

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7285613号  
(P7285613)

(45)発行日 令和5年6月2日(2023.6.2)

(24)登録日 令和5年5月25日(2023.5.25)

(51)国際特許分類	F I
B 2 4 B 37/24 (2012.01)	B 2 4 B 37/24 A
H 0 1 L 21/304(2006.01)	B 2 4 B 37/24 C
	H 0 1 L 21/304 6 2 2 F

請求項の数 10 外国語出願 (全21頁)

(21)出願番号	特願2020-177593(P2020-177593)	(73)特許権者	505232852
(22)出願日	令和2年10月22日(2020.10.22)		エスケー エンパルス カンパニー リミテッド
(65)公開番号	特開2021-74871(P2021-74871A)		SK Enpulse Co., Ltd.
(43)公開日	令和3年5月20日(2021.5.20)		大韓民国、ギョンギ-ド、ピョンテク-シ、ギョンギ-デロ、1043、1043, Gyeonggi-daero, Pyeongtaek-si, Gyeonggi-do 17784, Republic of Korea
審査請求日	令和2年12月23日(2020.12.23)		
(31)優先権主張番号	10-2019-0143412	(74)代理人	110001139
(32)優先日	令和1年11月11日(2019.11.11)		SK弁理士法人
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)	(74)代理人	100130328
			弁理士 奥野 彰彦
		(74)代理人	100130672

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 研磨パッド、その製造方法およびこれを用いる半導体素子の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

複数の気孔を含む気孔領域および気孔を含まない非気孔領域を有する研磨層を含み、前記研磨層は、前記研磨層の上部面に配置されて外部に露出される複数のオープン気孔を含み、

前記気孔領域は、前記複数の気孔が形成される領域であり、

前記非気孔領域は、隣接するオープン気孔の間の領域であり、

前記気孔は、固相発泡剤により形成されるものであり、

前記気孔領域及び前記非気孔領域のモジュラスをそれぞれナノインデントァー(nano Indenter)により100μNの力(force)の圧力を用いて測定する場合、

前記気孔領域および前記非気孔領域のモジュラスの下記式1による平均値が0.5GPa~1.6GPaである、CMP工程での研磨パッド:

[式1]

(気孔領域のモジュラス+非気孔領域のモジュラス)/2。

【請求項2】

前記気孔領域および非気孔領域のモジュラスがそれぞれ0.5GPa~2.0GPaであり、

前記気孔領域および前記非気孔領域のモジュラス差の絶対値が1GPa未満である、請求項1に記載の研磨パッド。

【請求項3】

前記研磨層が、ウレタン系プレポリマー、硬化剤、および発泡剤を含む組成物から形成された硬化物を含み、

前記硬化剤の含有量が前記ウレタン系プレポリマー 100 重量部を基準に 18 重量部～27 重量部である、請求項 1 に記載の研磨パッド。

【請求項 4】

前記硬化剤が、4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)(4,4'-methylenebis(2-chloroaniline; M O C A)、ジエチルトルエンジアミン(diethyltoluenediamine; D E T D A)、ジアミノジフェニルメタン(diaminodiphenylmethane)、ジアミノジフェニルスルホン(diaminodiphenylsulfone)、m-キシリレンジアミン(m-xylylenediamine)、イソホロンジアミン(isophoronediamine)、エチレンジアミン(ethylenediamine)、ジエチレントリアミン(diethylenetriamine)、トリエチレンテトラアミン(triethylenetetramine)、ポリプロピレンジアミン(polypropylenediamine)、ポリプロピレントリアミン(polypropylenetriamine)、およびビス(4-アミノ-3-クロロフェニル)メタン(bis(4-amino-3-chlorophenyl)methane)からなる群より選択される 1 種以上を含む、請求項 3 に記載の研磨パッド。

10

【請求項 5】

前記組成物が界面活性剤をさらに含み、

前記研磨層は、発泡剤および界面活性剤から由来したケイ素(Si)元素を含み、

前記研磨層内のケイ素(Si)元素の含有量が 5 ppm～500 ppm であり、

前記ウレタン系プレポリマーが、8 重量%～9.4 重量%のイソシアネート末端基含有量(NCO%)を有する、請求項 3 に記載の研磨パッド。

20

【請求項 6】

前記研磨パッドが、 $80\text{ N/mm}^2 \sim 130\text{ N/mm}^2$  のモジュラス、 $0.7\text{ g/cm}^3 \sim 0.9\text{ g/cm}^3$  の比重、および 45 ショア D～65 ショア D の 25 における表面硬度を有する、請求項 1 に記載の研磨パッド。

【請求項 7】

前記研磨パッドのモジュラスが  $85\text{ N/mm}^2 \sim 130\text{ N/mm}^2$  であり、

前記気孔領域および前記非気孔領域のモジュラスの平均値が  $0.6\text{ GPa} \sim 1.6\text{ GPa}$  であり、

前記気孔領域および前記非気孔領域のモジュラス差の絶対値が  $0.02\text{ GPa} \sim 0.8\text{ GPa}$  である、請求項 1 に記載の研磨パッド。

30

【請求項 8】

前記複数の気孔の数平均径が  $10\text{ }\mu\text{m} \sim 60\text{ }\mu\text{m}$  である、請求項 1 に記載の研磨パッド。

【請求項 9】

前記研磨層の単位面積当たりの前記気孔領域および前記非気孔領域の面積比が 1:0.6～2.4 である、請求項 1 に記載の研磨パッド。

【請求項 10】

前記研磨パッドが、タングステンに対して、研磨荷重  $2.8\text{ psi}$ 、 $115\text{ rpm}$  で 30 秒間回転させた場合、 $725\text{ }\text{/分} \sim 803\text{ }\text{/分}$  の研磨率を有し、

前記研磨パッドが、オキサイドに対して、研磨荷重  $1.4\text{ psi}$ 、 $115\text{ rpm}$  で 60 秒間回転させた場合、 $2750\text{ }\text{/分} \sim 2958\text{ }\text{/分}$  の研磨率を有し、

前記研磨パッドが、オキサイドおよびタングステンに対してそれぞれ 2%～4.5% の研磨平坦度を有する、請求項 1 に記載の研磨パッド。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

実現例は、半導体の化学機械的平坦化(CMP)工程に用いられる研磨パッド、その製造方法およびこれを用いる半導体素子の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

50

半導体製造工程の中で、化学機械的平坦化（CMP）工程は、ウェーハ（wafer）などの半導体基板をヘッドに付着してプラテン（platen）上に形成された研磨パッドの表面に接触するようにした状態で、スラリーを供給して半導体基板表面を化学的に反応させながらプラテンとヘッドを相対運動させて、機械的に半導体基板表面の凹凸部分を平坦化することである。

【0003】

研磨パッドは、このようなCMP工程で重要な役割を担う必須の材料として、通常、ポリウレタン系の樹脂からなる研磨層と支持層とを含み、研磨層の表面にスラリーの大きな流動を担う溝（groove）と微細な流動をサポートする気孔（pore）とを備える。研磨層の気孔は、微細中空構造を有する固相発泡剤、揮発性の液体を用いる液相発泡剤、不活性ガスのような気相発泡剤などを用いて形成されるか、または化学的反応によりガスを発生させて形成され得る。

10

【0004】

前記気孔を含む研磨層は、CMP工程中に半導体基板の表面と直接相互作用するので、半導体基板の表面の加工品質に影響を与える。特に、研磨層の成分と物性は勿論のこと、気孔の形状および物性に依りてCMP工程の研磨率とスクラッチなどの欠陥（defect）発生率が敏感に変わり得る。また、前記表面スクラッチなどの欠陥発生率が増加すると、研磨率が低下することがあり、これによって半導体基板の品質が低下し得る。

【0005】

従って、CMP工程中の半導体基板に発生するスクラッチおよび表面欠陥を最小限にして、研磨率を向上させ得る研究が持続的に求められているのが実情である。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】韓国登録特許第10-1608901号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、前記従来技術の問題を解決するために考案されたものである。

本発明の解決しようとする技術的課題は、気孔領域および非気孔領域のモジュラスを制御することにより、半導体基板の表面上に表れるスクラッチおよび表面欠陥を改善させることができ、研磨率をより向上させ得る研磨パッドおよびその製造方法を提供するものである。

30

【0008】

また、前記研磨パッドを用いてオキサイド層およびタングステン層の研磨対象層のいずれにも有用な半導体素子を製造する方法を提供することとする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記目的を達成するために一実現例は、複数の気孔を含む気孔領域および気孔を含まない非気孔領域を有する研磨層を含み、前記気孔領域および前記非気孔領域のモジュラスの下記式1による平均値が0.5 GPa ~ 1.6 GPaである、研磨パッドを提供する。

40

【0010】

[式1]

