

Анализ микроструктуры полировальных материалов на основе полиуретанов Microstructure analysis of polyurethane based polishing materials

Д.И. ТЕРАШКЕВИЧ, Е.С. БОКОВА, А.С. ГИНЗБУРГ, Г.М. КОВАЛЕНКО

D.I. TERASHKEVICH, E.S. BOKOVA, A.S. GINZBURG, G.M. KOVALENKO

Российский Государственный университет им. А.Н. Косыгина, г. Москва, Россия
Russian State University named after A.N. Kosygin, Moscow, Russia

gregoriy84@mail.ru

В данной работе представлены результаты анализа пористой структуры полировальных материалов на основе полиуретанов, применяемых в процессе химико-механической планаризации слоев интегральных схем.

Ключевые слова: химико-механическая планаризация, полировальные материалы, полируемые пластины, полиуретаны, пористая структура, пористость, структурообразование

This paper presents the results of porous structure analysis of polishing materials based on polyurethanes used in chemical-mechanical planarization process of IC layers.

Keywords: chemical-mechanical planarization, polishing materials, polished plates, polyurethanes, porous structure, porosity, structure formation

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-1-2-3-6

Введение

Одним из процессов, реализация которого невозможна без применения полимерных материалов, является процесс химико-механической планаризации (ХМП) интегральных схем, сущность которого заключается в полировке слоев полупроводниковых пластин для достижения абсолютно плоской поверхности.

В процессе полировки кремниевая пластина крепится к вращающемуся держателю (полировальной голове) и прижимается лицевой стороной к вращающемуся полировальному материалу. На поверхность полировального материала в заранее нанесенные специальные канавки подается химически активная суспензия абразивных частиц, которая при взаимодействии с поверхностью пластины создает на ней ослабленный слой. Подобное сочетание химического и механического воздействия обеспечивает удаление ослабленного слоя с пластины и достижение требуемой плоскости ее поверхности.

Эффективность полирования пластин зависит от ряда факторов, таких как состав полировальной суспензии, структура верхнего слоя обрабатываемой пластины, структура и свойства полировального материала, а также регенерации (кондиционирования) его поверхности [1–3].

Цель работы – анализ структуры полировальных материалов на основе полиуретанов, применяемых для химико-механической планаризации полупроводниковых пластин.

Объекты исследования

Для изготовления полировальных материалов применяют такие полимеры как поликарбонаты, полиамиды, полисульфоны и полиуретаны.

На сегодняшний момент для обработки полупроводниковых пластин при изготовлении интегральных схем чаще всего используют полировальные материалы с лицевой поверхностью из полиуретанов, которые обладают сбалансированными механическими свойствами, такими как прочность, твердость, упругость, а также хорошая химическая стабильность. Перечисленные свойства можно контролировать в процессе производства полировальных материалов, а также регулировать путем направленной модификации исходных полимерных композиций. Существенным преимуществом полиуретанов является их высокое критическое поверхностное натяжение, которое позволяет материалам, изготовленным на их основе, эффективно переносить химически-активную водную полировальную суспензию на поверхность полируемой пластины [4].

В качестве объектов исследования в работе использовали промышленные образцы ряда полировальных полимерных материалов: IC 1000 (производство Dow, США), Politex (производство DuPont, США), Аналог IC 1000 (производство Китай), DOW IC 1010 (производство Dow, США), TWI-817 (производство Thomas West, США), Fujibo 804 CZM (производство Fujibo, Япония).

Методы исследования

Для анализа микроструктуры поперечного сечения и лицевой поверхности образцов полировальных материалов использовали сканирующий электронный микроскоп (SEM) марки Tescan VEGA 3 SBH с электронной пушкой с вольфрамовым нагреваемым катодом с термоэлектронной эмиссией и увеличением от 4,5 до 1000000.

Жесткость определяли с помощью дюрометра Шора (ISO 868), применяя шкалу: тип А для более мягких материалов и тип D – для более твердых.

Экспериментальная часть

В таблице 1 представлен перечень и характеристики исследуемых промышленных образцов полировальных материалов для процесса ХМП.

Полировальный материал IC 1000 (образец А) (рис. 1, 2) представляет собой микропористый полимерный материал толщиной порядка 2 мм (80 мил) со сферическими порами изолированного типа размером от 5 до 55 мкм, равномерно распределенными по толщине (рис. 1) и поверхности (рис. 2) материала.

