

Разработка эластичных полировальных материалов для процесса химико-механической планаризации

Development of elastic polishing materials for the process of chemical-mechanical planarization

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

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

Российский Государственный университет им. А.Н. Косыгина, г. Москва, Россия

A.N. Kosygin Moscow State University of Design and Technology, Moscow, Russia

terahkevi-h-di@rguk.ru

В работе приведены результаты разработки условий получения эластичных полировальных материалов на основе растворов полиэфируретанов для химико-механической планаризации полупроводниковых кремниевых пластин.

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

The paper presents the results of the development of conditions for the production of elastic polishing materials based on solutions of polyethyuretan, for the chemical-mechanical planarization of semiconductor silicon wafers.

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

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-3-4-44-48

Введение

Одной из перспективных областей применения полимерных материалов является процесс химико-механической планаризации (ХМП) как неотъемлемая составляющая производства интегральных схем, а также элементов приборов и устройств для микроэлектроники [1–3]. Речь идет о расходных полировальных материалах, как эластичных, так и жестких, которые могут быть получены разными технологическими способами [4–7].

В настоящий момент в России отсутствует собственное производство полировальных материалов для процесса ХМП, а приобретение зарубежных образцов затруднено в связи с санкциями, наложенными на ведущих производителей микроэлектроники. Это вызывает необходимость проведения исследований по разработке отечественных аналогов полировальных дисков для планаризации полупроводниковых пластин.

При постановке настоящей работы был применен эмпирический подход, согласно которому за основу для прототипирования были взяты образцы ведущих мировых производителей расходных материалов для микроэлектроники, такие как IC 1000 (производства DOW, США), Politex (производства DuPont, США), аналог IC 1000 (производства Китай), DOW IC 1010 (производства DOW, США), TWI-817 (производства Thomas West, США), Fujibo 804 CSM (производства Fujibo, Япония).

Согласно этому подходу, в ранее проведенных исследованиях [4–6] был осуществлен детальный структурный анализ перечисленных материалов, констатируется наличие тех или иных структурных признаков, установлена взаимосвязь между составом исходных полимерных композиций и свойствами полировальных материалов на их основе.

Цель работы – разработка условий получения эластичных полировальных материалов на основе растворов полиэфируретанов для химико-механической планаризации полупроводниковых кремниевых пластин.

Объекты исследования

За прототип при разработке эластичного полировального материала для процесса ХМП был взят материал TWI-817, представляющий собой нетканое полотно, пропитанное полимерным связующим. В основу производства этого материала положен

метод фазового разделения растворов полиэфируретанов в среде нерастворителя.

Для получения экспериментальных образцов использовали нетканые волокнистые материалы (ОАО «Монтем») на основе полиэфирных волокон толщиной 1,7 дтекс и длиной 38 мм. Материал получали механическим способом формирования холста на приставке чесального агрегата «Шпинбау» (Германия) с последующим его упрочнением методом иглопрокалывания на агрегате «Дило» (Германия) при плотности иглопрокалывания 700 игл/см². Толщина нетканых полотен составляла 4±0,5 мм, поверхностная плотность – 850 г/м².

Для пропитки нетканых основ использовали растворы ПЭУ марки Витур P0512 (НПО «Полимерсинтез», г. Владимир) – продукт взаимодействия 4,4'-дифенилметандиизоцианата, сложного эфира полиэтиленбутиленгликольадипината, этиленгликоля при соотношении NCO:ОН, равном 3:1. Среднемассовая молекулярная масса продукта составляет около 30000. Содержание сухого остатка – 25±1%. В работе использовали 20% раствор ПЭУ в ДМФА. В качестве растворителя ПЭУ использовали N,N-диметилформамид, $t_{пл} = -61^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 153^{\circ}\text{C}$, $d_{4}^{25} = 0,9445$, $n_{D}^{20} = 1,4269$, совместимый с водой и органическими растворителями. В качестве модифицирующей добавки применяли глицерин (1,2,3-триоксипропан), $t_{пл} = 17,9^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 290^{\circ}\text{C}$, $d_{4}^{25} = 1,2604$, $n_{D}^{20} = 1,4747$, растворимый в воде.

