약 500 마이크로미터, 그리고 가장 바람직하게는 약 200 마이크로미터까지의 범위일 수 있다. 배킹의 적어도 하나의 표면은 매트릭스 재료와 연마재 입자로 코팅될 수 있다. 소정의 실시 형태에서, 배킹은 두께가 균일할 수 있다. 배킹의 두께가 충분히 균일하지 않으면, CMP 공정에 웨이퍼 폴리싱 균일성의 보다 큰 변동성(variability)이 초래될 수 있다.

<72> 일반적으로, 연마 용품이 배킹을 포함할 때, 연마재 입자는 중합체성 결합제와 나노미립자 무기 충전재 입자를 포함하는 매트릭스 재료에 분산되어 배킹에 고정되거나, 부착되거나 또는 접합되는 3차원 연마 복합재를 형성할 수 있다.

<73> 연마 복합재를 선택적인 배킹에 접합시키기 위해 사용되는 중합체성 결합제는 연마 복합재를 형성하기 위해 사용되는 중합체성 결합제와 동일하거나 상이할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 연마 복합재를 접합시키거나 형성하기 위해 사용되는 중합체성 결합제는 열가소성 중합체성 결합제 또는 열경화성 중합체성 결합제일 수 있다. 만일 중합체성 결합제가 열경화성 중합체성 결합제이면, 이 중합체성 결합제는 바람직하게는 중합체성 결합제 전구체로부터 형성될 수 있다. 구체적으로, 적합한 중합체성 결합제 전구체는 미경화 상태에서 유동성이다. 연마 용품이 제조될 수 있을 때, 중합체성 결합제 전구체는 중합체성 결합제 전구체의 경화 또는 중합의 개시를 돋기 위한 조건 (전형적으로 에너지 공급원)에 노출될 수 있다. 이러한 중합 또는 경화 단계 동안, 중합체성 결합제 전구체는 고령화되고 중합체성 결합제로 변환될 수 있다. 본 발명에서, 중합체성 결합제 전구체는 자유 라디칼 경화성 중합체를 포함하는 것이 바람직할 수 있다. 방사선 에너지와 같은 에너지 공급원에의 노출시, 자유 라디칼 경화성 중합체는 사슬 연장(chain extended)되고/되거나 가교결합되어 중합체성 결합제를 형성할 수 있다. 일부 바람직한 자유 라디칼 경화성 중합체의 예에는 아크릴레이트 단량체, 아크릴레이트 올리고머 또는 아크릴레이트 단량체 및 올리고머 조합이 포함된다.

<74> 소정의 추가 실시 형태에서, 고정식 연마 용품은 폴리싱 기계에 고정식 연마 용품을 부착하기에 적합한 접착제를 포함한다. 선택적으로, 접착제는 감압 접착제일 수 있다. 바람직하게는, 접착제는 배킹의 후면, 즉 매트릭스 재료에 분산된 연마재 입자로 코팅된 주면 표면의 반대편 주면 표면 상에 제공되어 3차원 연마 복합재를 형성한다. 일부 실시 형태에서, 선택적인 배킹을 가진 고정식 연마 용품은 서브패드에 부착되거나 또는 서브패드와 함께 사용될 수 있다. 바람직한 서브패드는 강성 및/또는 탄성 요소를 포함한다. 적합한 서브패드는 미국 특허 제5,692,950호 및 제6,007,407호에 개시된다.

<75> 연마 복합재 구성

<76> 개별 연마 복합재 형상은 임의의 다양한 기하학적 입체(geometric solid)의 형태를 가질 수 있다. 바람직한 연마 복합재는 (위에서 정의한 바와 같이) 정확한 형상을 가지거나 또는 불규칙적인 형상을 가질 수 있으며, 정확한 형상의 복합재가 바람직하다. 전형적으로, 연마 복합재는 연마 복합재의 베이스, 예를 들어, 배킹과 접촉하는 연마 복합재의 부분이 베이스 또는 배킹에서 면 연마 복합재의 부분보다 큰 표면적을 갖도록 형성된다. 복합재의 형상은 입방형, 원통형, 프리즘형, 직사각 피라미드형, 절두 피라미드형, 원추형, 반구형, 절두 원추형, 십자형(cross), 또는 말단부를 가진 포스트형 십자형(post-like cross) 섹션과 같은 수많은 기하학적 입체 중에서 선택될 수 있다. 복합재 피라미드는 4개의 면, 5개의 면 또는 6개의 면을 가질 수 있다. 연마 복합재는 또한 상이한 형상의 혼합된 형상(mixture)을 가질 수 있다. 연마 복합재는 열로, 동심원으로, 나선형으로, 또는

격자형으로 배열되거나, 또는 랜덤하게 위치될 수 있다.