$(\text{気孔領域のモジュラス} + \text{非気孔領域のモジュラス}) / 2$

他の実現例は、ウレタン系プレポリマー、硬化剤、および発泡剤を混合して原料混合物を調製する段階と、前記原料混合物をモールド内に注入して硬化する段階とを含み、複数の気孔を含む気孔領域および気孔を含まない非気孔領域を有する研磨層を含み、前記気孔領域および前記非気孔領域のモジュラスの前記式1による平均値が0.5 GPa ~ 1.6 GPaである、研磨パッドの製造方法を提供する。

【0011】

50

また他の実現例は、研磨パッドを提供する段階と、前記研磨パッド上に研磨対象を配置する段階と、前記研磨対象を前記研磨パッドに対して相対回転させ、前記研磨対象を研磨する段階とを含み、前記研磨パッドが複数の気孔を含む気孔領域および気孔を含まない非気孔領域を有する研磨層を含み、前記気孔領域および前記非気孔領域のモジュラスの前記式 1 による平均値が  $0.5 \text{ GPa} \sim 1.6 \text{ GPa}$  である、半導体素子の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0012】

前記実現例による研磨パッドは、気孔領域および非気孔領域のモジュラスを制御することにより、研磨パッドの優れた寿命特性の実現は勿論のこと、半導体基板の表面上に表れるスクラッチおよび表面欠陥を改善させることができ、研磨率をより向上させ得る。

10

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図 1】図 1 は、一実現例による研磨層の上面を示す図である。

【図 2】図 2 は、一実現例による研磨層の一断面を示す図である。

【図 3】図 3 は、一実現例による研磨パッドを用いて研磨対象を研磨する過程を示す図である。

【図 4】図 4 は、一実現例による半導体素子製造工程の概略的工程を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下の実現例の説明において、各層またはパッド等が、各層またはパッド等の「上 (on)」または「下 (under)」に形成されるものとして記載される場合において、「上 (on)」および「下 (under)」は、「直接 (directly)」または「他の構成要素を介して (indirectly)」形成されるものをすべて含む。

20

【0015】

また、各構成要素の上/下に対する基準は、図面を基準に説明する。なお、図面における各構成要素の大きさは、説明のために誇張されることがあり、実際に適用される大きさを意味するものではない。

【0016】

また、本明細書に記載された構成成分の物性値、寸法等を表すすべての数値範囲は、特別な記載がない限り、すべての場合に「約」という用語で修飾されるものと理解すべきである。

30

【0017】

[研磨パッド]

一実現例による研磨パッドは、複数の気孔を含む気孔領域および気孔を含まない非気孔領域を有する研磨層を含み、前記気孔領域および前記非気孔領域のモジュラスの下記式 1 による平均値が  $0.5 \text{ GPa} \sim 1.6 \text{ GPa}$  である。

【0018】

[式 1]

$$(\text{気孔領域のモジュラス} + \text{非気孔領域のモジュラス}) / 2$$

40

本発明の一実現例によると、前記気孔領域および非気孔領域のモジュラスを調節して、これらの平均値を制御することにより、研磨パッドの優れた寿命特性の実現は勿論のこと、CMP 工程中に発生する半導体基板の表面上に表れるスクラッチおよび表面欠陥を改善させることができ、研磨率をより向上させ得る。

【0019】

[研磨層]

本発明の一実現例によると、前記研磨パッドは、複数の気孔を含む気孔領域および気孔を含まない非気孔領域を有する研磨層を含む。

【0020】

具体的に、図 1 ~ 図 3 に示すように、前記研磨層 100 は、複数の気孔 121、122

50

、 130を含む気孔領域125および気孔を含まない非気孔領域110を有する。

【0021】

前記複数の気孔の数平均径は、約10 $\mu$ m～60 $\mu$ mであり得る。より詳細に、前記気孔の数平均径は、約12 $\mu$ m～約50 $\mu$ mであり得る。さらにより詳細に、前記気孔の数平均径は、約12 $\mu$ m～約40 $\mu$ mであり得る。前記気孔の数平均径は、複数の気孔径の和を複数の気孔数で除した平均値と定義し得る。

【0022】

前記研磨層は、クローズ気孔130およびオープン気孔121、122を含む。前記クローズ気孔は、前記研磨層内に配置される。

【0023】

前記オープン気孔は、前記研磨層の上部面に配置されて外部に露出される気孔である。前記オープン気孔は、前記研磨層の上部面に配置される第1オープン気孔121および第2オープン気孔122を含む。前記第1オープン気孔および前記第2オープン気孔は互いに隣接し、互いに離隔する。

【0024】

前記オープン気孔の平均径Dは、約20 $\mu$ m～約40 $\mu$ mであり、前記オープン気孔の平均深さHは、約20 $\mu$ m～約40 $\mu$ mであり得る。

【0025】

前記非気孔領域110は、前記第1オープン気孔121および前記第2オープン気孔122の間の領域に該当する。すなわち、前記非気孔領域は、前記第1オープン気孔および前記第2オープン気孔の間の平らな面であり得る。より詳細に、前記非気孔領域は、前記オープン気孔以外の領域であり得る。

【0026】

図3に示すように、前記研磨層は、半導体基板200のような研磨対象に直接接触され得る。すなわち、前記研磨層は、前記半導体基板などの研磨対象に直接接触され、前記研磨対象を研磨するのに直接関り得る。

【0027】

本発明の一実現例によると、前記気孔領域125および前記非気孔領域110のモジュラスの平均値は、0.5GPa～1.6GPa、0.6GPa～1.6GPa、0.6GPa～1.5GPa、0.9GPa～1.4GPa、または1.0GPa～1.35GPaであり得る。この際、前記気孔領域および非気孔領域のモジュラスの平均値は、前記気孔領域および非気孔領域をそれぞれナノインデント（nano indenter、TI-950、Bruker社）により100 $\mu$ Nの力（force）により圧力をかけ、圧力を止めた後に表れる変位（strain）およびストレス（stress）をプロット（plot）し、傾きをもってモジュラス（modulus）を計算した後、それらの平均値を求め得る。

【0028】

前記範囲の、気孔領域125および非気孔領域110のモジュラスの平均値を有すると、オキサイドおよびタングステンに対する研磨率および平坦度を向上させることができ、半導体基板の表面上に表れるスクラッチを著しく減少させ得る。

【0029】

一方、前記気孔領域および非気孔領域のモジュラスの平均値が前記範囲未満であると、研磨パッドの寿命が減少することも有り、タングステンの研磨率が増加し過ぎることも有り、平坦度が低調であり得る。また、前記気孔領域および前記非気孔領域のモジュラスの平均値が前記範囲を超えると、オキサイドに対する研磨率が過剰に高くなり、平坦度が低調であり、半導体基板の表面上に表れるスクラッチが著しく増加し得る。

【0030】

前記気孔領域のモジュラスは、0.5GPa～2.0GPa、0.8GPa～1.8GPa、0.9GPa～1.6GPa、または0.98GPa～1.6GPaであり得る。

【0031】

また、非気孔領域のモジュラスは、0.5GPa～2.0GPa、0.8GPa～1.

10

20

30

40

50

6 GPa、0.9 GPa ~ 1.5 GPa、または1.05 GPa ~ 1.3 GPaであり得る。

【0032】

また、前記気孔領域および前記非気孔領域のモジュラス差の絶対値が、1 GPa未滿、0.02 GPa ~ 0.8 GPa、0.02 GPa ~ 0.6 GPa、0.02 GPa ~ 0.55 GPa、0.03 GPa ~ 0.53 GPa、または0.03 GPa ~ 0.5 GPaであり得る。前記気孔領域のモジュラスおよび非気孔領域のモジュラスの差が小さいほど研磨率を向上させることができ、半導体基板の表面上に表れるスクラッチを減少させ得る。

【0033】

もし、前記気孔領域のモジュラスおよび非気孔領域のモジュラスのいずれかのモジュラスが過剰に増加または低くてこれらの差が大きくなると、半導体基板の表面上に表れるスクラッチが著しく増加し、研磨率に悪影響を及ぼし得る。

10

【0034】

また、前記気孔は、前記研磨パッド1 mm<sup>2</sup>面積当たり100個 ~ 1500個、300個 ~ 1400個、500個 ~ 1300個、または500個 ~ 1250個で含まれ得る。

【0035】

また、前記気孔の総面積は、前記研磨パッドの総面積を基準に、30% ~ 60%、35% ~ 55%、または40% ~ 55%であり得る。

【0036】

前記研磨層の単位面積当たりの前記気孔領域および前記非気孔領域の面積比は、1 : 0.6 ~ 2.4、1 : 0.8 ~ 1.8、または1 : 0.8 ~ 1.5であり得る。