В качестве объекта для химико-механической планаризации применяли пластины монокристаллического кремния диаметром 100 мм с оксидным слоем толщиной 5000Å. В качестве химически активной абразивной суспензии использовали водную суспензию диоксида кремния марки Klebosol 30m50.

Методы исследования

Для анализа микроструктуры поперечного сечения и лицевой поверхности образцов полировальных материалов использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) марки Tescan VEGA 3 SBH с электронной пушкой с вольфрамовым нагреваемым катодом с термоэлектронной эмиссией и увеличением от 4,5 до 1 000 000.

Твердость образцов измеряли с помощью дюрометра Шора (ISO 868), применяя шкалу – тип А; плотность материалов ρ , г/см³, определяли весовым методом.

Сжимаемость определяли на образцах размером 2×2 см при нагрузке 100 и 900 г. Толщину образцов измеряли индикаторным толщиномером типа ТРЛ 0–10 0,01. Начальную толщину h_0 образца определяли после сжатия под нагрузкой 100 г в течение 30 сек, толщину h_1 после сжатия образца под нагрузкой 900 г в течение 5 минут. После снятия нагрузки образец выдерживали в свободном состоянии в течение 5 минут и снова сжимали при нагрузке 100 г в течение 30 сек, после чего измеряли толщину h_2 . Сжимаемость C , %, определяли по формуле:

$$C = (h_0 - h_1) / h_0 \times 100 \quad (1)$$

Модуль упругости при сжатии $E_{сж}$, %, рассчитывали как:

$$E_{сж} = (h_2 - h_1) / (h_0 - h_1) \times 100 \quad (2)$$

Истирание образцов проводили на приборе Константа УИТ (аналог ротационного абразиметра Табера) при нагрузке 500 г и частоте вращения 1000 циклов. Для истирания применяли абразивный круг Н–22.

Истирание I (мг/1000 циклов) определяли по формуле:

$$I = m_1 - m_2, \text{ где}$$

m_1 – масса образца до испытания; m_2 – масса после истирания.

Химико-механическую планаризацию проводили на лабораторной установке, обеспечивающей обработку пластин диаметром 50–150 мм с возможностью приложения обратного давления (рис. 1).

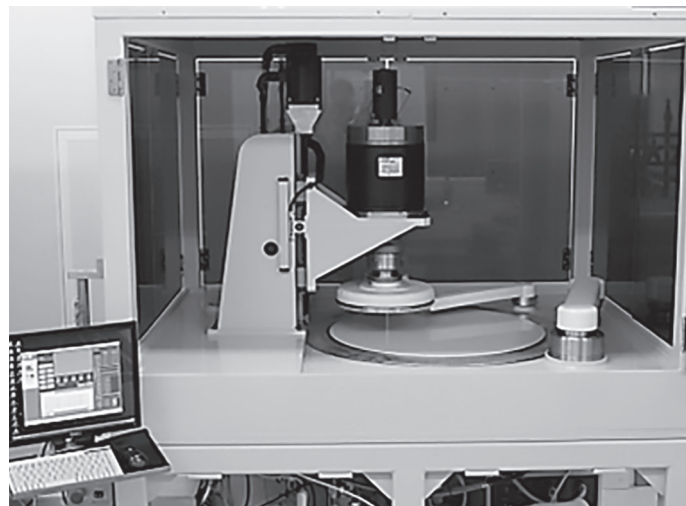


Рис. 1. Лабораторная установка для процесса ХМП.

Скорость потока суспензии составляла 100 мл/мин. Кондиционер представлял собой алмазный диск Abrasive Technologies Infinity. Удельное давление на материал составляло 28 г/см², скорость вращения полировального стола 93 об/мин, скорость вращения полировальной головы – 87 об/мин.