- <77> 연마 복합재를 형성하는 면들은 배킹에 대하여 수직이거나, 배킹에 대하여 경사지거나 또는 말단부로 갈수록 폭이 감소하면서 테이퍼질 수 있다. 만일 면들이 테이퍼지면, 주형 또는 생산 툴(tool)의 공동으로부터 연마 복합재를 제거하기가 더 용이할 수 있다. 테이퍼진 각은 하한치로 약 1도, 바람직하게는 약 2도, 더 바람직하게는 약 3도, 그리고 가장 바람직하게는 약 5도 내지, 상한치로 약 75도, 바람직하게는 약 50도, 더 바람직하게는 약 35도, 그리고 가장 바람직하게는 약 15도의 범위일 수 있다. 더 작은 각이 바람직한데, 이는 복합재가 마모됨에 따라 일관된 공칭 접촉 면적을 야기하기 때문이다. 따라서, 일반적으로, 테이퍼 각은 주형 또는 생산 툴로부터 연마 복합재의 제거를 용이하게 할 만큼 충분히 큰 각도와 균일한 단면적을 생성할 만큼 충분히 작은 각도 사이의 절충(compromise)일 수 있다. 배킹에서보다 말단부에서 더 클 수 있는 단면을 가진 연마 복합재도 또한 사용할 수 있으나, 제작에는 간단한 성형 이외의 방법을 필요로 할 수 있다.
- <78> 각 연마 복합재의 높이는 바람직하게는 동일할 수 있으나, 단일 연마 용품에서 변하는 높이의 복합재를 갖는 것이 가능할 수 있다. 배킹에 대한 또는 복합재 사이의 랜드(land)에 대한 복합재의 높이는 일반적으로 약 2,000 마이크로미터 미만, 더 구체적으로는 약 25 마이크로미터 내지 약 200 마이크로미터의 범위일 수 있다. 개별 연마 복합재의 베이스 치수는 약 5,000 마이크로미터 이하, 바람직하게는 약 1,000 마이크로미터 이하, 더 바람직하게는 500 마이크로미터 이하일 수 있다. 개별 연마 복합재의 베이스 치수는 바람직하게는 약 50 마이크로미터 초과, 더 바람직하게는 약 100 마이크로미터 초과이다. 연마 복합재의 베이스는 서로 인접하거나, 또는 얼마간의 특정 간격에 의해 서로 분리될 수 있다.
- <79> 일부 실시 형태에서, 인접 연마 복합재간의 물리적 접촉은 각각의 접촉 복합재의 수직 높이 치수의 33% 이하에 관련된다. 더 바람직하게는, 인접 복합재간의 물리적 접촉의 양은 각각의 접촉 복합재의 수직 높이의 약 1% 내지 약 25% 범위일 수 있다. 인접에 대한 이러한 정의는 또한 인접 복합재가 복합재의 대면 측벽에 접촉하여 그 사이에서 연장되는 공통 연마 복합재 랜드 또는 가교형 구조를 공유하는 배열을 포함한다. 바람직하게는, 랜드 구조는 각각의 인접 복합재의 수직 높이 치수의 약 33% 이하의 높이를 갖는다. 연마 복합재 랜드는 연마 복합재를 형성하기 위해 사용되는 동일한 슬러리로부터 형성될 수 있다. 복합재는 어떠한 개재 복합재가 복합재의 중심들 사이에 그려진 직접적인 가상선 상에 위치하지 않는다는 점에서 "이웃"(adjacent)한다. 연마 복합재의 적어도 일부는 서로 분리되어 복합재의 볼록 부분 사이에 오목 영역을 제공하는 것이 바람직할 수 있다.
- <80> 연마 복합재의 직선 간격은 직선 1 cm당 약 1개의 연마 복합재 내지 직선 1 cm당 약 200개의 연마 복합재의 범위일 수 있다. 직선 간격은 복합재의 조밀도가 어느 한 위치에서 다른 위치에서보다 더 클 수 있도록 변할 수 있다. 예를 들어, 조밀도는 연마 용품의 중심에서 최대일 수 있다. 복합재의 면적 밀도는, 일부 실시 형태에서, cm²당 약 1 내지 약 40,000개의 복합재의 범위일 수 있다. 노출된 배킹의 영역을 갖는 것이 또한 가능할 수 있으며, 즉 이 경우 연마 코팅이 배킹의 전체 표면적을 덮지 않는다. 이러한 유형의 배열은 미국 특허 제5,014,468호 (라비파티(Ravipati) 등)에 추가로 개시되어 있다.
- <81> 연마 복합재는 바람직하게는 소정의 패턴으로 배킹 상에 배열되거나 또는 소정의 위치에서 배킹 상에 배열될 수 있다. 예를 들어, 배킹과 내부에 공동을 갖는 생산 툴 사이에 슬러리를 제공함으로써 제조된 연마 용품에서, 복합재의 소정의 패턴은 생산 툴 상의 공동의 패턴에 대응할 것이다. 따라서, 패턴은 용품마다 재생가능할 수 있다.
- <82> 소정의 패턴의 일 실시 형태에서, 연마 복합재는 어레이 또는 배열 상태이며, 이는 복합재가 배열된 열 및 행, 또는 오프셋된 교번 열 및 행과 같은 규칙적인 어레이 상태임을 의미할 수 있다. 원한다면, 연마 복합재의 한 열이 연마 복합재의 제2 열의 전방에 직접 정렬될 수 있다. 바람직하게는, 연마 복합재의 한 열은 연마 복합재의 제2 열로부터 오프셋될 수 있다.
- <83> 다른 실시 형태에서, 연마 복합재는 "랜덤" 어레이 또는 패턴으로 배열될 수도 있다. 이는 복합재가 상기한 것과 같이 열과 행의 규칙적인 어레이 상태에 있지 않음을 의미할 수 있다. 예를 들어, 연마 복합재는 1995년 3월 23일에 공개된 국제특허 공개 WO 95/07797호 (후프만(Hoopman) 등) 및 1995년 8월 24일에 공개된 국제 특허 공개 WO 95/22436호 (후프만 등)에 개시된 방식으로 배열될 수 있다. 그러나, 이러한 "랜덤" 배열은 연마 용품 상의 복합재의 위치가 사전 결정될 수 있으며 연마 용품을 제조하는 데 사용되는 생산 툴 내의 공동의 위치에 대응한다는 점에서 소정의 패턴일 수 있음이 이해될 수 있다.
- <84> 3차원의 텍스쳐화된 연마 용품은 또한 가변 연마 코팅 조성물을 가질 수 있다. 예를 들어, 연마 디스크의 중심은 연마 디스크의 외측 영역과 다를 수 있는 (예를 들어, 더 연질이거나, 더 경질이거나 또는 다소 부식성인)

