

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-175464

(P2005-175464A)

(43) 公開日 平成17年6月30日(2005.6.30)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 L 21/304

B 2 4 B 37/00

B 2 4 B 37/04

F I

H 0 1 L 21/304

H 0 1 L 21/304

B 2 4 B 37/00

B 2 4 B 37/04

6 2 2 F

6 2 2 S

C

K

テーマコード (参考)

3 C 0 5 8

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L 外国語出願 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2004-339942 (P2004-339942)

(22) 出願日 平成16年11月25日 (2004.11.25)

(31) 優先権主張番号 10/722, 739

(32) 優先日 平成15年11月25日 (2003.11.25)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 504089426

ローム アンド ハース エレクトロニッ

ク マテリアルズ シーエムピー ホウル

ディングス インコーポレイテッド

アメリカ合衆国 デラウェア州 1 9 8 9

9 ウィルミントン ノース マーケット

ストリート 1 1 0 5 スイート 1 3

0 0

(74) 代理人 100078662

弁理士 津国 肇

(74) 代理人 100075225

弁理士 篠田 文雄

(74) 代理人 100113653

弁理士 東田 幸四郎

最終頁に続く

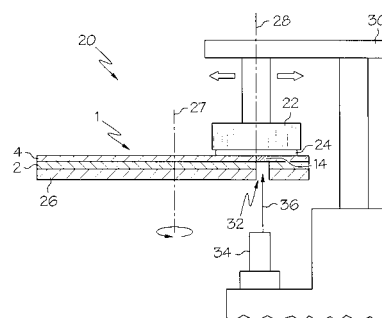
(54) 【発明の名称】 光透過性が高い窓を有する研磨パッド

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ウェーハ表面の光学的計測用の窓を有する研磨パッドにおいて、短波長でも透過率が高く、信頼性のある検出を行う。

【解決手段】 終点検出のために中に形成された窓 1 4 を有する研磨パッドにおいて、窓が、脂肪族ポリイソシアネート、ヒドロキシル含有材料及び硬化剤の反応から形成されるものとする。これにより、大きな信号強度が得られ、計測精度が改善される。

【選択図】 図 2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

中に形成された終点検出のための窓を有する研磨パッドを含むケミカルメカニカル研磨パッドであって、前記窓が、脂肪族ポリイソシアネート、ヒドロキシル含有材料及び硬化剤の反応から形成されるものである研磨パッド。

【請求項 2】

前記脂肪族ジイソシアネートが、メチレンビス 4, 4 - シクロヘキシルイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン - 1, 2 - ジイソシアネート、テトラメチレン - 1, 4 - ジイソシアネート、1, 6 - ヘキサメチレン - ジイソシアネート、ドデカン - 1, 12 - ジイソシアネート、シクロブタン - 1, 3 - ジイソシアネート、シクロヘキサン - 1, 3 - ジイソシアネート、シクロヘキサン - 1, 4 - ジイソシアネート、1 - イソシアナト - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - イソシアナトメチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキシルンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのトリイソシアネート、2, 4, 4 - トリメチル - 1, 6 - ヘキサンジイソシアネートのトリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのウレトジオン、エチレンジイソシアネート、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート及びこれらの混合物を含む群から選択される、請求項 1 記載の研磨パッド。

【請求項 3】

前記ヒドロキシル含有基が、ポリエーテルポリオール、ヒドロキシ末端ポリブタジエン、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール及びこれらの混合物を含む群から選択される、請求項 1 記載の研磨パッド。

【請求項 4】

ケミカルメカニカル研磨パッドを形成する方法であって、
中に形成された終点検出のための窓を有する研磨パッドを用意することを含み、
前記窓が、脂肪族ポリイソシアネート、ヒドロキシル含有材料及び硬化剤の反応から形成されるものである方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ケミカルメカニカルプラナリゼーション (CMP) のための研磨パッドに関し、特に、光学終点検出を実施するために形成された窓を中に有する研磨パッドに関する。

【背景技術】**【0002】**

集積回路及び他の電子素子の製造においては、導体、半導体及び絶縁材料の多数の層を半導体ウェーハの表面に付着させたり同表面から除去したりする。導体、半導体及び絶縁材料の薄い層は、多数の付着技術によって付着させることができる。最新のウェーハ加工で一般的な付着技術は、スパッタリングとも知られる物理蒸着法 (PVD)、化学蒸着法 (CVD)、プラズマ化学蒸着法 (PECVD) 及び電気化学的めっき法 (ECP) を含む。

【0003】

材料層が逐次に付着され、除去されるにつれ、ウェーハの一番上の表面が非平坦になる。後続の半導体加工 (たとえばメタライゼーション) はウェーハが平坦面を有することを要するため、ウェーハは平坦化されなければならない。望ましくない表面凹凸及び表面欠陥、たとえば粗面、凝集した材料、結晶格子の損傷、スクラッチ及び汚染された層もしくは材料を除去する際にはプラナリゼーションが有用である。

【0004】

ケミカルメカニカルプラナリゼーション又はケミカルメカニカルポリッシング (CMP)

10

20

30

40

50

）は、半導体ウェーハのような加工物を平坦化するために使用される一般的な技術である。従来のCMPでは、ウェーハキャリアがキャリアアセンブリに取り付けられ、CMP装置中で研磨パッドと接する状態に配置される。キャリアアセンブリが制御可能な圧力をウェーハに供給して、ウェーハを研磨パッドに押し当てる。場合によっては、パッドは外部駆動力によってウェーハに対して動かされる（たとえば回転させられる）。それと同時に、化学組成物（「スラリー」）又は他の流動媒体が研磨パッド上に流され、ウェーハと研磨パッドの隙間に流れ込む。このようにして、ウェーハ表面は、パッド表面及びスラリーの化学的かつ機械的作用によって研磨され、平坦化される。

