

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. А.Н.
КОСЫГИНА (ТЕХНОЛОГИИ. ДИЗАЙН. ИСКУССТВО)»

На правах рукописи



Терашкевич Дмитрий Игоревич

**РАЗРАБОТКА ПОЛИРОВАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ ДЛЯ ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОЙ
ПЛАНАРИЗАЦИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЕВ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛАСТИН**

Специальность 2.6.11

Технология и переработка синтетических и природных полимеров и
композитов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Елена Сергеевна Бокова

Москва 2023

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ХИМИКО–МЕХАНИЧЕСКОЙ ПЛАНАРИЗАЦИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЕВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛАСТИН	9
1.1 Теоретические основы и технологические аспекты процесса химико-механической планаризации	9
1.2 Полировальные материалы и их роль в процессе химико-механической планаризации	16
1.3 Полировальные материалы на основе полиуретанов и способы их производства	25
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	43
2.1 Объекты исследования	43
2.2 Методы исследования	45
2. Методика проведения процесса ХМП и определение параметров его эффективности	49
ГЛАВА 3 АНАЛИЗ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЛИРОВАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ДЛЯ ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ПЛАНАРИЗАЦИИ	53
3.1 Классификация полировальных материалов по их функциональному назначению и структуре	53
3.2 Идентификация химического состава промышленных образцов полировальных материалов	70
ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА МЯГКИХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ПЛАНАРИЗАЦИИ КРЕМНИЕВЫХ ПЛАСТИН	87
4.1. Разработка мягких полировальных материалов на основе нетканой матрицы и полимерного связующего	87
4.2. Разработка мягких пленочных полировальных материалов	93
4.3 Апробация мягких полировальных материалов в производственных условиях	103
ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕСТКИХ ПОЛИРОВАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	105
5.1 Получения жестких полировальных материалов твердотельным методом вспенивания	105
5.2 Разработка полировальных материалов с использованием микросфер и абразивного наполнителя	116
ВЫВОДЫ	129
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	132
ПРИЛОЖЕНИЯ	153

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Одним из критериев оценки конкурентоспособности промышленных отраслей и фактором экономической независимости страны, является уровень современного производства и эффективность использования полимеров и материалов на их основе. Одной из таких отраслей является микроэлектронная промышленность, где начиная с двухтысячных годов стали активно применять технологию химико-механической планаризации (далее ХМП), реализация которой невозможна без применения полимерных материалов.

Представляя собой комбинацию химического и механического воздействия на полупроводниковые пластины с целью глобального выравнивания их поверхности, технология ХМП предполагает использование расходных материалов, среди которых особое место занимают полировальные диски.

В зависимости от целей полировки и производимого изделия, полировальные системы можно условно разделить на мягкие, представляющие собой многослойные композиционные материалы из пористого покрытия, волокнистой основы и клеевого слоя, защищённого полимерной пленкой, и жесткие – пористые пластины или листы с основой или без основы. При этом для формирования функционального слоя используют различные полимерные композиции, позволяющие получать разнообразные изделия с большой вариативностью конфигураций и размеров пор.

Особый интерес для потребителей представляют полировальные материалы семейства IC1010 и IC1000 – жесткие диски с ячеистой пористой структурой закрытого типа, производимые компанией DOW (США). Эти диски, как и основная масса полировальных материалов для производства интегральных схем, в настоящее время производятся в США и Японии такими компаниями как Rohm and Haas (США) и Cabot (США), Nitta Haas (Япония), что, в свете наложенных на ведущих производителей микроэлектроники санкций, делает невозможным их прямое приобретение.

Это вызывает необходимость проведения исследований по разработке отечественных аналогов полировальных материалов для планаризации полупроводниковых пластин.

Степень разработанности темы. Вопросы разработанности темы, с указанием основных научных школ и ученых, занимающихся созданием и применением полировальных материалов для процесса ХМП, подробно рассмотрены в Главе 1 настоящей работы.

Цель работы разработка научно – обоснованных подходов и технологических решений к проектированию и получению полировальных материалов на основе полиэфируретана для процесса химико-механической планаризации кремниевых пластин.

В соответствии с поставленной целью в работе решены следующие **задачи:**

–проведен анализ литературных источников, ранее выполненных теоретических работ и экспериментальных исследований, и научно обоснованы подходы к разработке мягких и жестких полировальных материалов для процесса ХМП;

–проанализирована структура и химический состав образцов полировальных материалов ведущих иностранных производителей, обоснован способ формирования их пористой структуры;

–установлена взаимосвязь параметров эффективности процесса планаризации с основными характеристиками полировальных материалов – твердостью, упругостью, пористостью и размером пор;

–предложены технологические решения, проведено лабораторное прототипирование и натурные испытания мягких и жестких образцов полировальных материалов в условиях производственной обработки полупроводниковых пластин;

–предложен и обоснован механизм «работы» полученных материалов в процессе ХМП.

Методология и методы исследования. При выполнении работы применены эмпирический, феноменологический и структурный подходы,

согласно которым за основу для прототипирования материалов с заранее прогнозируемой структурой и комплексом свойств взяты образцы расходных материалов для микроэлектроники ведущих мировых производителей; осуществлен их детальный анализ; выявлено наличие тех или иных структурных признаков, особенностей и отличий для установления взаимосвязи между составом исходных полимерных композиции, структурой и свойствами полученных на их основе материалов.

Научная новизна работы:

– предложены научно – обоснованные подходы и технологические решения к проектированию и получению полировальных материалов на основе полиэфируретанов, включающие разработку полимерных композиций и реализацию их направленного структурообразования с целью получения материалов, обеспечивающих эффективность обработки полупроводниковых кремниевых пластин в процессе ХМП;

– с учетом структурных признаков, химического состава, способов порообразования и технологических особенностей переработки полиэфируретанов из разных состояний, предложена классификация полировальных материалов для процесса химико-механической планаризации;

– разработаны условия модификации нетканых материалов, пропитанных растворами полиэфируретанов, путем их дополнительной обработки смесью ДМФА с водой для обеспечения равномерного пленочного распределения связующего на волокне, адгезионной связи волокон поверхностного и объемных слоев, позволяющие получать мягкие полировальные материалы с высокими эксплуатационными характеристиками;

– разработан способ получения мягкого полировального материала из раствора полиэфируретана, модифицированного глицерином, представляющего собой пористую градиентную пленку с «каплевидными» порами абразивно обработанную со стороны наибольшего диаметра пор, что создало условия для накопления в них большего количества суспензии, во

избежание ее недостатка в зоне контакта между полировальным материалом и полируемой пластиной;

– с использованием твердотельного метода вспенивания установлено, что неравномерные профили скорости полировки характерны для материалов с порами менее 50 мкм, независимо от других характеристик, таких как твердость полимера, пористость и морфология пор, а также технологических параметров процесса ХМП;

– впервые предложена модификация полиуретанов полыми полимерными микросферами и абразивным наполнителем для получения жестких полировальных сферопластов методом реакционного формования, позволяющих решить компромиссную задачу одновременного обеспечения качества и эффективности процесса ХМП без перехода с жесткого материала на мягкий;

Теоретическая значимость. Полученные результаты исследования расширяют представления о способах структурообразования полиуретанов при переработке из разных состояний. Предложенные подходы к модификации полиуретановых композиций создают предпосылки для разработки новых рецептур, технологических способов и технических приемов их переработки для получения высокоэффективных полировальных материалов для процесса химико–механической планаризации.

Практическая значимость. В результате выполнения работы разработаны мягкие и жесткие полировальные материалы для химико–механической планаризации кремниевых пластин. Получены образцы полировальных материалов и проведена их апробация в условиях производственной обработки полупроводниковых кремниевых пластин в ООО «НМ-ТЕХ». Установлена высокая эффективность разработанных материалов: скорость съема 3500-3750 Å/мин; рабочий ресурс –400 пластин; высокую плоскостность полируемой пластины с топологической нормой 250нм; практическое отсутствие дефектов.

Основные положения выносимые на защиту.

1) Результаты экспериментальных исследований, подтверждающие целесообразность формирования пористых структур полировальных материалов с определенной конфигурацией и размером ячеек, как способа повышения эффективности их использования в процессе химико-механической планаризации кремниевых пластин.

2) Разработанные технологические и технические приемы модификации нетканых материалов и полиуретановых пленок, направленные на получение высокоэффективных полировальных материалов для процессов ХМП.

3) Применение твердотельного метода вспенивания для прогнозной оценки степени влияния параметров пористой структуры (пористость, размер пор), а также физико-механических характеристик полировальных материалов на основные показатели процесса ХМП.

4) Механизмы работы полировальных материалов в процессе ХМП;

6) Результаты производственных испытаний разработанных полировальных материалов в процессе химико-механической планаризации кремниевых пластин.

Апробация результатов. Результаты работы доложены и обсуждены на научных конференциях: Всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах», 21 – 22 апреля 2020 г., Казань, Россия; Всероссийская научная конференция молодых исследователей с международным участием «Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (ИНТЕКС-2020)», 14 – 16 апреля 2020 г., Москва, Россия; Третий международный Косыгинский форум «Современные задачи инженерных наук», международный научно-технический симпозиум «Повышение энергоресурсоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности», посвященный 110-летию А.Н. Плановского (ISTS «EESTE-2021»), 20 – 21 октября 2021 г., Москва, Россия; 5 International Conference on Industrial Informatics - Computing Technology, Intelligent Technology, Industrial

Information Integration ICPCII-2021 (Китай); Всероссийская научная конференция молодых исследователей с международным участием «Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (ИНТЕКС-2023)», 17 – 20 апреля 2023 г., Москва, Россия; III Всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах», 10-12 апреля 2023 г., Казань, Россия; XIV Международный форум «Перспективные задачи инженерной науки» 17 мая 2023 г., Москва, Россия; Круглый стол с международным участием «Технический текстиль – основа научно-технического развития России». 23 мая 2023, Москва, Россия

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 11 печатных работах: 4 из которых – в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, 1 – включена в международную базу цитирования SCOPUS, 7 статей опубликованы в материалах различных научных конференций.

Структура и объем работы. По своей структуре диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов по работе, списка литературы, приложений. Работа изложена на 155 страницах машинописного текста, содержит 86 рисунка, 19 таблиц. Список литературы включает 216 библиографических и электронных источников. Приложение представлено на 2 –ух страницах.

ГЛАВА 1. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ХИМИКО – МЕХАНИЧЕСКОЙ ПЛАНАРИЗАЦИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЕВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛАСТИН

1.1 Теоретические основы и технологические аспекты процесса химико-механической планаризации

Современные достижения в области технологии изготовления интегральных схем (ИС) позволяют в значительной степени увеличить количество активных элементов полупроводниковых устройств, при одновременном уменьшении их размеров, вплоть до наноуровня [1,2].

По мере уменьшения геометрии отдельных элементов ИС становится более сложным обеспечение высокого разрешения (четкости изображения) на их неплоской поверхности с помощью фотолитографии [1-4]. Исходя из этого, задача достижения высокой степени плоскостности межслойных диэлектриков является актуальной.

Для улучшения топологии полупроводниковых пластин применяют различные методы планаризации, которые призваны уменьшать перепады высот между низшими и высшими точками их рельефа вплоть до получения полностью плоской поверхности (глобальной планаризации).

К методам планаризации, используемым при производстве микроэлектроники, относятся реактивное обратное ионное травление, термическое оплавление борофосфосиликатного стекла (*BPSG*), спиновое травление, спиновое осаждение (*SOG*), а также метод химико–механической планаризации (*СМР*) (ХМП, русс). [1-5,6].

Возможность достижения глобальной плоскостности на уровне нескольких сотен ангстрем, малое количество дефектов, использование для сверх плоского упрочнения кремниевых пластин, металлизированных слоев, промежуточных диэлектриков, вольфрама, меди и др., а также относительная простота реализации, делает метод ХМП наиболее востребованным по сравнению с другими перечисленными методами обработки полупроводников (рис.1.1) [7,8].

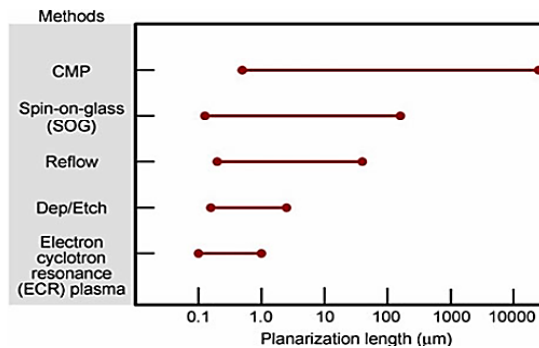


Рисунок 1.1 – Планаризационные длины при применении различных методов планаризации [7]

Разработанный в начале 80-х годов XX века и впервые внедренный компанией *IBM*, процесс ХМП в настоящее время является самой быстроразвивающейся технологией в производстве микроэлектронных изделий с топологическими нормами менее 180 нм и составляет до трети всех операций при производстве чипов [7-10].

С точки зрения достижимого результата, ХМП – это процесс глобальной планаризации, при котором поверхность полируемой пластины выравнивается с использованием синергетического эффекта химического и механического воздействия (рис.1.2)[4].

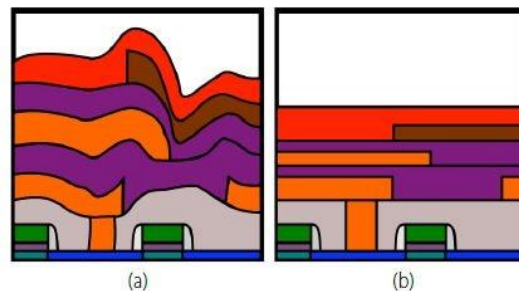


Рисунок 1.2. – Морфология слоев интегральных схем без (а) и с использованием (б) процесса ХМП (воспроизведено по ссылке [11])

При этом, во многих работах [1–5,11], аббревиатура ХМП, расшифровывается как химико – механическая полировка, что является также справедливым с точки зрения реализации этого процесса, который заключается в полировании полупроводниковой пластины полировальным материалом в присутствии абразивной суспензии.

На рис. 1.3 приведена принципиальная схема наиболее распространённой установки для ХМП, используемой в серийном производстве.

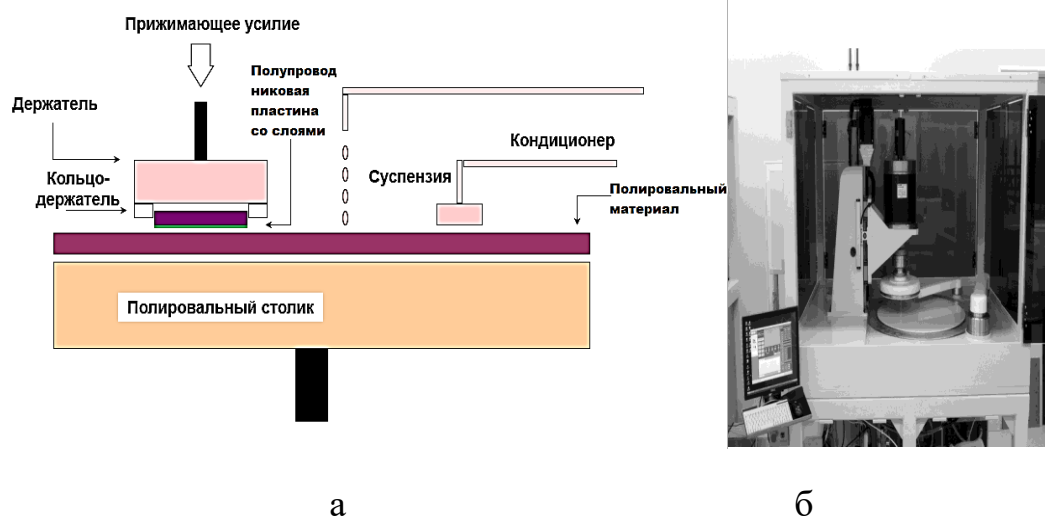


Рисунок 1. 3 – Схема реализации процесса ХМП (а). Тестер ХМП со сверхнизкой прижимной силой для 300-миллиметровой пластины (б) [12]

Установка состоит из круглого полировального стола, к которому прикреплен полировальный материал (англ. *pad* («накладка, подушка»)), и полировальной головы с фиксированной на ней полупроводниковой пластиной. Полупроводниковая пластина и полировальный материал находятся во вращательном движении относительно друг друга, при этом в зону контакта между ними постоянно подается абразивная полирующая суспензия.

Наиболее часто применяемыми абразивными суспензиями являются суспензии на основе оксида алюминия, кремния и церия, которые представляют собой водные композиции, содержащие от 0,1 до 25 мас.% абразивных частиц размером порядка 100 нм [5,13,14] и дополнительные ингредиенты, такие как окислители, комплексообразователи, ингибиторы коррозии, диспергирующие агенты, регуляторы *pH*.

Суспензия подается с помощью насоса в центр полировального диска, откуда центробежная сила распределяет ее по всей поверхности полировального материала в зону контакта между ним и обрабатываемой пластиной [15–17].

Состав суспензии и механизм ее подачи обеспечивают одновременное абразивное механическое истирание и химическое травление полируемого материала, что приводит к удалению неровностей с его поверхности [15-18].

Вид используемой суспензии зависит от химической природы и механических свойств полируемых пластин. Так при планаризации кремниевых пластин в качестве полирующей суспензии используют суспензию оксида кремния в воде. В этом случае процесс ХМП представляет собой симбиоз химического и механического воздействия на полируемое изделие, в котором фактическое удаление слоя диэлектрика достигается путем прямого нуклеофильного воздействия частиц оксида кремния на связь $Si - O$ поверхностного слоя полируемой пластины (рис. 1.4).

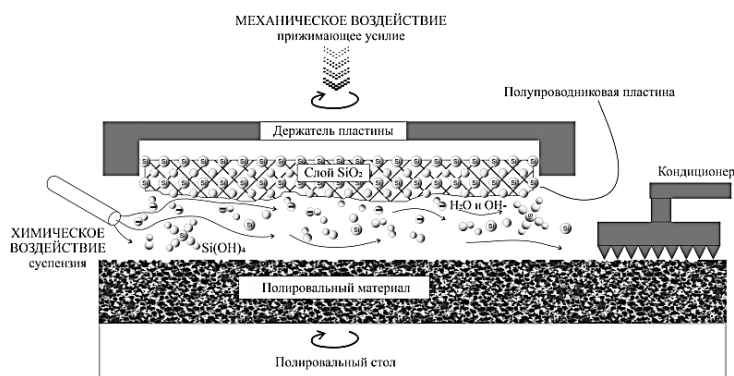


Рисунок 1.4—Схема процесса ХМП кремниевой пластины

Для поддержания параметров полировального материала в стабильном состоянии и во избежание снижения скорости удаления материала с полируемой пластины, установки ХМП снабжены абразивным диском (кондиционером), вращающимся под давлением по поверхности полировального материала.

Кондиционер представляет собой алмаз (алмазная крупка) с гальваническим покрытием, прикрепленным к диску из нержавеющей стали методом электрохимического осаждения (рис. 1.5) [19-21]. Он используется как для предварительного кондиционирования полировального материала, так и для основного кондиционирования в течение полного цикла обработки пластин в процессе ХМП.

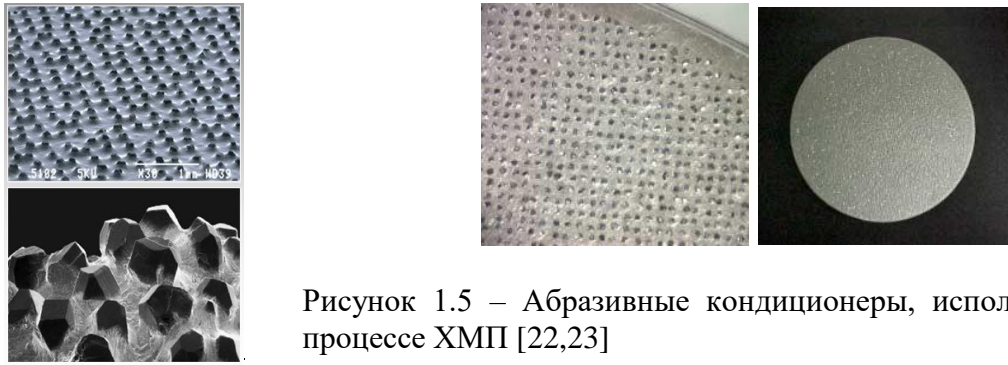


Рисунок 1.5 – Абразивные кондиционеры, используемые в процессе ХМП [22,23]

Предварительное кондиционирование носит название приработки, включает в себя кондиционирование полировального материала в течение определенного времени и полировку ряда фиктивных пластин для стабилизации скорости удаления [24,25]. Целью предварительного кондиционирования является увеличения шероховатости полировального материала (рис. 1.6).

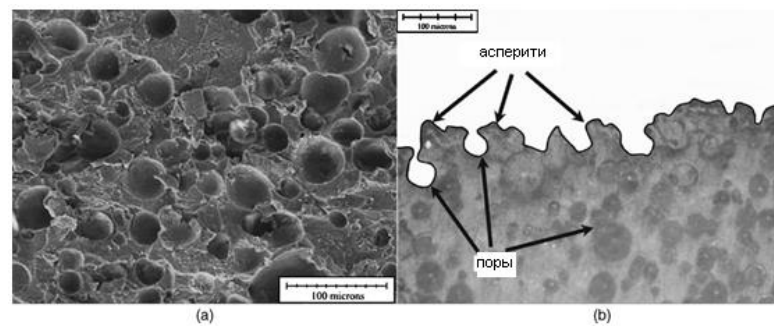


Рисунок 1.6 – СЭМ изображение поверхности полировального материала (а) и его поперечного сечения (б) после предварительного кондиционирования [26]

Основное кондиционирование в процессе полировки необходимо для регенерации поверхности полировального материала, предотвращения ее «остекления», восстановления требуемой шероховатости, а также удаления отработанной суспензии [27–29].