20

【0037】

一方、前記研磨層は、ウレタン系プレポリマー、硬化剤、および発泡剤を含む組成物から形成された硬化物を含み、前記組成物に含まれる各成分を、以下において具体的に説明する。

【0038】

[ウレタン系プレポリマー]

プレポリマー (prepolymer) とは、一般的に一種の最終成形品を製造するにおいて、成形しやすいように重合度を中間段階で中止させた比較的低い分子量を有する高分子のことを意味する。プレポリマーは、それ自体で、または他の重合性化合物と反応させてから成形することができ、例えば、イソシアネート化合物とポリオールとを反応させてプレポリマーを調製し得る。

30

【0039】

前記ウレタン系プレポリマーの調製に用いられるイソシアネート化合物は、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、またはこれらの混合物を使用し得る。例えば、トルエンジイソシアネート (toluene diisocyanate、TDI)、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート (naphthalene-1,5-diisocyanate)、パラフェニレンジイソシアネート (p-phenylene diisocyanate)、トリジンジイソシアネート (tolidine diisocyanate)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (4,4'-diphenyl methane diisocyanate)、ヘキサメチレンジイソシアネート (hexamethylene diisocyanate)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (dicyclohexylmethane diisocyanate)、およびイソホロンジイソシアネート (isophorone diisocyanate) からなる群より選択される1種以上のイソシアネートであり得る。

40

【0040】

前記ウレタン系プレポリマーの調製に使用され得るポリオールは、例えば、ポリエーテル系ポリオール (polyether polyol)、ポリエステル系ポリオール (polyester polyol)、ポリカーボネート系ポリオール (polycarbonate polyol)、およびアクリル系ポリオール (acryl polyol) からなる群より選択される1種以上のポリオールであり得る。前記ポリオールは、300 g/mol ~ 3000 g/molの重量平均分子量 (Mw) を有し得る。

50

## 【0041】

前記ウレタン系プレポリマーは、500 g/mol ~ 3000 g/molの重量平均分子量を有し得る。具体的に、前記ウレタン系プレポリマーは、600 g/mol ~ 2000 g/mol、または800 g/mol ~ 1000 g/molの重量平均分子量(Mw)を有し得る。

## 【0042】

一例として、前記ウレタン系プレポリマーは、イソシアネート化合物としてトルエンジイソシアネートを使用し、ポリオールとしてポリテトラメチレンエーテルグリコールを使用して重合された、500 g/mol ~ 3000 g/molの重量平均分子量(Mw)を有する高分子であり得る。

10

## 【0043】

また、前記ウレタン系プレポリマーは、前記トルエンジイソシアネート、および脂肪族ジイソシアネートまたは脂環式ジイソシアネートを混合して使用することにより得られる。例えば、イソシアネート化合物としてトルエンジイソシアネート(TDI)およびジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(H12MDI)を使用し、ポリオールとしてポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTEG)およびジエチレングリコール(DEG)を使用して得ることができる。

## 【0044】

前記ウレタン系プレポリマーは、8重量% ~ 9.4重量%、具体的に8.8重量% ~ 9.4重量%、より具体的に9重量% ~ 9.4重量%のイソシアネート末端基含有量(NCO%)を有し得る。

20

## 【0045】

前記NCO%が前記範囲を満足すると、本発明で目的とする気孔領域および非気孔領域のモジュラスを実現し得る。

## 【0046】

もし、前記NCO%が前記範囲未満の場合、研磨パッドの硬度およびモジュラスが減少して、半導体基板であるウェーハ膜に対する研磨率が減少し、平坦度が低調であり得、研磨パッドの切削力の増加のため研磨パッドの寿命が減少する問題があり得る。一方、前記NCO%が前記範囲を超える場合、前記気孔領域および非気孔領域のモジュラスの平均値が増加し過ぎて、オキサイドに対する研磨率が過剰に増加し、平坦度が低調であり、半導体基板の表面スクラッチが増加し得る。

30

## 【0047】

## [硬化剤]

前記硬化剤は、アミン化合物およびアルコール化合物のうちの1種であり得る。具体的に、前記硬化剤は、芳香族アミン、脂肪族アミン、芳香族アルコール、および脂肪族アルコールからなる群より選択される1種以上の化合物であり得る。

## 【0048】

例えば、前記硬化剤は、4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)(4,4'-methylenebis(2-chloroaniline); MOC A)、ジエチルトルエンジアミン(diethyltoluenediamine; DETDA)、ジアミノジフェニルメタン(diaminodiphenylmethane)、ジアミノジフェニルスルホン(diaminodiphenylsulfone)、m-キシリレンジアミン(m-xylylenediamine)、イソホロンジアミン(isophoronediamine)、エチレンジアミン(ethylenediamine)、ジエチレントリアミン(diethylenetriamine)、トリエチレントetraアミン(triethylenetetramine)、ポリプロピレンジアミン(polypropylenediamine)、ポリプロピレントリアミン(polypropylenetriamine)、およびビス(4-アミノ-3-クロロフェニル)メタン(bis(4-amino-3-chlorophenyl)methane)からなる群より選択される1種以上を含み得る。

40

## 【0049】

前記硬化剤の含有量は、前記ウレタン系プレポリマー100重量部を基準に18重量部 ~ 27重量部、具体的に19重量部 ~ 26重量部、より具体的に、20重量部 ~ 25重量

50

部であり得る。

【0050】

前記硬化剤の含有量が前記範囲を満足すると、本発明で目的とする気孔領域および非気孔領域のモジュラスを実現し得る。

【0051】

もし、前記硬化剤の含有量が18重量部未満の場合、前記気孔領域および前記非気孔領域のモジュラスの平均値が低くなり過ぎることもあり、この場合、研磨パッドの寿命が低下し得る。また、前記硬化剤の含有量が27重量部を超える場合、前記気孔領域および前記非気孔領域のモジュラスの平均値が増加して、オキサイドに対する研磨率が過剰に増加し、平坦度が低調であって研磨性能に悪影響を及ぼし、半導体基板の表面スクラッチが増加し得る。

10

【0052】

[発泡剤]

本発明の実現例によると、前記発泡剤は、固相発泡剤、気相発泡剤、またはこれらのいずれをも含み得る。

【0053】

[固相発泡剤]

本発明の実現例によると、前記組成物は発泡剤として固相発泡剤を含み得る。

【0054】

前記固相発泡剤は、熱膨張されたマイクロカプセルであり、5 $\mu\text{m}$ ~200 $\mu\text{m}$ の平均粒径を有するマイクロバルーン構造体であり得る。具体的に前記固相発泡剤は、平均粒径が21 $\mu\text{m}$ ~50 $\mu\text{m}$ であり得る。より具体的に、前記固相発泡剤は、平均粒径が25 $\mu\text{m}$ ~45 $\mu\text{m}$ であり得る。また、前記熱膨張されたマイクロカプセルは、熱膨張性マイクロカプセルを加熱膨張させて得られたものであり得る。

20

【0055】

前記熱膨張性マイクロカプセルは、熱可塑性樹脂を含む外皮と、前記外皮の内部に封入された発泡剤とを含み得る。前記熱可塑性樹脂は、塩化ビニリデン系共重合体、アクリロニトリル系共重合体、メタクリロニトリル系共重合体、およびアクリル系共重合体からなる群より選択された1種以上であり得る。さらには、前記内部に封入された発泡剤は、炭素数1~7の炭化水素からなる群より選択された1種以上であり得る。具体的に、前記内部に封入された発泡剤は、エタン(ethane)、エチレン(ethylene)、プロパン(propane)、プロペン(propene)、n-ブタン(n-butane)、イソブタン(isobutene)、n-ブテン(butene)、イソブテン(isobutene)、n-ペンタン(n-pentane)、イソペンタン(isopentane)、ネオペンタン(neopentane)、n-ヘキサン(n-hexane)、ヘプタン(heptane)、石油エーテル(petroleum ether)などの低分子量炭化水素と、トリクロロフルオロメタン(trichlorofluoromethane、 $\text{CCl}_3\text{F}$ )、ジクロロジフルオロメタン(dichlorodifluoromethane、 $\text{CCl}_2\text{F}_2$ )、クロロトリフルオロメタン(chlorotrifluoromethane、 $\text{CClF}_3$ )、テトラフルオロエチレン(tetrafluoroethylene、 $\text{CClF}_2-\text{CClF}_2$ )などのクロロフルオロ炭化水素と、テトラメチルシラン(tetramethylsilane)、トリメチルエチルシラン(trimethylethylsilane)、トリメチルイソプロピルシラン(trimethylisopropylsilane)、トリメチル-n-プロピルシラン(trimethyl-n-propylsilane)などのテトラアルキルシランと、からなる群より選択され得る。

30

40

【0056】

前記ウレタン系プレポリマー100重量部を基準に、前記固相発泡剤を0.5重量部~10重量部、1重量部~3重量部、1.3重量部~2.7重量部、または1.3重量部~2.6重量部の量で使用し得る。

