

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5514806号
(P5514806)

(45) 発行日 平成26年6月4日(2014.6.4)

(24) 登録日 平成26年4月4日(2014.4.4)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 21/304 (2006.01)	HO 1 L 21/304 6 2 2 F
B 2 4 B 37/24 (2012.01)	B 2 4 B 37/00 L
B 2 4 B 37/26 (2012.01)	B 2 4 B 37/00 T
CO 8 L 23/00 (2006.01)	CO 8 L 23/00
CO 8 L 75/04 (2006.01)	CO 8 L 75/04

請求項の数 6 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-507575 (P2011-507575)	(73) 特許権者 510283443 セミクエスト・インコーポレーテッド アメリカ合衆国・95131・カリフォル ニア州・サンノゼ・ベリング ドライブ・ 2144
(86) (22) 出願日 平成21年4月28日(2009.4.28)	(74) 代理人 100064621 弁理士 山川 政樹
(65) 公表番号 特表2011-530158 (P2011-530158A)	(74) 代理人 100098394 弁理士 山川 茂樹
(43) 公表日 平成23年12月15日(2011.12.15)	(72) 発明者 バジャイ, レジーブ アメリカ合衆国・94539・カリフォル ニア州・フリーモント・スカイ ロード・ 43651
(86) 国際出願番号 PCT/US2009/041944	審査官 岩瀬 昌治
(87) 国際公開番号 W02009/134775	最終頁に続く
(87) 国際公開日 平成21年11月5日(2009.11.5)	
審査請求日 平成24年4月27日(2012.4.27)	
(31) 優先権主張番号 61/048,818	
(32) 優先日 平成20年4月29日(2008.4.29)	
(33) 優先権主張国 米国 (US)	
(31) 優先権主張番号 61/111,290	
(32) 優先日 平成20年11月4日(2008.11.4)	
(33) 優先権主張国 米国 (US)	

(54) 【発明の名称】 研磨パッド組成物およびその製造方法ならびに使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

バルク相である第 1 ポリマーと、
前記第 1 ポリマーに不混和性であり、かつ研磨中に前記研磨パッドから放出可能であり、これによって前記研磨パッドの露出面上に微細孔の領域をもたらす、分散相である第 2 ポリマーと、
を含み、

前記 2 種のポリマーは、異なる界面相互作用、異なるメルト・インデックス、および前記 2 つのポリマー相間のメルト・インデックスの比を有し、

前記第 1 ポリマーはポリウレタン材料であり、前記第 2 ポリマーはポリオレフィン材料である化学的機械研磨による平坦化 (CMP) で使用される研磨パッド。

【請求項 2】

前記ポリオレフィン材料は、ポリエチレン材料とポリプロピレン材料の少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載の研磨パッド。

【請求項 3】

前記ポリオレフィン材料は、2 種の異なるポリエチレン材料のブレンドから作られることを特徴とする請求項 1 に記載の研磨パッド。

【請求項 4】

前記ポリオレフィンの粘度と前記ポリウレタンの粘度の比は 3 3 未満であり、

前記ポリウレタン材料の引張強さは 1 0 0 0 ポンド毎平方インチ (p s i) (6 8 9 4

、76 kPa) を超え、

前記ポリウレタン材料の曲げ弾性率は2000 psi (13789.52 kPa) を超え、

前記ポリウレタン材料のショアD硬度は25を超え、

前記分散ポリオレフィン相のドメイン・サイズは200マイクロメートル以下である、ことを特徴とする請求項1に記載の研磨パッド。

【請求項5】

前記研磨パッドは1～35体積%のポリオレフィン材料を含むことを特徴とする請求項1に記載の研磨パッド。

【請求項6】

前記研磨パッドの露出面は表面フィーチャーを含むことを特徴とする請求項1に記載の研磨パッド。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願)

本出願は、米国仮特許出願第61/048,818号(2008年4月29日出願)、第61/111,290号(2008年11月4日出願)、および第61/111,337号(2008年11月5日出願)の正規出願に関し、これらの正規出願である。これらの出願は、本発明の譲受人に譲渡されており、その全体について参照により本明細書に組み込まれている。

【0002】

(技術分野)

本発明は、化学的機械研磨による平坦化(CMP)の分野に関し、具体的には、CMPで使用される、不混和性ポリマーで作られた研磨パッドに関する。

【背景技術】

【0003】

最新式の集積回路(IC)製作では、材料層が、半導体ウェーハ上にあらかじめ形成された埋め込み構造に適用される。化学的機械研磨平坦化(CMP)は、これらの層(またはその一部)を除去し、得られた表面を研磨して所望の構造を得るために用いられる研磨プロセスである。CMPは、酸化物および金属のいずれにも行うことができ、一般にウェーハに対して動いている研磨パッドと組み合わせて適用される化学スラリーの使用を伴う(例えば、このパッドはウェーハに対して回転し、これらの間にはスラリーが分散している)。得られる平滑な平坦面は、次のウェーハ処理工程のためにフォトリソグラフィの焦点深度を維持し、かつ、輪郭工程にわたって金属配線が確実に変形しないようにするために必要である。ダマシン加工では、CMPを用いて、誘電体の上面からタングステンまたは銅などの金属を除去して接続構造を画定することが必要となる。

