

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-507076

(P2004-507076A)

(43) 公表日 平成16年3月4日(2004.3.4)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 L 21/304

B 2 4 B 37/00

F I

H 0 1 L 21/304

B 2 4 B 37/00

6 2 2 F

C

テーマコード (参考)

3 C 0 5 8

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2001-587968 (P2001-587968)	(71) 出願人	500045132
(86) (22) 出願日	平成13年5月24日 (2001.5.24)		ロデール ホールディングス インコーポ
(85) 翻訳文提出日	平成14年11月27日 (2002.11.27)		レイテッド
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/016869		RODEL HOLDINGS, INC.
(87) 国際公開番号	W02001/091971		アメリカ合衆国 デラウェア州 1989
(87) 国際公開日	平成13年12月6日 (2001.12.6)		9 ウィルミントン ノース マーケッ
(31) 優先権主張番号	60/207,938		ト ストリート 1105 スウィート
(32) 優先日	平成12年5月27日 (2000.5.27)		1300
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100078662
(31) 優先権主張番号	60/222,099		弁理士 津国 肇
(32) 優先日	平成12年7月28日 (2000.7.28)	(74) 代理人	100075225
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 篠田 文雄
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), JP, KR	(74) 代理人	100113653
			弁理士 東田 幸四郎
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学機械平坦化用の研磨パッド

(57) 【要約】

半導体デバイス又は前駆体の表面を研磨するための、及び半導体ウェハ上の金属ダマシ構造を平坦化するための研磨パッド及び研磨方法であり、パッドの研磨層は、約40～70ショアDの硬度、約100～2,000MPaの40℃での引張弾性率、及び約1～5の30℃～90℃でのE'の比を有する。約25℃の周囲温度でパッドを脱イオン水に24時間浸漬したとき、パッドの各線寸法は約1%未満変化し、パッドの硬度は約30%未満減少する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面を平坦化するための研磨層が、約 1 ～ 3.6 の 30℃ – 90℃での E' の比を有することを特徴とする、半導体デバイス又はその前駆体の表面を平坦化するための研磨パッド。

【請求項 2】

研磨層が、約 40 ～ 70 ショア D の硬度を有する、請求項 1 に記載の研磨パッド。

【請求項 3】

研磨層が、40℃で約 150 ～ 2,000 MPa の引張弾性率を有する、請求項 1 に記載の研磨パッド。

10

【請求項 4】

研磨層が、約 100 ～ 1,000 (1/Pa、40℃) の K E L を有する、請求項 1 に記載の研磨パッド。

【請求項 5】

約 25℃の周囲温度でパッドを脱イオン水に 24 時間浸漬したとき、パッドの各線寸法の変化が約 1%未満である、請求項 1 に記載の研磨パッド。

【請求項 6】

約 25℃の周囲温度でパッドを脱イオン水に 24 時間浸漬したとき、パッドの硬度の減少が約 30%未満である、請求項 1 に記載の研磨パッド。

【請求項 7】

20

研磨層が、約 1 ～ 約 9 μ R a の表面粗さを有する、請求項 1 に記載の研磨パッド。

【請求項 8】

ウェハと研磨パッドの研磨層との間の界面にウェハをバイアスさせること；界面に研磨流体を流すこと；及び

加圧下でウェハと研磨パッドとの相対運動を提供して、ウェハに対する研磨流体の移動加圧接触の結果として、ウェハの表面に沿って平坦な除去を生じさせること；を含み、

研磨層が、約 40 ～ 70 ショア D の硬度；40℃で約 100 ～ 2,000 MPa の引張弾性率；約 100 ～ 1,000 (1/Pa、40℃) の K E L 及び約 1 ～ 5 の 30℃ – 90℃での E' の比を有する、

半導体ウェハの金属ダマシン構造を研磨する方法。

30

【請求項 9】

研磨流体の錯化剤を金属に誘引すること；及び研磨パッドにより分離されるまで金属の表面を保護することをさらに含み、運動が、研磨パッドと金属との間で研磨層の研磨面に沿って 500 Å 未満のナノ凹凸の平均寸法よりも小さい距離で行われる、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

約 25℃の周囲温度でパッドを脱イオン水中に 24 時間入れることにより、パッドの各線寸法を約 1%未満変化させること、及びパッドの硬度を約 30%未満減少させることをさらに含む、請求項 8 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

40

【0001】

本発明は、概略として、半導体デバイスの製造において、基材、特に金属又は金属含有基材を研磨及び／又は平坦化するために使用される研磨パッドに関する。

【0002】

化学機械平坦化 (chemical-mechanical planarization、「CMP」) は、集積回路デバイス上の平坦な表面の製造のために半導体産業において現在、実施されている方法である。この方法については、"Chemical Mechanical Planarization of Microelectronic Materials", J. M. Steigerwald, S. P. Murarka, R. J. Gutman, Wiley, 1997 の中で論じられている。CMP は、集積

50

回路デバイスの前駆体と研磨パッドとの間に、研磨スラリー又は流体を流動又は配置すること、並びにデバイス及びパッドと一緒にバイアスをかけながら、デバイス及びパッドを互いに相対的に動かすことを含む。そのような研磨は、(i) 酸化ケイ素のような絶縁層、及び／又は(ii) タングステン、アルミニウム又は銅のような金属層を平坦化するためにしばしば使用される。

【0003】

半導体デバイスは、(より微細なフィーチャジオメトリー及びより多くの金属被覆層を必要とし) ますます複雑になっているので、CMPは、一般に、より要求の厳しい性能基準を満足しなければならない。比較的最近のCMP法は、金属ダマシン(damascene)法による金属相互連結の製造(たとえば、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を参照されたい)。

【0004】

ダマシントイプの研磨では、被研磨基材は、通常、均一層ではなく複合材であり、一般的には次のような基本的ステップを含む。(i) 一連の金属導体領域(プラグ及びライン)を、絶縁体表面上にフォトリソグラフィにより画定する。(ii) 次に、露光された絶縁体表面を所望の深さまでエッチングする。(iii) フォトレジストの除去後、接着層及び拡散バリア層を施す。(iv) その後、導電性金属の厚い層を、プラグ及びラインの絶縁体材料の表面上に延在するように堆積させる。そして(v) 次に、金属表面を下側の絶縁体表面まで研磨し、それにより絶縁体材料により分離された個別の導電性プラグ及びラインを形成する。

【0005】

理想的な場合、研磨後、導電性プラグ及びラインは完全に平坦であり、すべての場合、等しい横断面厚さである。実際には、フィーチャの中央部が縁部よりも薄い厚さをしばしば有して、金属構造体の幅を横切った厚さに有意差が生じる可能性がある。通常、「ディッシング」と呼ばれるこの影響は、導電性構造体の横断面積の変動が電気抵抗の変動を引き起こす可能性があるので、一般的には望ましくない。(より軟質の金属導体フィーチャを取り囲む) より硬質の絶縁層が金属フィーチャよりも遅い速度で研磨されるので、ディッシングが発生する。したがって、絶縁領域が平坦に研磨されるにつれて、研磨パッドは、主に金属フィーチャの中央部から、導体材料を侵食除去する傾向があり、その結果、最終の半導体デバイスの性能を損なう可能性がある。

【0006】

本発明は、低い弾性回復を有するとともに、多くの公知の研磨パッドと対比して顕著な非弾性を呈する研磨パッドに関する。本発明の実施態様を、例示により、以下の詳細な説明を参照して説明する。

【0007】

いくつかの実施態様では、本発明のパッドは、さらに(i) 約1～約9 μRa の表面粗さ、(ii) 約40～約70 ショアDの硬度、及び(iii) 40℃で約2,000 MPaまでの引張弾性率を規定する。一実施態様では、本発明の研磨パッドは、約5未満、適切には約4.6未満、さらに適切には約3.5未満の30℃と90℃における E' の比を規定する。本発明の他の実施態様では、研磨パッドは、約1.0～約5.0の30℃と90℃における E' の比、及び約100～約1000 (1/Pa、40℃)のKELを規定する。他の実施態様では、研磨パッドは、約2～約7 μRa の表面粗さ、約45～約65 ショアDの硬度、約150～約1500 MPaの40℃での弾性率(modulus) E' 、約125～約850 (1/Pa、40℃)のKEL、及び約1.0～約4.0の30℃と90℃における E' の比を有する。さらに他の実施態様では、本発明の研磨パッドは、約3～約5 μRa の表面粗さ、約55～約63 ショアDの硬度、200～800 MPaの40℃での弾性率 E' 、150～400 (1/Pa、40℃)のKEL、及び1.0～3

． 5 の 30℃ と 90℃ における E' の比を有する。

【0008】

さらなる実施態様では、パッドが（十分に）加水分解について安定（hydrolytically stable）であることを条件として、弾性率の値は、約 100MPa 程度の低さであることができる。そのような安定性は、パッドが水系の流体に徐々に曝されたときの実質的に安定なパッドの性質及び研磨性能により規定される。したがって、本発明の実施態様は、加水分解について安定な研磨パッドを提供する。

【0009】

他の実施態様では、本発明は、（i）サブミクロン粒子を任意に含有する水系の液体と組み合わせて、パッドの表面にウェハを押圧すること、及び（ii）加圧下におけるウェハ及び研磨パッドの相対運動のための機械的又は類似のタイプの運動を提供して、移動加圧接触の結果として、ウェハの表面の平坦な除去を生じさせることにより、半導体ウェハ上の金属ダマシン構造を研磨する方法に関する。