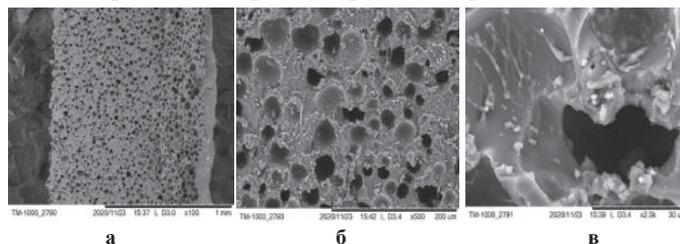


Рис. 1. Фотографии поперечного среза полировального материала IC 1000: (а) – поперечный срез, $\times 100$ увеличение; (б) – фрагмент среза, $\times 500$ увеличение; (в) – фрагмент поры, $\times 2500$ увеличение.

На рис. 3, 4 приведены микрофотографии полировального материала Politex (Образец В), состоящего из двух слоев (рис. 3а): нетканой основы, пропитанной полимерным связующим (рис. 3б), и пористого лицевого покрытия (рис. 3в) толщиной порядка 1,5 мм (60 мил). При этом на фрагменте основы (рис. 3б) четко прослежи-

Таблица 1. Характеристики структуры и свойств полировальных материалов.

Образец	Коммерческое наименование материала	Структура	Микроструктура (характер пор)	Твердость по Шору	min размер пор, мкм	max размер пор, мкм
A	IC 1000	Лист микропористого полимера	Ячейки закрытого типа	52–62D	5	55
B	Politex	Пористая пленка на несущей подложке	Вертикально ориентированные поры на волокнистой основе	61A	Диаметр: 100 мкм Глубина: 300 мкм	
C	Аналог IC 1000	Лист микропористого полимера	Ячейки закрытого типа	50–60D	9	42
D	DOW IC 1010	Лист микропористого полимера	Ячейки закрытого типа	65D	10	75
E	TWI-817	Нетканый материал, пропитанный полимерным связующим	Волокнисто-пористая структура	70A	Диаметр: 40–50 мкм Глубина: 300–900 мкм	
F	Fujiho 804 CZM	Пористая пленка	Вертикально ориентированные открытые и закрытые поры	20A	Размер пор в вертикальных стенках: 2–10 мкм Глубина открытых вертикальных пор: 100–200 мкм Диаметр: 70–100 мкм	

вается наличие волокон, пористая структура полимерного связующего и участки, свидетельствующие об отслоении полимерного связующего от волокна.

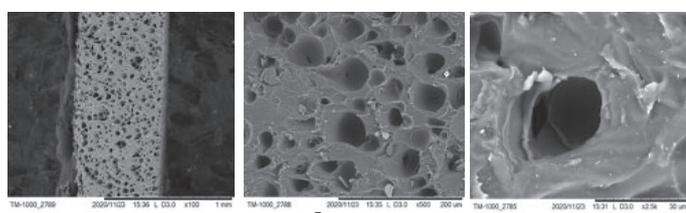


Рис. 2. Фотографии лицевой поверхности полировального материала IC 1000: (а) – поверхность, ×100 увеличение; (б) – фрагмент поверхности, ×500 увеличение; (в) – фрагмент поры, ×2500 увеличение.

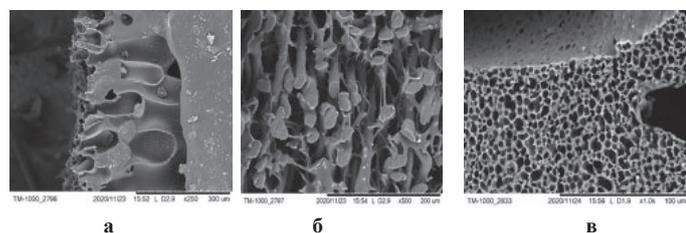


Рис. 3. Фотографии поперечного среза полировального материала PoliteX: (а) – поперечный срез, ×250 увеличение; (б) – фрагмент среза нетканой основы, ×500 увеличение; (в) – фрагмент стенки поры лицевого покрытия, ×1000 увеличение.