【0005】

ウェーハを平坦化する際に重要な工程は、加工の終点を決定することである。したがって、多様なプラナリゼーション終点検出法、たとえば、ウェーハ表面その場での光学的計測を伴う方法が開発された。光学的技術は、光の波長を選択するための窓を研磨パッドに設けることを含む。光ビームがその窓を通してウェーハ表面に当てられると、そこで反射し、窓を逆に通過して検出器（たとえば分光光度計）に達する。この戻り信号に基づき、終点検出のためにウェーハ表面の性質（たとえば膜の厚さ）を測定することができる。

10

【0006】

Birangらは、米国特許第6,280,290号で、ポリウレタンプラグの形態の窓を有する研磨パッドを開示している。パッドは開口部を有し、その開口部の中に窓が接着剤で保持されている。残念ながら、これらの従来技術の窓は、多様なプラナリゼーション条件に関して効果的な終点検出又は計測を妨げる光透過性を有する。これは、一部には、芳香族ジイソシアネート系材料、たとえばトルエンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタン（MDI）及びその誘導体の高い結晶度のせいである。これらの芳香族ジイソシアネート（TDI、MDI）は、ポリウレタン製造でもっとも一般的に使用される2種である。さらには、芳香族ジアミン硬化剤、たとえばメチレンビス2-クロロアニリン（MBOCA）の使用が結晶度を高める。また、MBOCAのような硬化剤は、通常は黄色ないし緑に着色されており、完成したポリマーに色を付けてしまう（すなわちその中で吸収を起こさせる）。

20

【0007】

たとえば、典型的な従来技術の窓は、450nmで約50%の透過率、430nmで40%をどうにか超える透過率しか提供しない。400nmで、透過率は約13%まで急低下して、信頼性のあるその場での終点検出又は計測を困難にする。これは、より短波長の終点検出要件（たとえば400nm）の要求のせいで、特に問題である。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

したがって、要望されているものは、広い範囲の波長、特に短めの波長でのCMPの際の信頼性のある終点検出又は計測のための研磨パッド及び方法である。同じく、硬化剤の使用を減らすことができる研磨パッド及び方法が要望されている。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、中に形成された窓を含むケミカルメカニカル研磨パッドであって、窓が脂肪族ポリイソシアネート含有材料から形成されている研磨パッドを提供する。特に、窓は、脂肪族ポリイソシアネート、ヒドロキシル含有材料及び硬化剤の反応から形成される。本発明の窓は、ケミカルメカニカルポリッシング加工の間の終点検出のためのレーザ信号の予想外の改善された透過を示す。

40

【0010】

本発明の第一の態様で、中に形成された終点検出のための窓を有する研磨パッドを含むケミカルメカニカル研磨パッドであって、窓が、脂肪族ポリイソシアネート、ヒドロキシル含有材料及び硬化剤の反応から形成されるものである研磨パッドが提供される。

【0011】

50

本発明の第二の態様で、中に形成された終点検出のための窓を有する研磨パッドを支持するためのプラテンと、ウェーハを研磨パッドに押し当てるためのウェーハキャリヤと、ウェーハと研磨パッドとの間に研磨流体を供給するための手段とを含む、ケミカルメカニカルポリッシングのための装置であって、窓が、脂肪族ポリイソシアネート、ヒドロキシル含有材料及び硬化剤の反応から形成されるものである装置が提供される。

【0012】

本発明の第三の態様で、ケミカルメカニカル研磨パッドを形成する方法であって、中に形成された終点検出のための窓を有する研磨パッドを用意することを含み、窓が、脂肪族ポリイソシアネート、ヒドロキシル含有材料及び硬化剤の反応から形成されるものである方法が提供される。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

図1を参照すると、本発明の研磨パッド1が示されている。研磨パッド1は、下層2及び上層4を含む。下層2は、フェルト地のポリウレタン、たとえば米デラウェア州NewarkのRodel社製のSUBA-IV(商標)でできていることができる。上層4は、ポリウレタンパッド(たとえば微小球を充填したパッド)、たとえばRodel社製のIC1000(商標)を含むことができる。薄い感圧接着剤層6が上層4と下層2とを合わせて保持する。

【0014】

典型的な実施態様では、加工されていない下層2(すなわち、層2の中に開口部が形成されていない)が、その上面を感圧接着剤6でコーティングされる。そして、加工されていない上層4が下層2及び感圧接着剤6の上に設けられる。あるいはまた、上層4は、感圧接着剤6で合わされる前に、すでに開口部8を含むこともできる。次に、下層2に開口部10が形成される。この開口部10の形成が開口部10内の感圧接着剤6を除去して、研磨パッド1中に通路が存在するようにする。上層4中の開口部8は下層2中の開口部10よりも幅が広い。このため、感圧接着剤6で覆われた棚状部12が形成される。その後、透明な窓材料片14が棚状部12の感圧接着剤6の上に配置される。透明な窓材料片14は上層4の開口部8を完全に埋める。したがって、レーザ分光光度計(図示せず)からのレーザ光を開口部10及び透明な窓材料片14に通してウェーハ又は基材に当てて、終点検出を容易にすることができる。

20

【0015】

本発明の典型的な実施態様では、窓14は、脂肪族ポリイソシアネート含有材料(「プレポリマー」)から製造される。プレポリマーは、脂肪族ポリイソシアネート(たとえばジイソシアネート)とヒドロキシル含有材料との反応生成物である。そして、プレポリマーを硬化剤で硬化させる。好ましい脂肪族ポリイソシアネートは、メチレンビス4,4'-シクロヘキシルイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1,2-ジイソシアネート、テトラメチレン-1,4-ジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレン-ジイソシアネート、ドデカン-1,12-ジイソシアネート、シクロブタン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキシルジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのトリイソシアネート、2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサレンジイソシアネートのトリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのウレトジオン、エチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート及びこれらの混合物を含むが、これらに限定されない。好ましい脂肪族ポリイソシアネートは、14%未満の未反応のイソシアネート基を有する。