【0010】

本発明のパッドは、高いパッド剛性と共に、特に圧縮中の高エネルギーの散逸が可能である。適切なことに、パッドは、容易にかつ一貫して再生しうる安定なモルホロジーを呈する。さらに、パッドの表面は、グレーズング（glazing）に対して適切に抵抗性を示し、それにより、より低い頻度かつより低い度合いのコンディショニングを可能とし、そして少ないパッドの摩耗及びより長いパッドの寿命を生じる。一実施態様では、本発明の研磨パッドは、公知の研磨パッドと対比して、金属フィーチャの少ないディッシング、少ない酸化物のエロージョン、低減されたパッドのコンディショニング、速い金属除去速度、良好な平坦化、及び／又はより低い欠陥度（スクラッチ及び軽度の点欠陥）を呈する。

【0011】

本発明のパッドは、研磨中にパッドが少ない弾性回復を呈するように、数多くの異なる方法のうちの任意の 1 つで作製することができる。ウレタンは代表的なパッド材料であるが、本発明はポリウレタンに限定されるものではなく、本明細書に記載された低弾性回復を提供することのできる化学品の他の実施態様を含むことができる。パッドは、限定されるものではないが、熱可塑性又は熱硬化性樹脂であることができ、また、充填又は非充填であることができる。本発明のパッドは、限定されるものではないが、キャスト、成形、コーティング、押出、フォトリソグラフィ、プリンティング、焼結などのようないくつかのポリマー加工法のうちの任意の 1 つにより作製することができる。

【0012】

代表的な実施態様では、本発明のパッドは、次の特性のうち 1 つ以上を有する。

- （1）導体及びプラグのような導電性フィーチャのディッシングが最小であり、
- （2）ウェハ表面にわたってダイレベルの平坦化度が達成される、及び／又は
- （3）スクラッチ及び軽度の点欠陥のような欠陥が最小であり、半導体デバイスの電気的性能に悪影響を及ぼさない。

【0013】

パッドの性能はまた、研磨プロセスのすべての態様及びパッド、スラリー、研磨ツール間の相互作用並びに研磨条件にも依存するが、上記の特性は、研磨パッドの物理的性質により影響を受けたり、ときには制御されることがある。

【0014】

一実施態様では、本発明のパッドは、研磨を促進するためにスラリーフロー用のマイクロチャンネル及びナノ凹凸（nano-asperities）を依然として保持した状態で、平滑な研磨面を規定する。フィラー粒子はパッドの粗さを増大させる傾向があるので、パッドの粗さを最小限に抑える一つの方法は、非充填パッドを作製することである。

【0015】

パッドのコンディショニングもまた、重要でありうる。パッド表面にマイクロチャンネルを形成し、かつパッド表面の親水性を増大させるのに十分なコンディショニングが一般に必

要とされるが、過剰のコンディショニングは表面を過度に粗面化する可能性があり、その結果、望ましくないディッシングの増加を引き起こす可能性がある。

【0016】

本発明のパッドは、適切には低い弾性反撥 (elastic rebound) を有する。そのような反撥は、いくつかの測定法のうちの任意の1つにより、たいいてい定量化することができる。おそらく最も単純なそのような測定法は、静的圧縮荷重の適用並びに圧縮パーセント及び弾性回復パーセントの測定を含む。圧縮パーセントは、パッドの元の厚さの割合として表される、所与の荷重下における材料の圧縮変形として定義される。弾性回復パーセントは、パッド表面から荷重を取り除いたときに回復する圧縮変形の割合として定義される。

10

【0017】

しかしながら、研磨は動的プロセスであり、静的パラメータを用いて適切に規定できない可能性がある。本明細書に開示された研磨パッドに適用した場合、弾性反撥に関する上記の試験は、有効でない可能性がある。また、研磨パッドは、高分子的になって粘弾性挙動を呈する傾向がある。したがって、おそらく、より良好な方法は、動的機械分析の技術を使用することである (J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", New York, Wiley, 1961を参照されたい)。

【0018】

粘弾性材料は、加えられた変形に応答して粘性及び弾性の両方の挙動を呈する。生じる応力シグナルは、2つの成分、すなわち、ひずみと同位相である弾性応力、及びひずみ速度と同位相であるが、ひずみと位相が90度ずれている粘性応力に分けることができる。弾性応力は、材料が弾性固体として挙動する程度の尺度であり、粘性応力は、材料が理想流体として挙動する程度を測定する。弾性応力及び粘性応力は、ひずみに対する応力の比 (この比は、弾性率として定義することができる) により、材料の性質と関連づけられる。したがって、ひずみに対する弾性応力の比は、貯蔵 (又は弾性) 弾性率であり、ひずみに対する粘性応力の比は、損失 (又は粘性) 弾性率である。引張又は圧縮で試験を行う場合、 E' 及び E'' は、それぞれ貯蔵弾性率及び損失弾性率を表す。

20

【0019】

損失弾性率対貯蔵弾性率の比は、応力とひずみとの間の位相角シフト (δ) の正接である。したがって

30

$$E'' / E' = \tan \delta$$

であり、材料の減衰能力の尺度である。

【0020】

研磨は、研磨パッド及びウェハの両方の周期的運動を含む動的プロセスである。エネルギーは、一般的には、研磨サイクル中にパッドに伝達される。このエネルギーの一部分は、熱としてパッドの内部に散逸され、このエネルギーの残りの部分は、パッド中に保存され、続いて、研磨サイクル中に弾性エネルギーとして放出される。後者は、ディッシングの現象に寄与すると考えられる。

【0021】

比較的低い反撥を有し、かつ周期的変形中に比較的多量のエネルギーを吸収するパッドは、研磨中に比較的小量のディッシングを生じる傾向があるということが見出された。この効果を定量的に記載するのに使用しうるいくつかのパラメータが存在する。最も単純なのは、先に規定した $\tan \delta$ である。しかしながら、研磨性能を予測するための他のパラメータが、「エネルギー損失因子 (Energy Loss Factor)」として知られている。ASTM D4092-90 ("Standard Terminology Relating to Dynamic Mechanical Measurements of Plastics") は、各変形サイクルにおける単位体積あたりの失われたエネルギーとしてこのパラメータを規定している。言い換えれば、それは、応力-ひずみヒステリシス曲線内の面積の尺度である。

40

50

【0022】

エネルギー損失因子 (K E L) は、 $\tan \delta$ 及び貯蔵弾性率 (E') の両方の関数であり、次式により定義することができる。

$$K E L = \tan \delta \times 10^{1/2} / [E' \times (1 + \tan^2 \delta)]$$

式中、 E' はパスカル単位である。

【0023】

パッドに対する K E L の値が大きいほど、一般的には、弾性反撥は小さく、観測されるデッシングは少ない。

【0024】

パッドに対する K E L 値を増大させる 1 つの方法は、それをより軟質にすることである。しかしながら、この方法は、パッドの K E L を増大させると共に、パッドの剛性をも低下させる傾向がある。これは、パッドの平坦化効率を低下させる可能性があり、一般的には望ましくない。

【0025】

パッドの K E L 値を増加させる方法は、剛性を低下させることなく K E L を増大させるような方法で、その物理的組成を変化させることである。これは、パッドの硬質セグメント (又は相) 及び軟質セグメント (又は相) の組成、及び／又はパッドの硬質セグメント (又は相) 対軟質セグメント (又は相) の比を変化させることにより達成することができる。これは、結果として、許容しうる高い剛性と共に好適に高い硬度を有し、それにより優れた平坦化効率を提供するパッドを生じる。

【0026】

ポリマーブレンドの形態は、その最終的性質を規定する可能性があり、したがって、異なる用途におけるポリマーの最終使用性能を左右する可能性がある。ポリマーの形態は、製造プロセス、及びポリマーを調製するために使用される成分の性質により影響を受ける可能性がある。研磨パッドを作製するために使用されるポリマーの成分は、得られるパッドの形態が安定であり、かつ容易に再現できるように、適切に選択しなければならない。

【0027】

本発明の他の実施態様では、研磨パッドを作製するために使用されるポリマーのガラス転移温度は、パッドの剛性に大きく影響を及ぼすことなく、周囲の温度以下 (sub-ambient temperatures) にシフトされる。パッドのガラス転移温度 (T_g) を低下させると、パッドの K E L が増大し、さらにまた $20^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の通常の研磨温度範囲でその剛性がごくわずかに変化するパッドが形成される。したがって、研磨温度の変化は、パッドの物理的性質、特に剛性に最小の影響しか与えない。この結果として、より予測可能でかつより一貫した性能を得ることができる。

【0028】

本発明の実施態様の特徴は、ガラス転移温度を室温より低くシフトさせそして T_g を超えて温度を上昇させたとき、一定であり、かつ研磨平坦化度を達成するのに十分な大きい値の弾性率を生じさせる配合物を設計できることである。弾性率の一貫性は、架橋、「硬質」でより高い軟化温度の相の相分離、又は無機フィラー (アルミナ、シリカ、 CaCO_3) の添加のいずれかにより、しばしば改良される可能性がある。

【0029】

ポリマーの T_g (ガラス転移温度) を周囲の温度以下にシフトさせるもう 1 つの利点は、本発明のいくつかの実施態様において、得られるパッドの表面がグレージングに対して、より抵抗性をもつことができることである。

【0030】

本発明のパッドの特性は、以下を含む。

(1) 大きいパッドの剛性及びパッドの表面硬度。

(2) 大きいエネルギー散逸 (高い K E L)。

(3) 容易に、かつ一貫して再生することができ、研磨中に顕著に又は悪い方向に変化しない安定なモルホロジー。

(4) グレージングを低減させ、それにより、より低い頻度かつより低い度合いのコンディショニングを可能とし、研磨中の少ないパッドの摩耗及びより長いパッドの寿命を生じさせるパッドの表面。

(5) 細孔及び表面ボイドがなく、それにより、使用済みスラリーをトラップし、かつパッドの粗さを増大させるポケットが減少する。これは、ウェハの欠陥の主要源を減少させ、そしてほとんど除去する。及び／又は