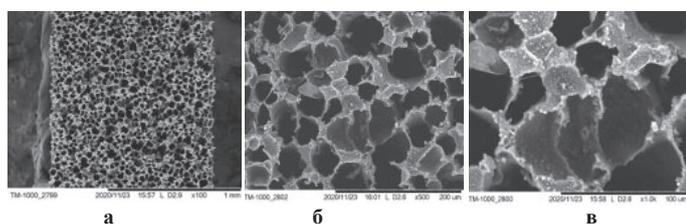


Рис. 4. Фотографии лицевой поверхности полировального материала PoliteX: (а) – поверхность, ×100 увеличение; (б) – фрагмент поверхности, ×500 увеличение; (в) – фрагмент поры, ×2500 увеличение.

Из фотографии, представленной на рис. 3а, видно, что пористая структура лицевого слоя представляет собой систему сообщающихся каплевидных пор, пронизывающих практически всю толщину полимерного покрытия. Средний диаметр пор составляет примерно 100 мкм, а глубина около 300 мкм. Стенка каплевидной поры (рис. 3в) имеет мелкопористую структуру, включающую большое число сферических сообщающихся пор средним диаметром 40 мкм (рис. 4а).

На рис. 5, 6 представлены микрофотографии поперечного среза (рис. 5) и поверхности (рис. 6) полировального материала китайского производства (образец С), представляющего собой аналог материала IC 1000 (образец А). Структура полировального материала практически идентична прототипу (рис. 1, 2). Материал

представляет собой полимерный лист толщиной 2 мм (80 мил) с мелкопористой структурой, которая характеризуется наличием сферических пор закрытого типа размером от 9 до 42 мкм.

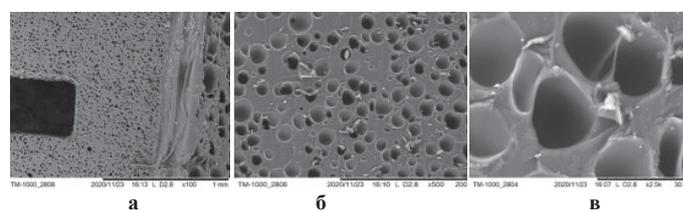


Рис. 5. Фотографии поперечного среза аналога полировального материала IC 1000: (а) – поперечный срез, ×100 увеличение; (б) – фрагмент среза, ×500 увеличение; (в) – фрагмент пор, ×2500 увеличение.

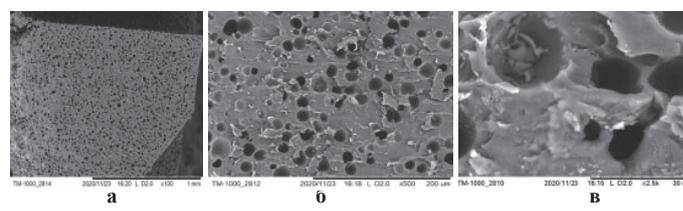


Рис. 6. Фотографии лицевой поверхности аналога полировального материала IC 1000: (а) – поверхность, ×100 увеличение; (б) – фрагмент поверхности, ×500 увеличение; (в) – фрагмент пор, ×2500 увеличение.

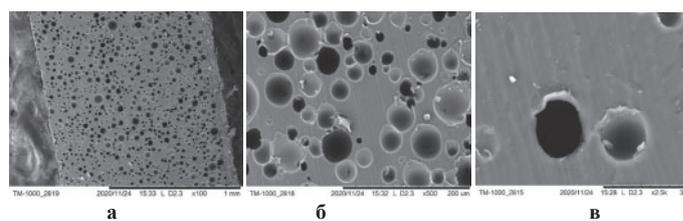


Рис. 7. Фотографии поперечного среза полировального материала Dow IC 1010: (а) – поперечный срез, ×100 увеличение; (б) – фрагмент среза, ×200 увеличение; (в) – фрагмент пор, ×2500 увеличение.

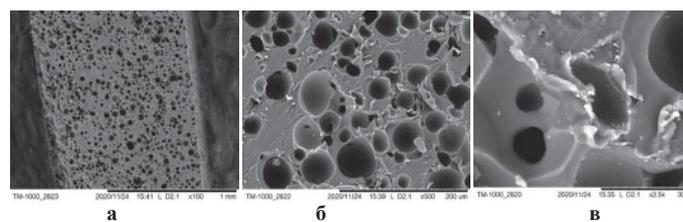


Рис. 8. Фотографии лицевой поверхности полировального материала Dow IC 1010: (а) – поверхность, ×100 увеличение; (б) – фрагмент поверхности, ×500 увеличение; (в) – фрагмент пор, ×2500 увеличение.