【0057】

[気相発泡剤]

本発明の実現例によると、前記組成物は、発泡剤として気相発泡剤を含み得る。

50

## 【 0 0 5 8 】

前記気相発泡剤は、不活性ガスを含み得、前記気相発泡剤は、前記ウレタン系プレポリマー、硬化剤、固相発泡剤、反応速度調整剤、および界面活性剤が混合され反応する過程に投入されて気孔を形成し得る。前記不活性ガスは、プレポリマーと硬化剤との間の反応に関与しないガスであれば、種類は特に限定されない。例えば、前記不活性ガスは、窒素ガス ( N<sub>2</sub> )、アルゴンガス ( A r )、およびヘリウムガス ( H e ) からなる群より選択される 1 種以上であり得る。具体的に、前記不活性ガスは、窒素ガス ( N<sub>2</sub> ) またはアルゴンガス ( A r ) であり得る。

## 【 0 0 5 9 】

前記不活性ガスは、原料混合物の総体積、例えばウレタン系プレポリマー、硬化剤、固相発泡剤、反応速度調整剤および / または界面活性剤の合計体積の 5 体積 % ~ 3 5 体積 % で投入され得る。具体的に、前記不活性ガスは、ウレタン系プレポリマー、硬化剤、固相発泡剤、反応速度調整剤および / または界面活性剤の合計体積の 5 体積 % ~ 3 0 体積 %、6 体積 % ~ 2 5 体積 %、5 体積 % ~ 2 0 体積 %、または 8 体積 % ~ 2 5 体積 % で投入され得る。また、前記不活性ガスは、前記原料混合物に固相発泡剤を含んでいない場合、固相発泡剤を除く、すなわちウレタン系プレポリマー、硬化剤、反応速度調整剤、および界面活性剤の合計体積を基準に計算し得る。

10

## 【 0 0 6 0 】

[ ケイ素 ( S i ) 元素 ]

本発明の一実現例によると、前記研磨層は、ケイ素 ( S i ) 元素を含み得る。前記ケイ素 ( S i ) 元素は、さまざまなソース ( source ) に由来し得る。例えば、前記ケイ素 ( S i ) 元素は、発泡剤および研磨層の調製過程で使用される各種添加剤から由来したものであり得る。この際、前記添加剤は、例えば界面活性剤を含み得る。

20

## 【 0 0 6 1 】

前記研磨層中のケイ素 ( S i ) 元素の含有量は、発泡剤または添加剤のいずれか一つのみを単独で使用して、その種類および含有量を調節することによって適切な範囲に設計されても良く、発泡剤および添加剤を同時に使用して、その種類および含有量を調節することによって適切な範囲に設計されても良い。

## 【 0 0 6 2 】

前記研磨層内のケイ素 ( S i ) 元素の含有量は、5 p p m ~ 5 0 0 p p m、5 p p m ~ 4 0 0 p p m、8 p p m ~ 3 0 0 p p m、2 2 0 p p m ~ 4 0 0 p p m、または 5 p p m ~ 1 8 0 p p m であり得る。この際、前記研磨層内のケイ素 ( S i ) 元素の含有量は、誘導結合プラズマ ( I C P : Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer ) 分析によって測定されたものであり得る。

30

## 【 0 0 6 3 】

前記研磨層内のケイ素 ( S i ) 元素の含有量は、前記気孔領域および非気孔領域のモジュラスに影響を与えることも有り、前記ケイ素 ( S i ) 元素の含有量が前記範囲を満足すると、本発明で目的とする気孔領域および非気孔領域のモジュラスを実現し得る。

## 【 0 0 6 4 】

もし、前記ケイ素 ( S i ) 元素の含有量が研磨層内に 5 0 0 p p m を超える場合、前記気孔領域および非気孔領域のモジュラスの平均値が過剰に増加することもあり、この場合、半導体基板の表面スクラッチが著しく増加し得る。

40

## 【 0 0 6 5 】

本発明の一実現例によると、ウレタン系プレポリマー、硬化剤、および発泡剤を含む組成物において、前記硬化剤の含有量は、前記ウレタン系プレポリマー 1 0 0 重量部を基準に 1 9 重量部 ~ 2 6 重量部であり、前記研磨層内のケイ素 ( S i ) 元素の含有量は、5 p p m ~ 4 0 0 p p m であり、前記ウレタン系プレポリマーが 9 重量 % ~ 9 . 4 重量 % のイソシアネート末端基含有量 ( N C O % ) を有し得る。

## 【 0 0 6 6 】

[ 界面活性剤 ]

50

本発明の一実現例によると、前記組成物は界面活性剤をさらに含み得る。

前記界面活性剤は、シリコーン系界面活性剤を含み得、これは形成される気孔の重なりおよびまとまり現象を防止する役割をし、研磨パッドの製造に通常使用されるものであれば、その種類を特に制限しない。前記シリコーン系界面活性剤の市販品としては、Evo-nik社のB8749LF、B8736LF2、およびB8734LF2などが挙げられる。

#### 【0067】

前記界面活性剤は、前記ウレタン系プレポリマー100重量部を基準に、0.2重量部～2重量部の量で含まれ得る。具体的に、前記界面活性剤は、前記ウレタン系プレポリマー100重量部を基準に、0.2重量部～1.9重量部、0.2重量部～1.8重量部、0.2重量部～1.7重量部、0.2重量部～1.6重量部、0.2重量部～1.5重量部、または0.5重量部～1.5重量部の量で含まれ得る。前記範囲内の含有量で界面活性剤を含むと、気相発泡剤由来の気孔がモールド内で安定して形成および維持され得る。

10

#### 【0068】

##### [反応速度調整剤]

本発明の実現例によると、前記組成物は反応速度調整剤をさらに含み得る。

前記反応速度調整剤は、反応促進剤または反応遅延剤であり得る。具体的に、前記反応速度調整剤は反応促進剤であり得、例えば、3級アミン系化合物および有機金属系化合物からなる群より選択された1種以上の反応促進剤であり得る。

#### 【0069】

具体的に、前記反応速度調整剤は、トリエチレンジアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルブタンジアミン、2-メチル-トリエチレンジアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロパノールアミン、1,4-ジアザビシクロ(2,2,2)オクタン、ビス(2-メチルアミノエチル)エーテル、トリメチルアミノエチルエタノールアミン、N,N,N,N,N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、ジメチルアミノエチルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ベンジルジメチルアミン、N-エチルモルホリン、N,N-ジメチルアミノエチルモルホリン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、2-メチル-2-アザノルボルナン、ジブチルスズジラウレート、スタナスオクトエート、ジブチルスズジアセテート、ジオクチルスズジアセテート、ジブチルスズマレート、ジブチルスズジ-2-エチルヘキサノエート、およびジブチルスズジメルカプチドからなる群より選択された1種以上を含み得る。具体的に、前記反応速度調整剤は、ベンジルジメチルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、およびトリエチルアミンからなる群より選択された1種以上を含み得る。

20

30

#### 【0070】

前記反応速度調整剤は、ウレタン系プレポリマー100重量部を基準に、0.05重量部～2重量部の量で使用され得る。具体的に、前記反応速度調整剤は、ウレタン系プレポリマー100重量部を基準に、0.05重量部～1.8重量部、0.05重量部～1.7重量部、0.05重量部～1.6重量部、0.1重量部～1.5重量部、0.1重量部～0.3重量部、0.2重量部～1.8重量部、0.2重量部～1.7重量部、0.2重量部～1.6重量部、0.2重量部～1.5重量部、または0.5重量部～1重量部の量で使用され得る。前記範囲内の含有量で反応速度調整剤を含む場合、混合物(ウレタン系プレポリマー、硬化剤、固相発泡剤、反応速度調整剤、および界面活性剤の混合物)の反応速度(混合物が固相化する時間)を適切に調節することにより、所望の大きさの気孔を形成し得る。

40

#### 【0071】

以下、本発明の一実現例による研磨パッドの製造方法を詳細に説明する。

#### 【0072】

##### [研磨パッドの製造方法]

一実現例による研磨パッドの製造方法は、ウレタン系プレポリマー、硬化剤、および発泡剤を混合して原料混合物を調製する段階と、前記原料混合物をモールド内に注入して硬

50

化する段階とを含み、前記研磨パッドは、複数の気孔を含む気孔領域および気孔を含まない非気孔領域を有する研磨層を含み、前記気孔領域および前記非気孔領域のモジュラスの前記式 1 による平均値が  $0.5 \text{ GPa} \sim 1.6 \text{ GPa}$  である。

【0073】

本発明の実現例による前記研磨パッドは、前記ウレタン系プレポリマー、前記硬化剤、および前記発泡剤を含む組成物の組成を最適化して、本発明で目的とするCMPパッドの物性は勿論のこと、気孔領域および非気孔領域のモジュラスおよびその平均値を制御し得る。