(6) パッドの化学的性質は、それを多種多様なウェハの研磨に好適であるように容易に変更することができる。

【0031】

上記の特徴の1つ以上は、次のような研磨の利点に、多くの場合、置き換えることができる。 10

(1) 高いパッドの剛性は、良好な平坦化度を有するウェハを生成する。

(2) パッドの最上層は、低いグレージングを伴って、より容易に、かつ一様にコンディショニングされ、これは、IC1010のような他のパッドと比較して、被研磨ICウェハ上のスクラッチ及びLPD欠陥を減少させる。

(3) 延長される過剰研磨時間においてさえも、より少ない最終的なディッシングがパターンウェハ上に見られる。これは、高いKELと高い弾性率との有利な組み合わせに起因する。

(4) 標準的なパッドと比較して、パターンウェハ上のより大きな研磨窓。

(5) パターンウェハ上で観測されるフィーチャに特異的なディッシングがない。及び／又は、 20

(6) パッドの剛性は、20℃～100℃の通常の研磨温度範囲でごくわずかに変化し、非常に安定で均一な研磨を与える。

【0032】

要約すると、

(1) 金属CMPのためのパッドは、一般に、パッドの組成を変えることにより、次のもの：剛性（弾性率及び厚さ）、エネルギー損失因子（KEL）、弾性率温度比、硬度、及び表面粗さ、のうち1つ以上の最適化された組み合わせを有し、これらはある程度独立して制御することができる。

(2) 低い弾性回復を有するパッドは、一般に、金属CMP研磨中にフィーチャの少ないディッシングを生じさせる。 30

(3) 低い弾性回復は、「エネルギー損失因子」（KEL）を用いて規定することができる。

(4) これらのパラメータに対する範囲を以下に示す。

【0033】

【表1】

パラメーター	範囲	好ましい範囲	最も好ましい範囲
厚さ(mil)	20～100	30～90	40～80
表面粗さ, Ra (μ)	1～9	2～7	3～5
硬度 (ショアD)	40～70	45～65	55～63
弾性率, E' (MPa) (40℃)	100～2000	150～1500	200～800
KEL (1/Pa) (40℃)	100～1000	125～850	150～400
30℃と90℃におけるE'の比	1.0～4.6	1.0～4.0	1.0～3.5

【0034】

弾性率（E'）及びエネルギー損失因子（KEL）は、温度40℃及び度数10ラジアン／秒で動的機械分析の方法を用いて測定される。KELは、先に規定した式を用いて計算される。

【0035】

最後の行は、30℃と90℃で測定された弾性率の比を規定する。これは、研磨に有用な温度範囲を表す。理想的には、弾性率は、温度の上昇に伴って、できる限り少なくかつ直線的に変化するであろう（すなわち、比は1に近づく）。表面粗さの値は、コンディショニング後のものである。

【0036】

上記の表から、本発明のパッドは、一般に、フラットな弾性率温度応答、高い弾性率の値と組み合わされた高いKEL値、及びコンディショニング後の低い表面粗さを有するであろうことは明らかである。

【0037】

実施例

本発明のパッドは、キャスティング、成形、押出、フォトイメージング、プリンティング、焼結、コーティングのような代表的なパッド製造技術により作製することができる。パッドは、非充填であるか、又は高分子マイクロバルーンのような材料若しくはシリカ、アルミナ及び炭酸カルシウムのような無機フィラーで任意に充填することができる。

【0038】

本発明のパッドは、従来のロータリー研磨機及び次世代のリニア研磨機（ロール又はベルトのパッド）の両方に有用であるように設計することができる。

【0039】

さらに、本発明のパッドは、スラリーを含有する従来の研磨材で研磨するために使用するように設計することができ、又はその代わりに、研磨材をパッドに組み入れてパッドを粒子の含まれない反応性液体と共に使用することができ、あるいはさらに他の実施態様で、いかなる追加の研磨材をも用いない本発明のパッドを粒子の含まれない反応性液体と共に使用することができる（この組み合わせは、銅のような研磨材料に特に有用である）。

【0040】

次の実施例は、本発明の利点を示すものであるが、これらに限定されるものではない。実施例1及び2は比較用パッドを表す。

【0041】

比較例1

この実施例は、米国特許第5578362号及び同第5900164号に開示されたパッドを参照したものである。

【0042】

2997gのポリエーテルベースの液状ウレタン（Uniroyal ADIPRENE（登録商標）L325）を768gの4,4-メチレンビスクロロアニリン（MBCA）と約65℃で混合することにより、ポリマーマトリックスを調製した。この温度では、ウレタン／多官能性アミン混合物は、約2.5分間のポットライフを有しており、この時間中に、高剪断ミキサーを用いて3450rpmで約69gの中空弾性高分子マイクロスフェア（EXPANCEL（登録商標）551DE）をブレンドして混合物中にマイクロスフェアを一様に分散させた。最終混合物を型に移し、そして約15分間ゲル化させた。

【0043】

次に、型を硬化オープン中に配置し、そして約93℃で約5時間硬化させた。次に、型温度が約21℃になるまで混合物を約4～6時間冷却させた。次に、成形品を薄いシートに「スカイブ（Skive）」し、そして表面にマクロチャネルを機械加工した（「パッドA」）。

【0044】

同様に、ADIPRENE（登録商標）L325を化学量的に等価な量のADIPRENE（登録商標）L100に置き換えたこと以外は同様の方法で他の充填されたパッド（「パッドB」）を作製した。

【0045】

先に述べたのと同じの製造法により第3のパッド（「パッドC」）を作製したが、ポリウ

10

20

30

40

50

レタンをは非充填であった。

【0046】

比較例 2

この実施例は、米国特許第 6 0 2 2 2 6 8 号に開示された成形法により作製されたパッド（「パッド 2 A」）に関する。

【0047】

研磨パッドを形成するために、2つの液体ストリームを一緒に混合し、そして所要のパッドの形状を有する密閉式型に注入した。典型的には、型の表面に溝付けして、得られる成形されたパッドもまたスラリ移動を容易にするための溝付きマクロテクスチャを有するようにした。第 1 のストリームは、アミン触媒と共に高分子ジオールと高分子ジアミンとの混合物を含んでいた。第 2 のストリームは、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）を含有していた。使用したジイソシアネートの量は、ジオール基及びジアミン基との完全な反応の後でわずかに過剰になる量であった。

10

【0048】

混合されたストリームを約 70℃ に加熱された型に注入して、相分離したポリウレタンーウレア高分子材料を形成した。所要の重合時間が経過した後、ネットシェイプパッド形態の今や固体の成分を続いて型から取り出した。

【0049】

表 1 は、実施例 1 及び 2 に記載のパッドの重要な物理的性質を示している。

【0050】

20

【表 2】

表1: パッド1A、パッド1B、パッド1C、パッド2Aの物理的性質

パラメーター	パッド1A	パッド1B	パッド1C	パッド2A
実施例番号	1A	1B	1C	2
表面粗さ, Ra (μ)	10~14	2~5	1C1000 と類似	1~4
硬度(ショアD)	50~55	73	29	60~65
弾性率(Mpa) (40℃)	370	926	26	1580
KEL (1/Pa) (40℃)	243	108	766	33
30℃と90℃におけるE'の比	5.2	6.4	7.5	11.8

30

【0051】

実施例 3

実施例 3 は、実施例 1 に記載のものと同様のキャスティング法を用いる、本発明による充填及び非充填パッドの作製を例示する。

【0052】

理論量の 95% の M B C A 硬化剤で硬化させた表 2 に示されるイソシアネート A D I P R E N E を用いて、非充填注型品（実施例 3 A、B 及び C）を調製した。調製は、A D I P R E N E 成分と M B C A 成分とを一緒に十分に混合すること及び円形型に均質混合物を注いで注型品を形成することからなっていた。型温度は 100℃ であり、注型品は続いて 100℃ で 16 時間後硬化させた。後硬化の後、円形注型品を厚さ 50 ミルの薄いシートに「スカイプ」し、そして表面をマクロチャンネルに機械加工した。チャンネルは、典型的には、深さ 15 m i l、幅 10 m i l であり、30 m i l のピッチを有していた。注型品の性質は、表 2 に示されており、C M P 法で金属層の研磨に必要とされる重要な物理的性質の有利な組み合わせを示している。

40

【0053】

実施例 3 D は、2 重量% の E X P A N C E L（登録商標）551 D E を含有しており、実施例 1 に記載されているように作製された。

【0054】

50

【表 3】

表2: キャスティングされたパッドの性質

実施例番号	3A	3B	3C	3D
タイプ	非充填	非充填	非充填	充填
ADIPRENE® (1)	LF1950A	LF950A	LF700D	LF751D
EXPANCEL® 551 DE	0	0	0	2重量%
硬度(ショアD)	40	50	70	59
弾性率(MPa) (40℃)	120	122	533	452
KEL (1/Pa) (40℃)	714	666	285	121
30℃と90℃におけるE' の比	1.3	1.1	2.5	2.7

(注1: ADIPRENE® LF製品は、Uniroyal Chemical Company Inc.により製造されたトルエンジイソシアネートベースのプレポリマーである。)

10

【0055】

実施例 4

実施例 4 は、実施例 2 に記載したのと同様の成形法を用いて本発明のパッドを作製することを例示する。表 3 は、成形法により作製された代表的なパッドの組成及び重要な物理的性質を示している。成形条件は、実施例 2 に記載したとおりである。

【0056】

20

【表 4】

表3: 成形されたパッドの組成及び性質

組成	実施例			
	4A	4B	4C	4D
ポリアミン(425当量)	24.71	18.42	18.43	34.84
ポリアミン(220当量)	24.71	30.05	30.56	24.39
ポリプロピレングリコール(1000当量)	21.18	20.77		
ポリプロピレングリコール(2100当量)			21.12	10.45
MDI (144.5当量)	29.39	30.77	29.59	30.33
硬度(ショアD)	52	51	57	60
弾性率(MPa) (40℃)	196	214	657	690
KEL (1/Pa) (40℃)	517	418	208	199
30℃と90℃におけるE' の比	4.6	4.1	4.2	3.4
規格化した銅の除去速度	0.713	0.648	0.616	0.919