Структура полировального материала Dow IC 1010 (образец D) представлена на рис. 7, 8. Аналогично образцам А и С, полировальный материал представляет собой лист микропористого полимера толщиной порядка 2 мм (80 мил) с закрытыми изолированными порами размером от 10 до 75 мкм. При этом микрофотографии

как среза, так и поверхности материала указывают на более четкую геометрию пор и их практически идеальную сферическую форму (рис. 7, 8 б, в).

На рис. 9, 10 приведены микрофотографии полировального материала TWI-817 (образец Е). Волокнисто-пористая структура материала указывает на то, что он представляет собой нетканую основу (матрицу), пропитанную полимерным связующим. Толщина материала составляет порядка 1,5 мм (60 мил). Из фотографий поверхности материала (рис. 10) очевидно, что она содержит фрагменты как отдельных волокон, не содержащих на себе полимерное связующее, так и фрагменты волокон с распределенным на них полимером. При этом создается впечатление высокой рыхлости материала.

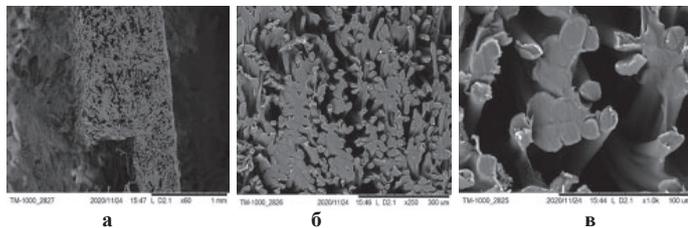


Рис. 9. Фотографии поперечного среза полировального материала TWI-817: (а) – поперечный срез, $\times 60$ увеличение; (б) – фрагменты среза, $\times 250$ увеличение; (в) – фрагменты среза, $\times 1000$ увеличение.

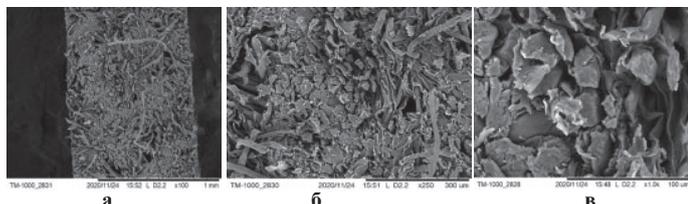


Рис. 10. Фотографии лицевой поверхности полировального материала TWI-817: (а) – поверхность, $\times 100$ увеличение; (б) – фрагмент поверхности, $\times 250$ увеличение; (в) – фрагмент поверхности, $\times 1000$ увеличение.

Микроструктура полировального материала Fujibo 804 CZM (образец F) представлена на рис. 11, 12. Материал представляет собой однослойное полимерное покрытие толщиной 1,5 (60 мил), во многом схожее с лицевым покрытием материала Politeх (Образец В) (рис. 3а). Для него характерно наличие каплевидных вертикально расположенных пор, пронизывающих примерно 2/3 толщины образца (рис. 11а). При этом межпоровое пространство, а также стенки пор имеют мелкопористую структуру, состоящую из сообщающихся пор размером от 2 до 10 мкм. Поверхностный слой материала Fujibo 804 CZM отличается от поверхностного слоя материала Politeх. Если для второго поверхностный слой (рис. 4 б, в) состоит из мелких, преимущественно сферических сообщающихся пор со средним размером 40 мкм, то у Fujibo 804 CZM имеет место иная структура (рис. 12), где практически отсутствуют сферические образования. Поверхность состоит из достаточно больших по диаметру пор неправильной формы, чередующихся с участками с мелкопористой структурой.