【0004】

従来の研磨パッドは、キャスト形状で微細孔要素が充填されたポリマー、通常はウレタンから作られているか、またはポリウレタンで被覆した不織フェルトから作られている。研磨作業中、研磨パッドはウェーハ(これも回転している)と接触しつつ回転し、こうして研磨を行う。多くのパッドは、これらの研磨工程中、ウェーハの下にスラリーを分配するための構造を有する。こうしたスラリー分配構造は、米国特許第5,578,362号に記載されている中空微細要素を加えることにより、またはキャスト工程中に形成された泡の導入によって組み込まれた空隙または微細孔を含んでいる。米国特許第6,896,593号は、超臨界CO₂を使用して成形加工中に気孔を形成することを記載している。

【0005】

研磨中に、研磨パッド材料は、パッドの研磨能力の低下をもたらす塑性変形を受ける。例えば、研磨工程中のこうした変形により処理が不均一になり、その結果、はるかに低い除去率でしか研磨作業を行うことができないことになる。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

研磨性能を回復し、かつ安定した研磨性能を得るためには、研磨パッド表面を、目の細かいダイヤモンド粒子で覆われたディスクで定期的に研磨（またはコンディショニング）する。こうしたコンディショニングの目的は、安定した研磨をもたらすように、パッドのすり減った上層を除去し、上面のテクスチャーを回復することである。こうしたコンディショニング工程は、硬質パッドを用いる研磨工程に十分に受け入れられている。しかし、柔質パッドの場合には、コンディショニング工程は十分に受け入れられておらず、それゆえ、こうしたパッドの有効寿命の低下をもたらす傾向がある。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

10

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 米国特許第 5 , 5 7 8 , 3 6 2 号

【 特許文献 2 】 米国特許第 6 , 8 9 6 , 5 9 3 号

【 発明の概要 】

【 0 0 0 8 】

化学的機械研磨による平坦化（CMP）で使用される研磨パッドの組成物およびその製造方法ならびに使用をする。本発明の一実施形態では、研磨パッドまたはパッドの研磨要素／表面は、ポリウレタンとポリオレフィンの組合せから作られる。ここで、ポリウレタンはバルク相であり、ポリオレフィン分散相である。バルク相材料（ポリウレタン）は、サイズが 100 nm 未満の粒子を有することがあるが、分散相の粒子のサイズは 100 20 0 nm を超えることがある。分散相ポリマー（例えば、ポリオレフィンまたは 2 種の異なるポリエチレン材料のブレンド）は、バルク相ポリマー（ポリウレタン）と不混和性であることが好ましく、研磨中に研磨パッドから放出可能であり、これにより研磨パッドの露出面上に微細孔の領域をもたらす。ポリオレフィン材料としては、ポリエチレン材料および／またはポリプロピレン材料を挙げることができる。

【 0 0 0 9 】

ある場合には、ポリウレタン - ポリオレフィン研磨パッドに選択される材料は、ポリオレフィンの粘度とポリウレタンの粘度の比が 3 未満であるようにすることができる。ポリウレタン材料の引張強さは 1000 ポンド毎平方インチ（psi）（6894.76 kPa）を超えるものとすることができ、一方、ポリウレタン材料の曲げ弾性率は 2000 psi（13789.52 kPa）を超えるものとすることができ、ポリウレタン材料のショア D 硬度は 25 を超えるものとすることができ、こうしたパッドでは、分散したポリオレフィン材料のドメイン・サイズは 200 マイクロメートル以下とすることができ、いくつかの実施形態では、研磨パッドのポリオレフィン材料は 1 ~ 35 体積%とすることができ、こうした研磨パッドの露出面は表面フィーチャーを含むことができる。

20

30

【 0 0 1 0 】

本発明のさらに別の実施形態では、研磨パッドは、ポリウレタン形成反応前にイソシアネートまたはポリオールに分散させたポリオレフィンの粒子を含むことができる。ポリオレフィン粒子のサイズは 10 ~ 200 マイクロメートルとすることができ、ポリウレタンは、以下の特性を有することができる：1000 psi（6894.76 kPa）を超える引張強さ、2000 psi（13789.52 kPa）を超える曲げ弾性率、および 25 を超えるショア D 硬度。

40

【 0 0 1 1 】

本発明の他の実施形態では、研磨パッドは、ポリオレフィン材料とポリウレタン材料のポリマー・ブレンドを含むことができる。ポリオレフィン材料のメルト・インデックスは 3 以下とすることができ、ポリウレタン材料のメルト・インデックスは 15 以上とすることができ、したがって、ポリオレフィン材料とポリウレタン材料のメルト・インデックスの比は 0.2 未満とすることができ、ポリオレフィン材料とポリウレタン材料の硬度の差はショア D 15 未満とすることができ、

【 0 0 1 2 】

50

本発明のさらに別の実施形態では、研磨パッドは、ポリウレタン・マトリックス中に、2種のポリオレフィン材料のポリマー・ブレンドから作られた1種または複数の研磨要素を含むことができる。第1ポリオレフィン材料のメルト・インデックスは3以下とすることができる、一方、第2ポリオレフィン材料のメルト・インデックスは2.5以上、ポリウレタン材料のメルト・インデックスは1.5以上とすることができる。より具体的には、ポリオレフィン材料の第1のものとポリウレタン材料とのメルト・インデックスの比は0.2未満とすることができ、一方、ポリオレフィン材料の第2のものとポリウレタン材料とのメルト・インデックスの比は1を超えることができる。ポリオレフィン材料とポリウレタン材料との硬度の差はショアD 1.5未満とすることができる。