30

40

【0016】

好都合には、ヒドロキシル含有材料はポリオールである。典型的なポリオールは、ポリエーテルポリオール、ヒドロキシ末端ポリブタジエン(部分的/完全に水素化された誘導

50

体を含む)、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール及びポリカーボネートポリオールを含むが、これらに限定されない。

【0017】

一つの好ましい実施態様では、ポリオールはポリエーテルポリオールを含む。例は、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(「PTMEG」)、ポリエチレンプロピレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール及びこれらの混合物を含むが、これらに限定されない。炭化水素鎖は、飽和又は不飽和結合を有することもできるし、置換又は非置換の芳香族及び環状基を有することもできる。好ましくは、本発明のポリオールはPTMEGを含む。適切なポリエステルポリオールは、ポリエチレンアジペートグリコール、ポリブチレンアジペートグリコール、ポリエチレンプロピレンアジペートグリコール、*o*-フタレート-1,6-ヘキサンジオール、ポリ(ヘキサメチレンアジペート)グリコール及びこれらの混合物を含むが、これらに限定されない。炭化水素鎖は、飽和又は不飽和結合を有することもできるし、置換又は非置換の芳香族及び環状基を有することもできる。適切なポリカプロラクトンポリオールは、1,6-ヘキサンジオール誘導ポリカプロラクトン、ジエチレングリコール誘導ポリカプロラクトン、トリメチロールプロパン誘導ポリカプロラクトン、ネオペンチルグリコール誘導ポリカプロラクトン、1,4-ブタンジオール誘導ポリカプロラクトン、PTMEG誘導ポリカプロラクトン及びこれらの混合物を含むが、これらに限定されない。炭化水素鎖は、飽和又は不飽和結合を有することもできるし、置換又は非置換の芳香族及び環状基を有することもできる。適切なポリカーボネートは、ポリフタレートカーボネート及びポリ(ヘキサメチレンカーボネート)グリコールを含むが、これらに限定されない。炭化水素鎖は、飽和又は不飽和結合を有することもできるし、置換又は非置換の芳香族及び環状基を有することもできる。

10

20

【0018】

好都合には、硬化剤はポリジアミンである。好ましいポリジアミンは、ジエチルトルエンジアミン(「DETDA」)、3,5-ジメチルチオ-2,4-トルエンジアミン及びその異性体、3,5-ジエチルトルエン-2,4-ジアミン及びその異性体、たとえば3,5-ジエチルトルエン-2,6-ジアミン、4,4'-ビス-(sec-ブチルアミノ)-ジフェニルメタン、1,4-ビス-(sec-ブチルアミノ)-ベンゼン、4,4'-メチレン-ビス-(2-クロロアニリン)、4,4'-メチレン-ビス-(3-クロロ-2,6-ジエチルアニリン)(「MCDEA」)、ポリテトラメチレンオキシド-ジ-p-アミノベンゾエート、N,N'-ジアルキルジアミノジフェニルメタン、p,p'-メチレンジアニリン(「MDA」)、m-フェレンジアミン(「MPDA」)、メチレン-ビス2-クロロアニリン(「MBOCA」)、4,4'-メチレン-ビス-(2-クロロアニリン)(「MOCA」)、4,4'-メチレン-ビス-(2,6-ジエチルアニリン)(「MDEA」)、4,4'-メチレン-ビス-(2,3-ジクロロアニリン)(「MDCA」)、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチル-5,5'-ジメチルジフェニルメタン、2,2',3,3'-テトラクロロジアミノジフェニルメタン、トリメチレングリコールジ-p-アミノベンゾエート及びこれらの混合物を含むが、これらに限定されない。好ましくは、本発明の硬化剤は、3,5-ジメチルチオ-2,4-トルエンジアミン及びその異性体を含む。適切なポリアミン硬化剤は、第一級及び第二級アミンを含む。

30

40

【0019】

加えて、他の硬化剤、たとえばジオール、トリオール、テトラオール又はヒドロキシ終端硬化剤を前述のポリウレタン組成物に加えてもよい。適切なジオール、トリオール及びテトラオール群は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、低分子量ポリテトラメチレンエーテルグリコール、1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,3-ビス-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]ベンゼン、1,3-ビス-{2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エトキシ}ベンゼン、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、レソルシノール-ジ-(*o*-ヒドロキシエチル)エーテル、ヒドロキノン-ジ-(*o*-ヒドロキシエチル)エーテル及びこ

50

これらの混合物を含む。好ましいヒドロキシ末端硬化剤は、1, 3 - ビス (2 - ヒドロキシエトキシ) ベンゼン、1, 3 - ビス - [2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エトキシ] ベンゼン、1, 3 - ビス - { 2 - [2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エトキシ] エトキシ } ベンゼン、1, 4 - ブタンジオール及びこれらの混合物を含む。ヒドロキシ末端硬化剤及びアミン硬化剤は、いずれも、1 個以上の飽和、不飽和、芳香族及び環状基を含むことができる。さらには、ヒドロキシ末端硬化剤及びアミン硬化剤は、1 個以上のハロゲン基を含むことができる。ポリウレタン組成物は、硬化剤のブレンド又は混合物で形成することができる。しかし、望むならば、ポリウレタン組成物は、1 種の硬化剤で形成することもできる。