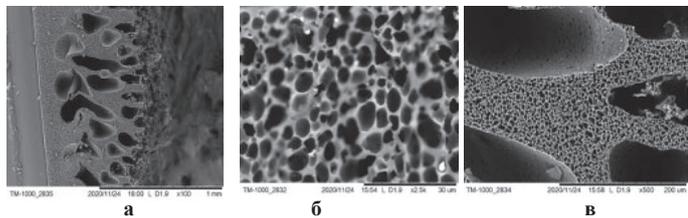


Рис. 11. Фотографии поперечного среза полировального материала Fujibo 804 CZM: (а) – поперечный срез, $\times 100$ увеличение; (б) – фрагмент среза, $\times 2500$ увеличение; (в) – фрагмент поры, $\times 500$ увеличение.

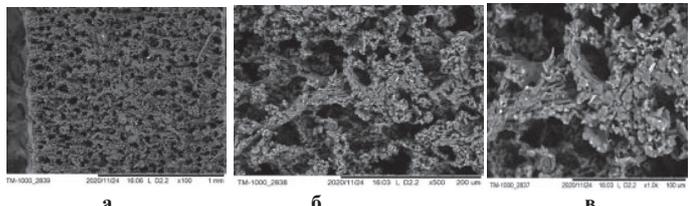


Рис. 12. Фотографии лицевой поверхности полировального материала Fujibo 804 CZM: (а) – поверхность, $\times 100$ увеличение; (б) – фрагмент поверхности, $\times 500$ увеличение; (в) – фрагмент поры, $\times 1000$ увеличение.

Результаты и обсуждение

Согласно классификации Кука [5] в зависимости от структуры все полировальные материалы можно разделить на 4 типа: нетканые волокнистые материалы, пропитанные полимерным связующим (тип 1); пористые пленки на несущей подложке (синтетическая кожа) (тип 2); микропористые листы (тип 3); монолитные листы с микропористой текстурной поверхностью (тип 4).

Полировальные материалы первого типа изготавливают методом пропитки нетканого полотна раствором полиуретана с последующим его структурообразованием в нетканой матрице методом фазового разделения в среде нерастворителя. При этом, в зависимости от характера пропитки и структурообразования полимерного связующего, теоретически можно получить материал с сегментарным, агломератным, либо точечным его распределением на волокне (рис. 13) [6].

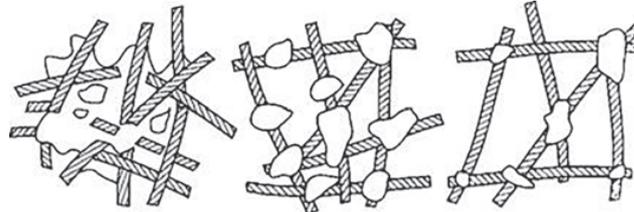


Рис. 13. Типы распределения полимерного связующего в волокнистой матрице: (а) – сегментарная; (б) – агломератная; (в) – точечная [6].

Из проанализированных образцов к материалам типа 1 относится полировальный материал TWI-817 (образец Е), в структуре которого отчетливо прослеживается (рис. 9 б, в) агломератный тип распределения связующего, характерный для метода фазового разделения растворов полимеров в среде нерастворителя. По сравнению с сегментарной структурой, где связующее распределено в нетканой матрице в виде сегментов, как правило, образующих единую пленку на волокне, агломератная структура, характеризующаяся случайным распределением полимера между волокнами, приводит к получению более подвижных и сжимаемых систем, о чем свидетельствует твердость материала 70А TWI-817 (табл. 1).

Полировальные материалы второго типа имеют более сложную топологию и состоят из двух слоев: пропитанной нетканой основы (аналогичной типу 1) и пористого лицевого слоя.

Исходя из анализа образцов, к материалам типа 2 относится Politeх (образец В), основа которого аналогична материалу TWI-817, а лицевое покрытие представляет собой пористую пленку с сообщающимися каплевидными порами, пронизывающими практически всю ее толщину.

Такие структуры характерны для переработки растворов полиуретанов методом фазового разделения, например, при использовании жесткого осадителя – воды [7–9], либо при применении специальных приемов модификации, например, перевода раствора полимера в метастабильное состояние на стадии его приготовления, до начала процесса фазового разделения в осадительной ванне [10].

Условно к типу 2 может быть отнесен материал Fujibo 804 CZM (образец F), представляющий собой однослойное полимерное покрытие с каплевидными вертикально расположенными порами, развитым межпоровым пространством, состоящим из достаточно мелких пор.