【0013】

本発明のさらに他の実施形態では、研磨パッドは、メルト・インデックスが1.5を超えガラス転移温度(T_g)が室温未満であるポリウレタン材料と、メルト・インデックスが2.5以上でT_gが室温未満である第1ポリエチレン材料と、メルト・インデックスが3未満でT_gが室温未満である第2ポリエチレン材料とを含むことができる。ポリエチレン材料とポリウレタン材料の間の硬度の差はショアD 1.5未満とすることができる。

【0014】

本発明のさらに別の実施形態では、研磨パッドは、メルト・インデックスが3以下の第1ポリエチレン材料と、メルト・インデックスが2.5以上の第2ポリエチレン材料と、メルト・インデックスが1.5以上のポリウレタン材料とを含むことができる。第1ポリエチレン材料とポリウレタン材料のメルト・インデックスの比は0.2未満とすることができ、第2ポリエチレン材料とポリウレタン材料のメルト・インデックスの比は1を超えることができる。ポリウレタン材料の硬度はショアD 70以下とすることができ、一方、第1ポリエチレン材料の硬度はショアD 60以下とすることができ、第2ポリエチレン材料の硬度はショアD 60以下とすることができる。ポリウレタン材料、第1ポリエチレン材料および/または第2ポリエチレン材料の硬度の差はショアD 1.5以下とすることができる。

【0015】

本発明のさらに別の実施形態では、研磨パッドは、曲げ弾性率が60MPaを超えるポリウレタン材料と、それぞれ曲げ弾性率が200MPaを超える第1および第2ポリエチレン材料とを含むことができる。ポリウレタン材料、第1ポリエチレン材料、および/または第2ポリエチレン材料の硬度の差はショアD 1.5以下とすることができる。

【0016】

次いで、本発明の実施形態では、CMPで使用される研磨パッドは、互いに不混和性の2種のポリマーから製造することができる。第1ポリマー(例えば、ポリウレタン材料)はマトリックス相とすることができ、第2ポリマー(例えば、ポリオレフィン材料)は分散相とすることができる。分散相は、例えば、低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン-ブテン、および/または超低密度ポリエチレン-ブテンから形成することができ、かつ、コンディショニング工程および/または研磨工程によって露出される場合に除去可能にすることができる。第1ポリマーのドメイン・サイズは、第2ポリマーのドメイン・サイズとは異なるものとすることができる。ある場合には、分散相は、2種以上のポリオレフィン材料から構成することができ、2種のポリオレフィン材料の混合物の場合には、第1ポリエチレン材料のメルト・インデックスを3.0とすることができ、第2ポリエチレン材料のメルト・インデックスを0.75とすることができる。その代わりに、またはそれに加えて、第1ポリオレフィン材料のドメイン・サイズは10nmを超えるものとすることができ、第2ポリオレフィン材料のドメイン・サイズは10nm未満とすることができる。

【0017】

パッド製造時、2種のポリマーを一緒に混合し、得られる混合物を金型キャビティに注入して、パッドまたは研磨要素を形成することができる。研磨パッドに含まれる第1および第2ポリマーの相対的なドメイン・サイズは、例えば、混合物に含まれる第1および第

10

20

30

40

50

2 ポリマーのそれぞれの量を変化させることによって調整することができる。

【0018】

気孔は、例えば研磨工程中に遭遇する摩耗により、本発明の研磨パッドの上部研磨表面に導入することができる。その代わりに、またはそれに加えて、気孔部位は、その製造中に研磨パッドに生成することができ、かつ、こうした気孔部位のサイズは前記製造中に調節することができる。

【0019】

本発明の上記および他の実施形態を以下にさらに詳しく説明する。

【0020】

本発明は、添付図面の図に例として示されるが、これらは本発明を限定するものではない。

10

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】図1(a)および図1(b)は、異なる種類の研磨パッドの横断面を示す図であり、それらの違いにもかかわらず、本発明の実施形態によって製造され使用することができる。

【図2(a)】本発明の一実施形態による、ポリウレタン - ポリオレフィン・ブレンドで作られた研磨パッドまたは研磨要素/表面を示す拡大図である。

【図2(b)】本発明の一実施形態による、研磨パッドまたは要素のマトリックス中の1つの分散相粒子のクローズアップを示す図である。

20

【図3】本発明の実施形態によって作られ、その後断面を切断し、走査電子顕微鏡(SEM)で検査した、研磨パッド/要素の一部の検査結果を示す図である。

【図4】本発明の実施形態によって作られ、その後断面を切断し、走査電子顕微鏡(SEM)で検査した、研磨パッド/要素の一部の検査結果を示す図である。

【図5】本発明の実施形態によって作られ、その後断面を切断し、走査電子顕微鏡(SEM)で検査した、研磨パッド/要素の一部の検査結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

不混和性ポリマー、例えばポリウレタンとポリオレフィンから作られた研磨表面/研磨要素を有する研磨パッドを本明細書に開示する。こうしたパッドの一例では、研磨表面/要素のバルク相はポリウレタンから作られており、一方、分散相(研磨工程中に放出することができる)はポリオレフィンから作られている。研磨工程中に分散相材料が放出されるにつれて、微細孔の領域がパッドの研磨表面/要素上に形成される。