(数値は、それぞれの成分の重量パーセントを意味する。)

30

【0057】

微細な銅のフィーチャのディッシングを測定するために、表 3 からの代表的なパッド配合物を用いて銅のパターン化ウェハを研磨した。研磨性能を、実施例 1 で調製したパッドの性能と比較した。

40

【0058】

Applied Materials の MIRRA 研磨機を使用し、141rpm のプラテン速度、139rpm のキャリアー速度、及び 4psi の下向き力を用いて両方のパッドを研磨した。パッドは両方とも、ABT コンディショナーを用いて使用前にプレコンディショニングした。ウェハ間でポストコンディショニングを用いた。Rodel からの実験用銅スラリー (CUS3116) と組み合わせたパッドを用いて、異なる寸法の銅のフィーチャを含む Sematech パターンウェハ 931 試験マスクを研磨した。

【0059】

50

研磨後、原子間力顕微鏡法を用いてディッシングに関して銅のフィーチャを測定した。O r b o t I n s t r u m e n t s L t d . ウェハ検査システムを用いて、欠陥を測定した。研磨したパッドに対するディッシング及び欠陥のデータを表4にまとめる。

【0060】

【表5】

表4: 成形されたパッドに対するパターン化ウェハの研磨データ

	フィーチャのサイズとタイプに対するディッシング (A)				
パッドタイプ	10 μ ライン	25 μ ライン	100 μ ライン	ボンドパッド	欠陥(数)
IC1010対照	1037	1589	2197	2009	14760
成形されたパッド	455	589	775	392	265

10

【0061】

成形されたパッドがディッシング及び欠陥度を著しく減少させることは、データから自明である。

【0062】

実施例5

実施例5は、押出法を用いて熱可塑性ポリマーから本発明のパッドを作成することを例示する。H a a k e ミキサーを用いて、ポリエーテルタイプの熱可塑性ポリウレタンを20重量%の4 μ 又は10 μ の炭酸カルシウムフィラーとブレンドした。A m e r i c a n L e i s t r i t z により製造された二軸スクリュウ押出機を用いて、得られたブレンドを非充填ポリマーと共に50ミルのシートに押出した。上記のポリエーテルベースのTPUをより柔軟なポリエステルベースのTPUと共にブレンドすることにより、追加の配合物を調製した。これらを炭酸カルシウムで再び充填した。シートの重要な物理的性質を測定し、表5に示す。

20

【0063】

【表6】

表5: 押出しされたパッドの組成及び性質

組成	実施例					
	5A	5B	5C	5D	5E	5F
ポリエーテルベースのTPU (公称硬度65D) (重量%)	100	80	80	75	60	60
ポリエーテルベースのTPU (公称硬度45D) (重量%)	-			25	20	20
4 μ の炭酸カルシウム(重量%)	-	20			20	
10 μ の炭酸カルシウム(重量%)	-		20			20
弾性率(MPa) (40℃)	204	567	299	416	309	452
KEL (1/Pa) (40℃)	547	167	394	168	269	170
30℃と90℃におけるE'の比	2.4	1.7	2.2	1.6	1.8	1.6

30

【0064】

本発明を例示するために熱可塑性ポリウレタン(TPU)の実施例を用いるが、本発明はTPUに限定されるものではない。重要な特性基準が達成される限り、ナイロン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリメタクリレートのような他の熱可塑性又は熱硬化性ポリマーもまた適用可能である。非充填熱可塑性ポリマーにより達成可能でない場合であっても、有機又は無機のフィラー又は強化剤で充填するか、他のポリマーとブレンドするか、共重合するか、可塑化することによって、或いはポリマー配合の当業者に公知の他の配合技術によって、ベースポリマーの性質を改変することにより、性質を実現することができる。

40

【0065】

微細な銅のフィーチャのディッシングを測定するために、表5からの代表的なパッド配合

50

物を用いて銅のパターン化ウェハを研磨した。研磨性能を、実施例1で調製したパッドの性能と比較した。

【0066】

Applied MaterialsのMIRRA研磨機を使用し、141rpmのプラテン速度、139rpmのキャリアー速度、及び4psiの下向き力を用いて両方のパッドを研磨した。パッドは両方とも、ABTコンディショナーを用いて使用前にプレコンディショニングした。ウェハ間でポストコンディショニングを用いた。スラリーと組み合わせたパッドを用いて、異なる寸法の銅のフィーチャを含むSematechパターンウェハ931試験マスクを研磨した。

【0067】

研磨後、原子間力顕微鏡法を用いてディッシングに関して銅の特徴部分を測定した。Orbot Instruments Ltd. ウェハ検査システムを用いて、欠陥を測定した。研磨したパッドに対するディッシング及び欠陥のデータを表6にまとめる。

【0068】

【表7】

表6: 押出しされたパッドに対するパターン化ウェハの研磨データ

	フィーチャのサイズとタイプに対するディッシング (A)			
パッドタイプ	10 μ ライン	25 μ ライン	100 μ ライン	ボンドパッド
対照	1037	1589	2197	2009
押出しされたパッド	750	923	1338	641

【0069】

押出されたパッドがディッシングを著しく減少させることは、データから自明である。

【0070】

加水分解安定性に関して、添付の表は、室温（25℃）で脱イオン水中に24時間浸漬した後のパッドの性質の変化を示している。

【0071】

【表8】

水中浸漬後のパッドの性質の変化

	実施例4D			実施例5A			実施例3C		
パラメーター	乾燥	湿潤	変化%	乾燥	湿潤	変化%	乾燥	湿潤	変化%
膨潤(インチ) ^a	0.890	0.892	0.2	0.890	0.892	0.2	0.890	0.894	0.4
硬度(ショアD)	58.5	44.7	-23.6	48.2	42.7	-11.4	65.6	60.0	-8.5
弾性率, 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℃と90℃におけるE'の比	2.35	2.16	-7.9	2.52	2.14	-14.8	2.19	1.41	-35.6

^a 室温（25℃）で脱イオン水中に24時間浸漬した後の線寸法の変化。

【0072】

室温（25℃）で脱イオン水中に24時間浸漬した後、パッドの線寸法は約1%未満変化するので、上記のパッドは加水分解について安定である。このほかの実施態様では、加水分解安定性は、室温（25℃）で脱イオン水中に24時間浸漬した後、パッドの硬度が30%未満減少することとして規定される。

【0073】

本発明による加水分解的に安定なパッドの場合、パッドの性質は次の範囲を有する。

【0074】

【表9】

パラメーター	範囲	好ましい範囲	最も好ましい範囲
厚さ (mil)	20～100	30～90	40～80
表面粗さ, Ra (μ)	1～9	2～7	3～5
硬度 (ショアD)	40～70	45～65	55～63
弾性率, E' (MPa) (40℃)	100～2000	150～1500	200～800
KEL (1/Pa) (40℃)	100～1000	125～850	150～400
30℃と90℃におけるE'の比	1.0～4.6	1.0～4.0	1.0～3.5

10

1%未満変化し、パッドの硬度は約30%未満減少する。

【0075】

加水分解について安定なパッドの場合、室温（25℃）で脱イオン水中に24時間浸漬した後、性質は依然として上記の範囲内に入る。

【0076】

パッドの研磨層はさらに、1 μ よりも大きい平均寸法を有するマクロテクスチャと、0.5 μ 未満の平均突起長さを有する複数の凹凸を含むマイクロテクスチャとを含む。パッドの研磨層はさらに、多孔性又は非多孔性である。さらに、研磨層は、約500～2600 μ の厚さである。一実施態様によれば、パッドの少なくとも一部分は、約190～約3500 nmの波長を有する電磁放射線に対して透過性である。研磨パッドの実施態様は、10 μ の幅の金属ラインを有する表面である半導体デバイス又はその前駆体の表面を平坦化するのに適しており、パッドは、加水分解について安定であり、金属ライン上に500 Å 未満のディッシングを提供するのに十分なエネルギー散逸及び低い弾性回復を提供するポリマー系を含有する剛性の研磨層を含み、研磨層は、少なくとも部分的には押出又は硬化により形成されている。パッド中又は研磨流体中の研磨剤は、シリカ、アルミナ、セリア又はそれらの組み合わせのような無機の金属酸化物粒子である。さらに、研磨剤は、粒子の少なくとも一部分が少なくとも50重量%の有機ポリマーを含む粒子である。半導体ウェハの金属ダマシン構造を研磨する方法の実施態様は、ウェハと研磨パッドの研磨層との間の境界の方向にウェハをバイアスさせること、境界に研磨流体を流すこと、加圧下でウェハと研磨パッドとの相対運動を提供して、ウェハに対する研磨流体の移動加圧接触の結果としてウェハの表面に沿って平坦な除去を生じさせることを含む。一実施態様によれば、研磨層は、加水分解について安定であり、そしてさらに、約40～70ショアDの硬度、40℃での約100～2,000 MPaの引張弾性率、約100～1,000 (1/Pa、40℃)のKEL、及び約1～5の30℃～90℃でのE'の比を有するものとして規定される。一実施態様では、ダマシン構造の金属は銅を含む。一実施態様では、研磨流体は酸化剤を含有する。方法は、金属の一部分を可溶性にする化学物質を含有する研磨流体を用いて行われる。研磨流体はさらに錯化剤を含み、それにより錯化剤は金属に引きつけられ、研磨パッドと金属との間でそしてナノ凹凸の平均寸法よりも小さい距離で行われる研磨パッドの運動により分離されるまで、金属の表面を保護する。一実施態様では、研磨パッドと金属との間の距離は、ナノ凹凸の平均寸法の10%未満である。錯化剤は、1000よりも大きい粘度平均分子量を有する。錯化剤は2つ以上の極性部分を含む。

20

30

40

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
6 December 2001 (06.12.2001)

PCT

(10) International Publication Number
WO 01/91971 A1(51) International Patent Classification: **B24B 37/04**,
B24D 3/28, B24B 13/04(US). BURKE, Peter, A.; R116, 5000 NE 72 Avenue, Van-
couver, WA 98661 (US). SHIDNER, David; 36 Tyson's
Ford Road, Newark, DE 19711 (US). SO, Joseph, K.; 20
Nightingale Circle, Newark, DE 19711 (US). ROBERTS,
John, V., H.; 17 West Country Lane, Newark, DE 19702
(US).