【0074】

前記ウレタン系プレポリマー、前記硬化剤、前記発泡剤、およびその他の成分の種類および含有量は、前記組成物において説明した通りである。

10

【0075】

前記原料混合物を調製する段階は、前記ウレタン系プレポリマーを前記硬化剤と混合した後、前記発泡剤とさらに混合するか、または前記ウレタン系プレポリマーを前記発泡剤と混合した後、前記硬化剤とさらに混合して行われ得る。

【0076】

本発明の一実現例によると、前記原料混合物に界面活性剤をさらに含み、前記発泡剤および前記界面活性剤に由来する研磨層内のケイ素 (Si) 元素の含有量は  $5 \text{ ppm} \sim 500 \text{ ppm}$  であり得る。

【0077】

前記混合は一例として、前記ウレタン系プレポリマー、硬化剤、および発泡剤は、実質的にほぼ同時に混合過程に投入され得、発泡剤、界面活性剤、および不活性ガスをさらに添加する場合、これらもまた実質的にほぼ同時に混合過程投入され得る。

20

【0078】

別の例として、ウレタン系プレポリマー、発泡剤、および界面活性剤は、予め混合し、その後硬化剤を投入するか、硬化剤および不活性ガスを一緒に投入し得る。

【0079】

本発明の実現例によると、前記研磨層の気孔領域および非気孔領域のモジュラス、およびその平均値は、各成分の種類および含有量に応じて調節することができ、特に、ウレタン系プレポリマー、固相発泡剤、気相発泡剤、および硬化剤の種類および含有量に応じて変わり得る。

30

【0080】

前記混合は、ウレタン系プレポリマーと硬化剤とを混合して反応を開始し、固相発泡剤および不活性ガスを原料内に均等に分散させる。この際、反応速度調整剤は、反応初期からウレタン系プレポリマーと硬化剤との反応に介入して反応の速度を調節し得る。具体的に、前記混合は、 $1000 \text{ rpm} \sim 10000 \text{ rpm}$ 、または  $4000 \text{ rpm} \sim 7000 \text{ rpm}$  の速度で行われ得る。前記速度範囲にあるとき、不活性ガスおよび固相発泡剤が原料内に均等に分散され得る。

【0081】

前記ウレタン系プレポリマーおよび硬化剤は、それぞれの分子内の反応性基 (reactive group) のモル数基準に、 $1 : 0.8 \sim 1 : 1.2$  のモル当量比、または  $1 : 0.9 \sim 1 : 1.1$  のモル当量比で混合され得る。なお、「それぞれの反応性基のモル数基準」とは、例えば、ウレタン系プレポリマーのイソシアネート基のモル数と硬化剤の反応性基 (アミン基、アルコール基など) のモル数とを基準とすることを意味する。したがって、前記ウレタン系プレポリマーおよび硬化剤は、前記で例示されたモル当量比を満足する量で単位時間あたりに投入されるように投入速度が調節され、混合過程に一定の速度で投入され得る。

40

【0082】

また、前記原料混合物を調製する段階は、 $50 \sim 150$  の条件で行われ、必要に応じて、真空脱泡条件下で行われ得る。

50

## 【 0 0 8 3 】

前記原料混合物をモールド内に注入した後、硬化する段階は、60 ~ 120 の温度条件および  $50 \text{ kg/m}^2 \sim 200 \text{ kg/m}^2$  の圧力条件下で行われ得る。

## 【 0 0 8 4 】

また、前記製造方法は、得られた研磨パッドの表面を切削する工程、表面に溝を加工する工程、下層部との接着工程、検査工程、包装工程等をさらに含み得る。これらの工程は、通常の研磨パッドの製造方法により行うことができる。

## 【 0 0 8 5 】

前記研磨パッドの製造方法によると、前記気孔領域および前記非気孔領域のモジュラスの平均値を  $0.5 \text{ GPa} \sim 1.6 \text{ GPa}$  で制御することができ、この場合、半導体基板の表面上に表れるスクラッチおよび表面欠陥を改善させることができ、研磨率をより向上させ得る。

10

## 【 0 0 8 6 】

## [研磨パッドの物性]

一実現例により製造された前記研磨パッドの厚さは、 $0.8 \text{ mm} \sim 5.0 \text{ mm}$ 、 $1.0 \text{ mm} \sim 4.0 \text{ mm}$ 、 $1.0 \text{ mm} \sim 3.0 \text{ mm}$ 、 $1.5 \text{ mm} \sim 2.5 \text{ mm}$ 、 $1.7 \text{ mm} \sim 2.3 \text{ mm}$ 、または  $2.0 \text{ mm} \sim 2.1 \text{ mm}$  であり得る。前記範囲内のとき、気孔の上下部位別の粒径のばらつきを最小化しながらも、研磨パッドとしての基本物性を十分に発揮し得る。

## 【 0 0 8 7 】

前記研磨パッドの比重は  $0.7 \text{ g/cm}^3 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ 、または  $0.75 \text{ g/cm}^3 \sim 0.85 \text{ g/cm}^3$  であり得る。

20

## 【 0 0 8 8 】

前記研磨パッドの25における表面硬度は、45ショアD ~ 65ショアD、48ショアD ~ 63ショアD、48ショアD ~ 60ショアD、50ショアD ~ 60ショアD、52ショアD ~ 60ショアD、53ショアD ~ 59ショアD、54ショアD ~ 58ショアD未満、または55ショアD ~ 58ショアDであり得る。

## 【 0 0 8 9 】

前記研磨パッドのモジュラス（バルクモジュラス）は、 $80 \text{ N/mm}^2 \sim 130 \text{ N/mm}^2$ 、 $85 \text{ N/mm}^2 \sim 130 \text{ N/mm}^2$ 、 $85 \text{ N/mm}^2 \sim 127 \text{ N/mm}^2$ 、または  $88 \text{ N/mm}^2 \sim 126 \text{ N/mm}^2$  であり得る。

30

## 【 0 0 9 0 】

本発明の実現例によると、前記研磨パッドのモジュラスは  $85 \text{ N/mm}^2 \sim 130 \text{ N/mm}^2$  であり、前記気孔領域および前記非気孔領域のモジュラスの平均値が  $0.6 \text{ GPa} \sim 1.6 \text{ GPa}$  であり、前記気孔領域および前記非気孔領域のモジュラス差の絶対値が  $0.02 \text{ GPa} \sim 0.8 \text{ GPa}$  であり得る。

## 【 0 0 9 1 】

また、前記研磨パッドは、前記例示された物性に加えて、前記一実現例による組成物が硬化後に有する物性および気孔特性を同様に有し得る。

## 【 0 0 9 2 】

前記研磨パッドの伸び率は、 $50\% \sim 300\%$ 、 $80\% \sim 300\%$ 、 $80\% \sim 250\%$ 、 $75\% \sim 140\%$ 、 $75\% \sim 130\%$ 、 $80\% \sim 140\%$ 、または  $80\% \sim 130\%$  であり得る。

40

## 【 0 0 9 3 】

前記実現例により、研磨層に含まれる前記気孔領域および前記非気孔領域のモジュラスの平均値を制御することにより、オキサイドおよびタングステンのそれぞれに対する研磨率および平坦度をより向上させ得る。

## 【 0 0 9 4 】

具体的に、前記研磨パッドは、タングステンに対して、 $725 \text{ /分} \sim 803 \text{ /分}$ 、具体的に  $730 \text{ /分} \sim 800 \text{ /分}$ 、より具体的に  $750 \text{ /分} \sim 800 \text{ /分}$  の研磨

50

率を有し得、オキサイドに対して、 $2750$  /分 $\sim$  $2958$  /分、具体的に $2800$  /分 $\sim$  $2958$  /分、より具体的に $2890$  /分 $\sim$  $2960$  /分の研磨率を有し得る。さらには、半導体基板面内の研磨均一性を示す研磨平坦度 (WIWNU: within wafer non uniformity) の場合、タングステンに対して約 $10\%$ 未満の平坦度、 $4.5\%$ 以下、 $4.3\%$ 未満、 $2\% \sim 4.5\%$ 、 $2\% \sim 4.3\%$ 、または $2\% \sim 3.9\%$ の平坦度を達成し得る。また、オキサイドに対して $2\% \sim 4.5\%$ 、 $2\% \sim 4.2\%$ 、 $2\% \sim 3.9\%$ 、または $3\% \sim 3.8\%$ の平坦度を達成し得る。