30

【0023】

図1(a)は、研磨パッドの1種、例えばRohm and HaasのIC1000の断面切欠き図である。これは、本発明によって製造され使用されることにより最新のものにすることができる。研磨パッド100は、重合体マトリックス104(これはポリウレタンとすることができる)に埋め込まれたマイクロエレメント102を含む。パッド表面は、研磨工程中にスラリーを輸送するための溝106を含む。この種の研磨パッドでは、多数の表面修飾を形成してパッドの表面にわたってスラリー分配を行う。

40

【0024】

図1(b)は、Semi Quest, Inc.によって作られた研磨パッド108の横断面を示す。この研磨パッド108は、加工された構造であり、2007年4月6日に出願された米国特許出願第11/697,622号に記載されている。本出願は、本発明の譲受人に譲渡され、参照により本明細書に組み込まれている。パッド108は研磨要素110からなる。これは圧縮可能なアンダーフォーム114上に載っており、ガイド・プレート112によって垂直方向に支持されている。研磨作用は、固体ポリマー材料で作られた研磨要素によって行われる。一方、研磨要素間のオープン・スペースによってスラリー分配が行われる。オープン・スペースは連続気泡フォームで充填されている。

【0025】

50

本発明の実施形態によれば、これらの異なる2つの研磨パッドの研磨表面104および110は、本明細書に記載された材料を使用することにより有利に作ることができる。

【0026】

図2(a)は、ポリウレタン-ポリオレフィン・ブレンドで作られる研磨パッドまたは研磨要素/表面200の拡大図を示す。この場合、分散相201(ポリオレフィンとすることができる)は、マトリックスすなわちバルク相203(ポリウレタンとすることができる)に分配されている。十分に混合された系では、分散相を構成する粒子のサイズは約10~20マイクロメートルであり、相境界202は明瞭である。図2(b)は、マトリックス中の1つの分散相粒子のクローズアップを示す。極性および界面張力の大きな差により、界面は平滑であり、これら2つの表面は付着性を示さない。ポリオレフィン粒子は、ポリウレタン界面から引き離されている。

10

【0027】

次いで、本発明の一実施形態では、研磨パッド(上記構成のいずれかとすることができる)は、ポリオレフィンとポリウレタンのポリマー・ブレンドから作られた1種または複数の研磨要素または表面を含む。ここで、

- (1) ポリオレフィンの粘度とポリウレタンの粘度の比は3未満であり、
- (2) ポリウレタンの引張強さは1000ポンド毎平方インチ(psi)(6894.76kPa)を超え、
- (3) ポリウレタンの曲げ弾性率は2000psi(13789.52kPa)を超え、
- (4) ポリウレタンのショアD硬度は25を超え、および/または
- (5) 分散したポリオレフィン相のドメイン・サイズは200マイクロメートル以下である。

20

ある場合には、研磨パッドのポリオレフィン含有量は1~35体積%とすることができる。さらに、ある場合には、ポリオレフィンはポリエチレンでもよく、ポリプロピレンでもよい。例えばパッドの上面を機械加工することにより、多種類の表面フィーチャーをパッドの上面に(例えば、パッドの形成中または形成後に)形成することができる。

【0028】

本発明の他の一実施形態は、ウレタン形成反応前にイソシアネートまたはポリオール中にポリオレフィン粒子を分散させることによって作られた、1種または複数の研磨要素または表面を有する研磨パッドを提供する。こうしたパッドでは、ポリオレフィン粒子は10~200マイクロメートルのサイズとすることができ、ポリウレタンの引張強さは1000psi(6894.76kPa)を超えるものとすることができ、ポリウレタンの曲げ弾性率は2000psi(13789.52kPa)を超えるものとすることができ、かつ/またはポリウレタンのショアD硬度は25を超えるものとすることができる。こうしたパッドでは、ポリオレフィンはポリエチレンでもよく、ポリプロピレンでもよい。

30

【0029】

本発明のさらに別の実施形態は、射出成形、押出成形、反応射出成形または焼結を用いて、先に論じたような研磨パッドを製造する方法を提供する。これらの様々な場合では、ポリオレフィン粒子をウレタン形成反応前にウレタン前駆体混合物に分散させることができる。ポリオレフィンと熱可塑性ポリウレタンを溶融混合した後、金型へ注入してパッドを形成することができる。かつ/または、ポリオレフィンと熱可塑性ウレタンを、パッドの形成に使用される射出成形機においてインラインで混合させることができる。

40

【0030】

本発明のさらに他の一実施形態は、ポリオレフィンとポリウレタンのポリマー・ブレンドから作られた1種または複数の研磨要素または表面を有する研磨パッドを提供する。ここで、ポリオレフィンとポリウレタンのメルト・インデックス比は0.2未満であり、ポリオレフィンのメルト・インデックスは3以下であり、ポリウレタンのメルト・インデックスは15以上である。この場合には、ポリオレフィンはポリエチレンでもよく、ポリプロピレンでもよい。また、ポリオレフィン材料およびポリウレタン材料の両方の硬度はシ