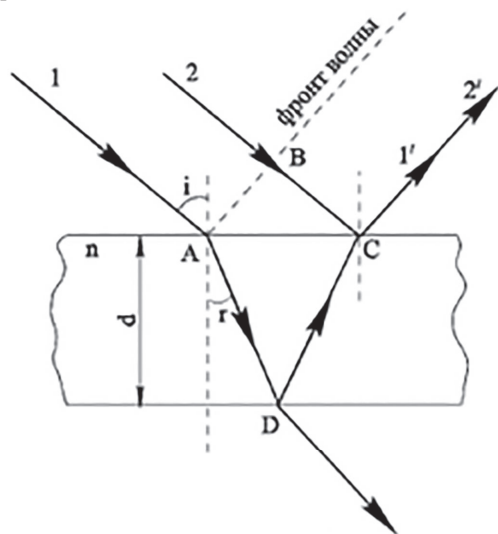


Рис. 2. Ход лучей в пленке (метод оптической интерферометрии).

Для определения толщины полируемой пластины использовали метод оптической интерферометрии, согласно которому плоская монохроматическая волна падала на прозрачную пленку толщины d с показателем преломления n под углом i (рис. 2).

Луч 1, падающий на пленку в точке А, частично отражался (луч 1'), а частично преломлялся под углом r и входил в пленку. Дойдя до точки D, он частично преломлялся в воздух ($n_{\text{возд}} = 1,0003$), а частично отражался от нижней грани пленки и попадал в точку С. Здесь он опять частично отражался и преломлялся. При этом часть луча 1 снова выходила в воздух в этой точке под углом i . В точку С попадал также частично отраженный под тем же углом луч 2. На фронте АВ оба луча имели одинаковую фазу, но в дальнейшем проходили различные пути в разных средах.

При падении на пленку плоской волны образовывались две отраженные волны, имеющие разность хода. Эти волны могут интерферировать при соблюдении условий временной когерентности. При освещении пленки белым светом под определенным углом максимум интерференции приходился на одну или несколько длин волн, и пленка окрашивалась в цвета, соответствующие длинам этих волн. Именно поэтому на определенном участке глаз воспринимал конкретный цвет пленки. Если поменять угол зрения, то радужные участки смещались в том или ином направлении. Таким образом, от угла падения света зависело, какого цвета будет участок пленки, то есть на какую длину волны приходится интерференционный максимум. Этот максимум укладывался в разность хода волн, которая, в свою очередь, зависела от толщины пленки, благодаря чему появлялась возможность выполнения расчетов зависимости толщины пленки от угла падения света. Отраженный луч фиксировался фотоприемником, сигнал с которого анализировался компьютером, в результате чего оценивалась толщина пленки.

Сканирование осуществлялось по отдельным точкам на поверхности пластины. В данном исследовании проводили измерение по диаметру, так как это позволяло понять, как меняется скорость съема материала от центра к краю. Для определения скоростей полировки проводили две серии измерений, до и после процесса ХМП; разница толщин, деленная на время полировки, характеризовала скорость процесса съема.

Профили скорости планаризации определяли как изменение толщины слоя оксида на полируемой пластине на единицу времени полировки Å/мин. Толщину измеряли не менее чем в 50 точках по диаметру пластины, за исключением края шириной 3 мм.

Экспериментальная часть

Материал TWI–817 является наиболее простым из всех анализируемых образцов с точки зрения теоретических аспектов формирования пористой структуры. Его получают пропиткой нетканых основ раствором полиэфируретана с последующей астабилизацией в структуре нетканого полотна методом фазового разделения в среде нерастворителя. (рис. 3, 4) [8].

При реализации данной технологии в силу кинетических особенностей процесса фазового разделения имеет место агломератное распределение полимерного связующего в нетканой матрице. Вследствие этого при кондиционировании полировального материала в процессе ХМП на поверхность попадают полиэфирные волокна, что приводит к прилипанию на полируемые пластины посторонних включений в виде микроскопического полиэфирного ворса.

Для устранения этого недостатка в работе предложена видоизмененная технология получения полировальных материалов, которая включает в себя следующую цепочку последовательных операций: пропитку нетканой основы раствором полиэфируретана; фазовое разделение раствора в осадительной ванне; промывку образцов проточной водой и их сушку; удаление поверхностных слоев с каждой стороны материала методом шлифования; кратковременное погружение полуфабриката в смесь воды с ДМФА и его окончательную сушку.