Процесс кондиционирования сам по себе достаточно противоречив. С одной стороны без процесса кондиционирования скорость удаления слоев с полируемой пластины резко падает в течение короткого времени (примерно 5–10 мин), а с другой абразивный процесс влияет на износ полировального материала во время полировки, приводя к уменьшению его толщины [30–37].

К основным технологическим параметрам процесса ХМП относятся скорость полировки, давление прижима полирующей головы, расход суспензии, число абразивного кондиционирования.

Основным показателем эффективности процесса ХМП является скорость удаления слоя диэлектрика RR (*Removal Rate*)—среднее количество материала (определяется по 49 точкам полируемой пластины) удаленного за определенный промежуток времени. В случае обработки кремниевых пластин происходит удаление тетраэтилортосиликата ($TEOS$). Размерностью параметра RR является $\text{Å}/\text{мин}$ или $\text{мкм}/\text{мин}$ (рис. 1.7 а) [38,39]. Часто, в дополнение к показателю RR , применяют показатель $WIWNU$ (*Wafer in Wafer non Uniformity*)— неоднородность внутри пластины, определяемое как стандартное отклонение скорости удаления от среднего значения, выраженное в % (рис. 1.7б).

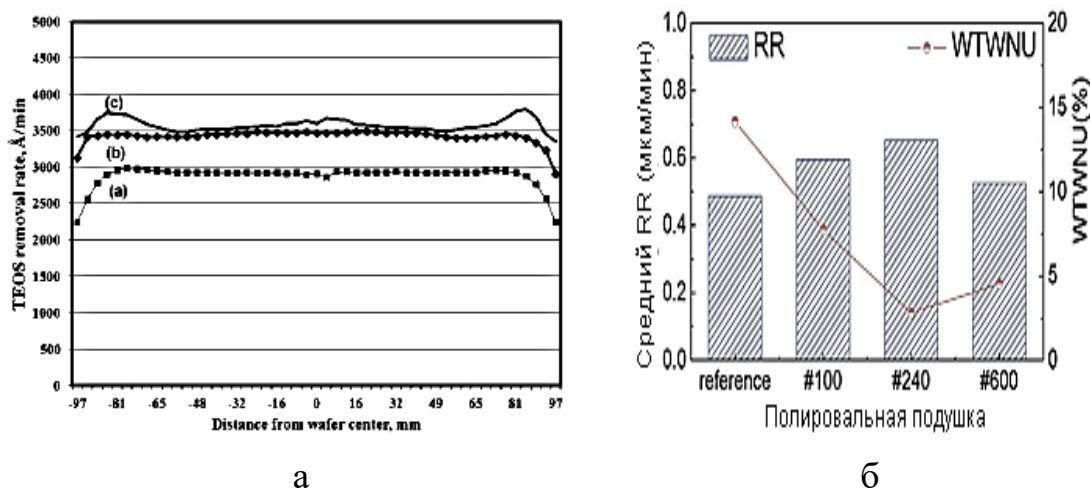


Рисунок 1.7 – а – Влияние твердости ТПУ на скорость удаления $TEOS$ для трех образцов, отличающихся твердостью. Ось X - точки измерения толщины пластины диаметром 200 мм от центра пластины к краям [38]. б– Скорость удаления и неоднородность от пластины к пластине в зависимости от вида полировального материала [39].

Дефекты, возникающие в процессе ХМП, включают органические остатки, водяные «знаки», прилипшие частицы абразива, коррозионные отверстия и царапины [40–45]. Царапины не могут быть обнаружены непосредственно после процесса ХМП, а обычно выявляются после травления [44,46]. Наиболее типичные виды царапин приведены на рис. 1.8.

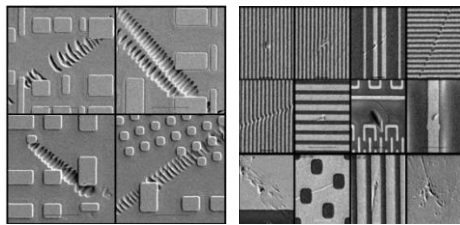


Рисунок 1.8 – Различные виды царапин, наблюдаемые в процессе ХМП (воспроизведено по ссылке [44]).

В литературе имеет место описание нескольких возможных причин образования отверстий и царапин [47-78], которые могут быть разделены на причины, связанные с нарушением условий процесса ХМП (пониженное давление, скорость и т.д.), и причины, связанные со структурой и свойствами расходных материалов (абразивной суспензии, кондиционера и полировального материала) (табл. 1.1)

Таблица 1.1 – Причины возникновения дефектов полируемых пластин в процессе ХМП и возможные варианты их устранения [воспроизведено по ссылке 44]

Вид дефекта	Причина возникновения	Возможные решения
Частицы	Остатки суспензии. Побочные продукты полировки	Механическая или химическая очистка
Макро царапины	Крупные/твердые инородные частицы на полировальном материале	Кондиционирование полировальных материалов. Чистка полировальных материалов.
Микро царапины	Агломерация суспензии. Неровности полировального материала	Чистка фильтров для подачи суспензии Кондиционирование полировального материала
Коррозия	Химический состав суспензии	Оптимизация химического состава
Расслоение оксидной пленки	Слабая адгезия Усилие сдвига при ХМП	Улучшение адгезии Снижение давления
Органические остатки	Недостаточная очистка Остаточные компоненты суспензии	Механическая или химическая очистка Улучшение качества суспензии

Разработки, направленные на снижение поверхностных дефектов полируемых пластин в процессе ХМП, включают в себя не только применение новых абразивных суспензий и более эффективных абразивных кондиционеров, но и совершенствование структуры и свойств полировальных материалов, которые, по мнению авторов многочисленных работ [6, 38, 63–66, 74,75] играют доминирующее влияние на основные

параметры эффективности процесса ХМП – скорость удаления слоев диэлектрика и равномерность их съема с полируемой пластины.

1.2 Полировальные материалы и их роль в процессе химико-механической планаризации

Как было показано в предыдущем разделе, для проведения процесса ХМП необходимы расходные материалы, к которым относят абразивную суспензию, алмазные кондиционеры и полировальный материал, который будет являться предметом рассмотрения настоящего раздела и всей работы в целом.

Из рис. 1.9 видно, что процесс ХМП включает в себя контакт между полируемой пластиной и полировальным материалом (истирание двух субстратов) через слой абразивной суспензией [18]. При этом этот контакт постоянно нарушается алмазным кондиционированием, которое необходимо для предотвращения сглаживания поверхности полировального материала и сохранения его шероховатости.

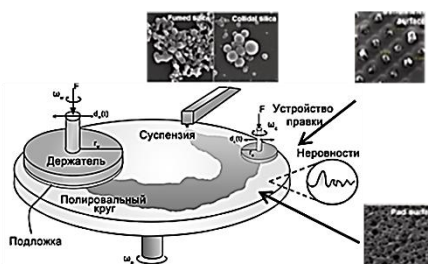


Рисунок 1.9 –Схема процесса ХМП с обозначением основных расходных материалов

Явление сглаживания поверхности полировального материала в процессе ХМП носит название «остекления», которое возникает из-за накопления шлама в порах полировального материала, приводит к уменьшению выступов на его поверхности и резко снижает скорость планаризации [15,20,73,77,78].

В работах [19,29,79] показано, что «остекление» поверхности полировального материала вызвано его пластической деформацией, которая

обратно пропорциональна модулю упругости. Полировальные материалы с низким модулем будут иметь более высокую скорость возникновения пластической деформации, которая приведёт к более быстрому образованию глазурованных участков на их поверхности.

На рис. 1.10 показан исходный полировальный материал (*New pad*), материал после входного кондиционирования (*Run-in pad*) и материал через 10, 20 и 50 минут после начала шлифования (10,20,50 *min/polish*). Видно, что уже через 10 мин полирования материала происходит «остекление» его поверхности, которое достигает максимума после 50-и минут обработки [26].

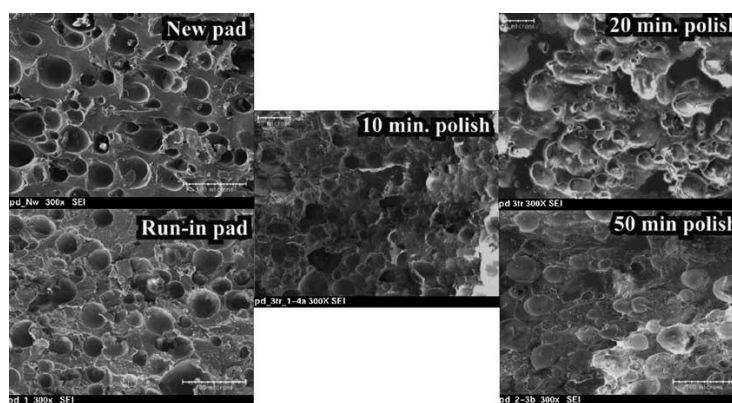


Рисунок 1.10– Этапы срока службы полировального материала без кондиционирования и после кондиционирования (воспроизведено по ссылке [26])

Как правило, полировальный материал обладает пористой структурой, а также имеет дополнительно нанесенные канавки. Поры поверхностного слоя полировального материала служат своеобразными резервуарами для накопления суспензии [18,75], а канавки способствуют равномерному распределению суспензии по площади полируемой пластины и полировального материала [8, 80-92].

Из вышесказанного, очевидно, что на процесс планаризации в основном влияют параметры поверхности полировального материала, такие как шероховатость, пористость, форма и глубина пор, а также тип и геометрия канавок, нанесенных на полировальный диск.

Шероховатостью называют совокупность неровностей поверхности с относительно малыми шагами, выделенную с помощью длины l базовой линии, проводимой относительно профиля поверхности (рис. 1.11) [93].

Из всех приведенных параметров для характеристики поверхности полировального материала наиболее часто применяют параметры R_a и R_{max} . Первый практически не влияет на профиль полировки, тогда как второй, в большей степени вызывает отклонение от средней линии [12, 94–107].

Одним из традиционных и широко распространенных методов определения характеристик шероховатости является профилирование поверхности стилуса контактного типа (рис.1.12).

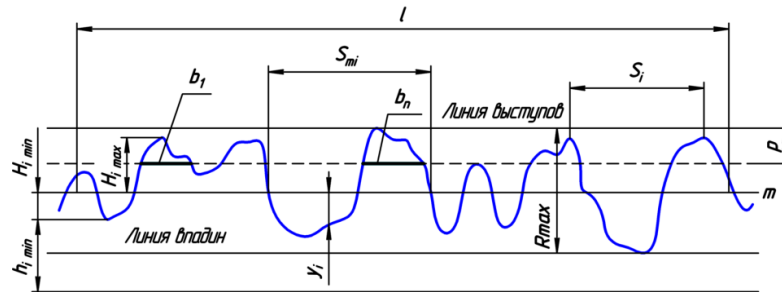


Рисунок 1.11 –Номинальный профиль и характеристики шероховатости поверхности где:

l – базовая длина; m – средняя линия профиля; S_{mi} – средний шаг неровностей профиля; S_i – средний шаг местных выступов профиля; H_{imax} – отклонение пяти наибольших максимумов профиля; H_{imin} – отклонение пяти наибольших минимумов профиля; h_{imax} – расстояние от высших точек пяти наибольших максимумов до линии параллельной средней и не пересекающей профиль; h_{imin} – расстояние от низших точек пяти наибольших минимумов до линии, параллельной средней и не пересекающей профиль; R_{max} – наибольшая высота профиля; y_i – отклонения профиля от линии m ; p – уровень сечения профиля; b_n – длина отрезков, отсекаемых на уровне p . Высота параметры: R_a – среднее арифметическое из абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой длины; R_z – наибольшая высота профиля, сумма высоты наибольшего выступа профиля и глубины наибольшей впадины профиля в пределах базовой длины. R_a , R_z и R_{max} определяются на базовой длине l , которая может принимать значения из ряда 0,01; 0,03; 0,08; 0,25; 0,80; 2,5; 8; 25 мм. При этом параметр R_a является предпочтительным (воспроизведено по ссылке [93])

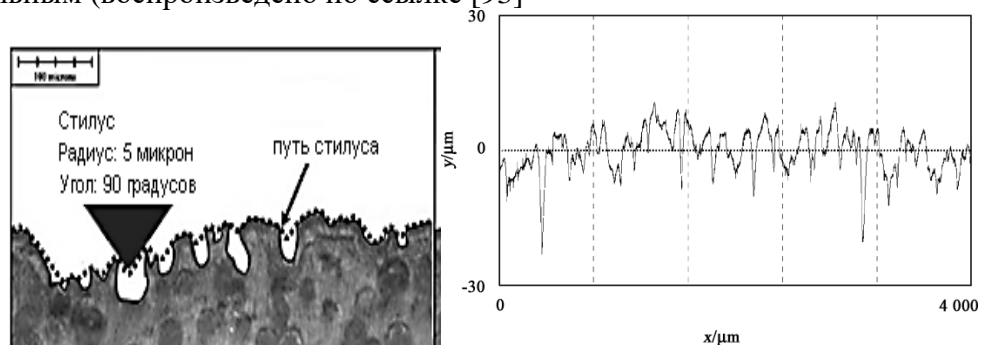


Рисунок 1.12–Траектория 10 мкм, угол наклона стилуса 90° по фактическим элементам поверхности (приблизительно в масштабе) (а) [26].Топография поверхности полировального диска IC1000 (б) [12]

Как было отмечено выше на поверхность полировальных материалов наносят специальные канавки, которые имеют разную геометрию нарезки (рис.1.13), предотвращают гидропланирование полируемой пластины по поверхности полировального материала, обеспечивают равномерное распределение суспензии, и попадание достаточного ее количества в объем полировальной пластины [12].

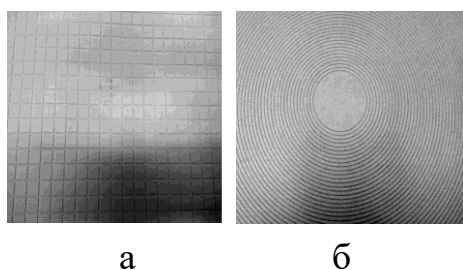


Рисунок 1.13– Фотографии поверхности полировальных дисков а – взаимно перпендикулярные канавки (англ. XY канавки); б – концентрические канавки (англ. CC канавки) [12].

Канавки в среднем составляют около 5 % площади поверхности полировального материала и незначительную долю его поперечного сечения (примерно 2% объема).

В работе [108] показано, что при одинаковой подаче полирующей суспензии, скорость полировки выше у материалов с концентрическими канавками (CC), нежели с взаимно перпендикулярными (XY). В тоже время профиль полировки более однороден в случае применения канавок типа XY.

Чой и соавторы [66] изучили синергетическое влияние пор и канавок полировального материала на формирование царапин, используя три типа полировальных дисков: полировальный диск только с порами, полировальный материал только с канавками, и полировальный материал, с порами и с канавками. На Рис. 1.14 показаны СЭМ – изображения царапин, появившихся на пластинах с рисунком *STI*, отполированных с использованием трех типов полировальных материалов. Видно, что полировальный материал (в), содержащий как поры, так и канавки, приводит к образованию коротких царапин в форме «висящих» меток, в то время как первые два материала оставляют дефекты в виде отверстий и крупных царапин.

Процесс взаимодействия между полируемой пластиной и полировальным материалом, а следовательно состояние полируемой пластины, зависят не только от их структуры, но и от таких механических характеристик как упругость, жесткость, твердость, сопротивление истиранию, которые в результате трибомеханического воздействия могут изменяться [78]. Поверхность обрабатываемой пластины обычно жесткая и хрупкая, в то время как полировальный материал может быть жестким или мягким.

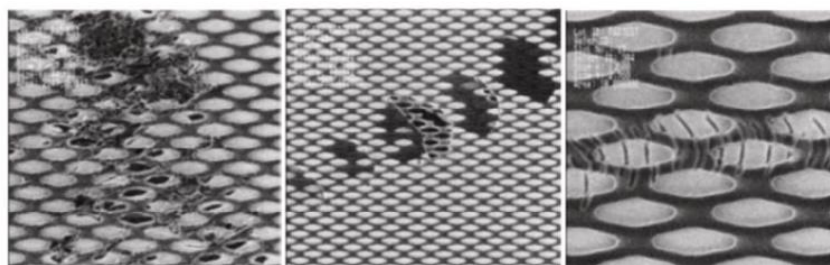


Рисунок 1.14—СЭМ - изображения царапин, образованных на пластинах с рисунком *STI* после ХМП с использованием полировальных материалов с только канавками (а), только порами (б) и с порами и канавками (в) [66]

В работе [70] рассмотрено появление дефектов на полируемых пластинах при использовании жестких и мягких полировальных дисков. Показано, что мягкий полировальный материал, с более низким давлением на полируемую пластину, создает меньше царапин [70,71]

В работе [72] количественно проанализировали топографию и свойства новых и отработанных полировальных материалов для корреляции с образованием дефектов на пластинах меди. Обнаружено, что в результате разрушения полировального материала, его средний модуль упругости снизился с 0,66 до 0,34 ГПа, а средняя твердость уменьшилась с 0,05 до 0,03 ГПа. Напротив, средний радиус кривизны полировального материала увеличился с 16 до 93 мкм в результате регенерации его поверхности, что привело к уменьшению образования очевидных царапин. В данном эксперименте, царапины анализировались с помощью метода оптического сканирования после полировки в присутствии только воды. Тем самым удалось разделить царапины, связанные с действием абразивной суспензии, и

царапины, связанные со структурой поверхностного слоя полировального материала.

Рассмотрим более подробно механическое поведение полировальных материалов, которое играет первостепенную роль в удалении продуктов реакции с поверхности пластины, а также способствуют транспортировке суспензии для улучшения химического взаимодействия [4,109]

С учетом вышесказанного, принимая во внимание, что полировальный материал имеет пористую структуру, которая постоянно регенерируется в результате абразивной обработки кондиционером, состояние его объемной части и поверхностного слоя различаются по жесткости. За счет постоянного вскрытия пор, на поверхности полировального материала образуется мягкий слой, а сердцевина (объемный слой) остается жесткой. Таким образом, модуль упругости сердцевины полировального материала (объемный модуль) отличается от модуля упругости тонкого и мягкого пористого поверхностного слоя [110, 111].

Так как в течение коротких временных контактов, которые происходят во время процесса полировки, доминирующим является упругое поведение полировального материала, наиболее приемлемой моделью для его описания является модель «пружин» (рис.1.15) [112,113]

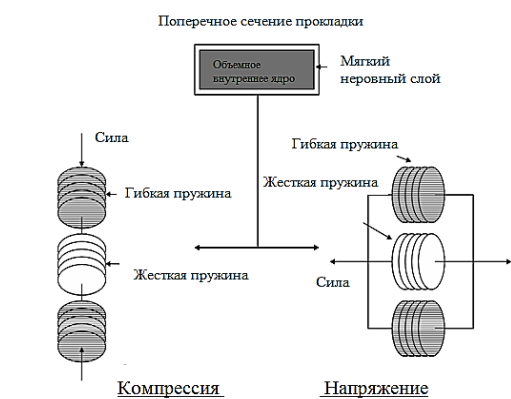


Рисунок 1.15 – Концептуальное представление поведения полировального материала во время испытаний на сжатие и растяжение. Гибкая пружина соответствует мягкому пористому слою, а жесткая пружина – твердой сердцевине полировального материала. В то время как поведение гибкой пружины доминирует при испытании на сжатие, жесткая пружина ведет себя доминирующе при испытании на растяжение (воспроизведено по ссылке [113])

Согласно приведенной схеме, упругие свойства поверхностного слоя полировального материала могут быть представлены гибкой пружиной, в то время как свойства объемного слоя – жесткой [112].

Если модуль упругости (объем + поверхностный слой) измеряется при растяжении, то поведение полировального материала может быть описано с

использованием гибких и жестких пружин, расположенных параллельно. Если модуль упругости полировального материала измеряется при сжатии, то его поведение может быть описано с использованием гибких и жестких пружин, расположенных последовательно.

При измерении напряженно–деформированного состояния полировального материала при растяжении доминирующим является поведение жесткой пружины. Это означает, что модуль упругости объемной части полировального материала можно измерить с помощью экспериментов на растяжение. При измерении напряженно-деформированного состояния при сжатии доминирующим является поведение гибкой пружины, которая более чувствительна к малой нагрузке и может деформироваться намного раньше, чем жесткая. При этом, как правило, модуль объемной части полировального материала более чем в 30 раз больше, чем модуль поверхностного слоя.

На модули упругости при сжатии и растяжении оказывает влияние плотность полировального материала, значение которой коррелирует со значением пористости.

В процессе ХМП существует определённый компромисс между эффективностью процесса, т.е. скоростью полировки, которая выше в случае применения жестких полировальных материалов, и качеством полируемой пластины, которое выше в случае использования мягких полировальных дисков. Для разрешения этого компромисса на практике, как правило, применяют разные полировальных материалов в зависимости от стадии полировки. Например, сначала необходим высокоэффективный процесс планаризации с использованием более жестких материалов (иногда металлических пластин), а затем процесс полировки с использованием мягких полировальных материалов для устранения технологических повреждений, вызванных первым этапом. Такой подход далек от оптимального, так как требует много времени и затрат на переналадку полировальной установки [114,115].

Одним из возможных вариантов решения проблемы выбора между эффективностью применения жестких и мягких полировальных материалов, является создание материала нивелирующего неравномерность скорости удаления материала с пластины из-за неравномерного распределения давления по его поверхности. Другими словами, для перехода к одностадийному процессу ХМП необходим поиск таких полировальных материалов, которые обладали бы дилатантными свойствами, т.е. способностью к увеличению своего объема, под действие деформирующего напряжения [116].

Явление дилатансии является противоположным явлению тиксотропии и проявляется в небольшом сопротивлении системы при низком напряжении сдвига и высоком при большом сдвиговом усилии.

В общем случае напряжение сдвига S и скорость сдвига D вязкоупругих материалов соответствуют уравнению Оствальда,

$$S = kD^n \quad (1.1)$$

где k - константа.

Когда материал имеет число n больше 1,0, он классифицируется как материал с дилатансией.