50

ショアD 15未満だけ異なってもよい。

【0031】

本発明のさらに別の実施形態は、2種のポリオレフィンとポリウレタンのポリマー・ブレンドから作られた1種または複数の研磨要素または表面を有する研磨パッドを提供する。ここで、ポリオレフィン材料の第1のものとポリウレタンとのメルト・インデックス比は0.2未満であり、ポリオレフィン材料の第2のものとポリウレタンとのメルト・インデックス比は1を超える。ただし、第1ポリオレフィン材料のメルト・インデックスは3以下であり、第2ポリオレフィン材料のメルト・インデックスは2.5以上であり、ポリウレタンのメルト・インデックスは1.5以上である。ポリオレフィン材料のいずれかまたは両方は、ポリエチレンでもよく、ポリプロピレンでもよい。例えば、ある場合には、ポリオレフィン材料の少なくとも1種はポリプロピレンである。すべてのポリオレフィンおよびポリウレタン材料の硬度は、ショアD 15未満だけ異なってもよい。

10

【0032】

本発明のさらに他の一実施形態は、メルト・インデックスが1.5を超えるポリウレタンと、メルト・インデックスが2.5以上の第1ポリエチレン材料と、メルト・インデックスが3未満の第2ポリエチレン材料とを混合し、この混合物を射出成形機または押出機中で溶融混合させた後、金型キャビティへ注入することにより、2つの明瞭な相サイズ(1つは100nm未満であり、他の1つは1000nmを超える)を含む固体研磨パッドを作る方法を提供する。ある場合には、ポリウレタンは室温未満のガラス転移温度(Tg)を有することができる。同様に、ポリエチレンは室温未満のTgを有することができる。ある場合には、ポリウレタンとポリエチレンの硬度はショアD 15未満だけ異なってもよい。

20

【0033】

本発明の別の実施形態は、2種のポリエチレンとポリウレタンのポリマー・ブレンドから作られた1種または複数の研磨要素または表面を有する研磨パッドを提供する。ここで、第1のポリエチレン材料とポリウレタンとのメルト・インデックスの比は0.2未満であり、第2のポリエチレン材料とポリウレタンとのメルト・インデックスの比は1を超えている。ただし、第1ポリエチレン材料のメルト・インデックスは3以下であり、第2ポリエチレン材料のメルト・インデックスは2.5以上であり、ポリウレタンのメルト・インデックスは1.5以上である。ポリウレタンの硬度はショアD 7.5以下とすることができる。第1ポリエチレン材料の硬度はショアD 6.0以下とすることができる。第2ポリエチレン材料の硬度はショアD 6.0以下とすることができる。3つの材料すべての硬度の範囲(すなわち、それぞれの材料の様々な硬度の差)は、ショアD 1.5以下とすることができる。

30

【0034】

本発明の別の実施形態は、2種のポリエチレンとポリウレタンのポリマー・ブレンドから作られた1種または複数の研磨要素または表面を有する研磨パッドを提供する。ここで、第1のポリエチレン材料とポリウレタンとのメルト・インデックスの比は0.2未満であり、第2のポリエチレン材料とポリウレタンとのメルト・インデックスの比は1を超えている。ただし、第1ポリエチレン材料のメルト・インデックスは3以下であり、第2ポリエチレン材料のメルト・インデックスは2.5以上であり、ポリウレタンのメルト・インデックスは1.5以上である。ポリウレタンの曲げ弾性率は60MPaを超えるものとする。第1ポリエチレン材料の曲げ弾性率は200MPaを超えるものとする。第2ポリエチレン材料の曲げ弾性率は200MPaを超えるものとする。3つの材料すべての硬度の範囲(すなわち、それぞれの材料の様々な硬度の差)は、ショアD 1.5以下とすることができる。

40

【0035】

様々な実施形態において、本発明は、研磨パッドに気孔を元の位置に導入する方法、製造中に生成した気孔部位のサイズを調節する手段、および研磨パッド・ミクロ構造を提供する。コンディショニングをほとんどまたはまったく必要とせずに、こうしたミクロ構造

50

を作る方法も提供される。

【0036】

研磨パッドの機械的物性を変えるためにポリマーを混合することを記載している文献もある。例えば、米国特許第7,438,636号には、研磨パッドの靱性特性を向上させるために、弾性率のより高いポリマー・マトリックスに弾性率のより低いポリマーを混合することが開示されている。米国特許第7,371,160号には、研磨性能を向上させるために、マトリックス中に弾性相を分散させることを記載している。これらの改良では、分散相がマトリックスに組み込まれたままであることが重要である。また、添加された弾性ポリマーは、それが重合体マトリックス(ポリウレタン・マトリックスなど)と結合を形成することを可能にする何らかの化学的官能性基を含んでいることが好ましい。

10

【0037】

米国特許第7,077,879号、第6,992,123号、および第6,899,611号には、水溶性ポリマーをマトリックスへ加えることが記載されている。研磨工程中にパッドの上面は水性環境に露出されるので、水溶性ポリマーは溶解して押し流され、空隙を残し、これにより「元の位置に」気孔を生成する。同様に、米国特許第6,890,244号には、チャンネル形状の気孔を生成するために可溶性繊維を加えることが開示されている。米国特許第6,685,540号には、マトリックス中に分配されたポリマー粒子が記載されている。ここで、この分配相はそれ自体が複合コア-シェル形態を有する。米国特許第6,648,733号には、研磨中に利用できる硬質および軟質ドメインを導入するために、特にコポリマーを含有する研磨パッドが開示されている。米国特許第5,489,233号、第5,578,362号、第6,095,902号、第6,217,434号、および第6,896,593号には、様々な研磨パッドとその使用方法が記載されている。