Учитывая высокую поверхностную плотность нетканого полотна, а также высокую концентрацию пропиточного раствора, равномерность и полноту пропитки обеспечивали полным погружением материала в пропиточный раствор с его последующим отжимом в регулируемом зазоре (2,0; 3,0 и 4,0 мм) между валами при давлении порядка 4 кг/см². Привес связующего в нетканом полотне составлял соответственно 25; 35 и 40±1%.

Процесс фазового разделения и промывки проводили в горячей воде при $T = 50 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Сушку образца осуществляли при

$T = 150 \pm 0,5^\circ\text{C}$ до полного удаления воды. Полученный полуфабрикат шлифовали с обеих сторон при помощи шлифовального станка, удаляя порядка 1 мм с каждой стороны образцов.

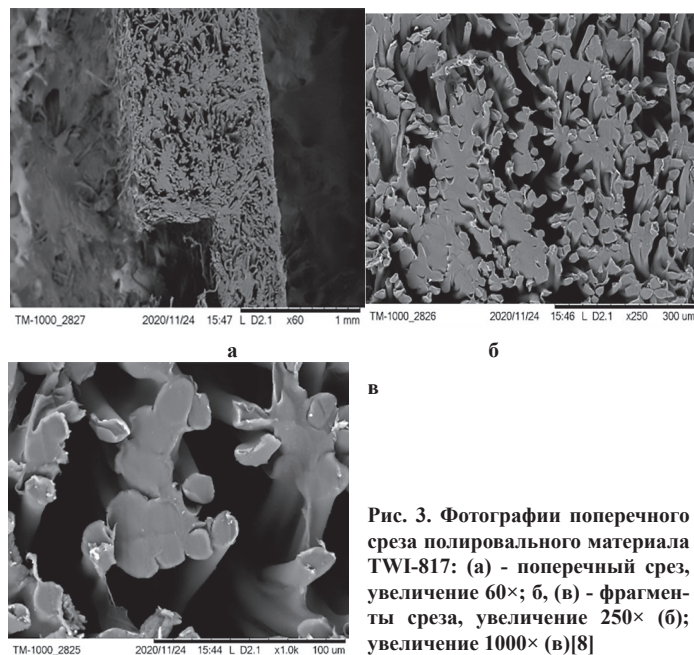


Рис. 3. Фотографии поперечного среза полировального материала TWI-817: (а) – поперечный срез, увеличение 60×; б, (в) – фрагменты среза, увеличение 250× (б); увеличение 1000× (в)[8]

Подготовленные образцы со вскрытыми порами на внешних поверхностях погружали в раствор ДМФА в воде, при следующих соотношениях: 1:1; 2:1; 3:1; 4: 1; 5:1 и 6:1. Время обработки составляло 5–10 сек, исходя из необходимости частичного подрастворения полимера и недопущения его полного растворения в объеме нетканого материала.

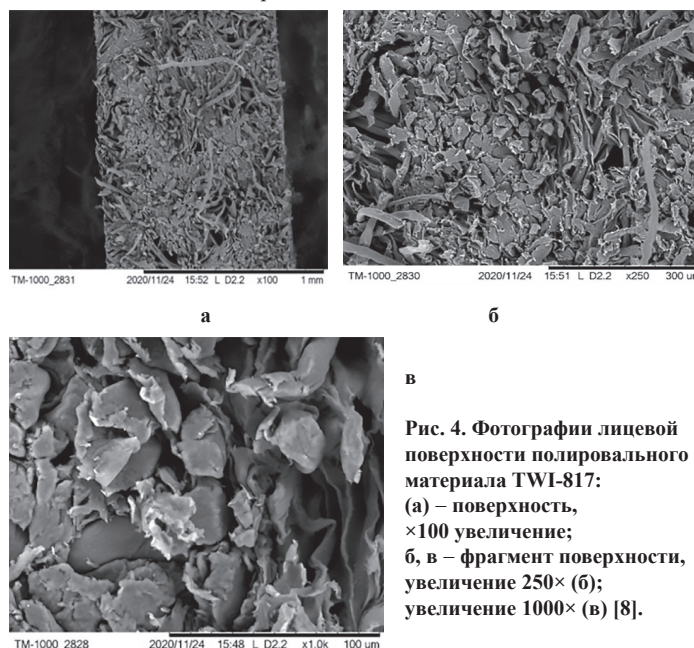


Рис. 4. Фотографии лицевой поверхности полировального материала TWI-817: (а) – поверхность, ×100 увеличение; б, в – фрагмент поверхности, увеличение 250× (б); увеличение 1000× (в) [8].