На рис.1.16 показана взаимосвязь между силой удара и ответной реакцией (отскоком), при испытании вязкоупругого материала [117].

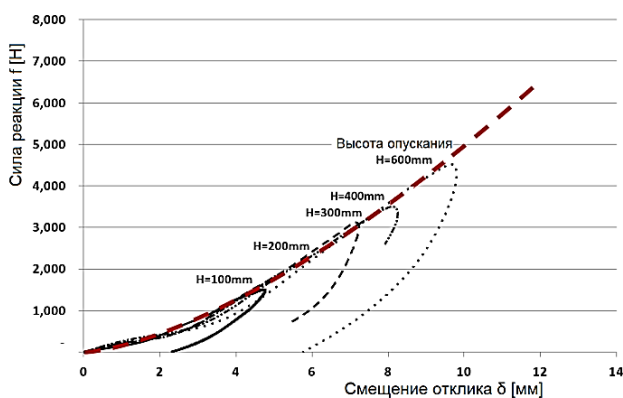


Рисунок 1.16– Характеристики вязкоупругого материала при испытании на падение. (У натурального каучука, который является телом Гука, эта зависимость носит линейный характер, у материалов с дилатантностью – экспоненциальный характер) (воспроизведено по ссылке [117])

Обычно показатели свойств вязкоупругого материала измеряются с помощью реометра или динамического метода, однако при этом используют

скорости, которые во много раз превосходят те, которые используют в процессе ХМП. Исходя из этого, полировальные материалы следует рассматривать с точки зрения постоянной пружины при упругом столкновении с вязкоупругим материалом. Когда к вязкоупругому материалу прикладывается большая скорость сдвига, он становится тверже, чем типичное тело Гука (резина).

Также из теории затухания известно, что когда жидкость движется через вязкоупругий полимерный материал, сила сопротивления F равна:

$$F = C V^n, \quad (1.2)$$

где V -скорость, c –константа.

Основываясь на этих теориях, можно рассчитать отскок металлического шарика при его падении на вязкоупругий материал с различной высоты (рис. 1.18).

Из рис. 1.17 видно, что натуральный каучук является телом Гука ($n = 1,0$), тогда как вязкоупругие материалы 1 ($n = 1,59$) и 2 ($n = 1,22$) обладают дилатантностью. Следовательно, можно ожидать значительного упрочнения их поверхности при приложении больших нагрузок.

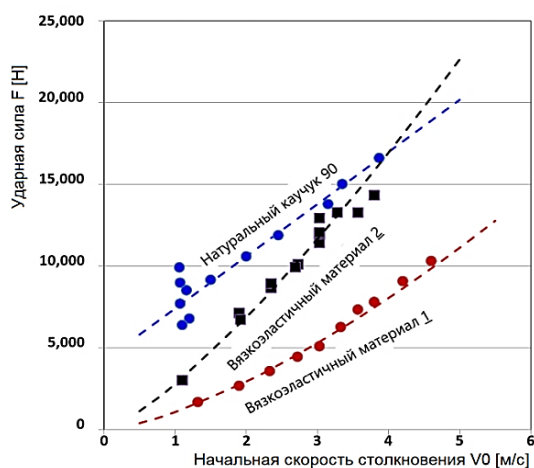


Рисунок 1.17–Зависимость силы реакции от начальной скорости столкновения материала с дилатансией. (Материал Гука (натуральный каучук) - линейный наклон; материалы с дилатансией – экспоненциальное изменение) (воспроизведено по ссылке [117])

Таким образом, по сравнению с обычным полировальным материалом, который демонстрирует линейное увеличение скорости удаления материала в зависимости от давления и скорости процесса ХМП, полировальный

материал с дилатантностью будет демонстрировать экспоненциальную зависимость (рис. 1.18)

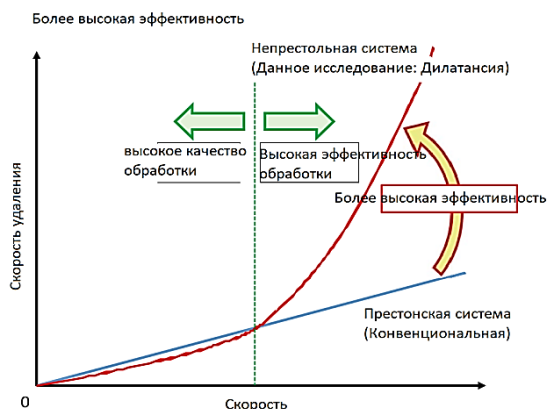


Рисунок 1.18 – Непрестоновская система, основанная на эффекте дилатансии. (Экспоненциальное увеличение скорости удаления должно наблюдаться, если эффект дилатансии проявляется в условиях высокой скорости. В этой системе должна быть достигнута гораздо более высокая скорость удаления по сравнению с обычной системой Престона в области высоких скоростей) (воспроизведено по ссылке [117])

Эта концепция была положена в основу работы [117], где для создания полировального материала, обладающего высокой твердостью для быстрого удаления слоев с полируемой пластины, и мягкостью для высококачественной полировки, была выбрана вязкоупругая монолитная матрица на основе полиуретана с интегрированными в нее наполнителем и абразивными частицами на основе диоксида кремния.

Таким образом, был получен материал со свойствами дилатансии, который действует как мягкое тело для высококачественной полировки при низком напряжении сдвига и как твердое для быстрого удаления слоя диэлектрика при высоком.

1.3 Полировальные материалы на основе полиуретанов и способы их производства

Несмотря на очевидную значимость полировальных материалов в процессе ХМП, в настоящее время нет их общепринятой классификации.

В табл. 1.2 приведены наиболее часто упоминаемые в научной литературе типы полировальных материалов, их коммерческие представители, а также обозначены структурные и функциональные характеристики [81].

Данные таблицы показывают, что все полировальные материалы представляют собой однослойные или многослойные системы, состоящие из

пропитанной основы и /или мягкого, полужесткого или жесткого лицевого покрытия. При этом каждый тип материалов, за исключением типа IV, обладает пористой структурой, которая во много определяет их функциональные свойства и области применения.

Таблица 1.2 –Характеристики полировальных материалов

Характеристика материала	Материал типа I	Материал типа II	Материал типа III	Материал типа IV
Структура	Нетканые основы, пропитанные полимерным связующим («войлоки»)	Нетканая основа с микропористым лицевым покрытием (СК)	Микропористая пленка (лист)	Непористые листы
Микроструктура	Непрерывные пустоты между волокнами	Вертикальные, сильно вытянутые бутылковидные поры	Замкнутые ячеистые поры	Отсутствует
Способность удерживать суспензию	Средняя	Высокая	Низкая	Очень низкая
Марки, коммерческих материалов	Suba TM STT 711 TM Pellon TM	Politex TM Surfin TM UR100 TM WWP3000 TM	IC1000 TM IC1010 TM IC1040 TM FX9 TM	OXP 300 TM OXP 4000 TM NCP-1 TM IC2000 TM
Сжимаемость	Средняя	Высокая	Низкая	Очень низкая
Твердость	Средняя	Низкая	Высокая	Очень высокая
Области применения	Полировка слоев полупроводниковых пластины	Финишная полировка после других процессов ХМП	Полировка слоев вольфрама, кремния, меди	Полировка кремниевых пластин, вольфрама, металлов

Большинство коммерческих марок полировальных материалов разработана и запатентована компанией DuPont®, которая в своих рекламных брошюрах дает краткое их описание, не раскрывая состава и способа получения [118].

Так, например, жесткий полировальный материал IC1000TM описан как: «Подушки IC1000TM – это стандартные полировальные круги для ХМП. Полировальная подушка IC1000 изготовлена из жесткого микропористого полиуретанового материала. Эти свойства позволяют подушке IC1000 обеспечивать локализованное выравнивание, отличную скорость съема, низкую глобальную неоднородность и низкий уровень дефектов...»[118].

Аналогичное описание имеет материал IC1010TM, хотя, как показано в ряде работ [12,119], между ними есть несколько существенных различий. Оба полировальных материала имеют одинаково жесткое верхнее

полиуретановое покрытие, нанесенное на нетканую основу. При этом полировальный материал IC1010™ отличается от IC1000™ более жестким контролем плотности, увеличенной глубиной канавок и большей толщиной верхней слоя. Помимо этого в работе [120], указывается на содержание в материале IC1000 полых алюмосиликатных абразивных частиц в сочетании с другими наполнителями, например, кварцевым песком.

Мягкий материал Suba™ 500 описан как: «.....войлок из полиэстера, пропитанный полиуретаном. Материал специально разработан для базового и промежуточного полирования, когда критически важно достижение высокой точности поверхности. Подушки Suba следует использовать в сочетании друг с другом и с полировальными подушками для окончательной полировки, чтобы получить гладкую поверхность с низким уровнем дефектов в двух- или многоступенчатых процессах...» [118].

Материал Politex™ Ni: « Это классические полировальные подушки для финишной полировки. Politex..... изготовлен из запатентованного полиуретана, имеет уникальную вертикально ориентированную структуру пор и сжимаемую основу. Подложка предназначена для мгновенного восстановления после полирующего сжатия, создавая перекачивающее действие, которое усиливает поток суспензии внутри подушки для достижения оптимального качества полировки поверхности...»[118].

На рисунке 1.19. представлены микрофотографии структур, характерных для некоторых типов полировальных материалов, приведенных в табл.1.3

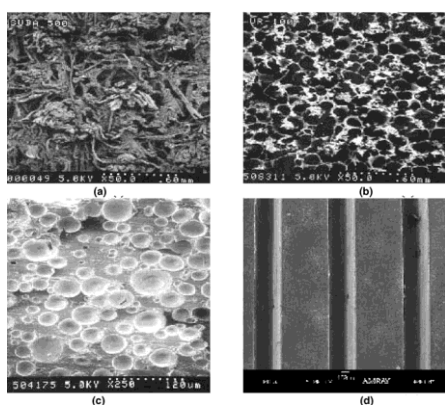


Рисунок 1.19–Наиболее типичные структуры полировальных материалов для ХМП (вид сверху): а - Тип I– Suba 500 TM; б–Тип II– UR100 TM; с–Тип III – IC1000 TM;d– Тип IV– OXP 4000 TM [121]

Все приведенные материалы имеют на поверхности канавки, наличие которых наиболее актуально для не пористых полировальных материалов (рис. 1.19. d).

Общетеоретические представления о способах формирования пористой структуры при переработке полимеров, характеристики, приведенные в табл.1.3, анализ микрофотографий (рис. 1 19) в совокупности с данными ряда публикаций и приведенными описаниями материалов разных типов [122-127] позволяют предполагать, что в качестве полимерного связующего для производства всех полировальных материалов, использованы полиуретаны. При этом в первых двух случаях (материалы типа I и II) формирование пористой структуры осуществлено методом фазового разделения растворов полиуретанов в среде осадителя, в третьем (материал типа III) по одному из возможных вариантов: путем механического или химического вспенивания; введением в состав полимерного связующего микросферического наполнителя, который либо остается в материале, либо вымывается из него.

Применение в качестве основного сырья для производства полировальных материалов полиуретанов можно объяснить несколькими основными причинами. Прежде всего, это возможность гибкого регулирования их состава при синтезе путем варьирования соотношения диизоцианатов и олигоэфиров; применение различных диизоцианата из ряда алифатических или ароматических соединений; использование как простых, так и сложных олигоэфиров, а также различных удлинителей цепи.

Так, например, при применении в качестве диизоцианата гексаметилендиамина (ГМДА), реакция его взаимодействия с гидроксильными группами олигоэфира протекает достаточно быстро, а реакции с мочевиными и уретановыми, которые приводят к образованию поперечных сшивок, медленно. Этим определяется термопластичная природа линейных полиуретанов, полученных на основе этого диизоцианата. Кроме того, скорости реакций ГМДА с водой и уретаном практически одинаковы, таким образом, свободный гексаметилендиамин в большей степени способен

образовывать аллофановые связи, чем при применении других диизоцианатов [128].

Толуилендиизоцианат (ТДИ), напротив, быстро реагирует с водой, но мочевины, образующаяся таким путем, менее реакционноспособна по отношению к диизоцианату. При этом ТДИ– 2,6 более активен по отношению к мочевинным группам, чем продукт чистого 2,4 – изомера, поэтому смесь 2,4- и 2,6–изомеров в отношении 65:35 дает продукт с большей плотностью сшивания, чем смесь 80:20.

Говоря о влиянии полиолов на структуру и свойства получаемых полиуретанов, следует отметить, что в большинстве случаев синтеза используют высокомолекулярные сложные полиэфиры, например полиэтиленадипинат, или высокомолекулярные простые полиэфиры, например политетраметилэтиленгликоль (ПТМГ) или полипропиленгликоль (ППГ).

Реакцию взаимодействия диизоцианатов с олигоэфирами, содержащими на концах гидроксильные группы, применяют для получения полиуретановых эластомеров и пенопластов. Первые получают на основе линейных полиэфиров, вторые с использованием полифункциональных соединений [128–131].

Известно, что в процессе синтеза полиуретанов при взаимодействии изоцианата с водой и кислотами происходит выделение CO_2 , который является вспенивающим агентом при получении микроячеистых пенополиуретанов [128,129, 132–141]. Следует отметить, что для получения жестких пенополиуретанов, например полиуретанизоциануратов, применение в качестве вспенивающего агента воды не допустимо, так как выделяемый при её реакции с изоцианатом углекислый газ имеет слишком высокое критическое давление и относительно низкую критическую температуру. Поэтому для вспенивания таких композиций используют хладон 141 и глицерин, в соотношении 1:1, а также пентан и другие соединения.

Полиуретаны могут быть получены в виде растворов в органических растворителях (преимущественно в диметилформамиде (ДМФА)); в виде термопластичных продуктов; в виде преполимеров для переработки методом реакционного формования.

Из полиуретанов могут быть получены эластичные пенопласты (поропласты), жесткие пенопласты, эластомеры, покрытия и волокна. Жесткие пенопласты иногда называют сшитыми пенопластами, поскольку посредством образования перекрестных связей в них создается жесткая трехмерная структура [120, 142].

Полиуретаны перерабатывают практически всеми известными методами – экструзией, прессованием, литьем, заливкой, нанесением, пропиткой, электроформованием и т.д. На их основе получают различные материалы и изделия в виде плит, пластин, листов, блоков, профилей, волокон, пленок [143-145].

Возвращаясь к способам формирования пористой структуры на основе ПУ применительно к материалам для ХМП, следует отметить, что, несмотря на 25 –летнюю историю их использования в качестве расходных материалов для полирования полупроводниковых пластин и межслойных диэлектриков, в литературе практически отсутствуют систематические исследования, направленные на установление зависимости свойств полировального материала от параметров процесса порообразования и характеристик его пористости. Вместе с тем данные большего числа работ свидетельствуют о существенном влиянии этих характеристик на эффективность процесса ХМП [124, 125, 142, 143-147] .

Так, в работе [148], показано, что во время процесса химико-механической планаризации поры полировального материала действуют как резервуары для жидкой абразивной суспензии под пластиной.

В работах [122, 126, 149-151] отмечено, что площадь контакта между полируемой пластиной и полировальным материалом, которая зависит от характера пористой структуры последнего, оказывает значительное влияние на скорость удаления материала и дефектность полируемого слоя.

Пористая структура, не зависимо от ее принадлежности к тому или иному типу, не является изначальным структурным показателем полиуретана, а формируется в процессе его переработки. При этом каждый конкретный способ порообразования является многовариантным с точки зрения возможности регулирования характера пористой структуры, морфологии и свойств готового изделия.

Говоря о материалах, полученных методом фазового разделения растворов ПЭУ в среде не растворителя, следует отметить, что возможны принципиально разные подходы к регулированию характера их пористой структуры: использование различных по химическому составу и соотношению NCO/OH полиуретанов; модификация растворов полимера; варьирование технологических параметров процесса фазового разделения, таких как состав и температура осадительной ванны и др.

Известно, что хорошая замшевидная поверхность материала получается в том случае, если при фазовом разделении растворов ПЭУ в среде не растворителя образуются системы с порами вытянутой бутылкоподобной формы. После кондиционирования таких материалов формируется достаточная высота ворса и при эксплуатации не происходит критического истирания, лощения и «остекления» замшевидной поверхности.

В ранее проведенных работах [152,153] был разработан научно-обоснованный подход к модификации растворов ПЭУ, включающий в себя эффективные рецептурно–технологические приемы формирования крупнопористых структур. Автором работы было установлено, что модифицирующие добавки из ряда алифатических спиртов, при их определенном содержании в растворах, играют роль слабых осадителей для ПЭУ. Их регулируемое использование вызывает ухудшение качества растворителя (диметилформамида) и влияет на степень структурообразования раствора полиуретана до начала процесса фазового разделения, что приводит к принципиальным изменениям механизма его фазового разделения, иной морфологии поверхностного слоя, образующегося

на начальной стадии контакта с осадителем, более интенсивной взаимодиффузии в системе растворитель – осадитель и существенному изменению динамики и характера развития внутренних напряжений как в ходе фазового разделения, так и в последующих процессах промывки и сушки.

Использование спиртов алифатического ряда в качестве модификаторов растворов полиэфируретанов, позволило получать материалы и покрытия с направленной бутылкоподобной пористостью и высокой устойчивостью к действиям сил капиллярной контракции при сушке (рис. 1.20а). Видно, что характер пористой структуры, полученного материала аналогичен структуре полировального материала *Fujibo* (рис. 1.20 б)

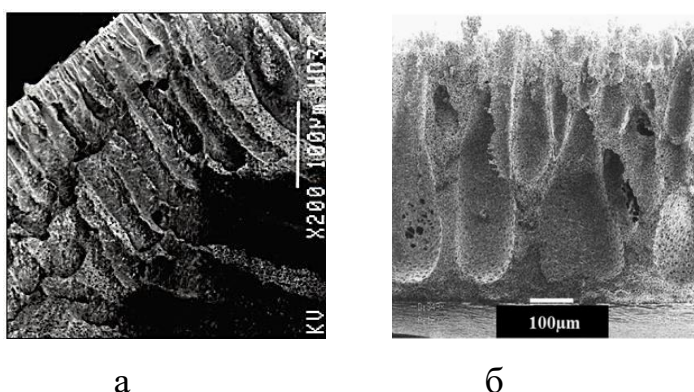
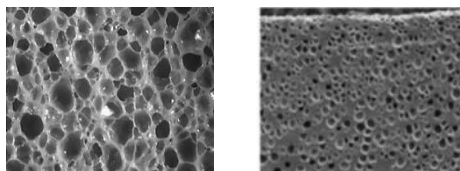


Рисунок 1.20– а - микрофотография пористой ПЭУ пленки марки, модифицированной глицерином (10 мас. ч) [154] ;б –микрофотография полировального материала *Fujibo* [38].

Далее остановимся более подробно на процессе получения пористой микроячейной структуры за счет выделения газообразных продуктов реакции при синтезе полиуретана и получении изделий методом реакционного формования.

В результате этих процессов получают эластичные поропласты, пронизанные системой связанных каналов–пор, то есть имеющих губчатую структуру (рис. 1.21) или жесткие пенополиуретаны (ППУ) (синонимы: вспененные полиуретаны, газонаполненные полиуретаны), имеющие строение отвердевших пен, содержащих преимущественно замкнутые, не сообщающиеся между собой полости, разделённые прослойками полимера. (рис.1.21).



а

б

Рисунок 1.21– Типичная структура полиуретанового поропласта (а) и пенопласта (б)

Известно, что композиции для производства эластичных пенополиуретанов не содержат трифункциональных гидроксилсодержащих олигомеров (или содержат их в небольшом количестве), а также содержат меньше третичных аминов. То есть эластичные пенопласты синтезируют на основе полиэфиров линейного или разветвленного строения; жесткие пенополиуретаны получают из простых олигоэфиров разветвленной структуры (глицерина, триметилпропана и др.), сложных олигоэфиров на основе дикарбоновых кислот (адипиновой, фталевой и др.), а также триолов или их смесей с диэтиленгликолем [128,129]. В результате, пенопласты отличаются от эластичных поропластов большим числом поперечных связей и меньшей средней молекулярной массой структурной единицы, приходящейся на один узел разветвления сетки, (примерно 400 — 700, в эластичных пенополиуретанах —2500—20000) [155].

При этом химизм образования эластичных и жестких пенополиуретанов может быть аналогичным и происходить под действие CO_2 , выделяющегося при синтезе полиуретанов в результате взаимодействия изоцианата с водой и кислотами. Однако в случае получения пенопластов предпочтительно физическое вспенивание при помощи низкокипящих жидкостей – фреона, пентана и др.