20

【0038】

これらの参考文献から、パッド・マトリックスに代替のポリマーを組み込む2つの方法を考案することができる。1つは、不溶性ポリマーを添加してパッドの機械的物性を変え、かつ研磨に関与させ、一方、可溶性ポリマーは研磨媒体に溶解して気孔を生成する。もう1つは、分散相に使用される不溶性ポリマーは、注意深く選択した硬度、弾性率およびTgなどの特性を有する。これらの特性は、機械的物性を向上させるためのマトリックス・ポリマーの特性とは明確に異なる。

30

【0039】

しかし、本明細書には、界面の相互作用、メルト・インデックス、および2つのポリマー相(マトリックスと分散相)間のメルト・インデックスの比に基づいて、ポリマーを選択する方法が開示される。これらの2種のポリマーが互いに不混和性であり、優先的に別個のドメインを形成するようにポリマー系を選択することによって、コンディショニングまたは研磨工程でこれが露出すると、分散相を除去することができる。個々のポリマーのメルト・インデックスおよびメルト・インデックスの比が、マトリックス中へのより小さな相の分散性、したがって相のサイズを決める。これらの2種のポリマーの混合は、金型キャビティに溶融物を注入する直前に射出成形機で行うことができる。あるいは、これらの2種のポリマーは、完全混合を成し遂げるために、例えば二軸押出機で別々に混合することができる。

40

【0040】

ポリマー・ブレンドは、新しい特性を得るためにポリマーを混合することにより作られた1種の材料である。こうして生成されたポリマー混合物は、混和性、部分的混和性、または不混和性とすることができる。本発明の実施形態では不混和性ポリマーが利用される。この場合、適切なメルト・インデックスおよびメルト・インデックス比を有する不混和性ポリマーを選択することにより、適切なドメイン・サイズが得られる。

【0041】

ウレタン-ポリオレフィン混合物の溶融加工中、ポリエチレン相の個別の小滴がウレタン溶融物内に分配されることが予想される。これらの小滴のサイズは、押出機によって与

50

えられる剪断力、実際の融解粘度、ならびにこれら二相の融解粘度の相対的割合の関数である。

【0042】

ポリマーについては、分散相のサイズを決める重要なパラメータは、キャピラリー数、 Ca 、および粘度比 ($p (= n_d / n_m)$) である。ただし、 n_d は分散相の粘度であり、 n_m はマトリックス相の粘度である。粘度の代わりにメルト・インデックス (MI) を使用することはかなり一般的である。これが加工条件をより厳密に反映するからである。ASTM国際標準D1238試験法は、基準分銅 (2160グラム) を駆動ピストン上に置いたとき、指定された直径 (0.0825インチ ~ 2.2mm) のチューブ押出ダイを通して一定温度 (190) で10分間に押し出されたポリマーの重量として、メルト・インデックスの測定を標準化している。

10

【0043】

キャピラリー数 Ca は、粘性力と界面にわたって作用する表面張力との相対的な影響を表わし、次式で与えられる。

$$Ca = R n_m Y' / a$$

式中、 R は特有の小滴サイズであり、 n_m はマトリックスの粘度であり、 Y' はマトリックスの変形速度であり、 a は界面張力である。 Ca が限界値を超えると、小滴は分解する。所与の系について、剪断力が高くなるとマトリックスの変形速度が大きくなり、結果的に、小滴はより小さなサイズへ分解する。界面張力、構成成分の絶対的メルト・インデックス、および構成成分のメルト・インデックスの比などの系特有のパラメータと、(射出成形機または押出機などの) 混合装置の剪断速度とが組み合わさって、分散相の粒度分布に影響を及ぼす。

20

【0044】

気孔は研磨パッド構造の重要な態様である。気孔がない状態では、研磨速度は非常に低い。例えば、二酸化ケイ素膜を有するウェーハを研磨するために使用される非多孔性パッドは、このウェーハを5psi (13.78952kPa) の下向きの力と50rpmのパッド速度でパッドに対して押しつけた場合、200 /分未満の除去速度を示すことになる。多孔性パッドを同じ条件下で使用した場合、フィルム除去速度は1000 /分を超えることができる。

【0045】

ダイヤモンド・ディスク・コンディショニングを行うと、非多孔性パッドは多孔性パッドと同様、高いフィルム除去速度を達成することができる。コンディショニング・ディスクは微小な凹凸を生成し、これにより、高速での研磨が可能になる。多孔性パッドも経時的に除去性能が低下する (そして、一般にウェーハは長い間研磨される)。これはパッド材料の塑性流動によると考えられる。これにより、研磨凹凸が不鮮明になるとともに気孔が汚染され、スラリーを収容しこれを輸送するこれらの能力が低下する。目の細かいダイヤモンド・ディスクを用いてパッド表面をコンディショニングすると、パッド上面の損傷した層が除去され、新しい表面が露出し、凹凸が再生する。したがって、ダイヤモンド・コンディショニングは安定した研磨工程の重要な部分である。