(21) International Application Number: PCT/US01/16869

(22) International Filing Date: 24 May 2001 (24.05.2001)

(25) Filing Language: English

(74) Agents: BENSON, Kenneth, A. et al.; Rodel Holdings,
Inc., Suite 1300, 1105 North Market Street, Wilmington,
DE 19899 (US).

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/207,938 27 May 2000 (27.05.2000) US
60/222,099 28 July 2000 (28.07.2000) US

(81) Designated States (national): JP, KR.

(71) Applicant: RODEL HOLDINGS, INC. [US/US]; Suite
1300, 1105 North Market Street, Wilmington, DE 19899
(US).(84) Designated States (regional): European patent (AT, BE,
CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

Published:

— with international search report

(72) Inventors: VISHWANATHAN, Arun; 3203 Romilly
Road, Wilmington, DE 19810 (US). JAMES, David, B.;
221 Aronimink Drive, Newark, DE 19711 (US). COOK,
Lee, Melbourne; 20 Bryson Road, Steelville, PA 19310For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 01/91971 A1

(54) Title: POLISHING PADS FOR CHEMICAL MECHANICAL PLANARIZATION

(57) Abstract: A polishing pad and a process for polishing a surface of a semiconductor device or a precursor thereto, and for planarizing metal damascene structures on a semiconductor wafer, a polishing layer of the pad having a hardness of about 40-70 Shore D; a tensile Modulus of about 100-2,000 MPa at 40°C; and an E' ratio at 30°C-90°C of about 1-5. Each linear dimension of said pad changes by less than about 1 % and the hardness of said pad decreases by less than about 30 % when said pad is immersed in deionized water for 24 hours at an ambient temperature of about 25°C.

WO 01/91971

PCT/US01/16869

Polishing Pads for Chemical Mechanical Planarization

The present invention relates generally to polishing pads used to polish and/or planarize substrates, particularly metal or metal-containing substrates during the manufacture of a semiconductor device.

Chemical-mechanical planarization ("CMP") is a process currently practiced in the semiconductor industry for the production of flat surfaces on integrated circuits devices. This process is discussed in "*Chemical Mechanical Planarization of Microelectronic Materials*", J. M. Steigerwald, S. P. Murarka, R. J. Gutman, Wiley, 1997. CMP involves flowing or otherwise placing a polishing slurry or fluid between an integrated circuit device precursor and a polishing pad, and moving the pad and device relative to one another while biasing the device and pad together. Such polishing is often used to planarize: i. insulating layers, such as silicon oxide; and/or ii. metal layers, such as tungsten, aluminum, or copper.

As semiconductor devices become increasingly complex (requiring finer feature geometries and greater numbers of metallization layers), CMP must generally meet more demanding performance standards. A relatively recent CMP process has been the fabrication of metal interconnects by the metal damascene process (see for example, 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).

With damascene-type polishing, the polished substrate is generally a composite rather than a homogenous layer and generally comprises the following basic steps: i. a series of metal conductor areas (plugs and lines) are photolithographically defined on an insulator surface; ii. the exposed insulator surface is then etched away to a desired depth; iii. after removal of the photoresist, adhesion layers and diffusion barrier layers are applied; iv. thereafter, a thick layer of conductive metal is deposited, extending above the surface of the insulator material of the plugs and lines; and v. the metal surface is then polished down to the underlying insulator surface to thereby produce discrete conductive plugs and lines separated by insulator material.

In the ideal case after polishing, the conductive plugs and lines are perfectly planar and are of equal cross-sectional thickness in all cases. In practice, significant differences in thickness across the width of the metal structure can occur, with the center of the feature often having less thickness than the edges. This effect, commonly referred to as "dishing", is generally undesirable as the variation in cross-sectional area of the conductive structures can lead to variations in electrical resistance. Dishing arises because the harder insulating layer (surrounding the softer metal conductor features) polishes at a slower rate than the metal features. Therefore, as the insulating region is polished flat, the polishing pad tends to erode away conductor material, predominantly from the center of the metal feature, which in turn can harm the performance of the final semiconductor device.

The invention relates to polishing pads with low elastic recovery, while also exhibiting

WO 01/91971

PCT/US01/16869

significant anelastic properties relative to many known polishing pads. Embodiments of the invention will now be described, by way of example, with reference to the following detailed description.

In some embodiments, the pads of the present invention further define: i. a surface roughness of about 1 to about 9 microns Ra; ii. a hardness of about 40 to about 70 Shore D; and iii. a tensile Modulus up to about 2000 MPa at 40°C. In an embodiment, the polishing pads of the present invention define a ratio of E' at 30° and 90°C being less than about 5, and appropriately less than about 4.6 and further and appropriately less than about 3.5. In other embodiments of the present invention, the polishing pad defines a ratio of E' at 30°C and 90°C from about 1.0 to about 5.0 and a KEL from about 100 to about 1000 (1/Pa) (40°C). In other embodiments, the polishing pad has a surface roughness of about 2 to about 7 micron Ra, a hardness of about 45 to about 65 Shore D, a Modulus E' of about 150 to about 1500 MPa at 40°C, a KEL of about 125 to about 850 (1/Pa at 40°C) and a ratio of E' at 30°C and 90°C of about 1.0 to about 4.0. In yet other embodiments, the polishing pads of the present invention have a surface roughness of about 3 to about 5 micron Ra, a hardness of about 55 to about 63 Shore D, a Modulus E' of 200 to 800 MPa at 40°C, KEL of 150 to 400 (1/Pa at 40°C) and a ratio of E' at 30°C and 90°C of 1.0 to 3.5.

In a further embodiment, the modulus value can be as low as about 100MPa, provided the pad is (sufficiently) hydrolytically stable. Such stability is defined by substantially stable pad properties and polishing performance as the pad is increasingly subjected to water based fluids. Accordingly, an embodiment of the invention provides a hydrolytically stable polishing pad.

In other embodiments, the present invention is directed to a process for polishing metal damascene structures on a semiconductor wafer by: i. pressing the wafer against the surface of a pad in combination with an aqueous-based liquid that optionally contains sub-micron particles; and ii. providing mechanical or similar-type movement for relative motion of wafer and polishing pad under pressure so that the moving pressurized contact results in planar removal of the surface of said wafer.

The pads of the present invention are capable of high-energy dissipation, particularly during compression, coupled with high pad stiffness. Appropriately, the pad exhibits a stable morphology that can be reproduced easily and consistently. Furthermore, the pad surface appropriately resists glazing, thereby requiring less frequent and less aggressive conditioning and resulting in low pad wear and longer pad life. In an embodiment, the polishing pads of the present invention exhibit low dishing of metal features, low oxide erosion, reduced pad conditioning, high metal removal rates, good planarization, and/or lower defectivity (scratches and light point defects), relative to known polishing pads.

The pads of the present invention can be made in any one of a number of different ways, such that the pads exhibit low elastic recovery during polishing. Although urethanes are an exemplary pad material, the present invention is not limited to polyurethanes and can

WO 01/91971

PCT/US01/16869

comprise other embodiments of chemistry capable of providing the low elastic recovery described herein. The pads can be, but are not limited to, thermoplastics or thermosets and can be filled or unfilled. The pads of the present invention can be made by any one of a number of polymer processing methods, such as but not limited to, casting, molding, coating, extruding, photoimaging, printing, sintering, and the like.

In an exemplary embodiment, the pads of the present invention have one or more of the following attributes:

1. Dishing of conductive features such as conductors and plugs is minimal,
2. Die-level planarity is achieved across the wafer surface, and/or
3. Defects such as scratches and light-point-defects are minimal and do not adversely effect electrical performance of the semiconductor device.

The above attributes can be influenced and sometimes controlled through the physical properties of the polishing pad, although pad performance is also dependent on all aspects of the polishing process and the interactions between pad, slurry, polishing tool, and polishing conditions.

In an embodiment, the pads of the present invention define a polishing surface which is smooth, while still maintaining micro-channels for slurry flow and nano-asperities to promote polishing. One way to minimize pad roughness is to construct an unfilled pad, since filler particles tend to increase pad roughness.

Pad conditioning can also be important. Sufficient conditioning is generally required to create micro-channels in the pad surface and to increase the hydrophilicity of the pad surface, but over-conditioning can roughen the surface excessively, which in turn can lead to an increase in unwanted dishing.

The pads of the present invention appropriately have low elastic rebound. Such rebound can often be quantified by any one of several metrics. Perhaps the simplest such metric involves the application of a static compressive load and the measurement of the percent compressibility and the percent elastic recovery. Percent compressibility is defined as the compressive deformation of the material under a given load, expressed as a percentage of the pad's original thickness. Percent elastic recovery is defined as the fraction of the compressive deformation that recovers when the load is removed from the pad surface.

However, the above test for elastic rebound may be flawed, as applied to polishing pads disclosed herein, since polishing is a dynamic process and may not be adequately defined using static parameters. Also, polishing pads tend to be polymeric exhibiting viscoelastic behavior; therefore, perhaps a better method is to use the techniques of dynamic mechanical analysis (see J. D. Ferry, "*Viscoelastic Properties of Polymers*", New York, Wiley, 1961).