【0095】

また、前記研磨パッドの寿命 (life time) は、 $18$ 時間 $\sim$  $26$ 時間、具体的に $20$ 時間 $\sim$  $25$ 時間、より具体的に $22$ 時間 $\sim$  $24$ 時間であり得る。前記研磨パッドの寿命は、前記範囲で適正寿命の時間を有することが好ましく、寿命が前記範囲を超える場合にも、半導体基板の削り程度が低調であることを意味し得るので、研磨性能に悪影響を与え得る。

10

【0096】

前記研磨パッドは、表面に機械的研磨のための溝 (groove) を有し得る。前記溝は、機械的研磨のための適切な深さ、幅および間隔を有し得、特に限定されない。

【0097】

他の実現例による研磨パッドは、上部パッドおよび下部パッドを含み、この際、前記上部パッドが前記一実現例による研磨パッドと同じ組成および物性を有し得る。

【0098】

前記下部パッドは、前記上部パッドを支持しながら、前記上部パッドに加わる衝撃を吸収し、分散させる役割をする。前記下部パッドは、不織布またはスエードを含み得る。

20

【0099】

また、前記上部パッドおよび下部パッドの間には接着層が挿入され得る。

前記接着層は、ホットメルト接着剤を含み得る。前記ホットメルト接着剤は、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エチレン - 酢酸ビニル系樹脂、ポリアミド系樹脂、およびポリオレフィン系樹脂からなる群より選択された1種以上であり得る。具体的に、前記ホットメルト接着剤は、ポリウレタン系樹脂およびポリエステル系樹脂からなる群より選択された1種以上であり得る。

【0100】

[半導体素子の製造方法]

30

一実現例による半導体素子の製造方法は、研磨パッドを提供する段階と、前記研磨パッド上に研磨対象を配置する段階と、前記研磨対象を前記研磨パッドに対して相対回転させ、前記研磨対象を研磨する段階とを含み、前記研磨パッドが複数の気孔を含む気孔領域および気孔を含まない非気孔領域を有する研磨層を含み、前記気孔領域および前記非気孔領域のモジュラスの前記式1による平均値が $0.5$  GPa $\sim$  $1.6$  GPaであり得る。

【0101】

前記半導体素子の製造方法において、前記一実現例による研磨パッドを定盤上に接着した後、図3に示すように、前記研磨対象層210を含む半導体基板200、例えばウェーハを前記研磨パッドの研磨層100上に配置する。この際、前記半導体基板の表面は、前記研磨パッドの研磨面に直接接触される。研磨のために、前記研磨パッド上に研磨スラリーが噴射され得る。その後、前記半導体基板と前記研磨パッドとは、互いに相対回転して、前記半導体基板の表面が研磨され得る。

40

【0102】

具体的に、図4は、本発明の実現例による半導体素子製造工程の概略的な工程を図示したものである。図4を参照すると、前記一実現例による研磨パッド410を定盤420上に装着した後、半導体基板430を前記研磨パッド410上に配置する。この際、前記半導体基板430の表面は、前記研磨パッド410の研磨面に直接接触される。研磨のために、前記研磨パッド上にノズル440を介して研磨スラリー450が噴射され得る。前記ノズル440を介して供給される研磨スラリー450の流量は、約 $10$  cm<sup>3</sup> /分 $\sim$ 約 $1000$  cm<sup>3</sup> /分の範囲内で、目的に応じて選択することができ、例えば、約 $50$  cm<sup>3</sup>

50

/分～約500cm<sup>3</sup>/分であり得るが、これに限定されるものではない。

【0103】

その後、前記半導体基板430と、前記研磨パッド410は互いに相対回転して、前記半導体基板430の表面が研磨され得る。この際、前記半導体基板430の回転方向および前記研磨パッド410の回転方向は同じ方向でも良く、反対方向でも良い。前記半導体基板430と前記研磨パッド410との回転速度は、約10rpm～約500rpmの範囲で目的に応じて選択することができ、例えば、約30rpm～約200rpmであり得るが、これに制限されるものではない。

【0104】

前記半導体基板430は、研磨ヘッド460に装着された状態で、前記研磨パッド410の研磨面に所定の荷重で加圧され互いに当接させた後、その表面が研磨され得る。前記研磨ヘッド460によって前記半導体基板430の表面が、前記研磨パッド410の研磨面に当接するように加わる荷重は約1gf/cm<sup>2</sup>～約1000gf/cm<sup>2</sup>の範囲で目的に応じて選択され得、例えば、約10gf/cm<sup>2</sup>～約800gf/cm<sup>2</sup>であり得るが、これに限定されるものではない。

10

【0105】

一実現例において、前記半導体素子の製造方法は、前記研磨パッド410の研磨面を研磨に適した状態に維持させるために、前記半導体基板430の研磨と同時にコンディショナー470により前記研磨パッド410の研磨面を加工する段階をさらに含み得る。

【0106】

前記実現例による研磨パッドは、気孔領域および非気孔領域のモジュラスの平均値を0.5GPa～1.6GPaで調節することにより、優れた寿命特性の実現は勿論のこと、半導体基板の表面上に表れるスクラッチおよび表面欠陥を改善させることができ、研磨率をより向上させ得るので、前記研磨パッドを利用して、優れた品質の半導体素子を効率的に製造し得る。

20

【0107】

(実施例)

以下、本発明を下記実施例によりさらに詳細に説明する。但し、下記実施例は、本発明を例示するためのものであるのみ、本発明の範囲がこれらに限定されるものではない。

【0108】

(実施例1)

<1-1:ウレタン系プレポリマーの調製>

トルエンジイソシアネート(TDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(H12MDI)、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMEG)、およびジエチレングリコール(DEG)を4口フラスコに投入し、80℃にて3時間反応させ、NCO基の含有量が9.1重量%であるウレタン系プレポリマーを調製した。

30

【0109】

<1-2:装置の構成>

ウレタン系プレポリマー、硬化剤、不活性ガス注入ライン、および反応速度調整剤注入ラインが備えられているキャスト装置において、プレポリマータンクに前記で調製されたウレタン系プレポリマーを充填し、硬化剤タンクに4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)(MOCA)を充填した。この際、前記硬化剤は、前記ウレタン系プレポリマー100重量部に対して23重量部使用した。また、前記固相発泡剤(Expancel(登録商標)461DE20d70、平均粒径:40μm、AkzoNobel社)は、ウレタン系プレポリマー100重量部に対して2.5重量部を使用した。

40

【0110】

<1-3:シートの製造>

それぞれの投入ラインを介してウレタン系プレポリマー、硬化剤、固相発泡剤、および反応速度調整剤をミキシングヘッドに一定の速度で投入しながら攪拌した。前記混合ヘッドの回転速度は、約5000rpmであった。このとき、ウレタン系プレポリマーのNC

50

O基のモル当量と硬化剤の反応性基のモル当量とを1：1で合わせ、合計投入量を10kg/分の速度で維持した。また、前記反応速度調整剤は、ウレタン系プレポリマー100重量部を基準に0.5重量部の量で投入した。

【0111】

攪拌された原料をモールド（縦1000mm、横1000mm、高さ3mm）に注入し、固相化してシートを得た。その後シートは、表面を研削盤により研削し、チップを用いて溝加工する過程を経て、平均厚さ2mmの多孔質ポリウレタン研磨パッドを製造した。このとき、研磨層内のケイ素（Si）元素の含有量は300ppmであった。

【0112】

（実施例2～4）

下記表1のように、固相発泡剤、気相発泡剤（窒素ガス（N<sub>2</sub>））、硬化剤、および界面活性剤（シリコーン界面活性剤（B8462、Evonik社）の含有量、固相発泡剤の種類、および研磨層内のケイ素（Si）元素の含有量を調節したことを除いては、実施例1と同様の方法により研磨パッドを製造した。

10

【0113】

（実施例5）

前記ウレタン系プレポリマーの調製の際に、イソシアネート化合物としてトルエンジイソシアネート（TDI）のみを使用しNCO基の含有量が9.1重量%であるウレタン系プレポリマーを使用し、気相発泡剤として窒素ガス（N<sub>2</sub>）をウレタン系プレポリマー、硬化剤、反応速度調整剤、およびシリコーン界面活性剤合計体積の35%の体積で一定に投入し、下記表1のように研磨層内のケイ素（Si）元素の含有量を調節したことを除いては、実施例1と同様の方法により研磨パッドを製造した。

20

【0114】

（比較例1～3）

下記表1のように、固相発泡剤、気相発泡剤、硬化剤、および界面活性剤の含有量、固相発泡剤の種類、および研磨層内のケイ素（Si）元素の含有量を調節したことを除いては、実施例1と同様の方法により研磨パッドを製造した。

【0115】

（比較例4）

下記表1のようにNCO基の含有量が9.5重量%のウレタン系プレポリマーを使用し、固相発泡剤、気相発泡剤、硬化剤、および界面活性剤の含有量を調節して、研磨層内のケイ素（Si）元素の含有量を調節したことを除いては、実施例1と同様の方法により研磨パッドを製造した。