연마 코팅을 함유할 수 있다. 유사하게는, 코팅 조성은 연마 웨브를 가로질러 변할 수 있다. 그러한 변화는 연속적이거나, 또는 불연속적인 단계(discrete step)로 발생할 수 있다.

<85> CMP에 고정 연마재를 이용하는 방법

일부 실시 형태에서, 본 발명은 CMP에 고정식 연마 용품을 이용하는 방법을 제공한다. 다양한 실시 형태에서, 본 방법은 웨이퍼를 제공하는 단계, 복수의 3차원 연마 복합재를 포함하는 고정식 연마 용품과 웨이퍼를 접촉시키는 단계, 및 선택적으로 액체 매질의 존재 하에서 웨이퍼와 고정식 연마 용품을 상대 이동시키는 단계를 포함한다. 예시적인 일 실시 형태에서, 복수의 연마 복합재는 매트릭스 재료에 분산되고 부피 평균 직경이 500 나노미터 미만인 복수의 연마재 입자를 포함한다. 매트릭스 재료는 중합체성 결합제 및 일부 실시 형태에서 부피 평균 직경이 200 나노미터 이하인 복수의 분산된 무기 충전재 입자를 추가로 포함한다.

다른 예시적인 실시 형태에서, 복수의 연마 복합재는 매트릭스 재료에 분산된 복수의 비-세리아 연마재 입자를 포함한다. 매트릭스 재료는 중합체성 결합제 및 부피 평균 직경이 1000 nm 이하인 무기 충전재 입자를 추가로 포함하며, 일부 실시 형태에서는 부피 기준으로 비-세리아 연마재 입자의 양에 대한 매트릭스 재료의 양의 비는 적어도 2이다. 대안적인 예시적 실시 형태에서, 부피 기준으로 무기 충전재의 양에 대한 비-세리아 연마재 입자의 양의 비는 3 이하이다.

<88> CMP 공정 작업 조건

일부 예시적인 실시 형태에서, 본 발명의 고정식 연마 용품은 웨이퍼 상에 증착된 금속 층, 예를 들어, 구리, 알루미늄 또는 텅스텐 층의 연마 및/또는 폴리싱에 유용할 수 있다. 다른 예시적인 실시 형태에서, 고정식 연마 용품은 웨이퍼 상에 증착된 유전체 재료 및/또는 웨이퍼 그 자체의 연마 및/또는 폴리싱에 유용할 수 있다. 웨이퍼 폴리싱 속도와 특징에 영향을 주는 변수는, 예를 들어, 웨이퍼 표면과 연마 용품 사이의 적절한 접촉 압력의 선택, 액체 매질의 유형, 웨이퍼 표면과 연마 용품 사이의 상대 속도와 상대 이동, 및 액체 매질의 유량을 포함한다. 이들 변수는 상호 의존적이며 처리되는 개별 웨이퍼 표면에 기초하여 선택된다.