【0020】

10

したがって、本発明は、中に形成された窓を含むケミカルメカニカル研磨パッドであって、窓が脂肪族ポリイソシアネート含有材料から形成されている研磨パッドを提供する。特に、窓は、脂肪族ポリイソシアネート、ヒドロキシル含有材料及び硬化剤の反応から形成される。本発明の窓は、ケミカルメカニカルポリッシングの間の終点検出のためのレーザ信号の予想外の改善された透過を示す。

【0021】

次に図2を参照すると、本発明の研磨パッドを使用したCMP装置20が示されている。装置20は、半導体ウェーハ24を研磨プラテン26に対して保持又は押し当てるためのウェーハキャリア22を含む。研磨プラテン26は、本発明の、窓14を含むパッド1を備えている。先に論じたように、パッド1は、プラテンの表面と対面する下層2及び化学研磨スラリーとともに使用されてウェーハ24を研磨する上層4を有する。図示されてはいないが、研磨流体又はスラリーを供給するためのいかなる手段をも本装置で使うことができることに留意されたい。プラテン26は通常、その中心軸27を中心に回転する。加えて、ウェーハキャリア22は通常、その中心軸28を中心に回転し、並進アーム30によってプラテン26の表面を並進する。図2には1個のウェーハキャリアしか示されていないが、CMP装置は、研磨プラテンの円周方向に離間した2個以上のウェーハキャリアを有してもよいことに留意されたい。加えて、穴32がプラテン26に設けられ、パッド1の窓14にかぶさっている。したがって、穴32は、ウェーハ24の研磨の間、正確な終点検出のために、窓14を介してウェーハ24の表面へのアクセスを提供する。すなわち、レーザ分光光度計が34がプラテン26の下方に設けられ、これが、ウェーハ24の研磨の間、正確な終点検出のために、レーザービーム36を投射して、穴32及び高透過率窓14に通し、反射させる。

20

30

【実施例】

【0022】

実施例では、数字が本発明の例を表し、文字が比較例を表す。この実験では、本発明の典型的な窓の光透過率を、360nm~750nmの波長範囲に関し、Gretag Macbeth 3000A分光光度計を使用して計測した。特に、脂肪族ジイソシアネート含有材料から形成された窓を、芳香族ジイソシアネート含有材料から形成された窓と対比して試験した。試験Aの場合、48 (華氏120度) に維持したプレポリマー100部と、115 (華氏240度) に維持した硬化剤26部とを液体タンク中で混合し、真空下 (< 1 トール) でガス抜きした。次に、この混合物を型に流し込み、104 (華氏220度) で18時間硬化させた。試験1~8の場合、65 (華氏150度) に維持したプレポリマー100部と、室温に維持した適量の硬化剤とを液体タンク中で混合し、真空下 (< 1 トール) でガス抜きした。次に、この混合物を型に流し込み、104 (華氏220度) で18時間硬化させた。Adiprene (登録商標) LW520及びLW570は、Uniroyal Chemical社の登録商標であり、市販されている脂肪族ジイソシアネート含有プレポリマーである。LW520は、NCOを4.6~4.9重量%有し、LW570は、NCOを7.35~7.65重量%有する。Adiprene (登録商標) L325は、Uniroyal Chemical社の登録商標であり、市販されている芳香族ジイソシアネート含有プレポリマーである。L325は、NCOを8.95~9.25重量%有する。

40

50

【 0 0 2 3 】

【 表 1 】

表1

試験	プレポリマー (100重量部)	硬化剤 (重量部)	透過率	透過率	透過率	透過率	透過率	透過率
			360 nm (%)	400 nm (%)	450 nm (%)	550 nm (%)	650 nm (%)	750 nm (%)
A	Adiprene L325	MBOCA (26)	1	13	57	74	79	82
1	Adiprene LW520	DETDA (9.6)	89	93	93	94	93	93
2	Adiprene LW570	DETDA (15.1)	90	95	95	95	95	95
3	Adiprene 75%LW570/25%LW520	DETDA (13.8)	87	93	94	94	94	94
4	Adiprene LW520	MCDEA (20)	84	92	94	95	95	95
5	Adiprene LW570	MCDEA (31.7)	59	87	94	94	94	94
6	Adiprene LW520	MBOCA (14.3)	10	55	87	92	94	94
7	Adiprene 75%LW570/25%LW520	MBOCA (20.6)	5	45	87	94	94	94
8	Adiprene LW570	MBOCA (22.6)	1	21	69	85	90	92

10

20

【 0 0 2 4 】

上記表 1 に示すように、脂肪族ジイソシアネート含有材料から製造された窓はすべて、360 nm～750 nmの波長範囲で全体的に改善された透過率を提供した。試験 2 は、360 nm～750 nmの全波長範囲で少なくとも90%の終点信号透過率を示した。試験 1、3 及び 4 は、360 nm～750 nmの波長範囲で少なくとも84%の透過率を提供した。試験 5～8 は、450 nm～750 nmの波長範囲で少なくとも69%の透過率値を示した。実際に、試験 5～7 は、450 nm～750 nmの波長範囲で少なくとも87%の透過率値を提供した。それに比べ、試験 A は、450 nm～750 nmの波長範囲で約57%の透過率値しか示さなかった。400 nmでは、試験 1～8 は少なくとも21%の透過率値を示したが、試験 A は13%の透過率値しか示さなかった。

30

【 0 0 2 5 】

加えて、表 1 に示すように、脂肪族ジイソシアネートは通常、低めの硬化剤含有率でも所望の硬さ及び透過率値を達成して、先に論じたような硬化剤の有害な影響を最小限にする。たとえば、試験 1～4 及び 6～8 では、所望の硬さを達成するための硬化剤の量は、同じレベルの硬さを達成するために硬化剤 26 部を要した試験 A で求められる量よりも少なかった。