Viscoelastic materials exhibit both viscous and elastic behavior in response to an applied deformation. The resulting stress signal can be separated into two components: an elastic stress which is in phase with the strain, and a viscous stress which is in phase with the

WO 01/91971

PCT/US01/16869

strain rate but 90 degrees out of phase with the strain. The elastic stress is a measure of the degree to which a material behaves as an elastic solid; the viscous stress measures the degree to which the material behaves as an ideal fluid. The elastic and viscous stresses are related to material properties through the ratio of stress to strain (this ratio can be defined as the modulus). Thus, the ratio of elastic stress to strain is the storage (or elastic) modulus and the ratio of the viscous stress to strain is the loss (or viscous) modulus. When testing is done in tension or compression, E' and E'' designate the storage and loss modulus, respectively.

The ratio of the loss modulus to the storage modulus is the tangent of the phase angle shift (δ) between the stress and the strain. Thus,

$$E''/E' = \tan \delta$$

and is a measure of the damping ability of the material.

Polishing is a dynamic process involving cyclic motion of both the polishing pad and the wafer. Energy is generally transmitted to the pad during the polishing cycle. A portion of this energy is dissipated inside the pad as heat, and the remaining portion of this energy is stored in the pad and subsequently released as elastic energy during the polishing cycle. The latter is believed to contribute to the phenomenon of dishing.

It has been discovered that pads which have relatively low rebound and which absorb the relatively high amounts of energy during cyclic deformation tend to cause relatively low amounts of dishing during polishing. There are several parameters which may be used to describe this effect quantitatively. The simplest is $\tan \delta$, defined above. However, another parameter for predicting polishing performance is known as the "Energy Loss Factor". **ASTM D4092-90 ("Standard Terminology Relating to Dynamic Mechanical Measurements of Plastics")** defines this parameter as the energy per unit volume lost in each deformation cycle. In other words, it is a measure of the area within the stress-strain hysteresis loop.

The Energy Loss Factor (KEL) is a function of both $\tan \delta$ and the elastic storage modulus (E') and may be defined by the following equation:

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

where E' is in Pascals.

The higher the value of KEL for a pad, generally the lower the elastic rebound and the lower the observed dishing.

One method to increase the KEL value for a pad is to make it softer. However, along with increasing the KEL of the pad, this method tends to also reduce the stiffness of the pad. This can reduce the pad's planarization efficiency which is generally undesirable.

An approach to increase a pad's KEL value is to alter its physical composition in such a way that KEL is increased without reducing stiffness. This can be achieved by altering the composition of the hard segments (or phases) and the soft segments (or phases) in the pad and/or the ratio of the hard to soft segments (or phases) in the pad. This results in a pad that

WO 01/91971

PCT/US01/16869

has a suitably high hardness with an acceptably high stiffness to thereby deliver excellent planarization efficiency.

The morphology of a polymer blend can dictate its final properties and thus can affect the end-use performance of the polymer in different applications. The polymer morphology can be affected by the manufacturing process and the properties of the ingredients used to prepare the polymer. The components of the polymer used to make the polishing pad should appropriately be chosen so that the resulting pad morphology is stable and easily reproducible.

In another embodiment of this invention, the glass transition temperature of the polymer used to make the polishing pad is shifted to sub-ambient temperatures without impacting the stiffness of the pad appreciably. Lowering the glass transition temperature (T_g) of the pad increases the KEL of the pad and also creates a pad whose stiffness changes very little between the normal polishing temperature range of 20°C and 100°C. Thus changes in polishing temperature have minimal effect on pad physical properties, especially stiffness. This can result in more predictable and consistent performance.

A feature of an embodiment of this invention is the ability to shift the glass transition temperature to below room temperature and to design a formulation which results in the modulus above T_g being constant with increasing temperature and of sufficiently high value to achieve polishing planarity. Modulus consistency can often be improved through either crosslinking, phase separation of a "hard", higher softening temperature phase, or by the addition of inorganic fillers (alumina, silica, Ca CO₃).

Another advantage of shifting the T_g (glass transition temperature) of the polymer to sub-ambient temperatures is that in some embodiments of the invention, the resulting pad surface can be more resistant to glazing.

Attributes of the pad of the present invention include:

1. High pad stiffness and pad surface hardness;
2. High energy dissipation (high KEL);
3. Stable morphology that can be reproduced easily and consistently, and which does not change significantly or adversely during polishing;
4. Pad surface that reduces glazing, thereby requiring less frequent and less aggressive conditioning, resulting in low pad wear during polishing and long pad life;
5. No porosity and surface voids thereby reducing pockets that trap used slurry and increase pad roughness. This reduces and almost eliminates a major source of defects in wafers; and/or
6. Pad chemistry can be easily altered to make it suitable for polishing a wide variety of wafers.

One or more of the above features can often translate into the following polishing benefits:

1. The high pad stiffness yields wafers that have good planarity;
2. The pad's top layer conditions more easily and uniformly with low glazing, and this reduces scratches and LPD defects on polished IC wafers when compared to other

WO 01/91971

PCT/US01/16869

pads, such as IC1010;

3. Lower final dishing is seen on pattern wafers even at extended overpolish times. This is attributable to the favorable combination of high KEL and high modulus;
4. Larger polish window on pattern wafers when compared to standard pads;
5. No feature specific dishing observed on pattern wafers; and/or
6. Pad stiffness changes very little between the normal polishing temperature range of 20°C and 100°C leading to a very stable and uniform polishing.

In summary:

1. Pads for metal CMP generally have an optimized combination of one or more of the following: stiffness (modulus and thickness), Energy Loss Factor (KEL), modulus-temperature ratio, hardness, and surface roughness: by varying the pad composition, these can be somewhat independently controlled;
2. Pads with low elastic recovery generally produce low dishing of features during metal CMP polishing;
3. Low elastic recovery can be defined in terms of the "Energy Loss Factor" (KEL);
4. Ranges for these parameters are shown below:

Parameter	Range	Preferred Range	Most Preferred
Thickness (mil)	20 - 100	30 - 90	40 - 80
Surface Roughness, Ra (μ)	1 - 9	2 - 7	3 - 5
Hardness (Shore D)	40 - 70	45 - 65	55 - 63
Modulus, E' (MPa) (40°C)	100 - 2 000	150 - 1500	200 - 800
KEL (1/Pa) (40°C)	100 - 1000	125 - 850	150 - 400
Ratio of E' at 30°C & 90°C	1.0 - 4.6	1.0 - 4.0	1.0 - 3.5

- 20 Modulus, (E') and Energy Loss Factor (KEL) are measured using the method of Dynamic Mechanical Analysis at a temperature of 40°C and frequency of 10 radians/sec. KEL is calculated using the equation defined earlier.

The last row defines the ratio of the modulus measured at 30°C and 90°C. This represents the useful temperature range for polishing. Ideally, modulus will change as little as possible and in a linear trend with increasing temperature (i.e. ratio approaches unity). Surface roughness values are after conditioning.

From the above table, it is apparent that pads of this invention will generally have a flat modulus - temperature response, a high KEL value in combination with a high modulus value, and low surface roughness after conditioning.

Examples

Pads of the present invention may be produced by typical pad manufacturing

WO 01/91971

PCT/US01/16869

techniques such as casting, molding, extrusion, photoimaging, printing, sintering, coating. Pads may be unfilled or optionally filled with materials such as polymeric microballoons or inorganic fillers such as silica, alumina and calcium carbonate.

5 Pads of the present invention can be designed to be useful for both conventional rotary and for next generation linear polishers (roll or belt pads).

Additionally, pads of the present invention can be designed to be used for polishing with conventional abrasive containing slurries, or alternatively, the abrasive may be incorporated into the pad and the pad used with a particle free reactive liquid, or in yet another embodiment, a pad of the present invention without any added abrasives may be used with a
10 particle free reactive liquid (this combination is particularly useful for polishing materials such as copper).

The following, non-limiting examples illustrate the benefits of the present invention. Examples 1 and 2 represent comparative pads.

Comparative Example 1

15 This example refers to pads disclosed in US Patents 5578362 and 5900164.

A polymeric matrix was prepared by mixing 2997 grams of polyether-based liquid urethane (Uniroyal ADIPRENE® L325) with 768 grams of 4,4-methylene-bis-chloroaniline (MBCA) at about 65°C. At this temperature, the urethane/polyfunctional amine mixture has a pot life of about 2.5 minutes; during this time, about 69 grams of hollow elastic polymeric microspheres (EXPANCEL® 551DE) were blended at 3450 rpm using a high shear mixer to
20 evenly distribute the microspheres in the mixture. The final mixture was transferred to a mold and permitted to gel for about 15 minutes.

The mold was then placed in a curing oven and cured for about 5 hours at about 93°C. The mixture was then cooled for about 4-6 hours, until the mold temperature was about 21°C.
25 The molded article was then "skived" into thin sheets and macro-channels mechanically machined into the surface ("Pad A").

Similarly, another filled pad ("Pad B"), was made in an analogous manner with the exception that ADIPRENE® L325 was replaced with a stoichiometrically equivalent amount of ADIPRENE® L100.

30 A third pad ("Pad C") was made by the same manufacturing process as described above but the polyurethane was unfilled.

Comparative Example 2

This example refers to a pad ("Pad 2A") made by a molding process disclosed in US Patent 6022268.

35 In order to form the polishing pad, two liquid streams were mixed together and injected into a closed mold, having the shape of the required pad. The surface of the mold is typically grooved so that the resulting molded pad also has a grooved macrotexture to facilitate slurry transport. The first stream comprised a mixture of a polymeric diol and a polymeric diamine, together with an amine catalyst. The second stream comprised diphenylmethanediisocyanate

WO 01/91971

PCT/US01/16869

(MDI). The amount of diisocyanate used was such as to give a slight excess after complete reaction with diol and diamine groups.