Общая схема синтеза и получения пенополиуретанов представлена на рис.1.22

При одностадийном синтезе диизоцианат, полиольный компонент, воду, катализаторы, стабилизаторы, эмульгаторы смешивают одновременно. Взаимодействие начинается сразу, подъем пены наблюдается, примерно через 10 сек, после совмещения ингредиентов и завершается через 1—2 мин. Отверждение пены продолжается от нескольких часов до суток (рис. 1.23 а)

При одностадийном синтезе диизоцианат, полиольный компонент, воду, катализаторы, стабилизаторы, эмульгаторы смешивают одновременно. Взаимодействие начинается сразу, подъем пены наблюдается, примерно через 10 сек, после совмещения ингредиентов и завершается через 1—2 мин. Отверждение пены продолжается от нескольких часов до суток (рис. 1.23 а)

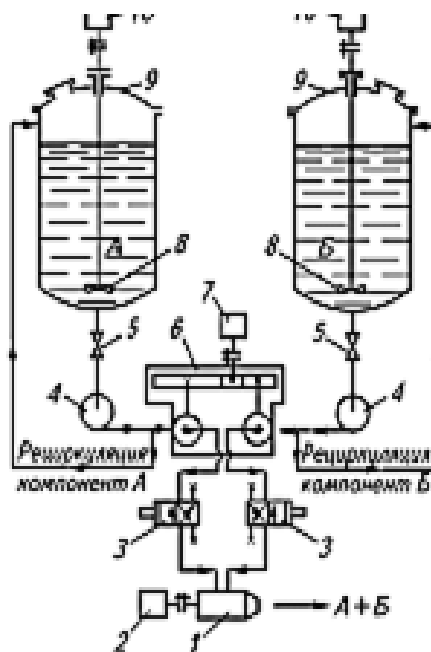
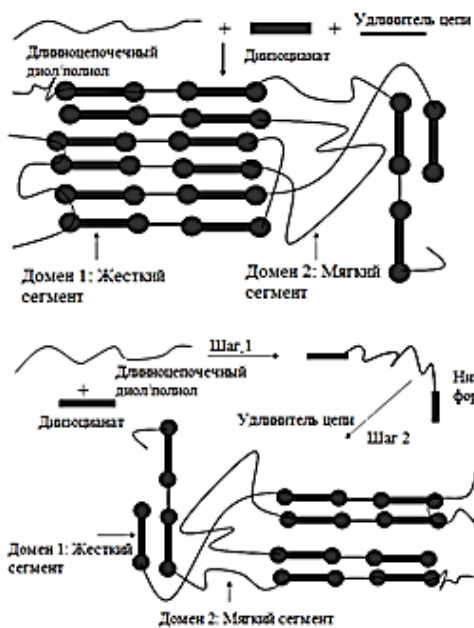


Рисунок 1. 22 – Схема синтеза и получения пенополиуретанов 1-смесительная головка 2-привод смесительной головки 3-каналы 4-рециркуляционные насосы 5-краны 6-дозатор 7 –привод дозатора 8 –мешалки 9-реакторы 10-приводы мешалок [156].

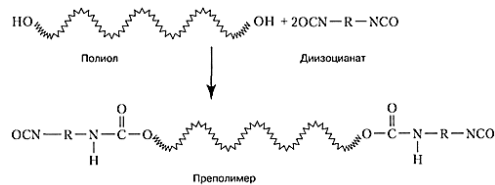
Второй способ получения пенополиуретанов — двухстадийный — форполимерный. Сначала проводят реакцию изоцианата с полиолом. Полученный форполимер при взаимодействии с водой превращается в пенополимер, при этом происходит увеличение его молекулярной массы (рис. 1.23 (б)).

Плотность образующихся пенополиуретанов можно регулировать соотношением изоцианатов и гидроксилсодержащих олигомеров, а также изменяя содержание воды. При избытке изоцианатов образуются пены с более высокой плотностью, чем при его недостатке. Чем больше вводится

воды, тем меньше кажущаяся плотность пены. Например, при получении эластичных пенополиуретанов с кажущейся плотностью 32 кг/м³ приблизительно 75% изоцианатных групп реагирует с водой и лишь около 25% взаимодействует с гидроксильными группами полиэфира [157].



Образование полиуретанового преполимера



Реакция удлинения цепи

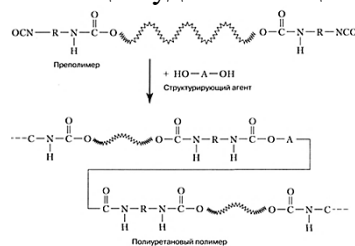


Рисунок 1.23 –Синтез полиуретана. а – одностадийный; б - двух стадийный (фор полимерный)

Жесткие пенополиуретаны получают главным образом методами заливки и напыления. На стадии подготовительного производства готовят смесь полиэфира с катализатором, эмульгатором и водой, затем в смесь добавляют диизоцианат и все перемешивают в течение 1—2 мин. При этом температура смеси повышается на 5—10°C, возрастает ее вязкость и происходит частичное вспенивание. Затем массу разливают в формы, соответствующие конфигурации изделия, где в течение 30—35 мин продолжается вспенивание и формирование ячеистой структуры необходимой твердости [157,158].

Следует отметить, что вышеприведенный метод получения поропластов и пенопластов на основе полиуретанов относится к методу с довольно проблематичным результатом формирования замкнутых структур с равномерной пористостью.

Известно, что ячеистая структура жестких пенополиуретанов как на основе простых, так и сложных полиэфиров практически одинакова, а форма ячеек приближается к 6-8 –гранной (рис. 1.24), при этом для некоторых видов пенополиуретанов свойственна структура, при которой наряду с макропорами в материале существуют микропоры, что приводит к образованию ячеек овальной формы и исчезновению полиэдрической структуры. Механизм образования подобных взаимопроникающих ячеистых структур объясняется перенасыщением газа в системе, что приводит к вторичному вспениванию композиции [159,160].

Более равномерные пористые структуры с регулируемым размером пор и контролируемой пористостью, могут быть получены при применении метода твердотельного вспенивания, а также при наполнении исходных полиуретановых композиций полыми микросферами.

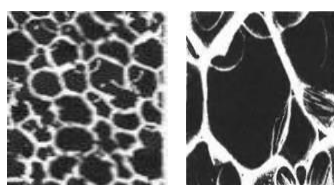
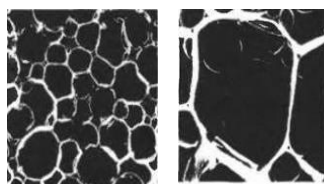
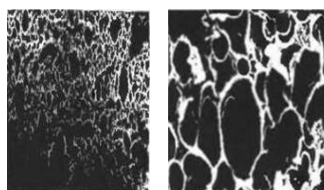


Рисунок 1.24 – Микрофотография ячеистой структуры пенополиуретана на основе сложного полиэфира ППУ-3С ($\rho = 53 \text{ кг/м}^3$) степень увеличения 20х и 100х



Микрофотография ячеистой структуры пенополиуретана на основе простого полиэфира ППУ-305А ($\rho = 48 \text{ кг/м}^3$) при степени увеличении 20х и 100х



Микрофотография ячеистой структуры пенополиуретана ППУ-ИП ($\rho = 61 \text{ кг/м}^3$) при степени увеличении 20х и 100х (воспроизведено по ссылке [160])

Метод твердофазного микроячеистого вспенивания (далее ТМВ). Применительно к получению пористых полиуретановых материалов для процесса ХМП, – это относительно новый метод создания микроячеистой структуры материалов на основе термопластичных полиуретанов, запатентованный J.E. Martini-Vvedensky, F.A. Waldman, и другими [161], как способ снижения плотности твердых пластмасс для экономии материальных затрат на их производство.

Согласно методу ТМВ материалы получают в две стадии. На первой стадии полимер помещают в условия высокого давления инертного газа (CO_2 или N_2), который диффундирует в полимер и достигает одинаковой концентрации по всему его объему. После извлечения материала из области высокого давления и возвращения к нормальным условиям, получают «перенасыщенный» газом образец, который является термодинамически нестабильным из-за избыточного количества газа, растворенного в полимере. На втором этапе материал нагревают до температуры вспенивания выше температуры стеклования системы газ–полимер. Растворенный газ снижает температуру стеклования полимера и при таких условиях в материале образуются и растут зародыши пор.

В работе [38] метод твердотельного микроячеистого вспенивания был применен для монолитных листов толщиной $1,5 \pm 0,5$ мм, полученных методом экструзии из термопластичных полиуретанов (ТПУ). Процесс порообразования проводили в лабораторных условиях в диапазоне давления от 0,1 до 20 МПа и температуры от 40°C до 1200°C . После насыщения ТПУ требуемым количеством газа давления быстро сбрасывали и помещали образец в нагретую до температуры порообразования ванну с силиконовым маслом, где в течение 2 мин проходило полное вспенивание образца. Полученным материалам было присвоено коммерческое название *EPIC D200*TM (*Cabot Microelectronics Corporation, Aurora, IL*).

На рис.1.25 показаны микрофотографии СЭМ поперечного среза вспененного ТПУ образца твердости 87А по Шору, полученного методом ТМВ. Морфология пенополиуретана, полученного методом ТМВ, характеризуется наличием непористых поверхностных слоев с обеих сторон листа (удаляются кондиционированием) и однородной структурой пор в середине.

Если сравнить срез полученного образца со срезом полировального материала IC 1000TM (рис.1.26), то при всех признаках сходства, есть и существенные различия, в частности в геометрии пор, которая у IC 1000TM более четкая и приближена к округлой форме.

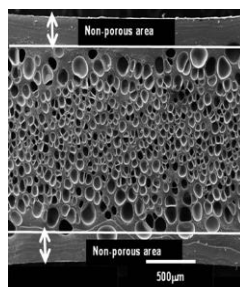


Рисунок 1.25 –СЭМ фотография поперечного среза вспененного ТПУ исходной жесткости 87А по Шору, полученного методом ТМВ (воспроизведено по ссылке [38])

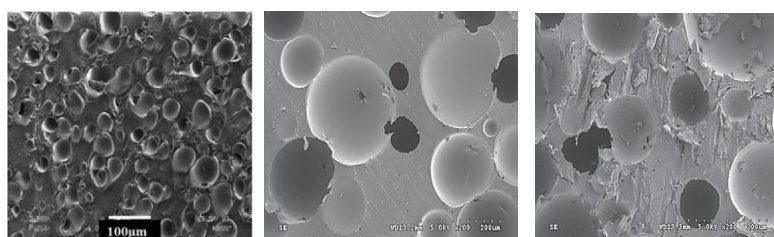


Рисунок 1.26 – Микрофотографии поперечного–сечения (а) и поверхности (б, с) полировального материала промышленного производства IC1010™ (жесткость ТПУ- 65D по Шору) [38,164]

Полировальный материал IC 1000™ это широко выпускаемый коммерческий продукт компании *DOW* (США), при этом ни в одном из литературных источников не упоминается о применении для его производства метода ТМВ. Вместе с тем, как подчеркнуто в ряде работ, одним из способов формирования пористой структуры полировальных материалов является использование микросфер [165,166], а также введение в композицию различных абразивных наполнителей. Более того, в работе [38] материал IC1010™ (*Dow Electronic Materials*, Феникс, Аризона) описан как материалов на основе термореактивных полиуретанов с микросферами

Микросферы, используемые в качестве наполнителей полимеров, могут быть стеклянными, полимерными, углеродными, керамическими, металлическими. Диаметр микросфер может составлять от 1 до 1500 мкм, толщина стенок от 1 до 4 мкм, насыпная плотность лежит в диапазоне от 70 до 500 кг/м³, кажущаяся плотность 50—250 кг/м³ (рис. 1.27) [167-171].

Наиболее часто применяют микросферы на основе стекла, а также алюмосиликатные зольные микросферы (рис.1. 27 а, б, в), что связано с их высокой прочностью при сжатии и относительно низкой плотностью с одной стороны, и значительной разницей в упругих свойствах с полимером — с другой. Последнее обстоятельство способствует получению на их основе полимерных материалов со свойствами дилатансии (см. разд.1.2) [168-170,175,179,180]

Говоря о полимерных микросферах, следует отметить, что в отдельных патентах, в контексте разработки полировальных материалов для процесса ХМП, упоминаются полимерные микросферы марки Expancel, представляющие собой микросферы строго сферической формы, заполненные изобутаном. Оболочка таких микросфер состоит из сополимера полиметилметакрилата с поливинилиденхлоридом и полиакрилонитрилом. Плотность микросфер составляет 5–100 кг/м³, диапазон размера частиц от 15 до 500 мкм (рис. 1.27 г). Микросферы устойчивы к ударным нагрузкам и к действию щелочей.

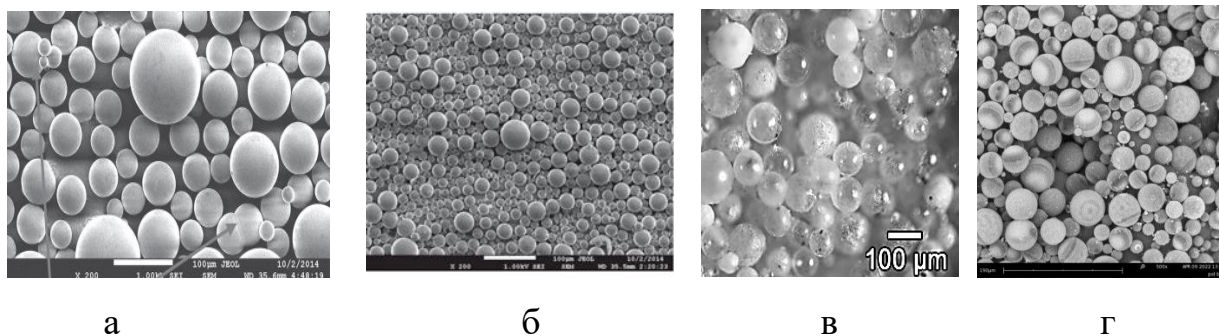


Рисунок 1.27– Электронная микрофотография полых стеклянных марки МС ВП А9 (а, б) [168].; алюмосиликатных (в) и полимерных микросфер

Полимерные материалы, наполненные микросферами называют синтактными пенопластами или сферопластами (термины (*syntactic composite* или *syntactic form*) общеприняты в мировой научной и технической литературе для обозначения композитов, наполненных полыми мелкодисперсными наполнителями, которые представляют собой особый тип газонаполненных полимерных материалов, состоящих из полимерной

матрицы (связующего) и распределенных в ней полых сферических частиц (наполнителя) [181-186].

Формирование ячеистой структуры синтактных материалов осуществляется «микрокапсульным» методом, т. е. введением газосодержащих микрокапсул (микросфер) в полимерное связующее. Такого рода материалы могут быть отнесены к пенопластам, так как их физическая структура подобна структуре обычных газонаполненных пластмасс, изготавливаемых методом вспенивания, и оба типа материалов представляют собой гетерофазные системы типа «твердое тело—газ». При этом синтактные материалы, в отличие от обычных пенопластов, являются не двойными, а тройными системами, так как матрица и микросферы различны по своему химическому строению [182,183,187].

Сферопласты можно рассматривать также как наполненные монолитные пластики, в которых наполнитель имеет намного меньшую плотность, чем связующее, при этом технология изготовления таких материалов исключает химическое вспенивание полимерной матрицы и состоит в механическом наполнении последней полыми микросферами. По этой причине сферопласты часто называют физическими пенами [185,188-190].

Синтактные материалы перерабатываются в зависимости от типа связующего и содержания наполнителя различными способами: свободной заливкой, прессованием, литьем и экструзией, что совпадает со способами переработки полиуретанов. Процесс изготовления состоит в смешении микросфер со связующим, заполнении полученной композицией форм или конструкций и отверждении материала при комнатной или повышенной температуре с использованием давления или без него [170-179,180,189,190]

Помимо введения полых микросфер для увеличения жесткости полировальных материалов известно применения различных мелкодисперсных абразивных наполнителей, например оксида кремния, наночастицы металлов и др. [190-193]. Как и все технологические добавки,

при переработке полиуретанов микросферы и другие наполнители вводят в компонент А (рис. 1.22).

Таким образом, в Главе 1 представлен литературный обзор по теме диссертационной работы. Рассмотрены основные особенности процесса химико – механической планаризации и его место в производстве современной продукции для микроэлектроники.

Обозначена роль расходных материалов, таких как абразивная суспензия, абразивный кондиционер и полирующий материал с точки зрения их влияния на равномерность съема слоев диэлектрика с полируемых пластин, а также причин возникновения дефектов.

Приведено подробное описание полировальных материалов по типу пористости и способам ее формирования. Показана роль шероховатости полировальных материалов и нанесенных на них канавок, а также их синергетическое влияние на распределение полирующей суспензии. Рассмотрено явления «остекления» полировальных материалов в процессе ХМП и роль предварительного и основного кондиционирования в нивелировании этого негативного явления.

Описан механизм упругого поведения полировального материала в процессе ХМП с использованием модели «пружин».

Проанализированы различные полировальные материалы, применяемые в настоящее время в процессах ХМП.

Кратко представлена химия полиуретанов, с точки зрения варьирования условий синтеза, влияющих на структурные характеристики и свойства материалов, получаемых методом фазового разделения и реакционного вспенивания.

Рассмотрен метод твердотельного микроячеистого вспенивания (ТМВ), как экспериментальный метод получения микропористых пенополиуретанов с регулируемым характером пористости.

Проанализирована возможность применения для получения полировальных материалов полых микросфер. Рассмотрена структура,

свойства и условия получения синтактных полимерных материалов (сферопластиков).

Основными проработанными литературными источниками являлись обзоры, статьи и патенты зарубежных авторов (более 90%). Основная доля публикаций по тематике расходных материалов для ХМП приходится на авторов из США, Китая, Японии и Южной Кореи. Следует отметить предельно малое количество публикаций российских ученых, особенно в части исследований по разработке и применению отечественных полимерных полировальных материалов, без которых невозможно производство современной микроэлектроники.

Все рассматриваемые в Главе 1 вопросы, необходимы для достижения цели поставленной в работе, положены в основу проведения экспериментальных исследований и подтверждения прогнозных моделей.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

В качестве объектов исследования для реинжиниринга в работе использовали коммерческие, широко применяемые в мировой и отечественной практике химико-механической планаризации, **полимерные полировальные материалы:**

- IC 1000TM (производство DOW, США);
- IC 1010TM (производство DOW, США);
- Аналог IC 1000 (производство Китай);
- PolitexTM (производство DuPont, США);
- TWI-817TM (производство Thomas West, США);
- Fujibo 804 CZM (производство Fujibo, Япония).
- Политан (производство Китай)

В качестве основного сырья для получения полировальных материалов методом фазового разделения в среде осадителя (воды) использовали **полиэфируретан марки Витур Р 0112** (НПО «Полимерсинтез» г. Владимир) — линейный полимер, продукт взаимодействия 4,4' - дифенилметандиизоцианата и полиэтиленбутиленгликольадипината (NCO:OH – 3:1), полученный двухстадийным синтезом. Среднемассовая молекулярная масса продукта около 30000. В работе использовали 10–20% растворы ПЭУ.

В качестве растворителя ПЭУ использовали **N,N-диметилформамид** ($t_{пл} = -61^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 153^{\circ}\text{C}$, $d_4^{25} 0,9445$, $n_D^{20} 1,4269$) органическая жидкость совместимая с водой и другими органическими растворителями.

В качестве модифицирующей добавки для раствора ПЭУ марки Витур Р 0112 применяли **глицерин** (1,2,3 –триоксипропан) ($t_{пл} = 17,9^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 290^{\circ}\text{C}$, $d_4^{25} 1,2604$, $n_D^{20} 1,4747$).

В качестве основы для пропитки и нанесения лицевого покрытия из растворов полиэфируретана марки Витур использовали **нетканый материал** (ОАО «Монтем») из полиэфирных волокон, толщиной 1,7 дтекс, длиной 38

мм. Материал получали механическим способом формирования холста с последующим упрочнением методом иглопрокалывания при плотности 700 игл/см². Толщина нетканого полотна составляла 4±0,5 мм, поверхностная плотность 800 г/м²

Для получения жестких микроячеистых полировальных материалов методом твердотельного вспенивания применяли **пластины на основе термопластичных полиуретанов** промышленного производства толщиной 0,5 ± 0,1мм, твердостью по Shore 50 D марки Витур ТМ-0533-90 и твердостью 69D (ООО НПФ «Витур», г. Владимир).

В качестве исходных компонентов для получения полировальных дисков методом реакционного формования использовали готовые коммерческие системы **компонентов А (полиол) и Б (изоцианат)** в соотношении 1:2. Согласно данным производителя, компонент А (полиол) включал в себя простой полиэфиртриол (глицерин + окись пропилена) (50мас. ч) с молекулярной массой 5000, полиэфирдиол (диэтиленгликоль+окись пропилена) (50 мас.ч) с молекулярной массой 400–700, катализатор (диметилэтанолламин) (20 мас.ч), ПАВ (кремнийорганическая эмульсия) (0.2 масс. ч) и пеногаситель

Дифенилметандиизоцианат (компонент Б) импортного производства на основе 2,4 диметилфенилдиизоцианата имел жидко вязкую структуру со средней функциональностью 2,3–2,6.

В качестве наполнителя для получения сферопластов применяли **полые полимерные микросферы марки Expancel 461 DE 40 (d60)** (АкзоНобель (AkzoNobel), Швеция) с размером частиц от 40 до 60 мкм, абс. плотность –60 кг/м³, устойчивые к действию кислот и растворителей. Микросферы отличались высокой эластичностью, что позволяло подвергать их жесткой механической обработке.

В качестве абразивного наполнителя для полиуретановых композиций применяли **оксид кремния марки E 551** в виде наночастиц сферической формы, размером 20–60 нм.

В качестве вспомогательных материалов в работе использовали:

Водную суспензию диоксида кремния марки Klebosol 30m50, с размером частиц порядка 100 нм.

В качестве объекта для полирования применяли пластины монокристаллического кремния диаметром 200 мм с оксидным слоем толщиной 5000Å.

2.2 Методы исследования

Методы анализа пористой структуры полировальных материалов

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

За размер пор принимали среднее значение, определенное по изображениям поперечного сечения образцов.

Для ряда образцов дополнительно применяли просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) с использованием микроскопа LEO912 AB OMEGA. Ускоряющее напряжение: 60, 80, 100, 120 кВ, область освещения: 1 – 75 мкм, апертура освещения: 0,02 – 5 миллирадиан, увеличение: от 80х до 500 000х, разрешение изображения: 0,2 – 0,34 нм.

Исследование поверхности пористых образцов проводили на приборе Surftest SJ-210, снабженного щупом, прикрепленного к блоку датчика и позволяющего отслеживать мельчайшие неровности поверхности изделия. Вертикальное смещение щупа во время отслеживания обрабатывалось и отображалось в цифровой и графической форме на жидкокристаллическом дисплее прибора и выводились на блок процессора обработки данных Mitutoyo Digimatic Data Processor (DP-1VR, и т.п.) и на персональный компьютер. Будучи подключенным к принтеру (опция), прибор SJ-210 также имел функцию распечатки результатов измерений.