40

【 0 0 2 6 】

したがって、本発明は、中に形成された窓を含むケミカルメカニカル研磨パッドであって、窓が脂肪族ポリイソシアネート含有材料から形成されている研磨パッドを提供する。特に、窓は、脂肪族ポリイソシアネート、ヒドロキシル含有材料及び硬化剤の反応から形成される。本発明の窓は、その場での光学終点検出又は計測システムの波長範囲で、光透過率がより低い従来技術の窓で可能であるよりも大きな光学信号強度（たとえば窓に出入りするビームの相対強さ）を可能にする。信号強度におけるこれらの改善は、ウェーハ表面パラメータのその場での光学計測における有意な改善につながる。特に、終点検出の信頼性及び計測精度が改善される。

50

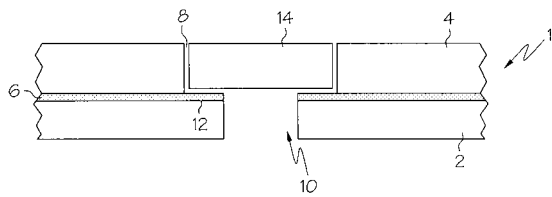
【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 7 】

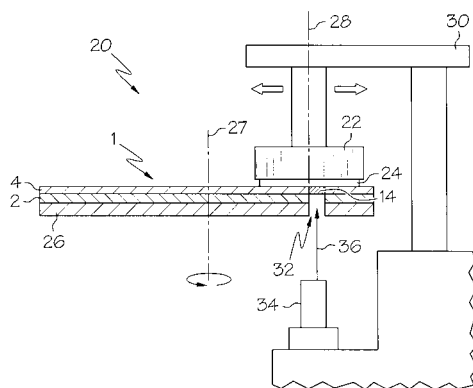
【図 1】 本発明の窓を有する研磨パッドを示す図である。

【図 2】 本発明の研磨パッドを使用したCMPシステムを示す図である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 ジョン・ブイ・エイチ・ロバーツ

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 AC02 BA14 CB07 DA02 DA12 DA17

【 外国語明細書 】

1. Title of Invention

POLISHING PAD WITH HIGH OPTICAL TRANSMISSION WINDOW

2. Detailed Description of Invention

BACKGROUND OF THE INVENTION

The present invention relates to polishing pads for chemical mechanical planarization (CMP), and in particular, relates to polishing pads having windows formed therein for performing optical end-point detection.

In the fabrication of integrated circuits and other electronic devices, multiple layers of conducting, semiconducting and dielectric materials are deposited on or removed from a surface of a semiconductor wafer. Thin layers of conducting, semiconducting, and dielectric materials may be deposited by a number of deposition techniques. Common deposition techniques in modern processing include physical vapor deposition (PVD), also known as sputtering, chemical vapor deposition (CVD), plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD), and electrochemical plating (ECP).

As layers of materials are sequentially deposited and removed, the uppermost surface of the wafer becomes non-planar. Because subsequent semiconductor processing (e.g., metallization) requires the wafer to have a flat surface, the wafer needs to be planarized. Planarization is useful in removing undesired surface topography and surface defects, such as rough surfaces, agglomerated materials, crystal lattice damage, scratches, and contaminated layers or materials.

Chemical mechanical planarization, or chemical mechanical polishing (CMP), is a common technique used to planarize substrates, such as semiconductor wafers. In conventional CMP, a wafer carrier is mounted on a carrier assembly and positioned in contact with a polishing pad in a CMP apparatus. The carrier assembly provides a controllable pressure to the wafer, urging it against the polishing pad. The pad is optionally moved (e.g., rotated) relative to the wafer by an external driving force. Simultaneously therewith, a chemical composition ("slurry") or other fluid medium is flowed onto the polishing pad and into the gap between the wafer and the polishing pad. The wafer surface is thus polished and made planar by the chemical and mechanical action of the pad surface and slurry.

An important step in planarizing a wafer is determining an end-point to the process. Accordingly, a variety of planarization end-point detection methods have been developed, for

example, methods involving optical in-situ measurements of the wafer surface. The optical technique involves providing the polishing pad with a window to select wavelengths of light. A light beam is directed through the window to the wafer surface, where it reflects and passes back through the window to a detector (e.g., a spectrophotometer). Based on the return signal, properties of the wafer surface (e.g., the thickness of films) can be determined for end-point detection.

Birang et al., in U.S. Patent No. 6,280,290, discloses a polishing pad having a window in the form of a polyurethane plug. The pad has an aperture and the window is held in the aperture with adhesives. Unfortunately, these prior art windows have light transmission properties that hamper effective endpoint detection or measurement for a wide variety of planarizing conditions. This is due, in part, to the high degree of crystallinity of aromatic diisocyanate-based materials, such as, toluene diisocyanate (TDI), diphenylmethane (MDI) and its derivatives. These aromatic diisocyanates (TDI, MDI) are the two most commonly used in polyurethane manufacture. Furthermore, the use of aromatic diamine curatives, such as methylene bis 2-chloroaniline (MBOCA), increase crystallinity. Also, curatives such as MBOCA are colored, typically yellow to green, and impart a color to (i.e., cause absorption in) the finished polymer.

For example, typical prior art windows provide only about 50% transmission at 450 nm, and to just over 40% at 430 nm. At 400 nm, the transmission steeply declines to about 13% making robust in-situ endpoint detection or measurement difficult. This is particularly problematic due to the demand for shorter wavelength endpoint detection requirements (e.g., at 400 nm).

Hence, what is needed is a polishing pad and method for robust end-point detection or measurement during CMP over a wide range of wavelengths, and in particular, the shorter wavelengths. Also, there is a need for a polishing pad and method that can reduce the use of curatives.

STATEMENT OF THE INVENTION

The present invention provides a chemical mechanical polishing pad comprising a window formed therein, wherein the window is formed from an aliphatic polyisocyanate-

containing material. In particular, the window is formed from a reaction of an aliphatic polyisocyanate, a hydroxyl-containing material and a curing agent. The window of the present invention shows unexpected, improved transmission of laser signals for end-point detection during chemical mechanical polishing processes.