После погружения материала в смесь воды с ДМФА его отжимали и помещали в термошкаф. Время термообработки составляло 20–30 мин при $T = 150 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Таблица 1. Показатели структуры и свойств нетканых полировальных материалов, содержащих 25% связующего.

Показатель	Состав смеси растворитель (ДМФА) – осадитель (H_2O)						
	1	2	3	4	5	6	7
	Без обработки	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1
h , мм	1,5	1,35	1,33	1,32	1,33	1,35	1,33
ρ , г/см ³	0,36	0,30	0,30	0,32	0,30	0,31	0,31
C , %	4,01	6,0	6,5	6,0	6,2	6,2	6,5
$E_{сж}$, %	74,5	71,7	75,4	74,0	78,8	73,7	84,5
T , Å	73,0	74,3	75,0	73,1	75,8	74,2	71,5
I , мг/1000 циклов	104	102,4	94,5	87,6	73,6	71,7	96,3

Результаты и обсуждение

На рис. 5 приведены фотографии поверхности не модифицированного (рис. 5 а, б) и обработанного описанным выше способом нетканого материала (рис. 5 в, г).

Материалы имеют волокнисто-пористую структуру. При этом поверхность немодифицированного материала (рис. 5 а, б) содержит как полиэфирные волокна, не несущие на себе полимерное связующее, так и волокна с фрагментарно распределённым на них полимером. Структура поверхности модифицированного материала (рис. 5 в, г) более равномерна и не имеет дефектов в виде микротрещин.

В табл. 1 приведены показатели структуры и свойств полученных нетканых материалов, содержащих различное количество связующего и обработанных в смеси растворитель – осадитель варьируемого состава.

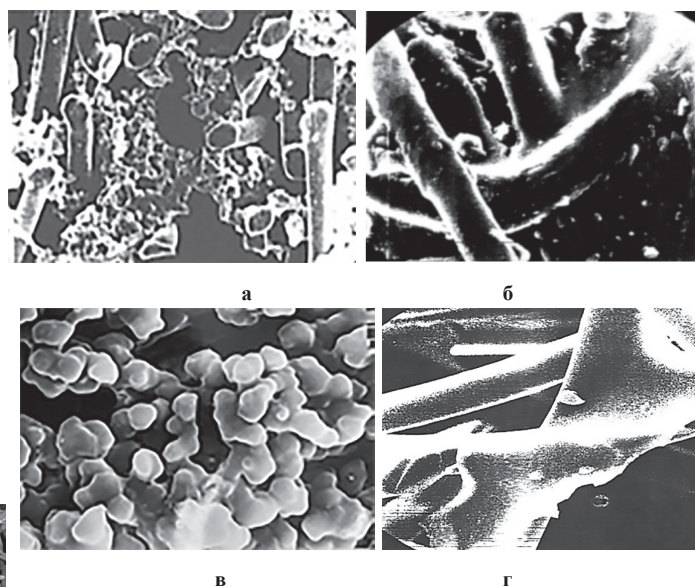


Рис. 5. Микрофотографии: а – поверхности немодифицированного нетканого материала, пропитанного полимерным связующим, увеличение 450; б – фрагмент полиэфирного волокна в структуре немодифицированного полировального материала, увеличение 1000; в – поверхность модифицированного нетканого материала, увеличение 430; г – фрагмент полиэфирного волокна в структуре модифицированного полировального материала, увеличение 1000×.