Максимальный диапазон измерения составлял 360 мкм (от -200 мкм до +160 мкм) (рис. 2.1)

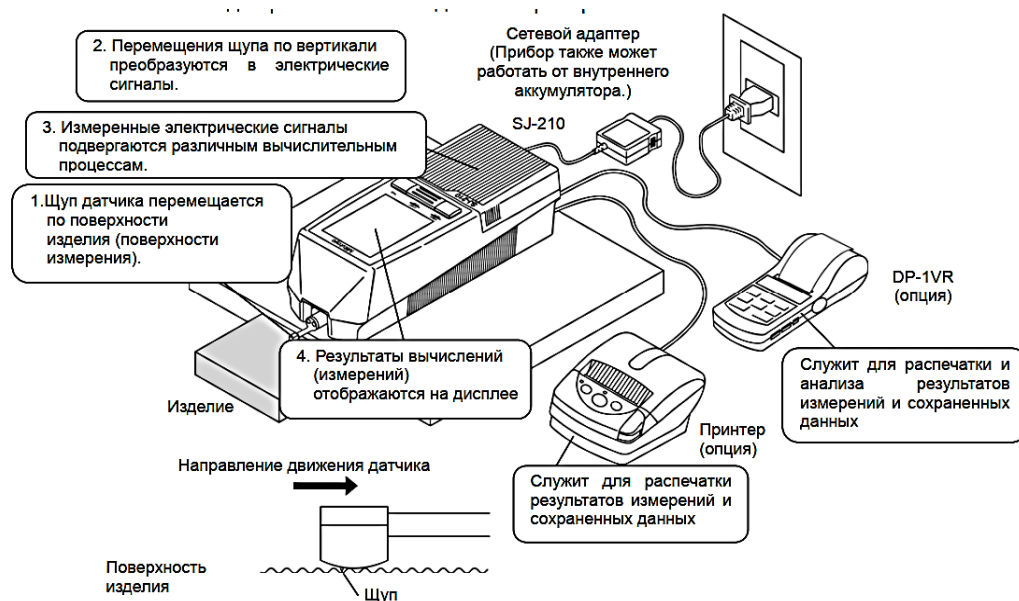


Рисунок 2.1 – Схема и принцип работы прибора Surfctest SJ-210

В качестве параметров шероховатости определяют:

Ra (JIS1994, JIS2001, ISO1997, ANSI, VDA, Free) – среднее арифметическое значение параметра шероховатости, представляющее собой среднее арифметическое значение отклонений (Y_i) от средней линии.

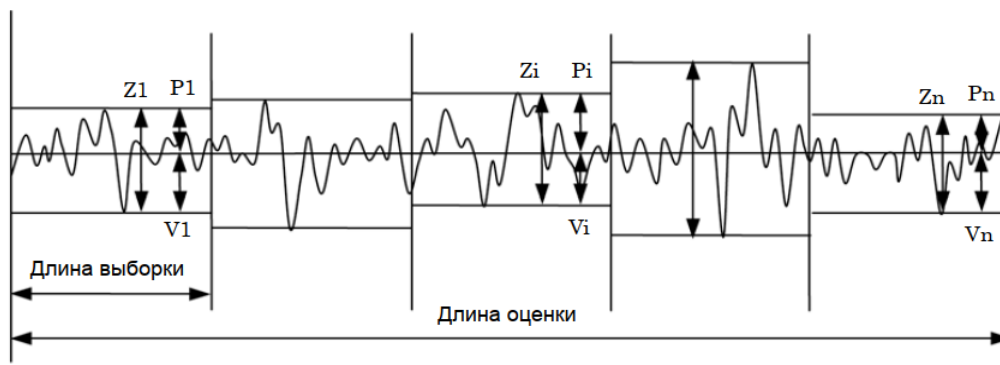
$$Ra = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |Y_i| \quad (2.1)$$

Rq (JIS2001, ISO1997, ANSI, VDA, Free) – среднее квадратическое значение шероховатости, равное квадратному корню из среднего арифметического значения квадратов отклонений (Y_i) от средней линии.

$$Rq = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.2)$$

Rz (JIS2001, ISO1997, ANSI, VDA, Free), **Rmax** (JIS1982), **Ry** (JIS1994 Free) – максимальную высоту (разделение профиля оценки на сегменты в соответствии с длиной выборки и вычислением для каждого сегмента суммы (Z_i) отклонений высшей точки (P_i) и низшей точки (V_i) от средней линии) Среднее значение этих сумм представляет собой параметр **Rz** (рис. 2.2)

$$Rz = \frac{Z1 + Z2 + Z3 + Z4 + Z5}{5} \quad (\text{при } n=5, \text{ где } n - \text{ количество сегментов})$$



Rz максимальная высота

Рисунок 2.2—Определение параметра Rz

R_{Sm} (JIS1994/2001, ISO1997, ANSI, VDA, Free) –средняя ширина выступов и впадин. Значение этого параметра представляет собой среднее арифметическое значение ширин (X_s) всех элементов профиля.

$$Rsm = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Xsi \quad (2.3)$$

Методы анализа химического состава материалов

Спектральный анализ образцов проводили методом ИК–НПВО с применением Фурье–ИК–спектрометра Bruker Vertex 70v (ИК- спектры) а также методом конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния (КР – спектры).

Конфокальная оптическая спектроскопия реализована с использованием спектрометра Horiba JY LabRam 300, возбуждение He-Ne 632.8 нм 1 мВт).

Приведенные в работе ИК и КР –спектры, анализировали с применением компьютерного поиска по библиотеке спектральных данных OMNIC Specta.

Термогравиграммы образцов полировальных материалов получены на дериватографе Derivatograph – C instrument (МОМ, Венгрия) при скорости нагрева 10 град/мин, среда – аргон.

Кривые ДСК получали на термоанализаторе «Metler» (Швейцария), при скорости нагрева 20°С/мин, среда – аргон.

Элементный анализ проводили методом **рентгеноспектрального анализа** на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре РЕАН.

Определение толщины нетканых материалов, в том числе материалов, обработанных полимерным связующим осуществляли по ГОСТ Р 57583-2017(ИСО 9073-2:1995) [194]

Определение толщины пленок и листов осуществляли согласно ГОСТ 17035-86 (ИСО 4591-79) [195].

Плотность материалов определяли гидростатическим методом с использованием этанола. Образец полировального материала взвешивали на воздухе с точностью 0,001 г. В цилиндр наливали 150 мл этилового спирта при температуре 20±2°С и взвешивали с точностью 0,001 г.

Плотность образца в г/см³ вычисляли по формуле:

$$\rho = (m / (m - m_1)) \times \rho_{\text{ж}} \quad (2.4),$$

где m , m_1 – масса образца на воздухе и в жидкости соответственно, г; $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости при 20°С, г/см³.

За окончательный результат принимали среднее арифметическое значение трех измерений.

Пористость материалов определяли пикнометрическим методом, используя принцип плавучести Архимеда для измерения плотности. В качестве пикнометрической жидкости использовали чистый этанол, не смачивающий поверхность материалов. Образцы выдерживали в спирте при $T=20\pm 5^{\circ}\text{C}$ в течение 72 часов до изменения плотности, которая у пористых образцов имела тенденцию к увеличению во времени. Пористость P , % рассчитывали по формуле:

$$P=(1-\rho_n/\rho_m)\times 100,\% \quad , \quad (2.5)$$

где ρ_n – плотность пористого материала, ρ_m – плотность монолитного материала.

Насыпную плотность наполнителей определяли в соответствии с ГОСТ 8269.0-97 [196].

Твердость материалов определяли с помощью дюрометра Шора (ISO 868), применяя шкалу — тип А для мягких материалов, и тип D для твёрдых. Увеличение от 100 до 2500

Модуль упругости материалов при сжатии был получен в результате испытания на сжатие на универсальной машине для испытания материалов (UTM, Instron Co.)

Сжимаемость определяли при давлении 0,035 МПа с использованием измерителя Эймса. Зонд тестера Эймса обнуляли (без образца), измеряли начальную толщину образца. Затем образец определенной массы (в работе 2300 г) помещали под зонд и через 1 минуту снова измеряли толщину. Сжимаемость ($\Delta h, \%$) определяли по формуле:

$$\Delta h = (h_1 - h_2) / h_1 \quad (2.6),$$

где h_1 – начальная толщина образца; h_2 – толщина образца после сжатия.

Истираемость, мг/1000 циклов определяли по методу Табера (ISO 3537, DIN 52347, ASTM D1044) с использованием абразивного диска Н-22

Динамическую вязкость растворов определяли на ротационном вискозиметре «Реотест 2-1» с рабочим узлом цилиндр-цилиндр при температуре 20 ± 2^0 С в диапазоне скоростей сдвига 1-400 с^{-1} . Отношение радиусов внутреннего и внешнего цилиндров составляло 1,06.

2.3. Методика проведения процесса ХМП и определение параметров его эффективности

Химико–механическую планаризацию проводили на лабораторной установке с двумя полировальными столами и одной сменной

полировальной головой, обеспечивающей обработку пластин диаметром 50-200 мм по безприклеечой технологии с возможностью приложения обратного давления (конструкция полировального модуля установки аналогична установке Speed Fam Auriga). Скорость потока суспензии составляла 100 мл/мин. Кондиционер представлял собой алмазный диск Abrasive Technologies Infinity.

Удельное давление на полируемую пластину составляло 28 г/см^2 , скорость вращения полировального стола 93 об/мин, скорость вращения полировальной головы – 87 об/мин.

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

Для определения толщины полируемой пластины использовали метод оптической интерферометрии (прибор Filmetrics F20 (KLA-Tencor, Corp., Milpitas, CA) (рис. 2.3). Плоская монохроматическая волна падала на прозрачную пленку толщины d с показателем преломления n под углом i . Луч 1, падающий на пленку в точке А, частично отражался, а частично преломлялся под углом r и возвращался в пленку. Дойдя до точки D, он частично преломлялся в воздух ($n_{\text{возд}} = 1,0003$), а частично отражался от нижней границы пленки и шел к точке С, где опять частично отражался и преломлялся. Часть луча 1 снова выходила в воздух в этой точке под углом i . Но в точку С попадал и 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.

Таким образом, при падении на пленку плоской волны образовывалось две отраженные волны, отличающиеся разностью хода. Эти волны могли 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 оказывалась окрашенной в цвета, соответствующие длинам этих волн. Этот

максимум должен укладываться в разность хода волн, которая в свою очередь зависела от толщины пленки. Отраженный луч фиксировался фотоприемником, сигнал с которого анализировался компьютером, в результате чего была определена толщина.

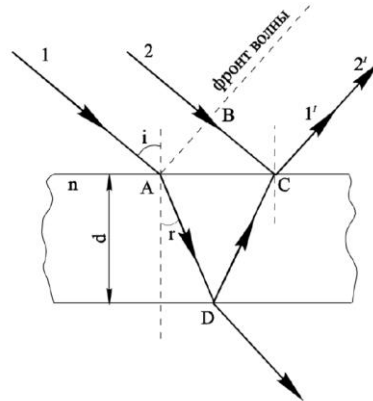


Рисунок 2.3– Ход лучей в пленке при использовании метода оптической интерферометрии

Сканирование осуществлялось по отдельным точкам диаметра на поверхности пластины, таким образом можно было оценить изменение скорости съема материала от центра к краю.

В качестве альтернативного метода количество удаляемого материала определяли по потере веса полировальных пластин с помощью микровесов Shimadze AW220D, минимальная шкала - 0,01 мг

Для анализа дефектности пластин применяли установку лазерного контроля поверхностных дефектов, которая позволяла измерять число поверхностных дефектов, расположение дефектов по пластине и распределение дефектов по размерам бесконтактным способом (рис. 2.4).

Принцип действия установки заключался в сканировании лазерным лучом поверхности полупроводниковой пластины и отслеживании отраженного света. Если поверхность пластины гладкая, луч отражается и попадает в фотоприемник с узкой полостью приема. В случае царапины, отверстия или частицы на поверхности, луч рассеивается и попадает в фотоприемник с широкой областью захвата. На основании сравнения

сигналов с двух фотоприемников можно судить о размере, плотности и расположении дефектов.

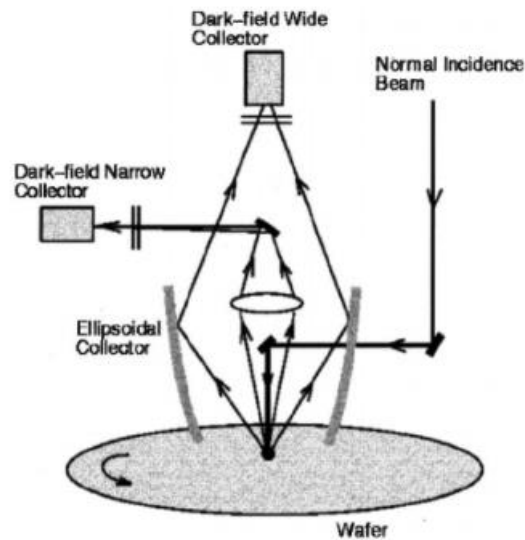


Рисунок 2.4– Принцип действия установки лазерного контроля поверхностных дефектов

Рабочий ресурс полирующего материала определяли как время, в течение которого поддерживается производительность ХМП, или как естественный срок службы – время, необходимое для его значительного износа до исчезновения канавок.

Математическую обработку результатов испытаний - определение средних значений показателей, коэффициентов парной корреляции и доверительных интервалов проводили для уровня вероятности 0,95 в соответствии с [197]. Погрешность измеряемой величины определяли по формуле:

$$\delta = t \cdot s, \quad (2.5)$$

где t – коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности 0,95; s – средняя квадратичная ошибка измерений.

$$S = \pm \sqrt{\sum (\Delta_{ai})^2 / n(n-1)}, \quad (2.6)$$

где Δ_{ai} – разность между среднеквадратичным значением и данным измерением.

ГЛАВА 3 АНАЛИЗ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЛИРОВАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ПЛАНАРИЗАЦИИ

3.1 Классификация полировальных материалов по их функциональному назначению и структуре

Как было показано в Главе 1, одной из перспективных областей применения полимерных материалов является процесс химико-механической планаризации как неотъемлемой составляющей производства интегральных схем, а также элементов приборов и устройств для микроэлектроники. Речь идет о расходных полировальных материалах как мягких, так и жестких, которые могут быть получены разными технологическими способами.

Как было отмечено выше, на данный момент в России отсутствует производство собственных полировальных материалов, а приобретение зарубежных затруднено в связи с санкциями, наложенными на ведущих производителей микроэлектроники. Это вызывает необходимость проведения исследований по разработке отечественных аналогов для использования в процессе ХМП.

При постановке работы, прежде всего, был применен эмпирический подход, согласно которому за основу прототипирования были взяты образцы ведущих мировых производителей расходных материалов для микроэлектроники. Согласно этому подходу необходимо было осуществить их детальное исследование и констатировать наличие тех или иных структурных признаков, особенностей, отличий для установления взаимосвязи между составом исходных полимерных композиций и структурой и свойствами получаемых материалов.

Для более глубокого анализа, с целью выявления логических связей и закономерностей структурообразования каждого из составляющих структурных элементов, был подключен феноменологический подход, который базировался на применение фундаментальных знаний в области

синтеза и переработки полиуретанов из разных состояний (растворов, расплавов).

Несмотря на важность эмпирики и феноменологии, для анализа процессов структурообразования с целью создания материалов с заранее прогнозируемой структурой и комплексом свойств, в качестве дополнения необходим структурный подход, методология которого основана на рассмотрении различных морфологических уровней в конкретном объекте исследования.

Исходя из вышесказанного, на первом этапе работы были поставлены задачи: проанализировать структуру образцов полировальных материалов ведущих иностранных производителей; обосновать способ их получения; идентифицировать химический состав для получения аналогов с идентичными структурными параметрами (размер пор, пористость) и функциональными характеристиками (твердость, модуль упругости, сопротивление истиранию, рабочий ресурс).

Как было показано в разделе 1.3 настоящей работы, большинство современных полировальных материалов представляют собой многослойные композиционные материалы, состоящие из полужесткого или жесткого микропористого покрытия, мягкой основы и клеевого слоя, защищённого полимерной пленкой или вощеной бумагой. При этом для формирования верхнего функционального пористого слоя большинства полировальных материалов используют полиэфируретаны и композиции на его основе, поскольку доступные технологии переработки этого полимера позволяют получать разнообразные пористые изделия с большой структурной вариативностью конфигураций и размера пор.

Помимо структурной вариативности, полиэфируретаны обладают сбалансированными механическими свойствами, такими как прочность, твердость, упругость, а также они химически стабильны к действию щелочей и кислот. Не менее важным фактором для реализации процесса ХМП является высокое критическое поверхностное натяжение полимера,

позволяющее материалам на его основе эффективно переносить химически–активную полировальную суспензию.

В качестве объектов реинжиниринга использовали семь промышленных образцов полировальных материалов иностранных производителей: IC 1000™ и IC 1010™ (производства DOW, США) (Образец 1 и 2 соответственно); Аналог IC 1000- Rohm and Haas IC1000, (производства Китай) (Образец 3); Politech™ (производства DuPont, США) (Образец 4); TWI-817 (производства Thomas West, США) (Образец 5); Fujibo 804 CZM (производства Fujibo, Япония) (Образец 6), Политан (Китай) (Образец 7).

Для анализа поперечного сечения и лицевой поверхности образцов полировальных материалов использовали сканирующий электронный микроскоп (SEM) марки Tescan VEGA 3 SBH (см. Главу 2). Жесткость определяли с помощью дюрометра Шора (ISO 868), применяя шкалу — тип А для мягких материалов, и тип D для твёрдых.

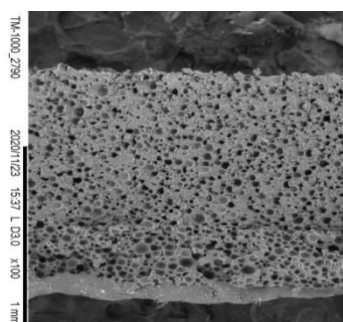
В табл. 3.1 приведены структурные характеристики и твердость исследуемых полировальных материалов.

Полировальный материал IC 1000™ (Образец 1) (рис. 3.1, 3.2) представляет собой микропористый лист толщиной 2 мм со сферическими порами замкнутого типа, размером от 5 до 55 мкм равномерно распределенными по толщине (рис.3. 1) и поверхности (рис.3.2) материала.

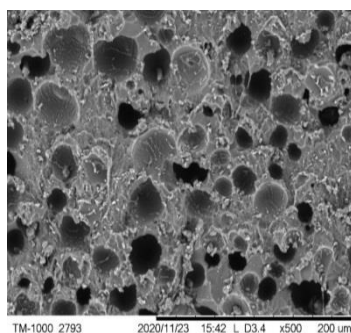
При этом в структуре образца отчетливо прослеживается наличие твердых частиц неправильной формы размером от 5 до 30 мкм, которые зафиксированы преимущественно в межпоровом пространстве (см. стрелка) и возвышаются над поверхностью материала на 20–25 мкм. При этом межпоровое пространство практически монолитно, имеют место лишь отдельные микро пустоты в местах отслаивания частиц от полимерной матрицы.

Таблица 3.1. Характеристики полировальных материалов

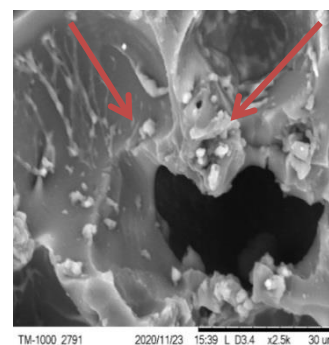
№	Коммерческое наименование материала	Структура	Характер пор	min размер пор, мкм	max размер пор, мкм	Твердость по Шору
1	IC 1000™	Микропористый лист с вкраплениями твердых частиц, преимущественно неправильной формы, зафиксированными в межпоровом пространстве	Замкнутые поры	5	55	62D
2	IC 1010™	Микропористый лист	Замкнутые поры	40	70	65D
3	Аналог IC 1000	Микропористый лист	Замкнутые поры	9	42	60D
4	Politex™	Пористая пленка на несущей основе	Вертикальные поры лицевого покрытия	Диаметр: 50- 100 мкм Глубина: 300 мкм		61A
5	TWI-817	Нетканый материал, пропитанный полимерным связующим	Волокнисто-пористая структура	Диаметр волокон 10-30 мкм		70A
6	Fujibo 804 CZM	Пористая пленка	Вертикально ориентированные открытые и закрытые поры	Размер пор в вертикальных стенках: 2-10 мкм Глубина открытых вертикальных пор: 100-200 мкм Диаметр: 70-100 мкм		20A
7	Политан	Нетканый материал, пропитанный полимерным связующим	Волокнисто-пористая структура	Диаметр волокон 10-30 мкм		50 A



а



б



в

Рисунок 3.1 – Фотографии поперечного сечения полировального материала IC 1000 (Образец 1): а – поперечный срез, ×100 увеличение; б,в – фрагмент среза, ×500, ×2500 увеличение соответственно

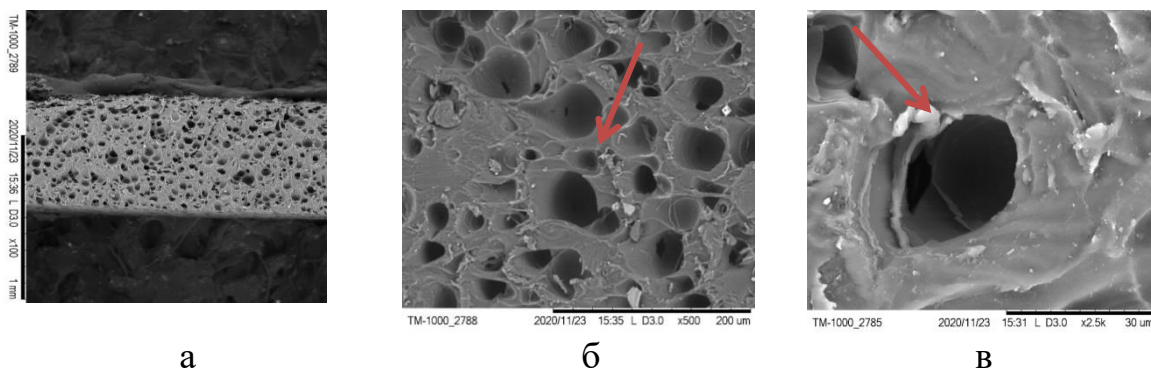


Рисунок 3. 2 – Фотографии лицевой поверхности полировального материала IC 1000 (Образец 1): а – поверхность, $\times 100$ увеличение; б, в – фрагмент поверхности, $\times 500$, $\times 2500$ увеличение соответственно

На рис. рис. 3.3, 3.4. представлена структура полировального материала DOW IC 1010 (Образец 2).