In a first aspect of the present invention, there is provided a chemical mechanical polishing pad comprising: a polishing pad having a window for end-point detection formed therein; and wherein the window is formed from a reaction of an aliphatic polyisocyanate, a hydroxyl-containing material and a curing agent.

In a second aspect of the present invention, there is provided an apparatus for chemical mechanical polishing comprising: a platen for supporting a polishing pad, the polishing pad having a window for end-point detection formed therein; a wafer carrier for pressing a wafer against the polishing pad; means for providing a polishing fluid between the wafer and the polishing pad; and wherein the window is formed by reacting an aliphatic polyisocyanate, a hydroxyl-containing material and a curing agent.

In a third aspect of the present invention, there is provided a method of forming a chemical mechanical polishing pad, the method comprising: providing a polishing pad having a window for end-point detection formed therein; and wherein the window is formed by reacting an aliphatic polyisocyanate, a hydroxyl-containing material and a curing agent.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Referring now to Fig.1, a polishing pad 1 of the present invention is shown. Polishing pad 1 comprises a bottom layer 2 and a top layer 4. The bottom layer 2 may be made of a felted polyurethane, such as SUBA-IVTM manufactured by Rodel, Inc. of Newark, DE. The top layer 4 may comprise a polyurethane pad (e.g., a pad filled with microspheres), such as, IC 1000TM by Rodel. A thin layer of pressure sensitive adhesive 6 holds the top layer 4 and the bottom layer 2 together.

In an exemplary embodiment, an intact bottom layer 2 (i.e., without an aperture formed within the layer 2) has its top surface coated with the pressure sensitive adhesive 6. An intact top layer 44 is then provided over the bottom layer 2 and on the pressure sensitive adhesive 6. Alternatively, the top layer 4 may already include an aperture 8 prior to the top layer 4 being joined with the pressure sensitive adhesive 6. Next, an aperture 10 is formed in the bottom layer 2. Formation of this aperture 10 removes the pressure sensitive adhesive 6 within the aperture 10 so that an open channel exists through the polishing pad 1. The aperture 8 in the top layer 4 is wider than the aperture 10 in the bottom layer 2. This creates a shelf 12 covered with pressure sensitive adhesive 6. Thereafter, a transparent window block 14, is disposed over the pressure sensitive adhesive 6 on the shelf 12. The transparent window block 14 completely fills the aperture 8 in the top layer 4. Accordingly, laser light from a laser spectrophotometer (not shown) may be directed through the aperture 10 and transparent window block 14, and onto a wafer or substrate to facilitate end-point detection.

In an exemplary embodiment of the present invention, window 14 is made from an aliphatic polyisocyanate-containing material ("prepolymer"). The prepolymer is a reaction product of an aliphatic polyisocyanate (e.g., diisocyanate) and a hydroxyl-containing material. The prepolymer is then cured with a curing agent. Preferred aliphatic polyisocyanates include, but are not limited to, methylene bis 4,4' cyclohexylisocyanate, cyclohexyl diisocyanate, isophorone diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, propylene-1,2-diisocyanate, tetramethylene-1,4-diisocyanate, 1,6-hexamethylene-diisocyanate, dodecane-1,12-diisocyanate, cyclobutane-1,3-diisocyanate, cyclohexane-1,3-diisocyanate, cyclohexane-1,4-diisocyanate, 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexane, methyl cyclohexylene diisocyanate, triisocyanate of hexamethylene diisocyanate, triisocyanate of 2,4,4-trimethyl-1,6-hexane diisocyanate, uretdione of hexamethylene diisocyanate, ethylene diisocyanate, 2,2,4-trimethylhexamethylene diisocyanate, 2,4,4-trimethylhexamethylene diisocyanate, dicyclohexylmethane diisocyanate, and mixtures thereof. The preferred aliphatic polyisocyanate has less than 14% unreacted isocyanate groups.

Advantageously, the hydroxyl-containing material is polyol. Exemplary polyols include, but are not limited to, polyether polyols, hydroxy-terminated polybutadiene

(including partially/fully hydrogenated derivatives), polyester polyols, polycaprolactone polyols, and polycarbonate polyols.

In one preferred embodiment, the polyol includes polyether polyol. Examples include, but are not limited to, polytetramethylene ether glycol ("PTMEG"), polyethylene propylene glycol, polyoxypropylene glycol, and mixtures thereof. The hydrocarbon chain can have saturated or unsaturated bonds and substituted or unsubstituted aromatic and cyclic groups. Preferably, the polyol of the present invention includes PTMEG. Suitable polyester polyols include, but are not limited to, polyethylene adipate glycol, polybutylene adipate glycol, polyethylene propylene adipate glycol, o-phthalate-1,6-hexanediol, poly(hexamethylene adipate) glycol, and mixtures thereof. The hydrocarbon chain can have saturated or unsaturated bonds, or substituted or unsubstituted aromatic and cyclic groups. Suitable polycaprolactone polyols include, but are not limited to, 1,6-hexanediol-initiated polycaprolactone, diethylene glycol initiated polycaprolactone, trimethylol propane initiated polycaprolactone, neopentyl glycol initiated polycaprolactone, 1,4-butanediol-initiated polycaprolactone, PTMEG-initiated polycaprolactone, and mixtures thereof. The hydrocarbon chain can have saturated or unsaturated bonds, or substituted or unsubstituted aromatic and cyclic groups. Suitable polycarbonates include, but are not limited to, polyphthalate carbonate and poly(hexamethylene carbonate) glycol. The hydrocarbon chain can have saturated or unsaturated bonds, or substituted or unsubstituted aromatic and cyclic groups.