По совокупности полученных результатов, для анализа эффективности применения полученных материалов в процессе ХМП были использованы полировальные материалы, полученные при соотношении ДМФА–вода 4:1 с разным содержанием связующего (образцы № 5, 11 и 17), а также не модифицированный образец 1. Материалы были приклеены двусторонней клейкой лентой к полировальному столу лабораторной полировальной установки. Процесс химико-механической планаризации кремниевой пластины проводили в течение 20 минут.

В результате испытаний установлено, что время эффективной эксплуатации образцов 5, 11 и 17 соответственно составляет 110, 140 и 125 часов, тогда как для полировального материала без обработки (образец 1) – только 80 часов.

На рис. 6 приведены результаты определения профиля скорости планаризации. Видно, что более равномерный съем обеспечивают материалы, прошедшие дополнительную обработку. При этом

Таблица 2. Показатели структуры и свойств нетканых полировальных материалов, содержащих 35% связующего.

Показатель	Состав смеси растворитель (ДМФА) – осадитель (H ₂ O)						
	1	8	9	10	11	12	13
	Без обработки	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1
h , мм	1,7	1,37	1,34	1,36	1,41	1,36	1,34
ρ , г/см ³	0,39	0,38	0,37	0,37	0,37	0,32	0,37
C , %	4,1	4,10	4,45	4,01	3,54	3,21	3,33
$E_{сж}$, %	76,5	76,5	79,6	80,1	82,0	84,6	84,4
T , Å	75,0	74,3	75,7	76,7	78,0	79,8	79,3
I , мг/1000 циклов	98,0	94,0	70,1	67,7	39,5	28,2	40,1

Таблица 3. Показатели структуры и свойств нетканых полировальных материалов, содержащих 40% связующего.

Показатель	Состав смеси растворитель (ДМФА) – осадитель (H ₂ O)						
	1	14	15	16	17	18	19
	Без обработки	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1
h , мм	1,9	1,37	1,32	1,31	1,36	1,35	1,35
ρ , г/см ³	0,41	0,42	0,43	0,41	0,41	0,40	0,41
C , %	4,3	3,90	3,31	3,21	3,20	3,52	3,34
$E_{сж}$, %	74,5	76,4	79,5	80,0	82,1	84,7	84,5
T , Å	77,0	78,2	77,1	78,1	80,4	79,6	79,1
I , мг/1000 циклов	96	95,6	68,3	59,7	54,6	42,3	60,4

наибольшая равномерность при одинаковых условиях модификации имеет место у образца 17, привес связующего в котором составляет 45%.

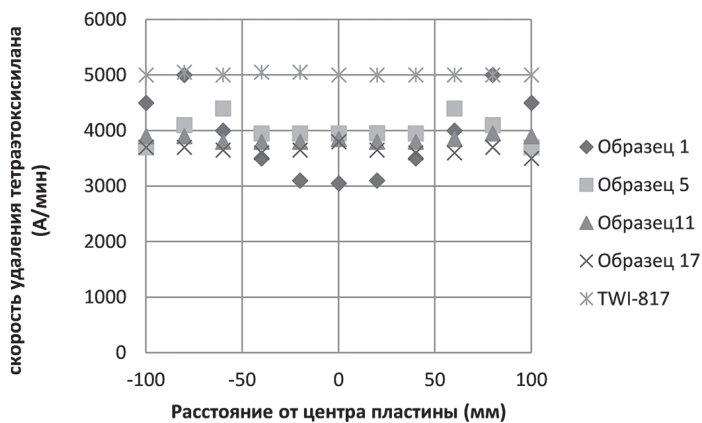


Рис. 6. Профили скорости планаризации полировальных материалов. Образец 1 – не модифицированный материал. Содержание связующего, %: образец 5 – 25; образец 11 – 35; образец 17 – 40. Условия модификации: дополнительная обработка материалов в среде ДМФА – вода (4:1) с последующей термообработкой при $T = 150 \pm 0,5^\circ\text{C}$ в течение 20 мин. Объект сравнения – полировальный материал TWI-817.

На рис. 7 приведены СЭМ изображения поверхности полируемых пластин после процесса ХМП для образца 1 (рис. 5а) и образца 17 (рис. 5б).