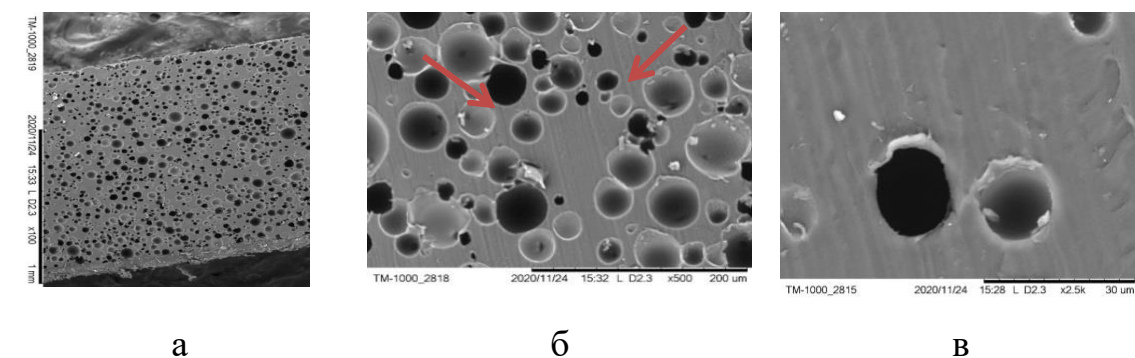


Рисунок 3.3– Фотографии поперечного сечения полировального материала DOW IC 1010 (образец 2). а – поперечный срез, $\times 100$ увеличение; б, в – фрагмент среза, $\times 200$, $\times 2500$ увеличение соответственно.

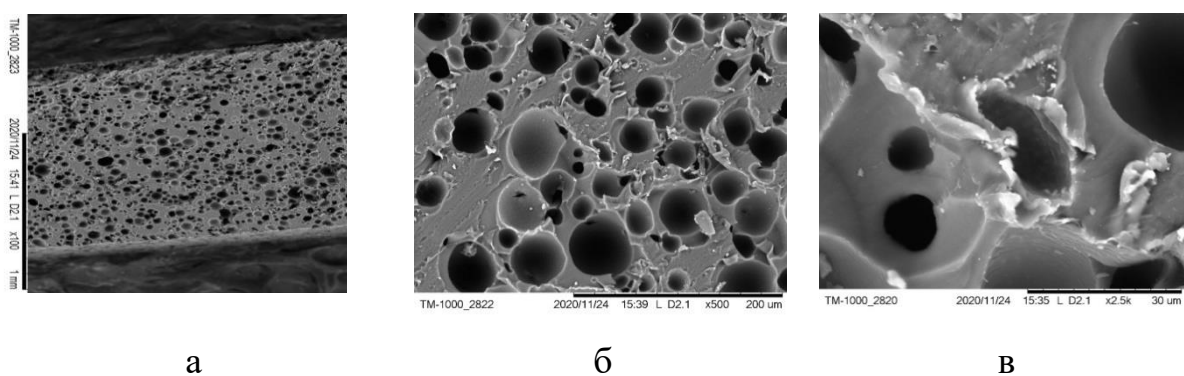


Рисунок 3.4–Фотографии лицевой поверхности полировального материала DOW IC 1010: а – поверхность, $\times 100$ увеличение; б,в – фрагмент поверхности , $\times 500$, $\times 2500$ увеличение соответственно.

Аналогично Образцу 1, полировальный материал представляет собой лист толщиной 2 мм с закрытыми изолированными порами размером от 40 до 75

мкм. При этом микрофотографии как среза, так и поверхности материала указывают на более четкую геометрию пор – практически, идеальную сферическую форму с явно выраженным утолщением стенок (см. стрелка). Кроме того межпоровое пространство не содержит дополнительных компонентов и является монолитным.

Следует отметить, что полученные в работе фотографии аналогичны снимкам, приведенным на рис. 1.26 Главы 1.

На рис. 3.5, 3.6 представлены микрофотографии поперечного сечения (рис. 3.5) и поверхности (рис.3.6) полировального материала китайского производства (Образец 3), заявленного производителем как аналог материала IC 1000™ (Образец 3).

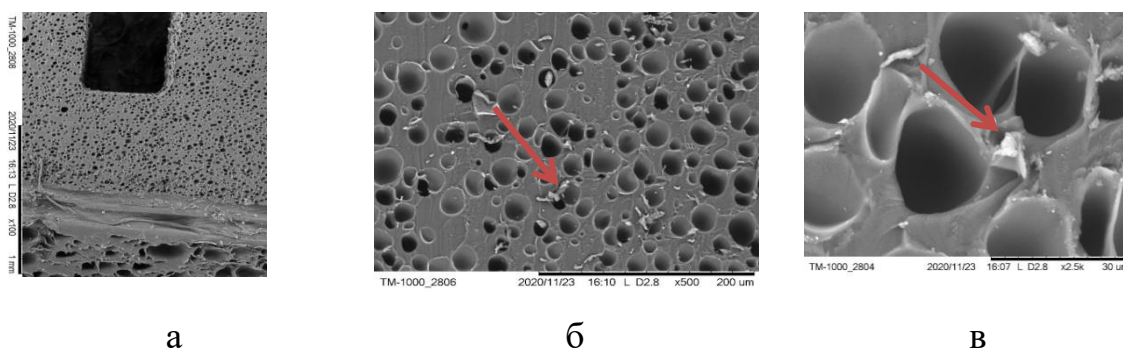


Рисунок 3.5– Фотографии поперечного сечения аналога полировального материала аналога IC 1000 (Образец 3): а – поперечный срез, $\times 100$ увеличение; б, в – фрагмент среза, $\times 500$, $\times 2500$ увеличение соответственно.

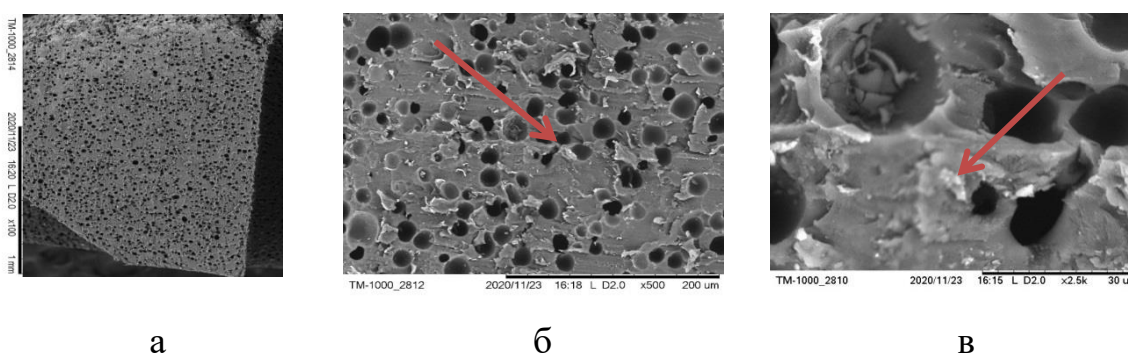


Рисунок 3.6– Фотографии лицевой поверхности аналога полировального материала аналога IC 1000 (Образец 3): а – поверхность, $\times 100$ увеличение; б, в – фрагмент поверхности, $\times 500$, $\times 2500$ увеличение соответственно.

Структура полировального материала практически идентична прототипу (рис. 3.1, 3.2). Материал представляет собой полимерный лист, толщиной 2 мм, с мелкопористой структурой, которая характеризуется

наличием сферических пор замкнутого типа размером от 9 до 42 мкм. При этом также имеют место дополнительные включения в виде частиц неправильной формы, расположенные в полимерной матрице, которая по своей структуре монолитна. При анализе данного материала в объектив попала канавка типа ХУ (рис. 3.5 а), нанесенная на поверхность полировальной пластины. Очевидно, что глубина канавки составляет $\frac{1}{2}$ от толщины рабочего слоя полировального материала.

На рис. 3.7, 3.8 приведены микрофотографии полировального материала Politeх (Образец 4), состоящего из двух слоев (рис. 3.7 а): нетканой основы, пропитанной полимерным связующим (рис. 3.3 б), и микропористого лицевого покрытия (рис. 3.7 в), толщиной порядка 1,5 мм.

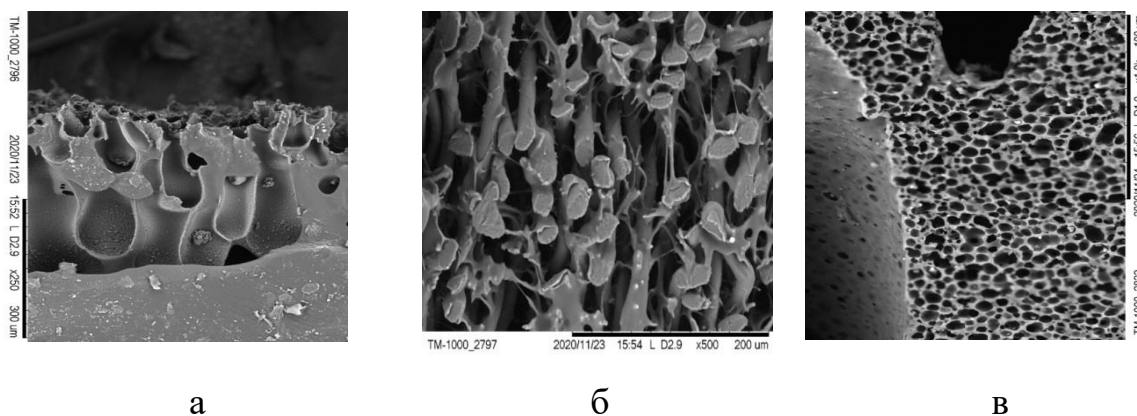


Рисунок 3.7– Фотографии поперечного сечения полировального материала Politeх (Образец 4): а – поперечный срез, $\times 250$ увеличение; б– фрагмент среза нетканой основы, $\times 500$ увеличение; в –фрагмент стенки поры лицевого покрытия, $\times 1000$ увеличение

При этом на фрагменте основы (рис. 3.7 б) четко прослеживается наличие волокон, пористая структура полимерного связующего и участки, свидетельствующие о неплотном покрытии полимерным связующим волокон.

Из фотографии, представленной на рис. 3.7 а, видно, что пористая структура лицевого слоя представляет собой систему каплевидных пор, пронизывающих практически всю толщину полимерного покрытия. Средний диаметр пор составляет примерно 100 мкм, а глубина их проникновения около 300 мкм. Стенка каплевидной поры (рис. 3.7 в) имеет мелкопористую

структуру, включающую большое число условно сферических сообщающихся пор средним диаметром 40 мкм (рис. 3.8 а).

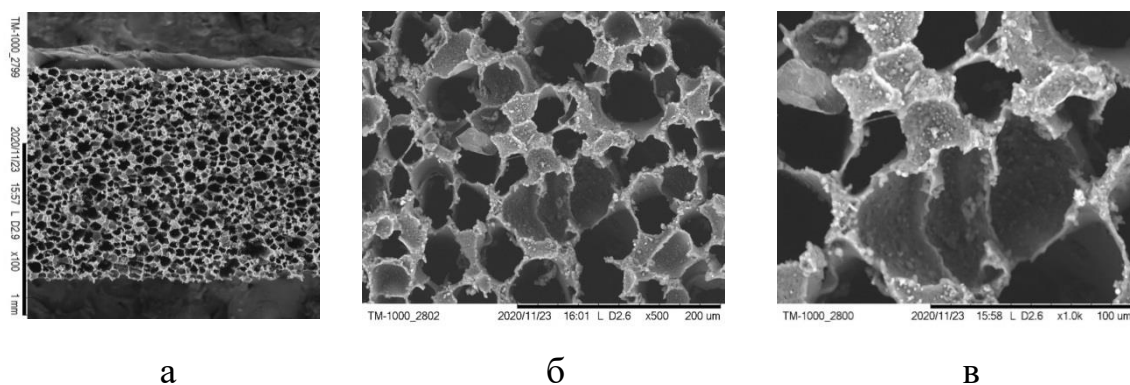


Рисунок 3.8 – Фотографии лицевой поверхности полировального материала Politech (Образец 4): а – поверхность лицевого слоя, $\times 100$ увеличение; б – фрагмент поверхности, $\times 500$ увеличение; в – фрагмент пор, $\times 1000$ увеличение.

На рис. 3.9, 3.10 приведены микрофотографии полировального материала TWI-817 (Образец 5). Материал имеет волокнисто-пористую структуру и представляет собой нетканую основу, пропитанную полимерным связующим.

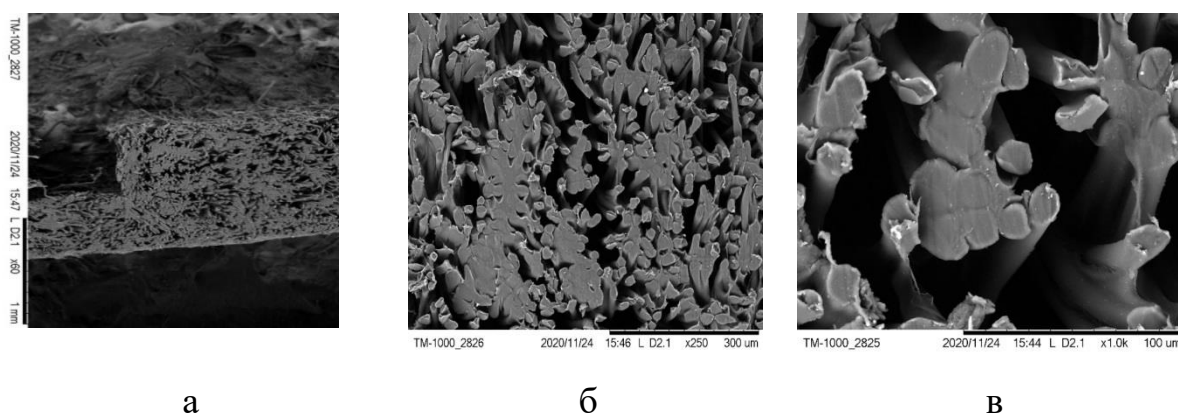


Рисунок 3.9 – Фотографии поперечного сечения полировального материала TWI-817 (Образец 5): а – поперечный срез, $\times 60$ увеличение; б, в – фрагменты среза, $\times 250$ увеличение (б); $\times 1000$ увеличение (в).

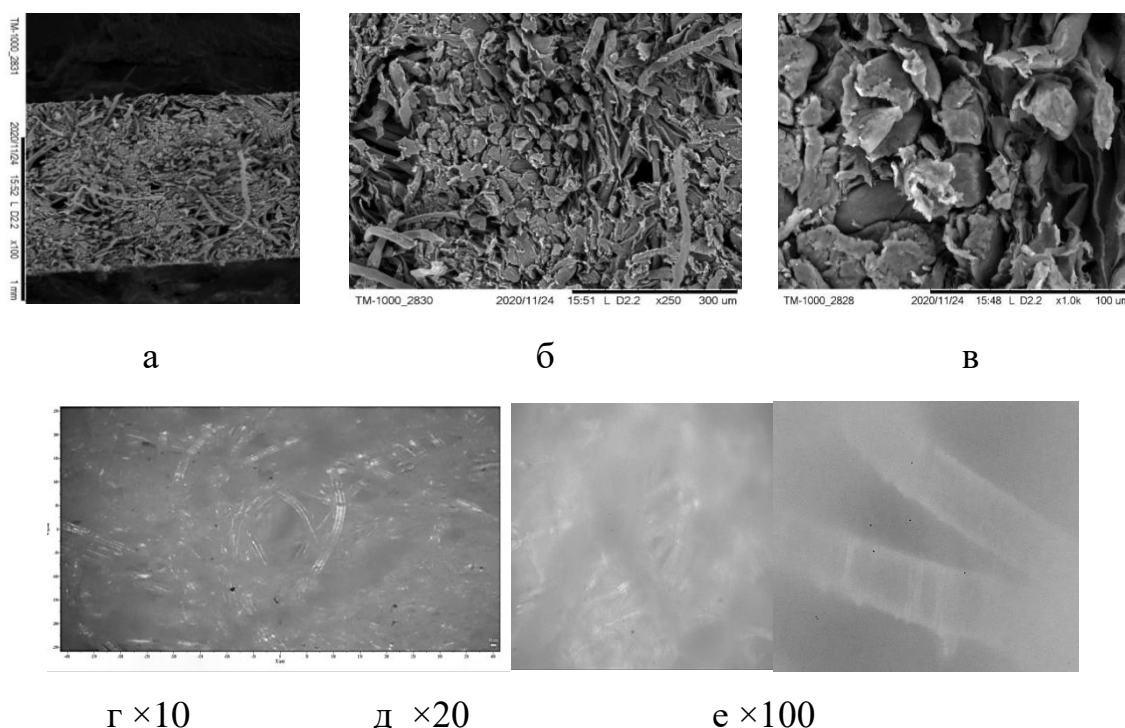


Рисунок 3.10– Фотографии лицевой поверхности полировального материала TWI–817 (Образец 5): а – поверхность, $\times 100$ увеличение; б, (в) – фрагмент поверхности, $\times 250$ увеличение (б); $\times 1000$ увеличение (в). г, д, е –аналогичные ракурсы, снятые при другом контрасте.

Толщина материала составляет порядка 1,5 мм. Из фотографий поверхности материала (рис. 3.10), очевидно, что она содержит фрагменты как отдельных хаотично переплетенных волокон диаметром 10-15 мкм, не несущих на себе полимерное связующее, так и фрагменты волокон с распределённым на них полимером. Кроме того можно предположить наличие дополнительных компонентов в виде частиц неправильной формы, содержащихся в полимерном связующем. Несмотря на это, создается впечатление высокой рыхлости материала.

Поскольку структура волокон Образца 5 не типична для нетканых полотен из полиэфира, были проведены дополнительные исследования микроструктуры (рис.3.10 г, д, е) при другом контрасте. Видно, что волокна в нетканом материале абсолютно прозрачные и, с большой степенью вероятности, полые. Помимо этого на фотографии 3.9 в видно, что они собраны в пучки по 5-6 волокон.

Микроструктура полировального материала Fujibo 804 CZM (Образец б) представлена на рис.3.11,3.12.

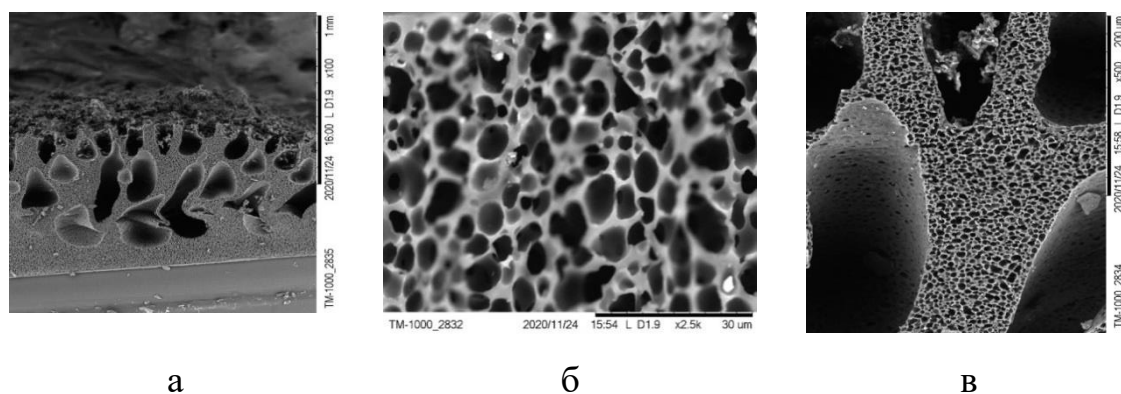


Рисунок 3.11– Фотографии поперечного сечения полировального материала Fujibo 804 CZM (Образец б): а –поперечный срез, ×100 увеличение; б – фрагмент среза, ×2500 увеличение; в – фрагмент поры, ×500 увеличение

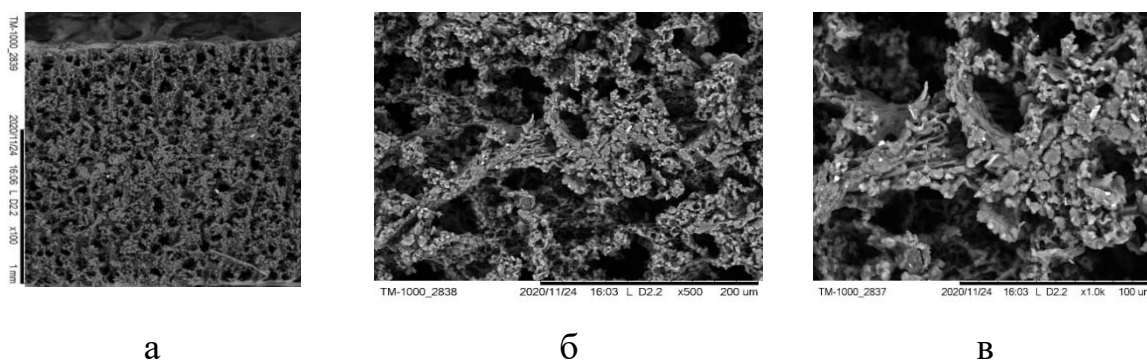
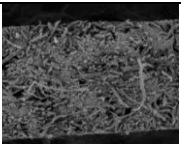
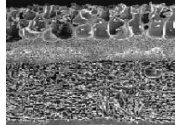
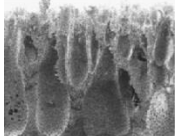


Рисунок 3.12 – Фотографии лицевой поверхности полировального материала Fujibo 804 CZM (Образец б): а – поверхность, ×100 увеличение; б – фрагмент поверхности, ×500 увеличение; в – фрагмент поры, ×1000 увеличение.