The mixed streams were injected into a heated mold at about 70°C to form a phase separated polyurethane-urea polymeric material. After the required polymerization time had elapsed, the now solid part, in the form of a net-shape pad, was subsequently demolded.

Table 1 shows key physical properties for the pads described in Examples 1 and 2:

Table 1: Physical Properties of Pad 1A, Pad 1B, Pad 1C, Pad 2A

Parameter	Pad 1A	Pad 1B	Pad 1C	Pad 2A
Example #	1A	1B	1C	2
Surface Roughness, Ra (μ)	10 - 14	2 - 5	Similar IC1000	1 - 4
Hardness (Shore D)	50-55	73	29	60-65
Modulus (Mpa) (40°C)	370	926	26	1580
KEL (1/Pa) (40°C)	243	108	766	33
Ratio of E' at 30°C & 90°C	5.2	6.4	7.5	11.8

Example 3

Example 3 illustrates the making of filled and unfilled pads, according to the present invention, using a casting process analogous to that described in Example 1.

Unfilled castings (Examples 3A, B and C) were prepared using the isocyanate ADIPRENES shown in Table 2 cured with 95% of the theoretical amount of MBCA curing agent. Preparation consisted of thoroughly mixing together ADIPRENE and MBCA ingredients and pouring the intimate mixture into a circular mold to form a casting. Mold temperature was 100°C and the castings were subsequently post-cured for 16 hours at 100°C. After post-curing, the circular castings were "skived" into thin 50 mil thick sheets and macro-channels were mechanically machined into the surface. Channels were typically 15 mil deep, 10 mil wide, with a pitch of 30 mil. Properties of the castings are shown in Table 2 and illustrate the favorable combination of key physical properties required for polishing of metal layers in a CMP process:

Example 3D contains 2wt% EXPANCEL® 551DE and is made as described in Example 1.

Table 2: Properties of Cast Pads

Example #	3A	3B	3C	3D
Type	Unfilled	Unfilled	Unfilled	Filled
ADIPRENE® (1)	LF1950A	LF950A	LF700D	LF751D
EXPANCEL® 551DE	0	0	0	2 wt%
Hardness (Shore D)	40	50	70	59
Modulus (MPa) (40°C)	120	122	533	452
KEL (1/Pa) (40°C)	714	666	285	121
Ratio of E' at 30°C & 90°C	1.3	1.1	2.5	2.7

(Note 1: ADIPRENE® LF products are Toluene Diisocyanate based prepolymers manufactured by Unifroyal Chemical Company Inc.)

WO 01/91971

PCT/US01/16869

Example 4

Example 4 illustrates making pads of the present invention using a molding process analogous to that described in Example 2. Table 3 shows the composition and key physical properties of typical pads made by a molding process. Molding conditions are as described in Example 2.

Table 3: Composition and Properties of Molded Pads

Composition	Examples			
	4A	4B	4C	4D
Polyamine (Eq. Wt. 425)	24.71	18.42	18.43	34.84
Polyamine (Eq. Wt. 220)	24.71	30.05	30.56	24.39
Polypropylene Glycol (Eq. Wt. 1000)	21.18	20.77		
Polypropylene Glycol (Eq. Wt. 2100)			21.12	10.45
MDI (Eq. Wt. 144.5)	29.39	30.77	29.59	30.33
Hardness (Shore D)	52	51	57	60
Modulus (MPa) (40°C)	196	214	657	690
KEL (1/Pa) (40°C)	517	418	208	199
Ratio of E' at 30°C and 90°C	4.6	4.1	4.2	3.4
Normalized Copper Removal Rate	0.713	0.648	0.616	0.919

(Numbers refer to weight percent of each component)

A typical pad formulation from Table 3 was used to polish copper patterned wafers in order to measure dishing of fine copper features. Polishing performance was compared to that of a pad as prepared in Example 1.

Both pads were polished using an Applied Materials' MIRRA polisher using a platen speed of 141 rpm, a carrier speed of 139 rpm, and a down-force of 4 psi. The pads were both preconditioned before use using an ABT conditioner. Post conditioning was used between wafers. Sematech pattern wafer 931 test masks containing copper features of different dimensions were polished using the pads in conjunction with an experimental copper slurry (CUS3116) from Rodel.

After polishing, the copper features were measured for dishing using atomic force microscopy. Defects were measured using an Orbot Instruments Ltd. wafer inspection system. Table 4 summarizes dishing and defect data for the pads polished.

Table 4: Patterned Wafer Polishing Data for Molded Pad

Pad Type	Dishing (Å) versus Feature Size and Type				Defects (#)
	10 μ Line	25 μ Line	100 μ Line	Bond Pad	
IC1010 Control	1037	1589	2197	2009	14760
Molded Pad	455	589	775	392	265

WO 01/91971

PCT/US01/16869

It is clearly apparent from the data that the molded pad significantly reduces dishing and defectivity.

Example 5

Example 5 illustrates making pads of the present invention from thermoplastic polymers using an extrusion process. A polyether type thermoplastic polyurethane was blended with 20 wt% of either 4 micron or 10 micron calcium carbonate filler using a Haake mixer. The resulting blend, together with the unfilled polymer, was extruded into a 50 mil sheet using a twin-screw extruder manufactured by American Leistritz. Additional formulations were prepared by blending together the above polyether based TPU with a softer polyester based TPU. These were again filled with calcium carbonate. The key physical properties of the sheets were measured and are shown in Table 5:

Table 5: Composition and Properties of Extruded Pads

Composition	Examples					
	5A	5B	5C	5D	5E	5F
Polyether based TPU (nominal hardness 65D) (wt%)	100	80	80	75	60	60
Polyester based TPU (nominal hardness 45D) (wt%)	-	-	-	25	20	20
4 micron Calcium Carbonate (wt %)	-	20	-	-	20	-
10 micron Calcium Carbonate (wt%)	-	-	20	-	-	20
Modulus (MPa) (40°C)	204	567	299	416	309	452
KEL (1/Pa) (40°C)	547	167	394	168	269	170
Ratio of E' at 30°C and 90°C	2.4	1.7	2.2	1.8	1.8	1.6

Although thermoplastic polyurethane (TPU's) examples are used to illustrate the invention, the invention is not limited to TPU's. Other thermoplastic or thermoset polymers such as nylons, polyesters, polycarbonates, polymethacrylates, are also applicable, so long as the key property criteria are achieved. Even if not achievable by an unfilled thermoplastic polymer, the properties may be realized by modifying the base polymer properties by filling with organic or inorganic fillers or reinforcements, blending with other polymers, copolymerization, plasticization, or by other formulation techniques known to those skilled in the art of polymer formulation.

A typical pad formulation from Table 5 was used to polish copper patterned wafers in order to measure dishing of fine copper features. Polishing performance was compared to that of a pad as prepared in Example 1.

Both pads were polished using an Applied Materials' MIRRA polisher using a platen speed of 141 rpm, a carrier speed of 139 rpm, and a down-force of 4 psi. The pads were both preconditioned before use using an ABT conditioner. Post conditioning was used between wafers. Sematech pattern wafer 931 test masks containing copper features of different dimensions were polished using the pads in conjunction with slurry.

After polishing, the copper features were measured for dishing using atomic force

WO 01/91971

PCT/US01/16869

microscopy. Defects were measured using an Orbot Instruments Ltd. wafer inspection system. Table 6 summarizes dishing and defect data for the pads polished.

Table 6: Patterned Wafer Polishing Data for Extruded Pad

Pad Type	Dishing (Å) versus Feature Size and Type			
	10 μ Line	25 μ Line	100 μ Line	Bond Pad
Control	1037	1589	2197	2009
Extruded Pad	750	923	1338	641

- 5 It is clearly apparent from the data that the extruded pad significantly reduces dishing.

Regarding hydrolytic stability, the attached Table shows changes in pad properties after immersion in deionized water at room temperature (25°C) for 24 hours.

Change in Pad Properties after Immersion in Water

Parameter	Example 4D			Example 5A			Example 3C		
	Dry	Wet	% Change	Dry	Wet	% Change	Dry	Wet	% Change
Swelling (in) ^a	0.890	0.892	0.2	0.890	0.892	0.2	0.890	0.894	0.4
Hardness (Shore D)	58.5	44.7	-23.6	48.2	42.7	-11.4	65.6	60.0	-8.5
Modulus, E' (MPa) (40°C)	690	568	-17.7	232	164	-29.3	510	344	-32.5
KEL (1/Pa) (40°C)	181	240	32.7	620	622	0.4	261	360	37.8
Ratio of E' at 30°C & 90°C	2.35	2.16	-7.9	2.52	2.14	-14.8	2.19	1.41	-35.6

10

^a Change in linear dimension after immersion in deionized water for 24 hours at room temperature (25°C).

The above pads are hydrolytically stable, because the linear dimension of the pad changes by less than about 1%, after immersion in deionized water for 24 hours at room

- 15 temperature (25°C). In alternative embodiments, hydrolytic stability is defined as "the hardness of the pads will decrease by less than 30%, after immersion in deionized water for 24 hours at room temperature (25°C).

For hydrolytically stable pads according to the present invention, the pad properties have the following ranges:

Parameter	Range	Preferred Range	Most Preferred
Thickness (mil)	20 - 100	30 - 90	40 - 80
Surface Roughness, Ra (μ)	1 - 9	2 - 7	3 - 5
Hardness (Shore D)	40 - 70	45 - 65	55 - 63
Modulus, E' (MPa) (40°C)	100 - 2000	150 - 1500	200 - 800
KEL (1/Pa) (40°C)	100 - 1000	125 - 850	150 - 400
Ratio of E' at 30°C & 90°C	1.0 - 4.6	1.0 - 4.0	1.0 - 3.5

20

WO 01/91971

PCT/US01/16869

For hydrolytically stable pads, after immersion in deionized water for 24 hours at room temperature (25°C), properties still fall within above ranges.