일반적으로, 단일 반도체 웨이퍼에 대하여 수많은 공정 단계가 있을 수 있으므로, 반도체 제작 산업은 공정이 상대적으로 높은 재료 제거 속도를 제공할 것을 기대한다. 일부 실시 형태에서, 재료 제거 속도는 적어도 100 옹스트롬/분 ($\text{\AA}/\text{min.}$), 바람직하게는 적어도 500 $\text{\AA}/\text{min}$, 더 바람직하게는 적어도 1,000 $\text{\AA}/\text{min}$, 그리고 가장 바람직하게는 적어도 1500 $\text{\AA}/\text{min}$ 일 수 있다. 일부 경우에, 전도성 재료 제거 속도가 적어도 2,000 $\text{\AA}/\text{min}$, 또는 소정의 실시 형태에서는 3,000 또는 심지어 4,000 $\text{\AA}/\text{min}$ 인 것이 바람직할 수 있다. 특정 연마 용품에서 얻어진 재료 제거 속도는 기계 조건 및 처리되는 웨이퍼 표면의 유형에 따라 변할 수 있다. 그러나, 높은 도체 또는 유전체 재료 제거 속도를 갖는 것이 일반적으로 바람직할 수 있으나, 이 도체 또는 유전체 재료 제거 속도는 웨이퍼 표면의 원하는 표면 마무리 및/또는 형태(topography)를 손상시키지 않도록 선택될 수 있다.

일반적으로, 사실상 스크래치와 결함이 없는 웨이퍼 표면 마무리가 바람직하다. 웨이퍼의 표면 마무리는 알려진 방법에 의해 평가할 수 있다. 한 가지 바람직한 방법은 조도의 척도를 제공하며 스크래치 또는 다른 표면 결함을 나타낼 수 있는 웨이퍼 표면의 Rt 값을 측정하는 것일 수 있다. 웨이퍼 표면은 바람직하게는 약 4,000 옹스트롬 (\AA) 이하, 더 바람직하게는 약 2,000 \AA 이하, 그리고 더욱 더 바람직하게는 약 500 \AA 이하의 Rt 값을 생성하도록 개질될 수 있다. Rt는 와이코(Wyko) RST 플러스(PLUS) 간접계 (미국 애리조나주 투싼 소재의 와이코 코포레이션(Wyko Corp.))와 같은 간접계, 또는 텐코(TENCOR) 프로파일로미터(profilometer) (미국 캘리포니아주 새너제이 소재의 케이엘에이-텐코 코포레이션(KLA-TENCOR Corp.))를 이용하여 전형적으로 측정한다. 스크래치 겹출은 또한 암시야 현미경(dark field microscopy)에 의해 측정할 수 있다. 스크래치 깊이는 원자력 현미경 atomic force microscopy)에 의해 측정할 수 있다.

<92> 출원인은, 본 발명에 따른 고정식 연마 용품이 본 발명에 따른 방법으로 사용될 때 예시된 계면 압력에서 양호한 전도성 재료 제거 속도를 제공함을 발견하였다. 또한, 평탄화 공정 내에 둘 이상의 처리 조건을 사용할 수 있다. 예를 들어, 제1 처리 세그먼트(segment)는 제2 처리 세그먼트보다 높은 계면 압력을 포함할 수도 있다. 웨이퍼 및/또는 연마 용품의 회전 및 병진 이동 속도 또한 연마 공정 동안 변할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 연마 용품은 다단계 연마 공정에 사용될 수 있다. 예를 들어, 일부 예시적인 다단계 연마 공정에서, 고정된 연마재는 제1 단계에, 하나 이상의 후속 단계에, 또는 모든 단계에 사용될 수 있다. 다른 예시적인 실시 형태에서, 이들 단계 중 하나 이상은 고정식 연마 용품과 함께 또는 이 연마 용품 없이 사용되는 연마 슬러리를 포함할 수 있다.

<93> 웨이퍼 표면 처리는 웨이퍼 표면의 조성에 기초하여 선택될 수 있는 작업 액체의 존재 하에서 수행될 수 있다.

일부 응용예에서, 작업 액체는 전형적으로 물을 포함한다. 작업 액체는 화학적 기계적 폴리싱 공정을 통해 연마 용품과 조합하여 처리를 도울 수 있다. 폴리싱의 화학적 부분 동안, 작업 액체는 외측 또는 노출된 웨이퍼 표면과 반응할 수 있다. 이어서, 처리의 기계적 부분 동안, 연마 용품은 이 반응 생성물을 제거할 수도 있다. 금속 표면의 처리 동안, 작업 액체는 산화 재료 또는 체제와 같은 화학적 예칭제를 포함하는 수용액일 수 있다.

<94> 예를 들어, 구리의 화학적 폴리싱은 작업 액체 중의 산화제가 구리와 반응하여 구리 산화물의 표면 층을 형성할 때 발생할 수 있다. 기계적 공정은 연마 용품이 웨이퍼 표면으로부터 이러한 금속 산화물을 제거할 때 발생한다. 대안적으로, 금속이 먼저 기계적으로 제거되고, 이어서 작업 액체 중의 성분들과 반응할 수 있다. 적합한 작업 액체는 카이사카 등 (미국 특허 제6,194,317호)에 개시된다.