Материал представляет собой однослойное полимерное покрытие толщиной 1,5 мм во многом схожее с лицевым покрытием материала Politeх (Образец 4) (рис. 3.7 а). Для него характерно наличие каплевидных вертикально расположенных пор, пронизывающих примерно 2/3 толщины образца (рис. 3.11 а). 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. 3.7 б, в) – состоит из мелких, преимущественно сферических, сообщающихся пор со средним размером 40 мкм, то у Fujibo 804 CZM имеет

матрице методом фазового разделения в среде нерастворителя, либо методом реакционного синтеза полимера непосредственно в структуре нетканой матрицы.

Таблица 3.2– Типы полировальных материалов

Тип полировального материала/ номер образца	Характеристика структуры	Морфология поперечного среза
Тип 1/ Образец 5(TWI-817), Образец 7 (Политан)	Нетканые волокнистые материалы, обработанные полимерным связующим	
Тип 2 /Образец 4 (Politex™)	Пористые пленки на несущей волокнистой основе (синтетическая кожа)	
Тип 3/Образцы 1,2,3	Пористые листы (жесткие пленки)	
Тип 4 /Образец 6 (Fujibo 804 CZM)	Пористые эластичные пленки	

В случае пропитки с последующим фазовым разделением, теоретически можно получить материал с сегментарным, агломератным, либо точечным его распределением на волокне (рис. 3.14). [198]

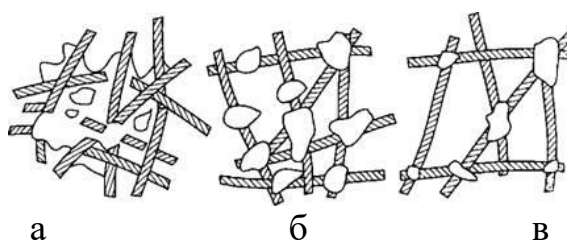


Рисунок 3.14 – распределение полимерного связующего в волокнистой матрице: (а) - сегментное; (б) - агломератное; (в) - точечное [198]

В структуре TWI–817 отчетливо прослеживается (рис. 3.9 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 TWI-817, составляющая 70 ед. по шкале Шора А (табл. 3.1).

Теоретически возможен и другой способ обработки нетканых матриц для получения поро- и пенопластов. Этот способ заключается в пропитке нетканой основы на основе полиэфирных волокон преполимерами с последующим синтезом полимера непосредственно в структуре нетканого материала. В данном случае нетканый материал можно сравнить с матрицей для полимерных прекурсоров. Процесс получения таких материалов включает в себя приготовление пропиточных реакционных композиций (часто с использованием органических растворителей, например ацетона); совмещение приготовленных композиций с основой; форполимеризацию (гелеобразование); синтез полимера методом реакционного формования и прессование материала (температура прессования порядка 120–170°C, удельное давление прессования 10–12 МПа) [199].

Этот метод интересен для получения градиентных разномодульных полимерных материалов, сочетающих в себе слои с высоким и низким модулем упругости. Для этих целей можно использовать двухстороннюю пропитку, применяя с одной стороны композицию для получения более мягкого слоя, а с другой более жесткого (например, при увеличенном содержании диизоцианата). Применительно к процессу ХМП, жесткий слой обеспечит высокую скорость планаризации, а мягкий будет создавать демпфирующий эффект для выдавливания суспензии в область между полировальной пластиной и полировальным материалом [200].

Проведенные в работе замеры твердости (70 А) с двух сторон, условно лицевой и изнаночной показали, что значения этих показателей совпадают, следовательно, материал TWI-817 (Образец 5) является одномодульным и не относится к категории градиентных.

Говоря о нетканой основе, следует отметить, что она не типична для полотен, полученных иглопробивным способом, так как волокна имеют очень малый диаметр и могут быть повреждены при иглопрокалывании. Однако, как следует из рис. 3.10, 3.13, следов от игл на волокнах нет. Теоретически нетканые основы такого типа могут быть получены по технологии Meltblown, которая дает возможность получения как полых, так и микрофибриллярных волокон, а сам материал может быть получен, либо горячим прессованием в зазоре между валами, либо по бумагоделательному методу с пропиткой полимерным связующим [201].

Полировальные материалы 2-ого типа имеют более сложную морфологию и состоят, по крайней мере, из двух слоев – пропитанной нетканой основы (аналогичной типу 1) и пористого лицевого покрытия. Исходя из анализа промышленных образцов, к материалам второго типа относится Politex (Образец 4), основа которого аналогична материалу TWI-817 (Образец 5), а лицевое покрытие представляет собой пористую пленку с 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 [152].

Полировальные материалы 3-его типа представляют собой вспененные листы с закрытыми ячейками, где поры, теоретически могут создаваться либо вспенивающими агентами, либо добавлением микросфер. К материалам третьего типа относится материал IC 1000TM (Образец 1), его китайский аналог (Образец 3), а также IC 1010TM (Образец 2). Все эти образцы характеризуются достаточно высокой жесткостью по Шору, порядка 50–65D (табл.3.1). Топология жестких материалов 3-его типа позволяет отнести их пенопластам, т.е. вспененным пластическим массам, в которых большая

часть ячеек является изолированными друг от друга. Ячейки пенопластов, как правило, имеют в момент вспенивания округлую форму, а затем могут деформироваться и приобретать форму многогранников, вытянутых в направлении диффузии газа (рис. 1.24. Глава 1) . Способность к деформации (изменению формы) определяется способностью газообразного вещества проникать через плёночную стенку поры. Чем жестче пена, тем вероятность образования замкнутых сферических ячеек. Минимально допустимая плотность пены для получения пенопластов должна быть не менее 20 кг/м^3 . Давление газа внутри ячейки должно быть меньше разрушающего, значения которого зависят от рецепта применяемой композиции. Возможен и другой вариант, когда вспенивание проводят тяжелым газом, который не способен диффундировать через полимерную стенку и остается в ячейке [202].

Таким образом, на основании вышесказанного можно предположить, что материалы IC 1000[™] (Образец 1) и его аналог (Образец 3), могли быть получены как методом химического, так и физического вспенивания.

Говоря о методе химического вспенивания, в качестве вспенивающего агента выступает углекислый газ, выделяемый при добавлении в реакционную смесь воды, вступающей в реакцию взаимодействия с диизоцианатом и кислотами с выделением газа. В этом случае для обеспечения высокой плотности пены необходим избыток диизоцианата или применение сетчатых полимеров, подробно рассмотренных в разделе 1.3 Главы 1. Но даже при соблюдении этих условий, как правило, получают поропласты, а не пены.

Более простым вариантом представляется физическое вспенивание с применением в качестве вспенивающего агента фреона или пентана, не способных диффундировать через стенку поры. Между тем, практически полное отсутствие у образцов IC 1000[™] (Образец 1), его китайского аналога (Образец 3), а также IC 1010[™] (Образец 2) пор в матрице, окружающей замкнутые ячейки, четкая геометрия пор, их, практически, идеальная сферическая форма, наличие утолщений в стенках, а также небольшой

разброс по диаметру, особенно у материала DOW IC 1010™ (рис. 3,3 б, в), в совокупности с высокими показателями твердости, позволяют предполагать, что они получены с использованием в качестве «порообразователя» (наполнителя) микросфер. Это позволяет отнести эти материалы к синтактным сферопластам, которые часто называют физическими пенами.

К типу 4 может быть отнесен материал Fujibo 804 CZM (Образец 6), представляющий собой однослойное полимерное покрытие с вертикально расположенными каплевидными порами, развитыми стенками пор, состоящими из достаточно мелких сообщающихся пор. Эти структурные признаки, как и в случае лицевого покрытия материала Politex (Образец 4), свидетельствуют о формировании пористости материала методом фазового разделения раствора полиэфируретана в среде нерастворителя. При этом состояние поверхностного слоя, состоящего из достаточно больших по диаметру пор неправильной формы, чередующихся с участками мелкопористой структуры, позволяет выдвинуть 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 только из мелких пор [152].

При анализе структуры таких материалов как IC1000 и его китайского аналога, а также Fujibo 804 CZM было предположено о наличии в их составе порошкообразных наполнителей неправильной формы. Можно предположить, что это абразивный наполнитель, например, на основе оксида или карбида кремния, которые довольно часто применяется для увеличения твердости и истираемости полировальных покрытий.

По показателю твердости рассматриваемые материалы можно разделить на две группы: мягкие (материалы 1, 2 и 4 типа, твердость 20–70 А) – и жесткие (3 тип, твердость 60–65 D).

На основании проведенного анализа, исходя из существенных различий в топологии и твердости рассматриваемых материалов, правомерен вопрос, какие из них предпочтительны с точки зрения эффективности процесса ХМП.

В работе [203] отмечены принципиальные различия в характере поведения полирующей суспензии на поверхности полировальных материалов с разной топологией. Показано, что менее жесткие поверхности с порами открытого типа интенсивнее формируют инерционные потоки суспензии из-за большего рассеивания энергии. Подобная потеря инерционной энергии в каплевидных порах приводит к накоплению суспензии на их дне (рис. 3.15)

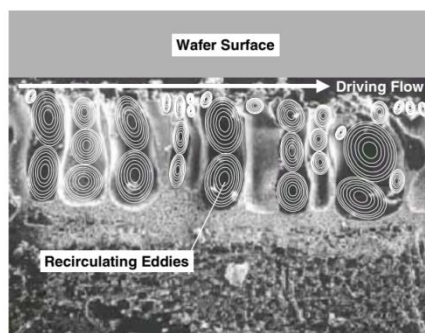


Рисунок 3.15 – Вихревая структура в полировальном материале, приводящая к возникновению инерционного потока [203]

У жестких полировальных материалов объем пор гораздо меньше, и они подвергаются более жесткой обработке с помощью алмазных кондиционеров, которые прорезают или «заплавливают» микроканалы на поверхности. Сеть каналов, созданная кондиционированием жестких полировальных материалов, предотвращает удержание объемов суспензии в порах, сопоставимых по размеру с порами мягких полировальных материалов, без учета количества энергии, которая может потребляться рециркулирующими вихрями. Мягкие полировальные материалы с изолированными порами подвергают, как правило, мягкому кондиционированию, поэтому их структура остается ячеистой и изолированной.

Из приведенных примеров, очевидно, что данные ряда экспериментальных работ носят противоречивый характер, поэтому до настоящего времени остаются открытыми и дискуссионными вопросы о том, какая структура полировального материала является предпочтительной для процесса ХМП с точки зрения обеспечения его качества, определяемого такими показателями как скорость полировки и равномерность профиля съема; количество дефектов на полируемой пластине; рабочий ресурс, выраженный в количестве обработанных пластин до уменьшения скорости полирования или изменения профиля и др.

Ответ на этот вопрос, по всей видимости, будет дифференцированным, в зависимости от тех задач, которые ставятся и решаются в процессе ХМП. Мягкие полировальные материалы типа 2 и 4 (Politech и Fujibo), обладают большими демпфирующими свойствами и применяются для процессов ХМП, где достижение глобальной и локальной планаризации не является приоритетной задачей. При этом следует разделять мягкие материалы, которые используются самостоятельно, без применения абразивной суспензии и с абразивной суспензией. Исходя из теоретических предпосылок и ранее проведенных исследований, для первых предпочтительно наличие сильно вытянутых каплевидных пор, для вторых фактором эффективности является наличие однородности.

Жесткие полировальные материалы семейства IC1000TM и IC1010TM применяют для формирования геометрии полируемого слоя, то есть для химико–механической планаризации с использованием абразивной химически активной суспензии.

3.2 Идентификация химического состава промышленных образцов полировальных материалов

Как было показано в предыдущих разделах работы, большинство литературных источников, описание материалов компаниями – производителями, а также данные структурного анализа, результаты

которого приведены в разделе 3.1, говорят об использовании для производства полировальных материалов полиуретанов.

Одним из способов идентификации химического состава полимеров является метод инфракрасной спектроскопии, который в первом приближении дает сведения о наличии или отсутствии в анализируемых образцах тех или иных соединений или ассоциатов, которые теоретически характеризуют полимер.

Согласно современным представлениям в области химии, ПЭУ – это сегментированные полимеры, состоящие из жестких (диизоцианатных) и гибких (олигоэфирных) звеньев, обладающих ограниченной взаимной растворимостью [128,129,140,141] Соотношение между этими звеньями можно изменять в широких пределах путем подбора исходных компонентов для получения полимера.

Для регистрации спектров полировальных материалов ИК-НПВО применяли Фурье-ИК-спектрометр Bruker Vertex 70v, алмазная GladiATR. Кроме того были получены и проанализированы спектры КР (конфокальная оптическая схема разрешения) с использованием спектрометра Horiba JY LabRam 300, возбуждение He-Ne 632.8 нм 1 мВт).

Приведенные в работе ИК–спектры полировальных материалов анализировали с применением компьютерного поиска по библиотеке спектральных данных OMNIC Specta.

На рис. 3.16 приведены ИК спектры образцов TWI (Образец 5) и Политан (Образец 7), которые имеют одни и те же основные полосы 721, 1016, 1092, 1237, 1338, 1408, 1713 см^{-1} , совокупность которых позволяет идентифицировать в материале ПЭТГ (англ. PETG) (полиэтилентерефталат – гликоль/ гликольмодифицированный полиэтилентерефталат). Спектр КР этих образцов (рис. 3.17) также позволяют идентифицировать их как материалы, с преобладающим содержанием ПЭТГ.

Для образца Политан (Образец 7)наблюдаются полосы 2854, 2923 и 2969 см^{-1} колебаний ν_{CH} типичные для «длинных» алифатических

углеводородов. В ИК-спектре образца TWI (Образец 5) таких линий нет, но имеется дополнительная полоса 1527 см⁻¹, в КР спектре этого же образца имеются дополнительные линии 1184 и 1253 см⁻¹. Эти данные позволяют предположить наличие в данном образце ароматического кольца, простую эфирную и метильную группы.

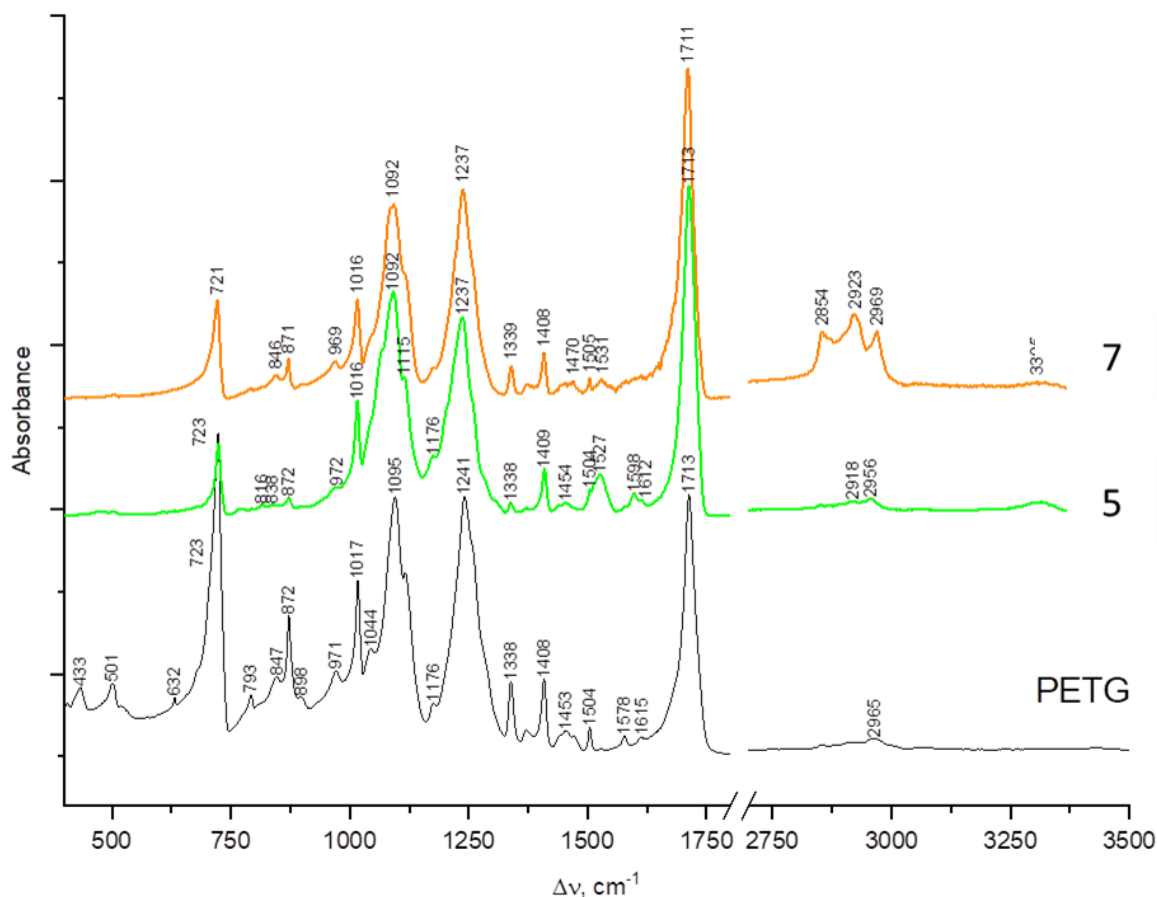


Рисунок 3.16– ИК-НПВО спектры образцов TWI (Образец 5)и Политан (Образец 7) в сравнении со спектром ПЭТГ(PETG)

Анализ КР спектров образцов IC 1000 (Образец 1) и Fudgibo (Образец 6) (рис. 3.17) позволил идентифицировать класс материала как полиуретан. При этом у IC 1000 (Образец 1)и Fudgibo (Образец 6) в составе полимеров имеются ароматические кольца (линия ~1610 см⁻¹).

ИК спектры IC 1000 (Образец 1)и IC 1010 (Образец 2) (рис. 3.18,3.19)практически полностью совпадают, их анализ с помощью базы данных OMNIC позволяет утверждать, что полимеры в этих образцах

являются полиуретаном с простыми эфирными группами (интенсивные полосы ~ 1100 и 1200 см^{-1}).

Анализ ИК-спектра Fudgibo (Образец 6 (на графике 4)) по базе данных OMNIC позволяет предположить, что полиуретан в этом образце является сложноэфирным с добавлением в процессе синтеза метилдифенилдиизоцианата (MDI). При этом также не исключено наличие простых эфирных групп (ИК полосы 1065 и 1135 см^{-1}) (Рис. 3.20).

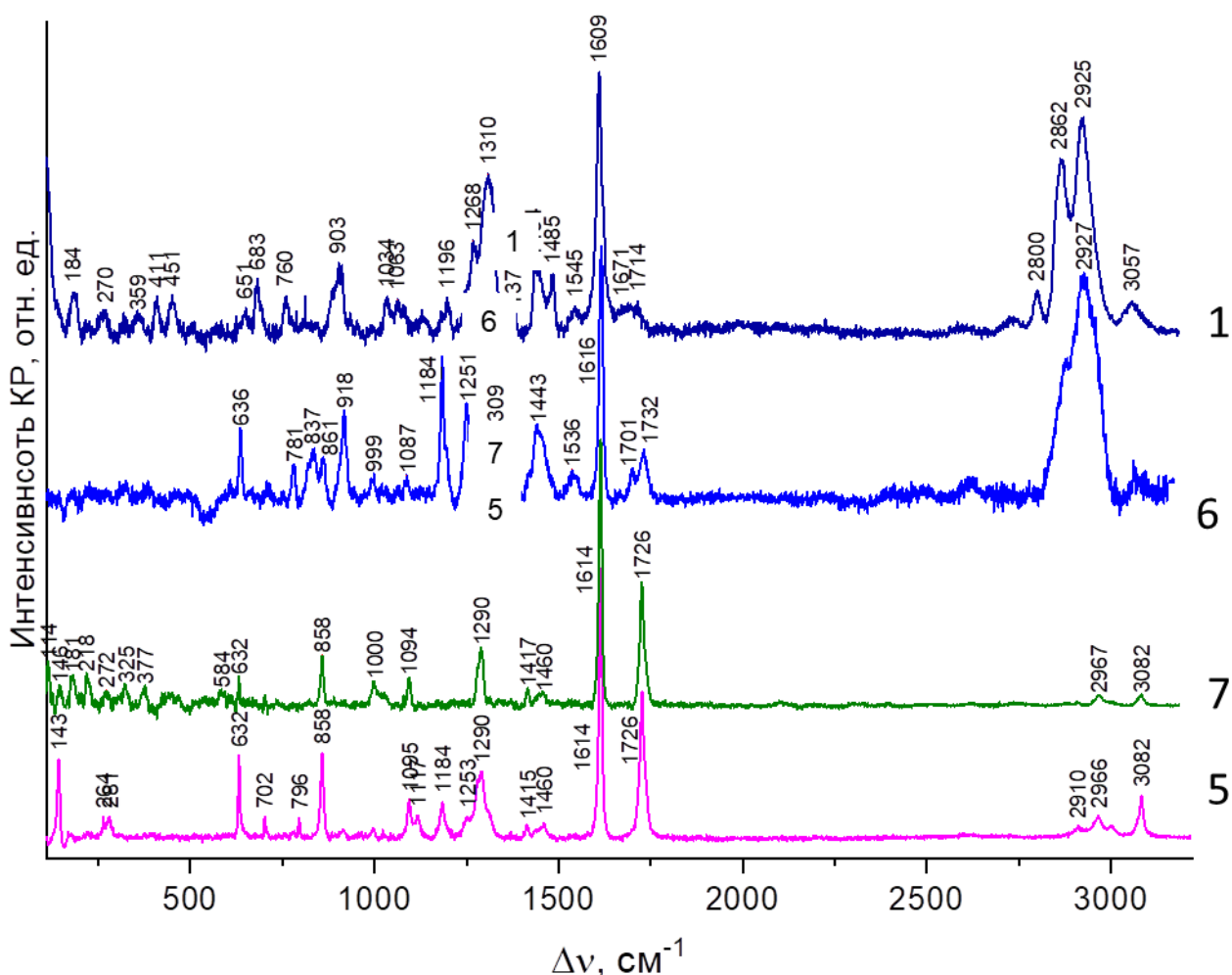


Рисунок 3.17– Спектры КР образцов TWI (Образец №5), IC 1000 (Образец 1), Fudgibo 804 (Образец 6) и Политан (Образец 7)