The polishing layer of the pad further comprises a macro-texture having an average dimension of greater than a micron and a micro-texture comprising a plurality of asperities with an average protrusion length of less than 0.5 microns. The polishing layer of the pad further is porous or nonporous. Further, the polishing layer is about 500-2600 microns thick. According to an embodiment, at least a portion of said pad is transparent to electromagnetic radiation having a wavelength of from about 190 to about 3500 nanometers. Embodiments of the polishing pad are suited for planarizing a surface of a semiconductor device or precursor thereto, said surface having a 10 micron width metal line, the pad being hydrolytically stable and comprising a stiff polishing layer containing a polymer system which provides sufficient energy dissipation and low elastic recovery to provide less than 500 Angstroms of dishing on the metal line, said polishing layer being formed, at least in part, by extrusion or sintering. The abrasive in the pad or in the polishing fluid are inorganic metal oxide particles, such as silica, alumina, ceria or combinations thereof. Further the abrasives are particles wherein at least a portion of the particles comprise at least 50 weight per cent organic polymer. An embodiment of a process for polishing a metal damascene structure of a semiconductor wafer comprises, biasing the wafer toward an interface between the wafer and a polishing layer of a polishing pad; flowing a polishing fluid into the interface, providing relative motion of the wafer and the polishing pad under pressure so that the moving pressurized contact of the polishing fluid against the wafer results in planar removal along a surface of said wafer. According to an embodiment, said polishing layer being hydrolytically stable and being further defined as having: a hardness of about 40-70 Shore D; a tensile Modulus of about 100 – 2,000 MPa at 40°C; a KEL of about 100-1,000 (1/Pa at 40°C) and an E' ratio at 30°C-90°C of about 1-5. In an embodiment, the metal of the damascene structures comprises copper. In an embodiment, the polishing fluid contains an oxidizer. The process is performed by having the polishing fluid contains a chemical that renders a portion of the metal soluble. The polishing fluid further comprises a complexing agent, whereby the complexing agent is attracted to the metal and protects a surface of the metal until disrupted by a polishing pad movement occurring at a distance between the polishing pad and the metal, said distance being less than the average dimension of the nano-asperities. In an embodiment, the distance between the polishing pad and the metal is less than 10% of the average dimension of the nano-asperities. The complexing agent has a viscosity average molecular weight of greater than 1000. The complexing agent comprises two or more polar moieties.

WO 01/91971

PCT/US01/16869

CLAIMS:

1. A polishing pad for planarizing a surface of a semiconductor device or a precursor thereto, said pad being characterised by; a polishing layer for planarizing said surface, said layer having an E' ratio at 30°C-90°C of about 1-3.6.
- 5 2. A polishing pad according to Claim 1, wherein the polishing layer has a hardness of about 40-70 Shore D.
3. A polishing pad according to Claim 1, wherein the polishing layer has a tensile Modulus of about 150 – 2,000 MPa at 40°C.
4. A polishing pad according to Claim 1, wherein the polishing layer has a KEL of about 100-1,000 (1/Pa at 40°C).
- 10 5. A polishing pad according to Claim 1 wherein, each linear dimension of said pad changes by less than about 1% when said pad is immersed in deionized water for 24 hours at an ambient temperature of about 25°C.
6. A polishing pad according to claim 1 wherein the hardness of said pad decreases by less than about 30% when said pad is immersed in deionized water for 24 hours at an ambient temperature of about 25°C.
- 15 7. A polishing pad according to Claim 1, wherein the polishing layer has a surface roughness of from about one to about nine micron Ra.
8. A process for polishing a metal damascene structure of a semiconductor wafer comprising:
 - 20 biasing the wafer toward an interface between the wafer and a polishing layer of a polishing pad; flowing a polishing fluid into the interface; and
 - providing relative motion of the wafer and the polishing pad under pressure so that the moving pressurized contact of the polishing fluid against the wafer results in planar removal along a surface of said wafer;
 - 25 said polishing layer having, a hardness of about 40-70 Shore D; a tensile Modulus of about 100 – 2,000 MPa at 40°C; a KEL of about 100-1,000 (1/Pa at 40°C) and an E' ratio at 30°C-90°C of about 1-5.
9. A process according to Claim 8, further comprising, attracting a complexing agent of the polishing fluid to the metal, and protecting a surface of the metal until disrupted by the polishing pad, said movement occurring at a distance between the polishing pad and the metal being less than the average dimension of nano-asperities of less than 500 Angstroms along a polishing surface of the polishing layer.
- 30 10. A process according to Claim 8, further comprising: changing each linear dimension of said pad by less than about 1%, and decreasing the hardness of said pad by less than about 30%, by said pad being in deionized water for 24 hours at an ambient temperature of about 25°C.
- 35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 01/16869
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 05192 A (MINNESOTA MINING & MF6) 4 February 1999 (1999-02-04) figure 2 ---	1
A	US 4 568 611 A (AMIRSAKIS CHARLES J ET AL) 4 February 1986 (1986-02-04) figure 2 ---	1
A	WO 98 45090 A (DONOHUE TIMOTHY JAMES ;BARBER JOHN A (US); SOMMER PHIL R (US); HOS) 15 October 1998 (1998-10-15) page 36, line 3 - line 14 ---	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

 In International Application No.
 PCT/US 01/16869

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4569982 A	11-02-1986	DE 3403498 A	08-08-1985
		CA 1225787 A	18-08-1987
		DE 3570679 D	06-07-1989
		EP 0150789 A	07-08-1985
		ES 540069 D	16-11-1985
		ES 8602052 A	01-03-1986
		JP 1723829 C	24-12-1992
		JP 4010897 B	26-02-1992
		JP 60181116 A	14-09-1985
US 5534345 A	09-07-1996	US 5446085 A	29-08-1995
		CN 1104655 A	05-07-1995
		DE 69412005 D	03-09-1998
		DE 69412005 T	25-03-1999
		EP 0630925 A	28-12-1994
		JP 2634142 B	23-07-1997
		JP 7018116 A	20-01-1995
		KR 162261 B	15-01-1999
		US 5594064 A	14-01-1997
		US 5622535 A	22-04-1997
US 5580647 A	03-12-1996	AU 677446 B	24-04-1997
		AU 7920294 A	22-05-1995
		CA 2174113 A	04-05-1995
		EP 0724503 A	07-08-1996
		ES 2123159 T	01-01-1999
		WO 9511774 A	04-05-1995
		US 5667842 A	16-09-1997
EP 0520643 A	30-12-1992	JP 3100075 B	16-10-2000
		JP 5192869 A	03-08-1993
		JP 3067039 B	17-07-2000
		JP 5192870 A	03-08-1993
		CA 2070868 A	27-12-1992
		DE 69202110 D	24-05-1995
		DE 69202110 T	30-11-1995
		KR 185413 B	01-04-1999
		US 5271964 A	21-12-1993
WO 9905192 A	04-02-1999	US 6165239 A	26-12-2000
		AU 8514398 A	16-02-1999
		EP 1000103 A	17-05-2000
US 4568611 A	04-02-1986	AU 578992 B	10-11-1988
		AU 5183886 A	09-10-1986
		BR 8601610 A	09-12-1986
		CA 1274642 A	25-09-1990
		DE 3570544 D	29-06-1989
		EP 0197195 A	15-10-1986
		ES 553654 D	01-12-1987
		ES 8800973 A	16-02-1988
		JP 1940602 C	09-06-1995
		JP 4228109 A	18-08-1992
		JP 5081969 B	17-11-1993
		JP 1771529 C	30-06-1993
		JP 4058834 B	18-09-1992
		JP 61231050 A	15-10-1986

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family membersIn International Application No
PCT/US 01/16869

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9845090 A	15-10-1998	AU 6887898 A EP 1015177 A	30-10-1998 05-07-2000

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

International Application No. PCT/US 01 16869

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box I.2

Claims Nos.: 4; 8 (partially)

Present claims 4 and 8 relate to a product defined, inter alia, by reference to the following parameter:

P1: Energy Loss Factor (KEL)

The use of these parameters in the present context is considered to lead to a lack of clarity within the meaning of Article 6 PCT. It is impossible to compare the parameters the applicant has chosen to employ with what is set out in the prior art. Consequently, the search has been restricted to claims 1-3, 5-7, 9-10; and claim 8 with the exclusion of the following word "a KEL of about 100-1000 (1/Pa at 40°C)".

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

フロントページの続き

- (72)発明者 ヴィシュウォナサン, アラン
アメリカ合衆国、デラウェア 19810、ウィルミントン、ロミリー・ロード 3203
- (72)発明者 ジェームズ, デービッド・ビー
アメリカ合衆国、デラウェア 19711、ニューアーク、アロニミンク・ドライブ 221
- (72)発明者 クック, リー・メルボルン
アメリカ合衆国、ペンシルバニア 19310、スティールヴィル、ブリソン・ロード 20
- (72)発明者 バーク, ピーター・エー
アメリカ合衆国、ワシントン 98661、ヴァンクーヴァー、エヌイー・72・アベニュー 5000、アール116
- (72)発明者 シドナー, デービッド
アメリカ合衆国、デラウェア 19711、ニューアーク、タイソنز・フォード・ロード 36
- (72)発明者 ソー, ヨセフ・ケー
アメリカ合衆国、デラウェア 19711、ニューアーク、ナイティンゲール・サークル 20
- (72)発明者 ロバーツ, ジョン・ブイ・エイチ
アメリカ合衆国、デラウェア 19702、ニューアーク、ウエスト・カントリー・レーン 17
- Fターム(参考) 3C058 AA07 AA09 CB01 CB03 DA17