Видно, что в случае применения немодифицированного материала на поверхности пластины имеют место дефекты в виде посторонних включений, которые практически отсутствуют в случае применения модифицированного образца.

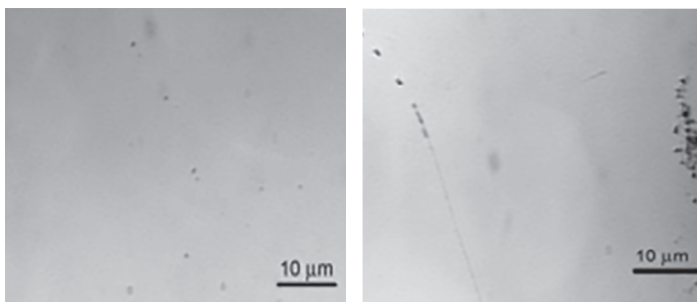


Рис. 7. Микрофотографии полируемой кремниевой пластины после процесса ХМП. а – планаризация модифицированным материалом (образец 17), б – планаризация немодифицированным материалом. Увеличение 1 000 000×.

Выводы

Таким образом, разработаны условия получения эластичных полировальных материалов на основе растворов полиэфируретанов для химико-механической планаризации полупроводниковых кремниевых пластин.

Предложены условия модификации нетканых материалов, пропитанных растворами полиэфируретанов, путем их дополнительной обработки смесью ДМФА с водой. В результате реализации предложенной технологии получены образцы, имеющие волокнисто-пористую структуру, идентичную структуре материала TWI-817.

Показано, что в разработанных полировальных материалах полиуретан обеспечивает адгезионную связь полиэфирных волокон поверхностного и объемных слоев, а также покрывает поверхность синтетических волокон, тем самым уменьшая вероятность их прилипания к поверхности полировальных пластин.

Благодаря дополнительной обработке полученные полировальные материалы практически не имеют микротрещин, обеспечивают более длительный срок эксплуатации, приводят к более равномерному профилю полировки и способствуют получению полупроводниковых пластин с меньшим количеством дефектов.

Литература

1. Zantye P.B., Kumar A., Sikder A.K. Chemical mechanical planarization for microelectronic applications // Mater. Sci. Eng. Rep. 45, 89, FL, USA (2004).
2. 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).
3. 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).
4. Гольдштейн Р.В. Химико-механическое полирование. Модели процесса / Р.В. Гольдштейн, Н.М. Осипенко. – М.: Институт проблем механики Российской акад. наук, 2009. – 40 С.
5. Oliver M R. Chemical-Mechanical Planarization of Semiconductor Materials. Berlin (Germany): Springer Series in Materials Science (SSMATERIALS, Vol. 69), 2004. – 428 P.
6. Palla B J, Shah D O. Correlation of observed stability and polishing performance to abrasive particle size for CMP. In Proceedings of the IEEE/CPMT International Electronics Manufacturing Technology (IEMT) Symposium. 1999. – pp. 362–369.
7. Zhao B, Shi F G. Chemical mechanical polishing: Threshold pressure and mechanism. Electrochem Solid-State Lett. 1999. – Vol. 2, №3. – pp.145–147.

8. Терашкевич Д.И., Бокова Е.С., Гинзбург А.С., Коваленко Г.М. Анализ микроструктуры полировальных материалов на основе полиуретанов Пластические массы, №1–2, 2021. С. 3–6. DOI: 10.35164/0554-2901-2021-1-2-3-6.
 9. Бокова Е.С., Терашкевич Д.И., Коваленко Г.М., Евсюкова Н.В. Применение композиционных полимерных материалов в процессе химико-механической полировки диэлектрических слоев интегральных схем. Известия Вузов Технология текстильной промышленности. №6, 2021. С. 286-292. DOI: 10.47367/0021-3497-2021-6-286.
 10. Бокова Е.С., Терашкевич Д.И., Коваленко Г.М., Гинзбург А.С. Полировальные материалы на основе полиэфируретанов для процесса химико-механической полировки диэлектрических слоев интегральных схем. Материаловедение, №1, 2022. С. 24–33. DOI: 10.31044/1684-579X-2022-0-1-24-33.
-