Advantageously, the curing agent is a polydiamine. Preferred polydiamines include, but are not limited to, diethyl toluene diamine ("DETDA"), 3,5-dimethylthio-2,4-toluenediamine and isomers thereof, 3,5-diethyltoluene-2,4-diamine and isomers thereof, such as 3,5-diethyltoluene-2,6-diamine, 4,4'-bis-(sec-butylamino)-diphenylmethane, 1,4-bis-(sec-butylamino)-benzene, 4,4'-methylene-bis-(2-chloroaniline), 4,4'-methylene-bis-(3-chloro-2,6-diethylaniline) ("MCDEA"), polytetramethyleneoxide-di-p-aminobenzoate, N,N'-dialkyldiamino diphenyl methane, p,p'-methylene dianiline ("MDA"), m-phenylenediamine ("MPDA"), methylene-bis 2-chloroaniline ("MBOCA"), 4,4'-methylene-bis-(2-chloroaniline) ("MOCA"), 4,4'-methylene-bis-(2,6-diethylaniline) ("MDEA"), 4,4'-methylene-bis-(2,3-dichloroaniline) ("MDCA"), 4,4'-diamino-3,3'-diethyl-5,5'-dimethyl diphenylmethane,

2,2',3,3'-tetrachloro diamino diphenylmethane, trimethylene glycol di-p-aminobenzoate, and mixtures thereof. Preferably, the curing agent of the present invention includes 3,5-dimethylthio-2,4-toluenediamine and isomers thereof. Suitable polyamine curatives include both primary and secondary amines.

In addition, other curatives such as, a diol, triol, tetraol, or hydroxy-terminated curative may be added to the aforementioned polyurethane composition. Suitable diol, triol, and tetraol groups include ethylene glycol, diethylene glycol, polyethylene glycol, propylene glycol, polypropylene glycol, lower molecular weight polytetramethylene ether glycol, 1,3-bis(2-hydroxyethoxy) benzene, 1,3-bis-[2-(2-hydroxyethoxy) ethoxy]benzene, 1,3-bis-{2-[2-(2-hydroxyethoxy) ethoxy]ethoxy}benzene, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, resorcinol-di-(beta-hydroxyethyl) ether, hydroquinone-di-(beta-hydroxyethyl) ether, and mixtures thereof. Preferred hydroxy-terminated curatives include 1,3-bis(2-hydroxyethoxy) benzene, 1,3-bis-[2-(2-hydroxyethoxy) ethoxy]benzene, 1,3-bis-{2-[2-(2-hydroxyethoxy) ethoxy]ethoxy}benzene, 1,4-butanediol, and mixtures thereof. Both the hydroxy-terminated and amine curatives can include one or more saturated, unsaturated, aromatic, and cyclic groups. Additionally, the hydroxy-terminated and amine curatives can include one or more halogen groups. The polyurethane composition can be formed with a blend or mixture of curing agents. If desired, however, the polyurethane composition may be formed with a single curing agent.

Accordingly, the present invention provides a chemical mechanical polishing pad comprising a window formed therein, wherein the window is formed from an aliphatic polyisocyanate-containing material. In particular, the window is formed from a reaction of an aliphatic polyisocyanate, a hydroxyl-containing material and a curing agent. The window of the present invention shows unexpected, improved transmission of laser signals for end-point detection during chemical mechanical polishing.

Referring now to FIG. 2, a CMP apparatus 20 utilizing the polishing pad of the present invention is provided. Apparatus 20 includes a wafer carrier 22 for holding or pressing the semiconductor wafer 24 against the polishing platen 26. The polishing platen 26 is provided with pad 1, including window 14, of the present invention. As discussed above, pad 1 has a bottom layer 2 that interfaces with the surface of the platen, and a top layer 4 that

is used in conjunction with a chemical polishing slurry to polish the wafer 24. Note, although not pictured, any means for providing a polishing fluid or slurry can be utilized with the present apparatus. The platen 26 is usually rotated about its central axis 27. In addition, the wafer carrier 22 is usually rotated about its central axis 28, and translated across the surface of the platen 26 via a translation arm 30. Note, although a single wafer carrier is shown in FIG. 2, CMP apparatuses may have more than one spaced circumferentially around the polishing platen. In addition, a hole 32 is provided in the platen 26 and overlies the window 14 of pad 1. Accordingly, hole 32 provides access to the surface of the wafer 24, via window 14, during polishing of the wafer 24 for accurate end-point detection. Namely, a laser spectrophotometer 34 is provided below the platen 26 which projects a laser beam 36 to pass and return through the hole 32 and high transmission window 14 for accurate end-point detection during polishing of the wafer 24.

Examples

In the Examples, numerals represent examples of the invention and the letter represents a comparative example. In this experiment, the percent optical transmission for exemplary windows of the present invention was measured using a Gretag Macbeth 3000A spectrophotometer, for the wavelength range of 360 nm to 750 nm. In particular, windows formed from aliphatic diisocyanate-containing materials were tested against a window formed from an aromatic diisocyanate-containing material. For Test A, 100 parts of the prepolymer kept at 120⁰F, with 26 parts of the curing agent kept at 240⁰F, was mixed in a liquid tank and degassed under vacuum (<1 torr). The mixture was then cast in a mold and cured at 220⁰F for 18 hours. For Tests 1-8, 100 parts of the prepolymer kept at 150⁰F, with appropriate amounts of the curing agent kept at room temperature, was mixed in a liquid tank and degassed under vacuum (<1 torr). The mixture was then cast in a mold and cured at 220⁰F for 18 hours. Adiprene® LW520 and LW570 are registered trademarks of Uniroyal Chemical, Inc. and are commercially available aliphatic diisocyanate-containing prepolymers. The LW520 has an NCO of 4.6 to 4.9 wt% and LW570 has an NCO of 7.35 to 7.65 wt %. Adiprene® L325 is a registered trademark of Uniroyal Chemical, Inc. and is a commercially available aromatic diisocyanate-containing prepolymer. The L325 has an NCO of 8.95 to 9.25 wt%.