30

【0046】

安定した研磨工程の利点を提供することに加えて、ダイヤモンド・コンディショニングはまた、工程に変動性も導入する。ディスク間の変動、ならびにコンディショニング・ディスクの寿命にわたるダイヤモンドの有効性の変化がプロセス・ドリフトを引き起こし、頻繁なプロセス監視と修正処置が必要になる。さらにダイヤモンドが失われるというリスクもある。これにより、パッド中に埋め込まれたダイヤモンド・ダストが見られることもあり、その結果、引掻傷による破滅的なウェーハの損失をもたらす恐れがある。したがって、プロセス上の必要事項としてのコンディショニングを最小限にするか、あるいはこれを行わないことが望ましい。

40

【0047】

本発明は、(もし必要であるとしても) 最低限のコンディショニングを必要とする研磨

50

パッド・ミクロ構造を提供する。上述のように、本パッドは、ポリウレタンと、メルト・インデックスが異なる2種のポリオレフィンとを混合することにより生成される、少なくとも2つの別個の分散ドメイン・サイズからなる。ドメインの一方は、1マイクロメートル以下、好ましくは100nm未満の粒子を有し、もう一方のドメインは、5~20マイクロメートル、好ましくはおよそ10マイクロメートルの粒子を有する。ナノドメイン(例えば、>100nmサイズのドメイン)の役割は、表面が剥がれるにつれて新しいナノテクスチャーを露出しながら、一様に摩耗する性能を本パッドに与えることである。一方、大きなドメイン(例えば、~10マイクロメートルサイズのドメイン)は、より大きな気孔の部位を提供する。これは研磨のためのスラリー溜めとして働く。ドメインの相対的なサイズは重要である。何故ならば、安定した研磨結果を得るには、ナノドメインがより小さいことが好ましく、少なくともパッド摩耗速度と同程度であることが好ましいからである。例えば、パッド摩耗が毎分0.5マイクロメートルの研磨では、より小さなドメインのサイズは、0.5マイクロメートル以下であることが望ましく、100nm~200nmの範囲であることが好ましい。一方、スラリー溜めドメインは、研磨中安定したスラリー流を供給するために、1~2桁大きい必要がある。

【0048】

先に論じたように、ポリウレタンとポリエチレンなどの不混和性ポリマーの混合物を使用する場合、分散相のサイズは、両ポリマーのメルト・インデックス、ならびにそれぞれのメルト・インデックスの比によって決まる。例えば、メルト・インデックスが20のポリウレタンと、メルト・インデックスが30のポリエチレンを使用した場合、100nm~2マイクロメートルのポリエチレン・ドメインが得られた。一方、メルト・インデックス0.75のポリエチレンを使用した場合、5~15マイクロメートルのポリエチレン・ドメインが得られた。それぞれのメルト・インデックスが30と0.75である2種のポリエチレンの混合物を、メルト・インデックス20のポリウレタンと共に使用することによって、小さいドメインとより大きなドメインの両方を作ることができることが予想される。小さいドメインとより大きなドメインの比は、2種のポリエチレンの相対量を変化させることにより調整することができる。

【0049】

本発明の一実施形態では、マトリックス・ポリマーは、ポリウレタン Lubrizol Estane 58142 (メルト・インデックスはおよそ25である)とすることができる。また、分散相(パッドのおよそ10重量パーセントを構成している)は、Reliance Polymers Indiaから市販されている低密度ポリエチレン16MA400 (メルト・インデックスはおよそ30である)とすることができる。これらのポリマーを射出成形機で混合して、60キャビティ金型において、下側に円筒キャビティを含む、フランジ・ベースが0.32"で直径0.24"×高さ0.140"の研磨要素を作成した。射出成形は225で行われ、十分に混合された不透明なパーツが作られた。このパーツの断面を切断した。このパーツの走査電子顕微鏡(SEM)検査は、およそ100nm~1マイクロメートルの丸形の分散相粒子を示した。ほとんどのキャビティは平滑な壁部を示した。これは、ポリエチレン粒子がマトリックスに付着していなかったことを示している。これらの結果を図3に示す。

【0050】

本発明の別の実施形態では、マトリックス・ポリマーは、ポリウレタン Lubrizol Estane 58144 (メルト・インデックスはおよそ20である)であり、分散相(およそ10重量パーセントを構成している)は低密度ポリエチレン・ブテン Dow DND A8335NT7 (メルト・インデックスはおよそ30である)である。これら2種の材料を射出成形機で混合して、16キャビティ金型において、下側に円筒キャビティを含む、フランジ・ベースが0.32"で直径0.24"×高さ0.140"の研磨要素を作成した。射出成形は215で行われ、十分に混合された不透明なパーツが作られた。このパーツの断面を切断した。このパーツのSEM検査は、およそ100nm~2マイクロメートルの丸形の分散相粒子を示した。より小さなサイズのドメインも観察され