Все вышеперечисленные структурные признаки свидетельствуют о формировании пористости материала методом фазового разделения раствора полиуретана в среде нерастворителя, при этом состоянии поверхностного слоя, состоящего из достаточно больших по диаметру пор неправильной формы, чередующихся с участками мелкопористой структуры, позволяет сделать предположение о применении специальных условий структурообразования как на стадии приготовления растворов, так и на стадии их фазового разделения в осадительной ванне, которые обеспечивают определенные кинетические условия процессов, приводящих к отсутствию на поверхности материала «барьерного» слоя из мелких пор [10, 11].

Полировальные материалы третьего типа представляют собой вспененные листы с закрытыми порами, где поры создаются либо вспенивающими агентами, либо добавлением микросфер. К материалам третьего типа относится материал IC 1000 (образец А), его китайский аналог (образец С), а также Dow IC 1010, которые характеризуются достаточно высокой жесткостью по Шору – порядка 50–65D (таблица 1). Можно предположить, что материал

IC 1000 и его аналог (образец С) получены методом химического вспенивания, а материал Dow IC 1010, имеющий четкую геометрию пор и практически идеальную сферическую форму пор (рис. 7, 8 б, в) – с использованием микросфер.

Материалов, относящихся к полировальным материалам четвертого типа – непористые материалы с нанесенными на них механическим способом текстурами, имитирующими пористость, в исследуемых образцах не обнаружено.

Перечисленные типы полировальных материалов условно можно разделить на две основные группы: мягкие (материалы 1 и 2 типа) и жесткие (3, 4 типа).

Мягкие полировальные материалы более сжимаемы и применяются для процессов ХМП, где достижение глобальной и локальной планаризации не является приоритетной задачей. Жесткие полировальные материалы используются там, где первостепенное значение имеет выравнивание поверхности, например, полировка структур мелкошелевой изоляции (STI).

Так, в работе [3] было показано, что во время полировки поры полировального материала действуют как резервуар для жидкой абразивной суспензии под пластиной.

В работах [12–16] отмечено, что площадь контакта между пластиной и полировальным материалом, которая во многом зависит от характера пористой структуры последнего, оказывает значительное влияние на скорость удаления материала и дефектность полируемого слоя. Для уменьшения количества дефектов на поверхности полируемого слоя предпочтительна большая площадь контакта полировального материала с полируемой пластиной, что снижает напряжение в точках их соприкосновения. Показано, что площадь контакта зависит от морфологии поверхности полировального материала, которая, в свою очередь, зависит от размера пор, распределения пор по размерам и свойств материала.

В работе [17] выявлены принципиальные различия в характере поведения суспензии на поверхности различных типов полировальных материалов. Показано, что при менее жесткой поверхности материала с порами открытого типа интенсивнее формируются инерционные потоки суспензии из-за большего рассеивания энергии потока. Подобная потеря инерционной энергии в каплевидных порах приводит к накоплению отложений шлама на их дне (рис. 14).

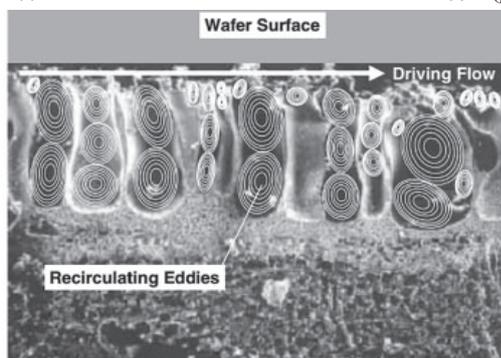


Рис. 14. Вихревая структура в полировальном материале типа 2, приводящая к влиянию инерционного потока [17].

Мягкие полировальные материалы с изолированными порами подвергают, как правило, мягкому кондиционированию, поэтому их структура остается ячеистой и изолированной. Именно эти не взаимодействующие ячейки удерживают рециркулирующую суспензию и способствуют инерционному рассеиванию энергии.

У жестких полировальных материалов объем пор гораздо меньше, и они в любом случае подвергаются жесткой обработке с помощью алмазных дисков, которые прорезают или заплывают микроканалы на поверхности. Сеть каналов, созданная кондиционированием жестких полировальных материалов, предотвращает удержание объемов суспензии в карманах, сопоставимых по размеру с порами мягких полировальных материалов, ограничивая количество энергии, которая может потребляться рециркулирующими вихрями [18].