30

前記研磨パッドの上部パッドの具体的な工程条件を下記表1にまとめた。

【0116】

40

50

【表 1】

		実施例					比較例			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4
プレポリマー	NC0%	9.1%	9.1%	9.1%	9.1%	9.1%	9.1%	9.1%	9.1%	9.5%
	含有量 (重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
硬化剤含有量 (重量部)		23	23	20	25	23	23	28	17	25
固相 発泡剤	D50 ( $\mu\text{m}$ )	40	20	40	40	-	40	40	40	40
	密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	42	70	42	42	-	25	42	42	42
	含有量 (重量部)	2.5	1.5	1.5	1.5	-	1.5	1.5	1.5	1.5
界面活性剤 (重量部)		-	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	0.5
気相発泡剤 (体積%)		-	27	27	27	35	27	27	27	27
ケイ素(Si)含有量 (ppm)		300	223	103	165	0	9740	130	276	205

10

20

## 【0117】

(試験例)

前記実施例 1 ~ 5、および比較例 1 ~ 4 で得られた研磨パッドを、以下の項目について試験した。

## 【0118】

(1) 表面硬度

ショアD硬度を測定し、多層研磨パッドを  $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$  (厚さ:  $2\text{ mm}$ ) の大きさに切って、温度  $25$  および相対湿度  $50 \pm 5\%$  の環境にて  $16$  時間静置した。その後、硬度計 (D型硬度計) を使用して多層研磨パッドの硬度を測定した。

30

## 【0119】

(2) 比重

研磨パッドを  $4\text{ cm} \times 8.5\text{ cm}$  の長方形 (厚さ:  $2\text{ mm}$ ) に切った後、温度  $23 \pm 2$ 、湿度  $50 \pm 5\%$  の環境にて  $16$  時間静置した。比重計を使用して研磨パッドの比重を測定した。

## 【0120】

(3) 気孔特性

研磨パッドの気孔を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、前記 SEM 画像に基づいて、気孔の気孔特性を算出して表 2 にまとめた。

40

- 数平均径: SEM 画像上の気孔径の和を気孔数で除した平均

- 気孔数 (平均数量): SEM 画像上の  $1\text{ mm}^2$  あたりに存在する気孔の数

## 【0121】

(4) バルクモジュラス (bulk modulus)

万能試験機 (UTM) を使用して、 $500\text{ mm}/\text{分}$  の速度でテストしながら破断直前の最高強度値を取得した。

## 【0122】

(5) 気孔領域および非気孔領域のモジュラス

気孔領域および非気孔領域をそれぞれナノインデント (nano indenter: TI-95

50

0、Bruker社)により100  $\mu$ Nの力(force)で圧力をかけ、力を止めた後に表れる変位(strain)およびストレス(stress)をプロット(plot)して、傾きをもってモジュラス(modulus)を計算した。

【0123】

(6) タングステンおよびオキシライドの研磨率

< タングステンの研磨率 >

CMP研磨装置を使用して、CVD工程によりタングステン(W)膜が形成された直径300mmのシリコンウェーハを設置した。その後、前記研磨パッドを接着した定盤上にシリコンウェーハのタングステン膜を下にしてセットした。その後、研磨荷重が2.8psiになるように調整して研磨パッド上にコロイダルシリカスラリーを190ml/分の速度で投入しながら、定盤を115rpmで30秒間回転させ、タングステン膜を研磨した。研磨後、シリコンウェーハをキャリアから外し、回転式脱水機(spin dryer)に装着して精製水(DIW)で洗浄した後、空気により15秒間乾燥した。乾燥されたシリコンウェーハを接触式面抵抗測定装置(4探針プローブ)により研磨前後の厚さの差を測定した。その後、下記数学式1により研磨率を計算した。

[数1]

研磨率( /分) = 研磨前後の厚さの差( ) / 研磨時間(分)

【0124】

< オキシライドの研磨率 >

また、同じ装置を使用して、タングステン膜が形成されたシリコンウェーハの代わりに、TEOS-プラズマCVD工程により酸化ケイ素( $SiO_x$ )膜が形成された直径300mmのシリコンウェーハを設置した。その後、前記研磨パッドを接着した定盤上にシリコンウェーハの酸化ケイ素膜を下にしてセットした。その後、研磨荷重が1.4psiになるように調整し、研磨パッド上にヒュームドシリカスラリー(fumed silica slurry)を190ml/分の速度で投入しながら定盤を115rpmで60秒間回転させ、酸化ケイ素膜を研磨した。研磨後、シリコンウェーハをキャリアから外し、回転式脱水機(spin dryer)に装着して精製水(DIW)で洗浄した後、空気により15秒間乾燥した。乾燥されたシリコンウェーハを分光干渉式ウェーハ厚み計(SI-F80R、Keyence社)により研磨前後の厚さの差を測定した。その後、前記数学式1により研磨率を計算した。

【0125】

(7) タングステンおよび酸化ケイ素の平坦度

前記試験例(6)と同様の方法により得られたタングステン膜および酸化ケイ素( $SiO_x$ )膜が形成されたシリコンウェーハの熱酸化膜が1 $\mu$ m(10000)塗布されたものを利用して、前述の研磨条件で1分間研磨した後、98か所のウェーハの面内膜厚を測定して下記数学式2により、ウェーハ面内の研磨平坦度(WIWNУ: within wafer non uniformity)を測定した。

[数2]

研磨平坦度(WIWNУ)(%) = (最大膜厚 - 最小膜厚) / 2 × 平均膜厚 × 100

【0126】

(8) スクラッチ数

研磨パッドを用いて前記試験例(6)と同様の手順でCMP工程を行った後、欠陥検査装置(AITXP+、KLA TENCOR社)を用いて、研磨後にウェーハ表面上に表れるスクラッチ数を測定した(条件: threshold 150、die filter threshold 280)。

【0127】

(9) 寿命評価

CMP研磨装置を使用して、実施例および比較例で製造された研磨パッドを定盤上に貼り付け、ウェーハは装着しなかった。セソルダイヤモンド社のCI-45コンディショナーを取り付け、コンディショナーの荷重を6lbになるように調整した。コンディショナーの回転速度は毎分101回、コンディショナー掃引(sweep)速度は毎分19回に調節した。その後、精製水(DIW)を200ml/分の速度で投入しながら、定盤を115

10

20

30

40

50

r p mで回転させて研磨パッドを持続的に研磨した。1時間ごとに溝の深さを測定し、初期研磨パッドの溝の深さとの比率で溝使用率を下記数学式3により計算した。溝使用率が55%以上となる時間を寿命(h r)と定義する。

[数3]

$$\text{グループ使用率(\%)} = \text{研磨後溝深さ}(\mu\text{m}) / \text{初期溝深さ}(\mu\text{m}) \times 100$$

前記試験例の結果を下記表2および表3にまとめた。

【0128】

【表2】

パッドの物性	実施例					比較例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
表面硬度(シヨアド)	56.5	56.0	56.2	56.7	56.1	56.5	57.5	55.0	58.0
比重(g/ml)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
気孔の数平均径( $\mu\text{m}$ )	24.1	16.0	24.5	24.3	26.0	24.9	24.0	24.6	23.5
気孔の数(個/mm <sup>2</sup> )	1004	1232	1052	1021	856	1100	1003	1023	1103
バルクモジュラス(N/mm <sup>2</sup> )	120	126	105	125	88	115	160	72	135
非気孔領域モジュラス(GPa)	1.12	1.08	1.20	1.07	1.15	1.14	2.10	0.49	2.77
気孔領域モジュラス(GPa)	0.98	1.13	1.15	1.60	1.01	2.24	2.01	0.41	2.53
気孔領域および非気孔領域モジュラスの平均値(GPa)	1.05	1.105	1.175	1.335	1.08	1.69	2.05	0.45	2.65

【0129】

【表3】

パッドの性能	実施例					比較例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
オキシライドの研磨率( $\text{\AA}/\text{分}$ )	2931	2950	2932	2894	2903	2960	3350	2900	3213
オキシライドの平坦度(%)	3.7	3.8	3.6	3.5	3.3	3.4	4.6	3.8	5.9
タングステンの研磨率( $\text{\AA}/\text{分}$ )	790	780	795	795	800	805	724	1080	724
タングステンの平坦度(%)	4.2	3.5	3.6	2.9	3.9	3.8	3.5	6.9	7.5
スクラッチ(個)	<5	<5	<5	<5	<5	45	30	10	15
寿命(h r)	24	24	24	24	24	24	32	16	28

【0130】

前記表2および3に示すように、本発明の実現例により調製された気孔領域および非気孔領域のモジュラスの平均値が0.5 GPa ~ 1.6 GPaの範囲内にある実施例1 ~ 5