<95> 다른 유용한 화학적 예칭제는 착화제를 포함한다. 이들 착화제는 착화제와 웨이퍼 표면 사이의 화학적 상호 작용이 연마 복합재의 기계적 작용에 의해 보다 용이하게 제거될 수 있는 층을 생성한다는 점에서 앞서 개시된 산화제와 유사한 방식으로 작용할 수 있다.

<96> 한 가지 적합한 작업 액체는 퀄레이팅제, 산화제, 이온성 완충액(buffer), 및 부동태화제를 수용액 형태로 포함한다. 한 가지 그러한 예시적인 작업 액체는, 예를 들어, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 과산화수소, 시트르산암모늄, 1-H-벤조트라이아졸 및 물을 포함할 수 있다. 전형적으로, 용액은 구리 웨이퍼의 폴리싱에 사용될 수 있다. 다른 적합한 작업 액체는 수용액 중의 산화제, 산, 및 부동태화제를 포함한다. 한 가지 그러한 예시적인 작업 용액은, 예를 들어, 과산화수소, 인산, 1-H-벤조트라이아졸 및 물을 포함할 수 있다.

<97> 작업 액체의 양은 바람직하게는 표면으로부터 금속 또는 금속 산화물 증착물의 제거를 돋기에 충분할 수 있다. 많은 경우에, 기본 작업 액체 및/또는 화학적 예칭제 유래의 충분한 액체가 있을 수 있다. 그러나, 일부 경우에, 제1 작업 액체에 더하여 평탄화 계면에 존재하는 제2 액체를 갖는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 제2 액체는 제1 액체와 동일하거나 또는 상이할 수 있다.

실시예

<98> 하기의 예시적이지만 비제한적인 실시예는 본 발명의 실시 형태를 설명하는 역할을 할 것이다.

방법 1: 알루미나 연마 슬러리 제조

<100> 연마 슬러리를 형성하기 위하여, 하기 성분, 즉 45.0 g의 SR 339 2-페녹시에틸 아크릴레이트 (미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니, 인코포레이티드 (Sartomer Company, Inc.)), 30.0 g의 SR 9003 프로폭실화된 네오펜틸 글리콜 디아아크릴레이트 (미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재의 사토머 컴퍼니, 인코포레이티드), 2.16 g의 시포머(Sipomer)TM 베타-CEA 카르복시 에틸 아크릴레이트 (미국 뉴저지주 크랜베리 소재의 로디아 인코포레이티드(Rhodia Inc.)), 5.00 g의 디스퍼빅(Disperbyk)TM 111 인산화된 폴리에스테르 입체기 (미국 코네티컷주 월링포드 소재의 비와이케이 케미(BYK Chemie)), 216.4 g의 티족스(Tizox)TM 8109 알루미나 (미국 뉴욕주 웬 얀 소재의 페로 일렉트로닉 머티리얼즈(Ferro Electronic Materials)), 0.80 g의 이르가큐어(Irgacure)TM 819 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일 폐닐포스핀옥사이드 (미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals))를 조합함으로써 알루미나 연마 슬러리를 제조하였다. 아크릴레이트를 시포머TM 베타-CEA 및 디스퍼빅TM 111의 첨가 5분 전에 혼합하였다. 나중의 두 성분을 첨가한 후 5분 동안 혼합을 계속하였다. 알루미나 첨가 후, 슬러리를 1시간 동안 고전단 혼합기로 혼합하고, 이어서 이르가큐어TM 819를 조성물에 첨가하고 추가로 30분 동안 혼합하였다.

방법 2: 나노실리카 수지 슬러리 제조

<102> 300.0 g의 날코(Nalco)TM 2327 콜로이드 실리카 (미국 일리노이주 나퍼빌 소재의 날코 케미칼 컴퍼니(Nalco Chemical Company)), 345.0 g의 1-메톡시-2-프로판올 (미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치 인코포레이티드 (Sigma-Aldrich, Inc.)), 7.44 g의 A1230 독점적 비이온성 실란 분산제 (미국 코네티컷주 댄버리 소재의 유니온 카바이드 코포레이션(Union Carbide Corp.)), 14.78 g의 A174 감마-메타크릴옥시프로필-트라이메톡시실란 (미국 코네티컷주 댄버리 소재의 유니온 카바이드 코포레이션)을 조합함으로써 전구체 용액을 제조할 수 있다. A1230과 A174를 먼저 1-메톡시-2-프로판올에 첨가하고, 이어서 이 용액을 날코 2327 콜로이드 실리카에 적가하였다. 전구체 용액을 유리 용기에 두고, 밀봉하고, 약 20시간 동안 80°C 오븐에 두고, 오븐으로부터 제거하고, 실온으로 냉각시켰다.