10

20

30

40

50

た。ほとんどのキャビティは平滑な壁部を示した。これは、ポリエチレン粒子がマトリックスに付着していなかったことを示している。

【0051】

本発明のさらに別の実施形態では、マトリックス・ポリマーは、ポリウレタン Lubrizol Estane 58144 (メルト・インデックスはおよそ20である)であり、分散相 (およそ10重量パーセントを構成している) は超低密度ポリエチレン-Dow Flexomer DFD B1085 NT (メルト・インデックスはおよそ0.75である) である。これら2種の材料を射出成形機で混合して、16キャビティ金型において、下側に円筒キャビティを含む、フランジ・ベースが0.32"で直径0.24" x 高さ0.140"の研磨要素を作成した。射出成形は215で行われ、十分に混合された不透明なパーツが作られた。このパーツの断面を切断した。このパーツのSEM検査は、およそ5~15マイクロメートルの丸形の分散相粒子を示した。より小さなサイズのドメインも観察された。ほとんどのキャビティは平滑な壁部を示した。これは、ポリエチレン粒子がマトリックスに付着していなかったことを示している。ドメインの濃度は低かった。これらの結果を図4および図5に示す。

10

【0052】

本発明のさらに別の実施形態では、マトリックス・ポリマーは、ポリウレタン Lubrizol Estane 58144 (メルト・インデックスはおよそ20である) であり、分散相 (およそ20重量パーセントを構成している) はポリエチレン Dupont 2020 (メルト・インデックスはおよそ1.1である) である。これら2種の材料を射出成形機で混合して、32キャビティ金型において、下側に円筒キャビティを含む、フランジ・ベースが0.32"で直径0.24" x 高さ0.140"の研磨要素を作成した。射出成形は215で行われ、十分に混合された不透明なパーツが作られた。このパーツの断面を切断した。このパーツのSEM検査は、およそ5~15マイクロメートルの丸形の分散相粒子を示した。ほとんどのキャビティは平滑な壁部を示した。これは、ポリエチレン粒子がマトリックスに付着していなかったことを示している。

20

【0053】

かくして、ポリウレタンとポリオレフィンの組合せ (ただし、ポリウレタンがバルク相であり、ポリオレフィンが分散相である) から作られた、CMPで使用される研磨パッドについて説明した。様々な例に関して論じたが、本発明は、これらに限定されることを意図するものではなく、以下に記載の特許請求の範囲によってのみ判断されるべきである。

30

【符号の説明】

【0054】

201 分散相; 202 界面; 203 バルク/マトリックス相。

【図 1 (a)】

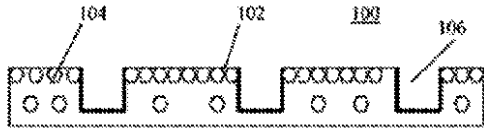


FIG 1 (a)

【図 1 (b)】

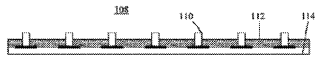


Fig 1 (b)

【図 2 (a)】

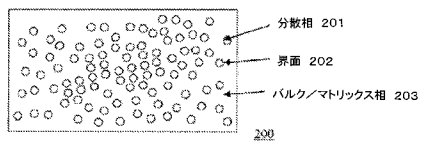


Figure 2(a)

【図 2 (b)】

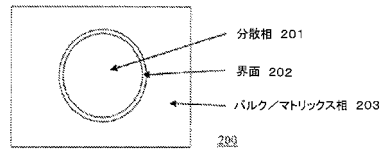


Figure 2(b)

【図 3】

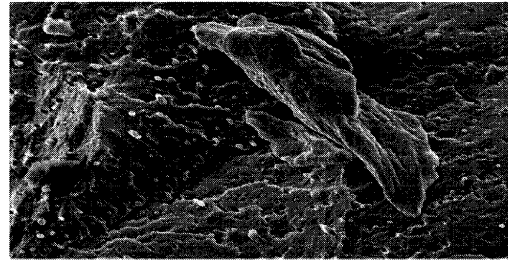


FIGURE 3

【図 4】

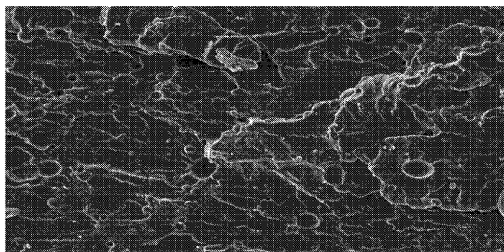


FIGURE 4

【図 5】

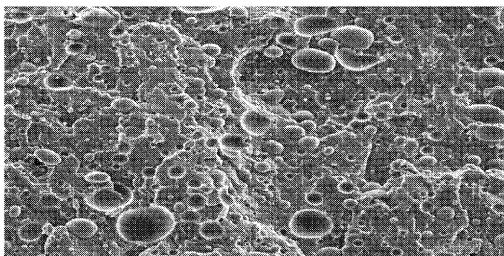


FIGURE 5

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 8 L 101/00 (2006.01) C 0 8 L 101/00
C 0 8 J 5/14 (2006.01) C 0 8 J 5/14 C E S
C 0 8 J 5/14 C F F

(31)優先権主張番号 61/111,337
(32)優先日 平成20年11月5日(2008.11.5)
(33)優先権主張国 米国(US)

(56)参考文献 特開2005-251851(JP,A)
特開2007-088464(JP,A)
特表2005-512832(JP,A)
特開平08-269823(JP,A)
特開2008-144287(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 L 2 1 / 3 0 4
B 2 4 B 3 7 / 2 4
B 2 4 B 3 7 / 2 6
C 0 8 J 5 / 1 4
C 0 8 L 2 3 / 0 0
C 0 8 L 7 5 / 0 4
C 0 8 L 1 0 1 / 0 0