Выводы

В работе проведен анализ характера пористой структуры промышленных образцов полировальных материалов, используемых в процессе химико-механической планаризации слоев полупроводниковых пластин.

Проведена классификация исследуемых образцов по способам их производства, структуре и жесткости.

Показано, что идентификация характера пористой структуры и определение жесткости полировальных материалов имеют большое значение для проведения процесса химико-механической планаризации, в частности, для распределения полирующей абразивной суспензии, периодического кондиционирования поверхности полировального материала, исключения возможности образования дефектов и др.

Обозначена роль прогнозного подхода при изготовлении полировальных материалов с контролируемой пористостью и размером пор для увеличения площади контакта полировального материала с полируемой пластиной для обеспечения стабильности параметров процесса химико-механической планаризации.

Литература

- Zantye P.B., Kumar A., Sikder A.K.: Chemical mechanical planarization for microelectronic applications // Mater. Sci. Eng. Rep. 45, 89, FL, USA (2004).
- Shin Hwa Li, Robert O. Miller, Chemical Mechanical Polishing in Silicon Processing, Volume 63 Semiconductors and Semimetals Vol 63, Academic Press / Lee M. Cook, Consumables 11: Pad, pp. 155-157 (307), San Diego, CA 92101-4495, USA (2000).
- A. Prasad, G. Fotou, and S. Li: The effect of polymer hardness, pore size, and porosity on the performance of thermoplastic polyurethane-based chemical mechanical polishing pads. Cabot Microelectronics Corporation (2013).
- M.R. Oliver (ed.), Chemical-Mechanical Planarization of Semiconductor Materials, pp. 167–213, (Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, 2004).
- L.M. Cook, Semiconductors and Semimetals, Vol. 63, Chapter 6, Academic Press (2000).
- Тихомиров В.Б. Физико-химические основы получения нетканых материалов. – Легкая индустрия, Москва, 1969. – 328 С.
- Бокова Е.С., Андрианова Г.П. Полиуретаны в производстве искусственных и синтетических кож // Полиуретановые технологии. Журнал. М. №4. (17) С. 38–45, (2008).
- Бокова Е.С., Андрианова Г.П. Особенности формирования пористых материалов из растворов ПЭУ при их фазовом разделении // Полиуретановые технологии. Журнал. М. №1 (20). С. 34–37 (2009).
- E.S. Bokova, G.P. Andrianova Modification of composites for production of porous polymeric materials and coatings by incorporation of interpolymer complexes // Fibre Chemistry, 38 (6), pp. 466–470 (2006).
- Бокова Е.С. Направленное регулирование процессов структурообразования волокнисто-пористых композиционных материалов на основе растворов полиэфируретанов. Монография. – М.: РИО МГУДТ (2012).
- Bokova E.S., Kovalenko G.M., Lavrentev A.V., Kalinin M.V. Targeted control of the structure formation process in production of new synthetic leathers // Fibre Chemistry, vol. 46, Issue 4, pp. 312–316 (2015).
- Li, S., Gaudet, G., Nair, J. ILD CMP with Silica Abrasive Particles-Effect of Pore Size of CMP Pad on Removal Rate Profiles (2013).
- Yim, R., Perrot, C., Balan, V., Friot, P.-Y., Qian, B., Chiou, N., Valette, S. Chemical mechanical balance management through pad microstructure in CMP (2018).
- C.L. Elmufdi and G.P. Muldowney: The impact of diamond conditioning on surface contact in CMP pads. In Mat. Res. Soc. Symp. Proc.: Advances and challenges in CMP, edited by S. V. Babu, K. C. Cadien, J. G. Ryan, and H. Yano 991, pp. C01-02 MRS, Warrendale, PA, (2007).
- C.L. Markham: 12th Int. CMP-MIC Conf. Proc., Vol. 20, Fremont, CA, (2007).
- Prasad, A., Fotou, G., & Li, S. The effect of polymer hardness, pore size, and porosity on the performance of thermoplastic polyurethane-based chemical mechanical polishing pads, (2013).
- Gregory P. Muldowney and David B. James Characterization of CMP Pad Surface Texture and Pad-Wafer Contact (2011).
- A.S. Lawing, Proceedings of MRS Meeting, Vol. 732E (2002).