<103> 606.1 g의 전구체 용액, 45.0 g의 SR339 2-페녹시에틸 아크릴레이트 및 30.0 g의 SR 9003 프로폭실화된 네오펜틸 글리콜 디아아크릴레이트를 1000 ml 플라스크 내로 조합함으로써 나노실리카 수지 슬러리를 제조하였다. 플

라스크를, 수온이 50 내지 60°C인 부치(Buchi)™ 461 수조를 구비하고 120 회전/분(rpm)으로 회전하는 (스위스 소재의 부치 래브로테크닉 아게 (Buchi Labrotechnik AG)의) 부치™ RE121 회전식 중발기에 연결하였다. 흡입 기를 이용하여, 약 3.6 kPa (27 mm Hg)의 진공을 플라스크에 가하였으며, 혼합물의 휘발성 성분이 증발하기 시작 하였으며 수집 플라스크를 통해 용액으로부터 제거하였다. 15분 후, 수조의 설정점을 상승시켜 약 90°C의 최종 조온도를 얻었다. 수조 설정점이 증가한 후, 약 3.7 kPa (28 mm Hg)의 진공을 약 2시간 동안 지속시켰다. 조성물을 회전식 증발기로부터 제거하고 실온으로 냉각시켰다. 상기의 나노실리카 조성물 191.7 g에 0.75 g의 이르가큐어™ 819를 첨가하였고, 나노실리카 수지 슬러리를 30분 동안 혼합하였다.

<104> 방법 3: 알루미나 연마재-나노실리카 수지 슬러리 제조

방법 1에 의해 개시한 적절한 양의 알루미나 연마재 슬러리, 및 방법 2에 의해 개시한 나노실리카 수지 슬러리를 약 15분 동안 함께 혼합함으로써 알루미나 연마재-나노실리카 수지 슬러리를 제조하였다. 고전단 혼합 블레이드를 낮은 rpm에서 사용하였다. 하기 혼합물을 제조하였다:

혼합물 1: 30.0 g의 나노실리카 수지 슬러리 및 60.0 g의 알루미나 연마재 슬러리.

혼합물 2: 45.0 g의 나노실리카 수지 슬러리 및 45.0 g의 알루미나 연마재 슬러리.

혼합물 3: 60.0 g의 나노실리카 수지 슬러리 및 30.0 g의 알루미나 연마재 슬러리.

혼합물 4: 92.3 g의 나노실리카 수지 슬러리 및 10.8 g의 알루미나 연마재 슬러리.

<110> 방법 4: 고정식 연마 용품의 제조

높이가 63 μm인 3면 피라미드의 특정 치수를 가진 소정의 어레이로 배열된 일련의 공동으로 구성되며 각 면이 동일하지는 않지만 약 125 μm의 폭 및 55.5도, 59도 및 55.5도의 코너각(corner angle)을 갖는, 약 50 cm × 50 cm (20 인치 × 20 인치)의 폴리프로필렌 생산 툴을 제공하였다. 생산 툴은 본질적으로 연마 복합재의 원하는 형상, 치수 및 배열의 역상이었다. 생산 툴을 마스킹 타입의 감압 접착 테이프를 이용하여 금속 캐리어 플레이트에 고정시켰다. 연마재 슬러리를 고무 스퀴지(squeegee)를 이용하여 생산 툴의 공동 내로 코팅하여 연마재 슬러리가 공동을 완전히 채우도록 하였다. 다음으로, 0.127 mm (5 mil) 두께의 프라이밍된 폴리에스테르(PET) 배킹을 생산 툴의 공동에 포함된 연마재 슬러리와 접촉시켰다. 배킹, 연마재 슬러리 및 금속 캐리어 플레이트에 고정된 생산 툴을 켐 인스트루먼츠(Chem Instruments)(모델 #001998)의 벤치탑식 실험실용 라미네이터(bench top laboratory laminator)를 통과시켰다. 약 210 내지 420 Pa (30 내지 60 psi)의 압력 및 약 1 cm/sec의 속도로 2개의 고무 률러 사이로 용품을 연속 공급하였다.

<112> 코팅의 일반적 품질에 따라 압력을 조절하였다. 이어서, 약 6.3 mm (1/4 inch) 두께의 석영 플레이트를 전체 배킹을 덮도록 배킹 상부에 두었다. 금속 캐리어 플레이트, 툴, 연마재 슬러리, 배킹 및 석영 플레이트를 약 157.5 와트/cm (400 와트/인치)로 작동하는 2개의 자외선광 램프 (퓨전 시스템즈 인코포레이티드(Fusion Systems Inc.)로부터 입수 가능한 "V" 벌브) 아래로 통과시킴으로써 용품을 경화시켰다. 방사선이 석영 플레이트와 PET 배킹을 통과하였다. 속도는 약 4.4 m/min (15 ft/min)이었으며, 샘플은 동일한 공정 조건에서 램프 아래로 2회 통과하였다. 연마 용품은 PET 배킹에서 부드럽게 당김으로써 생산 툴로부터 제거하였다.