Table 1

Test	Prepolymer (100 parts by weight)	Curing agent (parts by weight)	Trans 360 nm (%)	Trans 400 nm (%)	Trans 450 nm (%)	Trans 550 nm (%)	Trans 650 nm (%)	Trans 750 nm (%)
A	Adiprene L325	MBOCA (26)	1	13	57	74	79	82
1	Adiprene LW520	DETDA (9.6)	89	93	93	94	93	93
2	Adiprene LW570	DETDA (15.1)	90	95	95	95	95	95
3	Adiprene 75%LW570/25%LW520	DETDA (13.8)	87	93	94	94	94	94
4	Adiprene LW520	MCDEA (20)	84	92	94	95	95	95
5	Adiprene LW570	MCDEA (31.7)	59	87	94	94	94	94
6	Adiprene LW520	MBOCA (14.3)	10	55	87	92	94	94
7	Adiprene 75%LW570/25%LW520	MBOCA (20.6)	5	45	87	94	94	94
8	Adiprene LW570	MBOCA (22.6)	1	21	69	85	90	92

As illustrated in Table 1 above, all of the windows made from an aliphatic diisocyanate-containing material provided an overall improved percent transmission over the wavelength range of 360 nm to 750 nm. Test 2 showed at least 90% transmission of the end-point signal over the entire wavelength range of 360 nm to 750 nm. Tests 1, 3 and 4 provided at least 84% transmission over the wavelength range of 360 nm to 750 nm. Tests 5-8 showed a transmission value of at least 69% over the wavelength range of 450 nm to 750 nm. In fact, Tests 5-7 provided transmission values of at least 87% over the wavelength range of 450 nm to 750 nm. In comparison, Test A showed a transmission value as low as about 57% over the wavelength range of 450 nm to 750 nm. At 400 nm, Tests 1-8 showed a transmission value of at least 21%, while Test A showed a transmission value of only 13%.

In addition, as shown in Table 1, the aliphatic diisocyanates typically achieves the desired hardness and transmission values, at lower levels of curative content, minimizing the detrimental effects of curatives as discussed above. For example, in Tests 1-4 and 6-8, the

amount of curing agent to achieve the desired hardness was less than that required for Test A, which required 26 parts of the curing agent to achieve the same level of hardness.

Accordingly, the present invention provides a chemical mechanical polishing pad comprising a window formed therein, wherein the window is formed from an aliphatic polyisocyanate-containing material. In particular, the window is formed from a reaction of an aliphatic polyisocyanate, a hydroxyl-containing material and a curing agent. The window of the present invention allows for an optical signal strength (e.g., the relative intensity of beam as it exits/enters the window) greater than otherwise possible with prior art windows having less optical transmission over the wavelength range of in-situ optical endpoint detection or measurement systems. These improvements in signal strength lead to significant improvements in the in-situ optical measurement of wafer surface parameters. In particular, reliability and measurement accuracy for end-point detection are improved.

3. Brief Description of Drawings

FIG. 1 illustrates a polishing pad having a window of the present invention; and

FIG. 2 illustrates a CMP system utilizing the polishing pad of the present invention.

1. Claims

1. A chemical mechanical polishing pad comprising:
a polishing pad having a window for end-point detection formed therein; and
wherein the window is formed from a reaction of an aliphatic polyisocyanate, a hydroxyl-containing material and a curing agent.
2. The polishing pad of claim 1 wherein the aliphatic diisocyanate is selected from the group comprising: methylene bis 4,4' cyclohexylisocyanate, cyclohexyl diisocyanate, isophorone diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, propylene-1,2-diisocyanate, tetramethylene-1,4-diisocyanate, 1,6-hexamethylene-diisocyanate, dodecane-1,12-diisocyanate, cyclobutane-1,3-diisocyanate, cyclohexane-1,3-diisocyanate, cyclohexane-1,4-diisocyanate, 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexane, methyl cyclohexylene diisocyanate, triisocyanate of hexamethylene diisocyanate, triisocyanate of 2,4,4-trimethyl-1,6-hexane diisocyanate, uretdione of hexamethylene diisocyanate, ethylene diisocyanate, 2,2,4-trimethylhexamethylene diisocyanate, 2,4,4-trimethylhexamethylene diisocyanate, dicyclohexylmethane diisocyanate, and mixtures thereof.
3. The polishing pad of claim 1 wherein the hydroxyl-containing group is selected from the group comprising: polyether polyols, hydroxy-terminated polybutadiene, polyester polyols, polycaprolactone polyols, polycarbonate polyols, and mixtures thereof.
4. A method of forming a chemical mechanical polishing pad, the method comprising:
providing a polishing pad having a window for end-point detection formed therein;
and
wherein the window is formed by reacting an aliphatic polyisocyanate, a hydroxyl-containing material and a curing agent.

1. Abstract

The present invention provides a chemical mechanical polishing pad comprising a polishing pad having a window formed therein and wherein the window is formed from a reaction of an aliphatic polyisocyanate, a hydroxyl-containing material and a curing agent.

2. Representative Drawing

None

FIG. 1

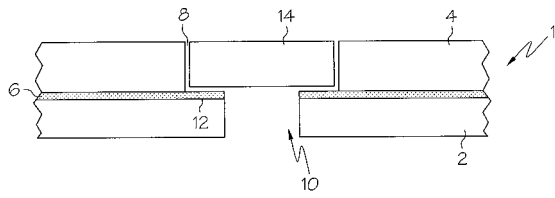


FIG. 2