の研磨パッドは、前記範囲から外れた気孔領域および非気孔領域のモジュラスの平均値を有する比較例 1 ~ 4 の研磨パッドに比べて研磨性能、スクラッチ減少率、および寿命に優れることを確認した。

【 0 1 3 1 】

具体的に、研磨パッドの研磨率を比較して見ると、実施例 1 ~ 5 の研磨パッドは、気孔領域および非気孔領域のモジュラスの平均値を前記範囲に制御することにより、オキサイドに対して 2 7 5 0 /分 ~ 2 9 5 8 /分、タングステンに対して 7 2 5 /分 ~ 8 0 3 /分の研磨率を有し、オキサイドおよびタングステンに対してそれぞれ 2 % ~ 4 . 5 % の平坦度を有しており、適正レベルの研磨率および平坦度を実現できることを確認した。

【 0 1 3 2 】

これに対し、比較例 1、2、および 4 の研磨パッドのように、気孔領域および非気孔領域のモジュラスの平均値が 1 . 6 0 G p a を超える場合、スクラッチ数が実施例 1 ~ 5 の研磨パッドに比べて著しく増加しており、オキサイドおよびタングステンに対する研磨率も過剰に増加した。また、比較例 3 のように気孔領域および非気孔領域のモジュラスの平均値が 0 . 5 0 G p a 未満の場合、タングステンに対する研磨率が実施例 1 ~ 5 の研磨パッドに比べて著しく増加しており、タングステンに対する平坦度も悪くなることを確認した。また、研磨パッドのスクラッチ程度を比較すると、実施例 1 ~ 5 の研磨パッドはウェーハのスクラッチ数が 5 個未満と、1 0 個 ~ 4 5 個のスクラッチ数を有する比較例 1 ~ 4 に比べて大幅に減少したことを確認した。特に、比較例 1 の研磨パッドのように、研磨層内にケイ素 ( S i ) の含有量が 9 7 4 0 p p m 程度と多く含みすぎて、気孔領域および非気孔領域のモジュラス差の絶対値が 1 G P a を超える場合、スクラッチ数が 4 5 個と、実施例 1 ~ 5 の研磨パッドに比べて著しく増加することを確認した。また、比較例 4 のようにウレタン系プレポリマーの N C O % が 9 . 5 重量 % と大き過ぎる場合、気孔領域および非気孔領域のモジュラスの平均値が増加しすぎてオキサイドに対する研磨率が過剰に増加し、オキサイドおよびタングステンに対する平坦度がいずれも低調であり、半導体基板の表面スクラッチが増加することを確認した。

【 0 1 3 3 】

一方、研磨パッドの寿命を比較してみると、実施例 1 ~ 5 の研磨パッドは 2 4 時間の寿命で適正レベルを示したが、比較例 2 および 4 のように、非気孔領域および気孔領域のモジュラス値がそれぞれ 2 . 0 G p a を超える場合、研磨パッドの寿命が過剰に増加することを確認した。このような結果は、研磨パッドの表面が滑らかになって ( glazing )、ウェーハにスクラッチ発生率が増加することもあり得る。

【 符号の説明 】

【 0 1 3 4 】

- 1 0 0 : 研磨層
- 1 1 0 : 非気孔領域
- 1 2 5 : 気孔領域
- 1 2 1、1 2 2 : オープン気孔
- 1 3 0 : クローズ気孔
- 2 0 0 : 半導体基板
- 2 1 0 : 研磨対象層
- D : オープン気孔の平均径
- H : オープン気孔の平均深さ
- 4 1 0 : 研磨パッド
- 4 2 0 : 定盤
- 4 3 0 : 半導体基板
- 4 4 0 : ノズル
- 4 5 0 : 研磨スラリー
- 4 6 0 : 研磨ヘッド
- 4 7 0 : コンディショナー

10

20

30

40

50

【図面】

【図 1】

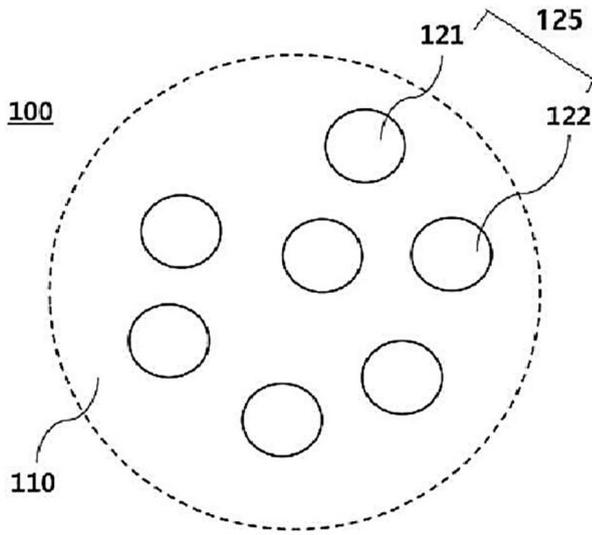


図 1

【図 2】

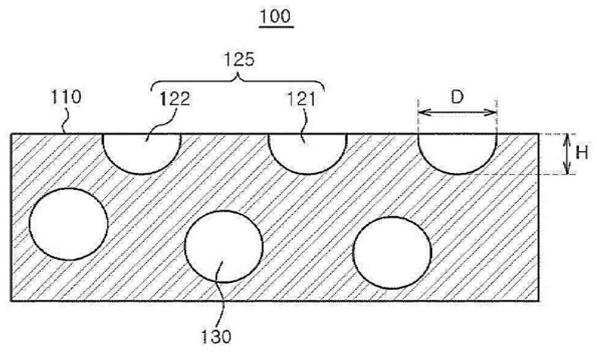


図 2

【図 3】

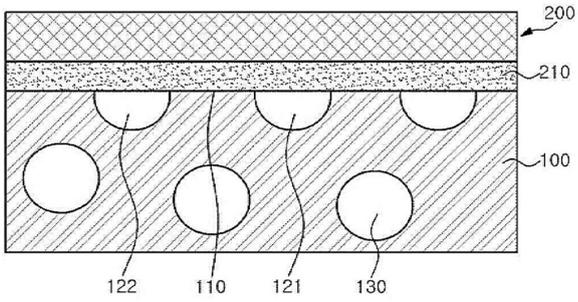


図 3

【図 4】

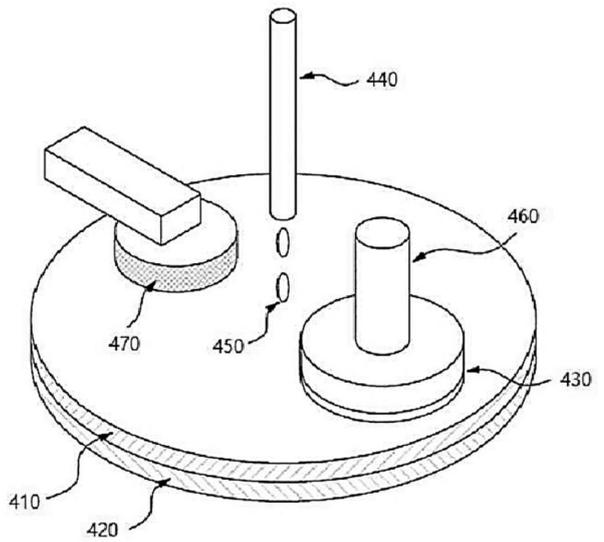


図 4

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

- 弁理士 伊藤 寛之
- (72)発明者 ホ、ヘヨン  
大韓民国、ギョンギ - ド、スウォン - シ、ジャンアン - グ、ジョンジャ - ロ、 1 0 2
- (72)発明者 ユン、ジョンウク  
大韓民国、ギョンギ - ド、スウォン - シ、ジャンアン - グ、ジョンジャ - ロ、 1 0 2
- (72)発明者 キョン、ミョンオク  
大韓民国、ギョンギ - ド、スウォン - シ、ジャンアン - グ、ジョンジャ - ロ、 1 0 2
- (72)発明者 ソ、ジャンウォン  
大韓民国、ギョンギ - ド、スウォン - シ、ジャンアン - グ、ジョンジャ - ロ、 1 0 2
- 審査官 山内 康明
- (56)参考文献 特開 2 0 1 9 - 0 2 4 0 7 8 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 9 / 1 8 8 5 7 7 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 0 8 - 1 6 8 4 2 2 ( J P , A )  
特開 2 0 0 6 - 1 0 0 5 5 6 ( J P , A )  
特開 2 0 0 6 - 2 5 7 1 7 8 ( J P , A )  
特開 2 0 0 9 - 2 6 7 3 6 7 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 8 / 0 4 9 2 0 4 ( W O , A 1 )
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)  
B 2 4 B 3 7 / 2 4  
H 0 1 L 2 1 / 3 0 4