<113> 방법 4를 이용하여, 연마 용품에 대한 하기의 4개의 실시예와 2개의 비교예를 제조하였다:

<114> 혼합물 1로부터 제조된 실시예 1

<115> 혼합물 2로부터 제조된 실시예 2

<116> 혼합물 3으로부터 제조된 실시예 3

<117> 혼합물 4로부터 제조된 실시예 4

<118> 방법 1의 알루미나 연마재 슬러리로부터 제조된 비교예 1

<119> 방법 2의 나노실리카 수지 슬러리로부터 제조된 비교예 2

<120> 실시예와 비교예에 대한 입자 크기와 부피 조성비를 표 1에 요약한다.

표 1

입자 크기 및 부피 조성비

고정식 연마 용품	연마재 입자 부피 평균 직경 (nm)	총 전재 입자 부피 평균 직경 (nm)	매트릭스/연마재 부피비	결합제/연마재 부피비	연마재/총전재 부피비
실시예 1	300	20	2.69	2.26	2.32
실시예 2	300	20	3.96	3.10	1.16
실시예 3	300	20	6.49	4.76	0.58
실시예 4	300	20	23.08	15.70	0.14
비교예 1	300	없음	1.43	1.43	-
비교예 2	없음	20	-	-	0

<121>

(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 입수가능한) 3M 442 DL 감압 접착제를 이용하여 연마 용품을 서브패드의 강성 구성요소에 손으로 적층시켰다. 생산 제조된 서브패드는 (미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수가능한) 3M 9671 감압 접착제를 이용하여, 탄성 구성요소인 볼텍(Voltek)(미국 매사추세츠주 로렌스 소재의 세키수이 아메리카 코포레이션 (Sekisui America Corp.)의 부문)의 볼텍 볼라라(VOLTEC VOLARA) 타입 EO 품 192 g/ℓ (12 파운드/입방피트)에 적층된 폴리카보네이트의 강성 구성요소인 지이 폴리머쉐이프스 (GE Polymershapes)(미국 인디애나주 마운트 베르논 소재)의 8010MC 렉산 폴리카르보네이트(Lexan Polycarbonate) (PC) 시트로 구성되었다. 이어서, 서브패드에 부착된 연마 용품을 CMP 폴리싱 실험에 사용하기 적합한 30 cm (12 인치) 직경의 원형 패드로 다이 컷팅하였다.

<123>

방법 5: 웨이퍼 폴리싱

<124>

구리 코팅된 블랭킷 웨이퍼를 둘 모두 미국 캘리포니아주 새너제이 소재의 웨이퍼넷(WaferNet) 또는 실리콘밸리 마이크로일렉트로닉스(Silicon Valley Microelectronics)로부터 구매한, 직경이 100 mm이고 두께가 약 0.5 mm인 단결정 규소 베이스 유닛 단위(single crystal silicon base unit)로부터 제조하였다. 금속 층의 증착 전에, 대략 5,000 μm 두께의 이산화규소 층, TEOS를 규소 웨이퍼에 증착시켰다. 금속 증착 전에 티타늄 접착/차단 층을 이산화규소 층에 증착시켰다.

<125>

Ti의 두께는 전형적으로 200 μm였으나 100 내지 300 μm 범위일 수 있다. 이어서, 구리의 균일 층을 물리적 기상 증착(PVD)을 이용하여 규소 베이스 위에 증착시켰다. 금속 층의 두께는 전형적으로 11,000 내지 12,000 μm였다. 100 mm (4 인치) 직경의 Cu 디스크를 미국 웨인베이어나주 베르윈 소재의 굿펠로우 코포레이션(Goodfellow Corp.)으로부터 입수하였다.

<126>

살생물체가 없는 Cu CMP 용액 CPS-11을 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수하였다. 수성 과산화수소 용액 (30 중량% 과산화수소)을 폴리싱에 앞서 CPS-11에 첨가하였다. CPS-11/30% H₂O₂ 중량비는 945/55였다. 이러한 용액을 모든 폴리싱 실험에 사용하였다.

<127>

100 mm (3.94 인치) 직경의 웨이퍼 또는 디스크를 유지할 수 있는 캐리어를 구비한 스트라우스바우(Strausbaugh) 모델 번호 6Y-1 폴리싱 장치를 웨이퍼 폴리싱에 사용하였다. 40 rpm의 플래튼 속도, 40 rpm의 캐리어 속도, 20.7 kPa (3.0 psi)의 하향력 및 40 mL/min의 패드 상으로의 폴리싱 용액 유량으로 폴리싱을 수행하였다. 폴리싱 장치는 미국 캘리포니아주 롱 비치 소재의 알. 에이치. 하워드 스트라우스바우, 인코포레이티드 (R. H. Howard Strausbaugh, Inc.)로부터 입수하였다. 표 2에 개시된 폴리싱 순서를 사용하였다.

표 2폴리싱 순서

기판	폴리싱 시간 (min)	누적 폴리싱 시간 (min)
블랭킷 Cu 웨이퍼 1	1	1
Cu 디스크	5	6
블랭킷 Cu 웨이퍼 2	1	7
Cu 디스크	5	12
Cu 디스크	5	17
블랭킷 Cu 웨이퍼 3	1	18
Cu 디스크	5	23
Cu 디스크	5	28
Cu 디스크	5	34
Cu 디스크	5	38
블랭킷 Cu 웨이퍼 4	1	39
Cu 디스크	5	44
Cu 디스크	5	49
Cu 디스크	5	54
Cu 디스크	5	59
블랭킷 Cu 웨이퍼 5	1	60
Cu 디스크	5	65
Cu 디스크	5	70
Cu 디스크	5	75
Cu 디스크	5	80
블랭킷 Cu 웨이퍼 6	1	81

<128>

제거 속도는 폴리싱되는 층의 두께의 변화를 초기(즉, 폴리싱 전) 두께와 최종(즉, 폴리싱 후) 두께로부터 산정함으로써 계산하였다. 두께 측정은 미국 캘리포니아주 산타클라라 소재의 텐코 인스트루먼츠(Tencor Instruments), 프로메트릭스 디비전(Prometrix Division)의 텐코 옴니맵(Tencor OmniMap) NC110 비접촉식 금속 모니터링 시스템을 이용하여 행한다. 웨이퍼당 5개 지점을 측정하였으며, 하나는 웨이퍼의 중심이고 4개는 웨이퍼 중심으로부터 대략 8.9 cm (3.5 인치)인 웨이퍼 외경 근처에서 90도 간격으로 이격되었다. 주어진 고정식 연마 용품의 최종 제거 속도 값은, 표 2에 정의된 바와 같이 폴리싱된 마지막 5개의 블랭킷 웨이퍼의 평균값일 수 있다.

<130>

폴리싱 후, 패드의 겉보기 % 압력 지지 면적(bearing area)(% BA)을 광학 현미경을 통해 삼각형 베이스의 알려진 크기에 대해 연마 용품의 삼각형 접촉 표면의 평균 크기를 비교함으로써 측정하였다. 패드 중심으로부터 약 75 mm (3 인치) 외측으로 이격되고 대략 90° 떨어진 패드당 4개의 부위를 검사하였다. 연마 용품 표면의 일부를 구성하는 10개의 삼각형을 부위당 측정하였으며, 평균을 취하고, 이어서 4개 부위의 평균을 겉보기 % 압력 지지 면적의 최종 값으로 취하였다.

<131>

폴리싱 시험동안 제거된 고정식 연마 용품의 부피는 겉보기 % 보유 면적의 3/2승에 비례한다.

<132>

겉보기 % 압력 지지 면적에 기초하여, 상대적인 마모 부피에 대한 값을 하기와 같이 계산할 수 있다:

<133>

$$\text{상대적인 마모 부피} = [(\% \text{BA})^{3/2}] / [(\text{비교예 1의 \%BA})^{3/2}]$$

<134>

모든 연마 용품의 상대적인 마모 부피는 상기 식의 분모에서 비교예 1의 % BA로 계산하였다. 각각의 고정식 연마 용품의 상대적인 마모 부피는 비교예 1 및 비교예 2의 마모 부피 사이의 선형 보간에 의한 예상치로부터의 편차(deviation)(단위: %)와 함께 표 3에 나타난다. Cu 제거 속도 및 비교예 1 및 비교예 2의 제거 속도 사이의 선형 보간에 의한 예상치로부터의 편차(단위: %)가 표 4에 나타난다. 표 4에 나타난 바와 같이, 알루미나의 부피 분율은 알루미나와 무기 충전재의 부피에 대한 알루미나 부피의 비이다.

표 3상대 적인 부피 마모 및 선형성으로부터의 편차

고정식 연마 용품	알루미나의 부피 분율	상대 적인 부피 마모	선형성으로부터 의 편차 (%)
실시 예 1	0.70	0.57	-28
	실시 예 20.54	0.50	-27
실시 예 3	0.37	0.28	-51
실시 예 4	0.12	0.16	-60
비교 예 1	1.00	1.00	NA
비교 예 2	0.00	0.32	NA

<135>

표 4상대 적인 Cu 제거 속도 및 선형성으로부터의 편차

고정식 연마 용품	알루미나의 부피 분율	Cu 제거 속도 (Å/min)	선형성으로부터 의 편차 (%)
실시 예 1	0.70	5,484	0
	실시 예 20.54	5,674	9
실시 예 3	0.37	5,593	16
실시 예 4	0.12	4,596	6
비교 예 1	1.00	6,116	NA
비교 예 2	0.00	4,085	NA

<136>

<137>

본 발명의 범주 및 원리로부터 벗어나지 않고서 다양한 변형이 이루어질 수 있음이 상기의 설명으로부터 당업자에게 자명하며, 본 발명은 전술한 예시적인 실시 형태로 과도하게 제한되지 않아야 함이 이해되어야 한다. 본 발명의 다양한 실시 형태들이 설명되었다. 이를 및 다른 실시 형태는 하기의 청구의 범위의 범주 내이다.