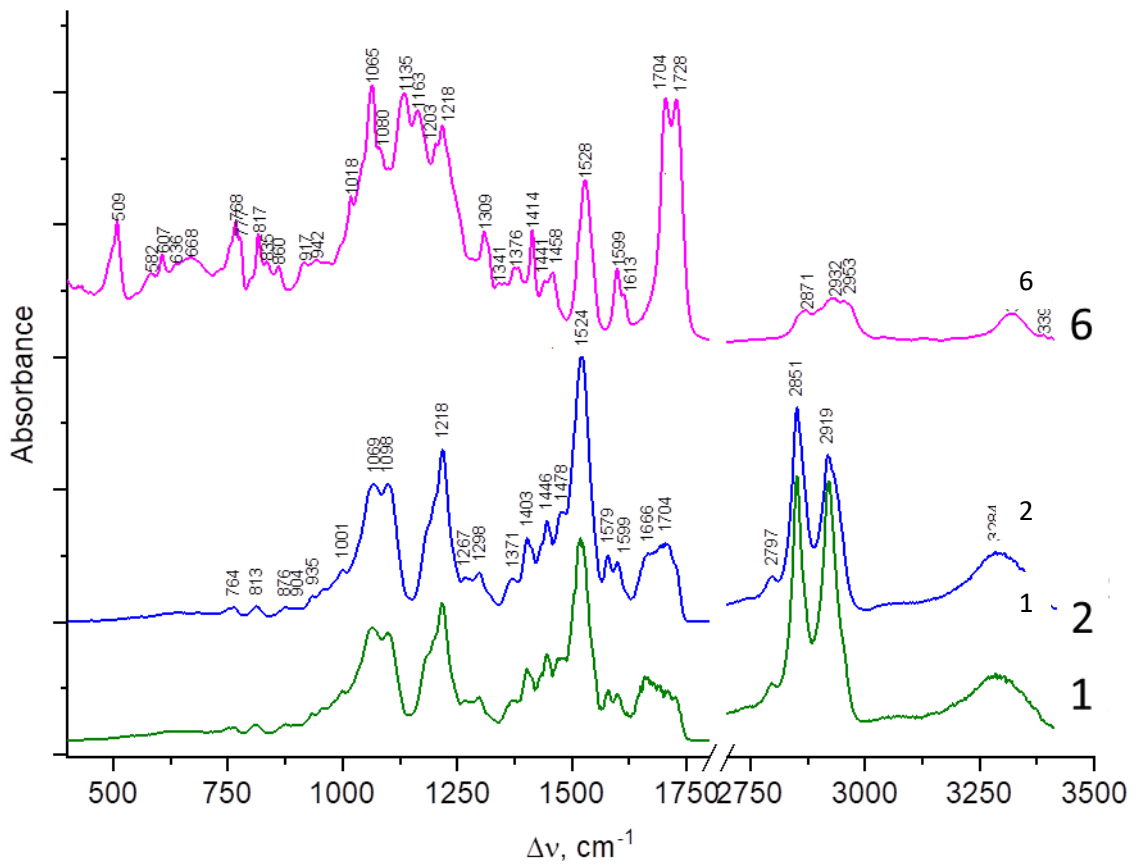


Рисунок 3.18– ИК-НПВО спектры образцов IC 1000 (Образец 1) и IC 1010 (Образец 2) и Fudgibo (Образец 6)

Date: Thu Mar 30 13:11:14 2023 (GMT+03:00)
 Search algorithm: Search Expert
 Regions searched: 450.00-2600.00

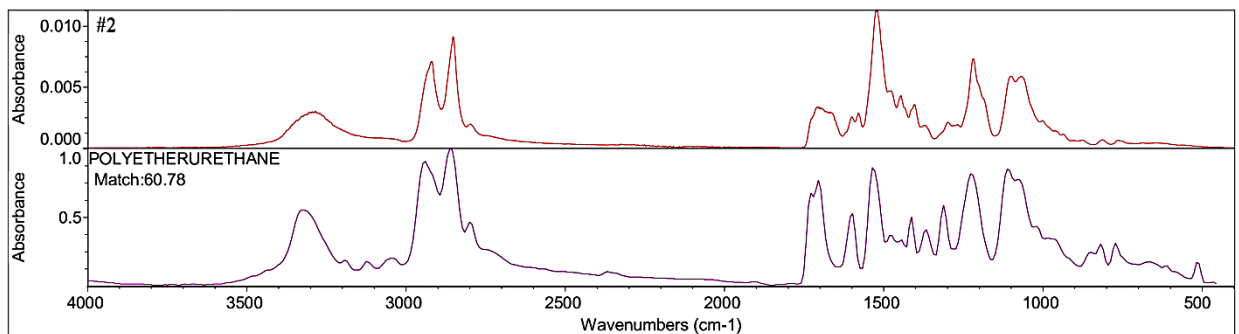


Рисунок 3.19– Результат поиска ИК-спектров образцов IC 1000 (Образец 1) и IC 1010 (Образец 2)

Date: Thu Mar 30 13:04:24 2023 (GMT+03:00)
Search algorithm: Search Expert
Regions searched: 450.00-2600.00

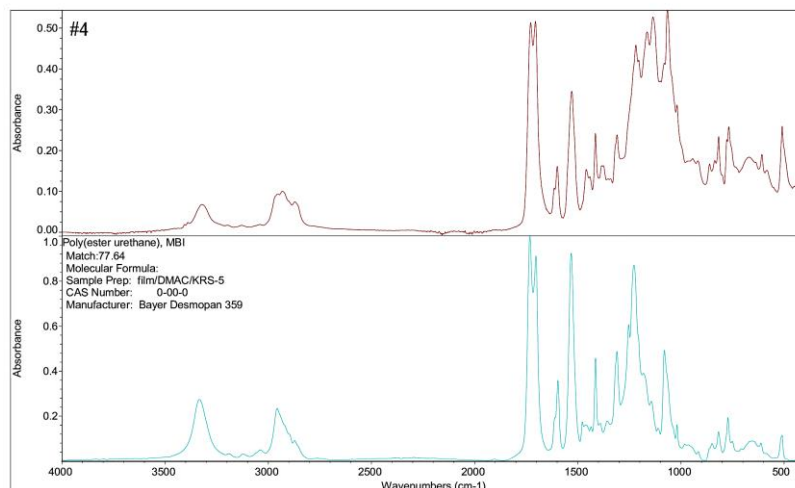


Рисунок 3.20– Результат поиска ИК-спектра образца Fudgibo (Образец 6)

В работе попытались идентифицировать наполнитель, присутствие которого явно выражено в образце IC 1010. Однако КР спектр (рис. 3.21) оказался неинформативным. При наведении на частицу наполнителя сигнал полностью отсутствовал, то есть, она полностью рассеивала свет. Такое поведение характерно, например, для частиц кварца, церия и др.

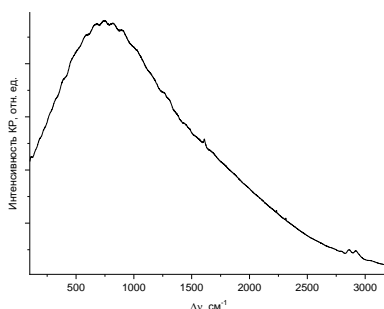


Рисунок 3.21– Спектр КР образца IC 1010(Образец 2)

В целом, анализируя спектры ПУ очевидно, что для столь сложных химических соединений, где имеет место наложение характеристических частот, наличие обертонов и комбинационных тонов, для идентификации химического состава образцов необходимо привлечение дополнительных методов исследования.

На рис. 3.22 приведены термогравиметрические кривые образцов образцов TWI (Образец 5) и Политан (Образец 7).

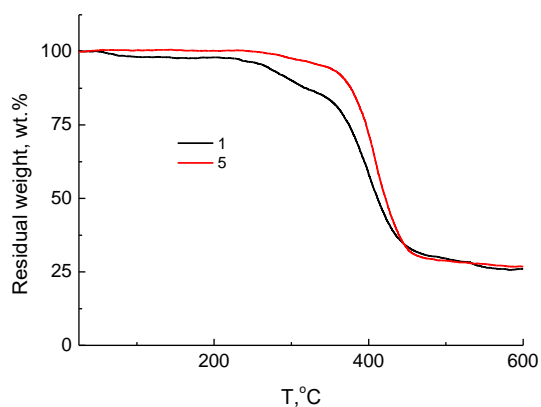


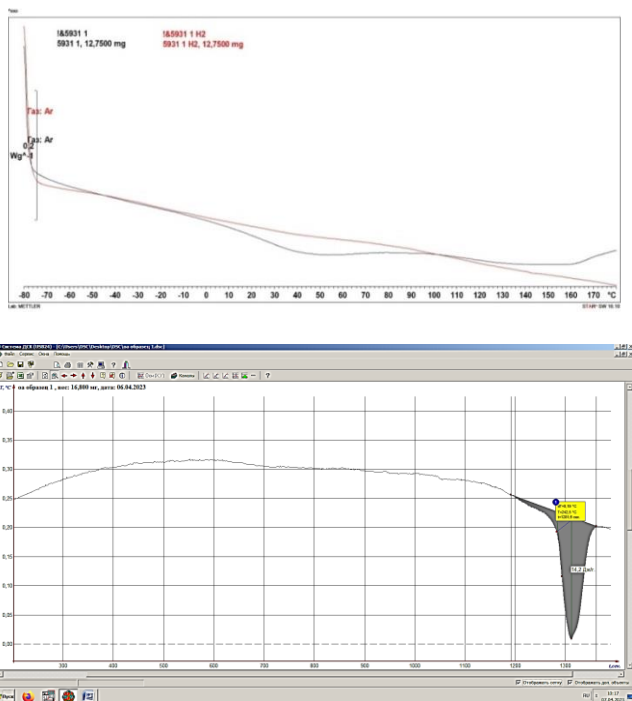
Рисунок 3.22– Термогравиметрические кривые образцов TWI (Образец 5) и Политан (Образец 7) Прибор и условия измерения: дериватограф Derivatograph - C instrument (МОН, Венгрия), скорость нагрева 10 град/мин, среда – аргон.

В обоих случаях содержание кокса составляет 25%. Значения T_0 (температуры начала разложения) и $T_{5\%}$ для образца № 5 равно 230°C и 265°C , а для № 7 – 260°C и 340°C соответственно.

На рис. 3.23 приведены кривые ДСК образца TWI (образец 5) в интервале температур от -70 до $+170^{\circ}\text{C}$ явных переходов при повышении температуры не наблюдается. При расширении температурного интервала до 270°C на кривой ДСК образца присутствует пик плавления, температура экстремума которого равна 242°C , теплота плавления $14,2$ Дж/г (расчет на массу образца, $m=16,80$ мг).

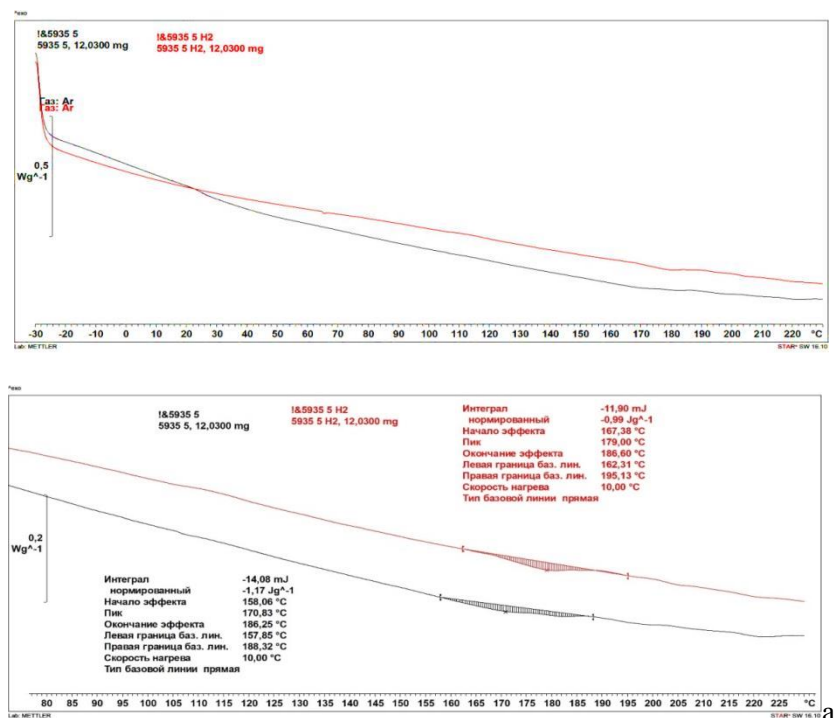
На рис. 3.24 приведены термограммы Политана (Образец 7): общий вид в интервале температур от -30 до 230°C и увеличенный фрагмент термограммы в области от 80 до 230°C

При первом сканировании температуры (черная кривая) можно выделить размытый пик плавления в интервале от 158 до 186°C с теплотой плавления $1,17$ Дж/г (значение интегральной теплоты разделено на общую массу навески образца). При повторном нагреве (красная линия) на кривой ДСК широкий пик плавления сохраняется. При сканировании температуры до 270°C на термограмме наблюдается пик плавления. Температура в максимуме пика равна 243°C , теплота плавления $2,7$ Дж/г (расчет на общую массу образца, $m=44,3$ мг).

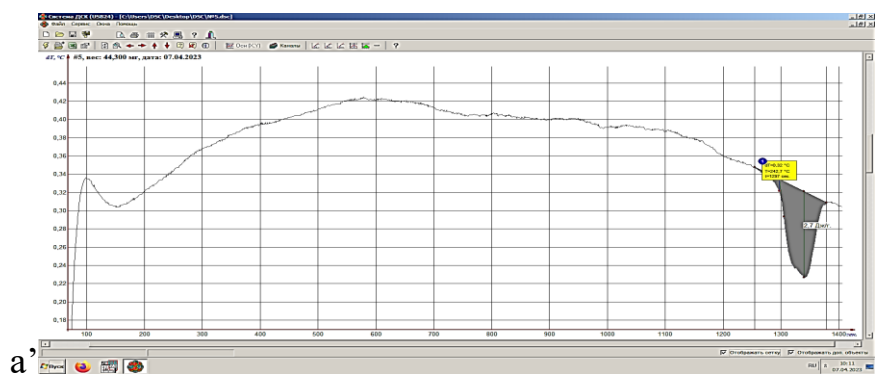


б

Рисунок 3.23 Кривые ДСК TWI (Образец 5). Прибор и условия измерения: а) термоанализатор Меттлер Толодо, скорость 20°С/мин, среда - аргон. Черная линия – первое сканирование, красная – повторное сканирование. б) термоанализатор ДСК-500, скорость – 10 град/мин, среда – воздух.



а



б

Рисунок 3.24 – Термограммы Политана (Образец 7). Условия съемки: а и а' – термоанализатор Меттлер Толодо, скорость 20°С/мин, среда - аргон. Черная линия – первое сканирование, красная – повторное сканирование. б–термоанализатор ДСК-500, скорость – 10 град/мин, среда – воздух.

На рис. 3.25 и в таблице 3.3 приведены результаты ТГА, полученные при съемке образцов IC 1000, IC 1010 и Fudgibo.

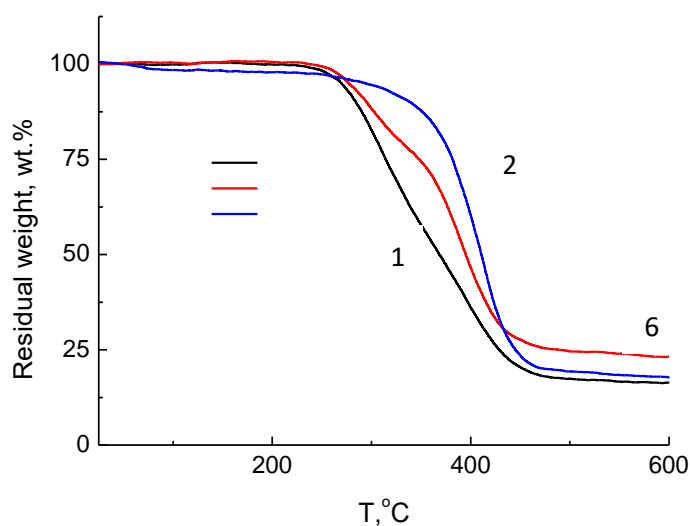


Рисунок 3.25 – ТГА кривые. Прибор и условия измерения: дериватограф Derivatograph - C instrument (МОМ, Венгрия), скорость нагрева 10 град/мин, среда – аргон.

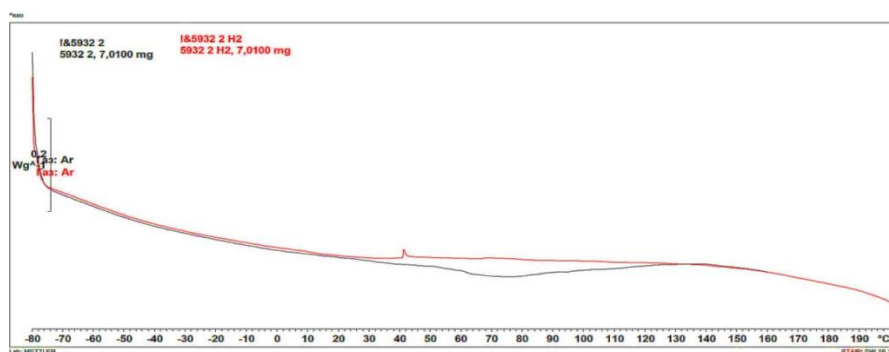
Таблица 3.3–Результаты ТГА образцов IC 1000, IC 1010 и Fudgibo

Характеристики материала	Образец		
	IC 1000 (1)	IC 1010 (2)	Fudgibo (6)
T ₀ , °C	230	230	255
T _{5%} , °C	277	268	295
% кокса	23	16	18

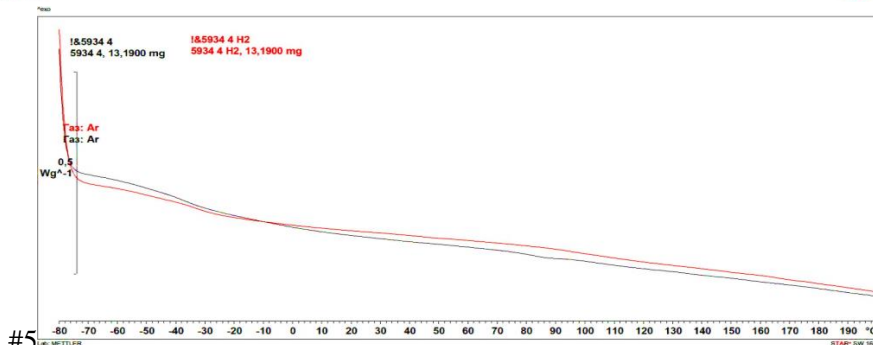
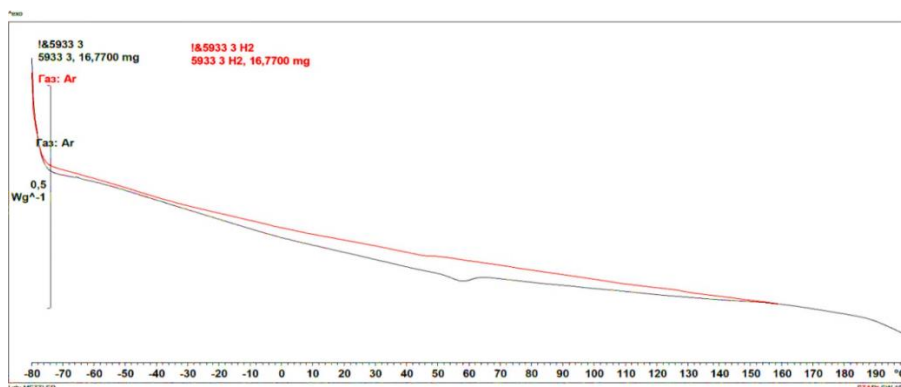
На рис. 3.26 приведены ДСК кривые для образцов IC 1000 (Образец 1), IC 1010 (Образец 2) и Fudgibo (Образец 6), которые в исследуемом диапазоне оказался мало информативными.

На рисунках 3.27–3.32 приведены результаты дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа в более широком температурном интервале.

Согласно данным ДСК, все исследуемые материалы можно разделить на две группы. Это деление совпадает с классификацией полиуретановых материалов на жесткие IC 1000™ (Образец 1), IC 1010™ (Образец 2); Аналог IC1000 (Образец 3) и мягкие –Politex (Образец 4), TWI (Образец 5), Fujibo 804 (Образец 6)



#3



#5

Рисунок 3.26– ДСК кривые Образцов 1, 2 и 6. Черная линия – первое сканирование температуры, красная – повторное.

На ДСК–граммах «жѐстких» материалов (рис.3.27–3.29) отчетливо видны четыре эндо пика в интервале температур: первый – 40–140⁰С, энтальпия плавления –80J/q (Образец 4,5); 40–160⁰С (Образец 6), энтальпия плавления 180,4 J/q; второй – 240 – 280⁰С, энтальпия плавления, примерно 7 J/q (для Образцов 1 и 2) и 180–360⁰С, энтальпия плавления 65,6 J/q (образец 3); третий –300–380⁰С, энтальпия плавления 25–30 J/q; четвертый – 420–480⁰С, энтальпия плавления 27–35 J/q (Образец 1 и 2) и 500–540⁰С (Образец 3), энтальпия плавления 74,9 J/q

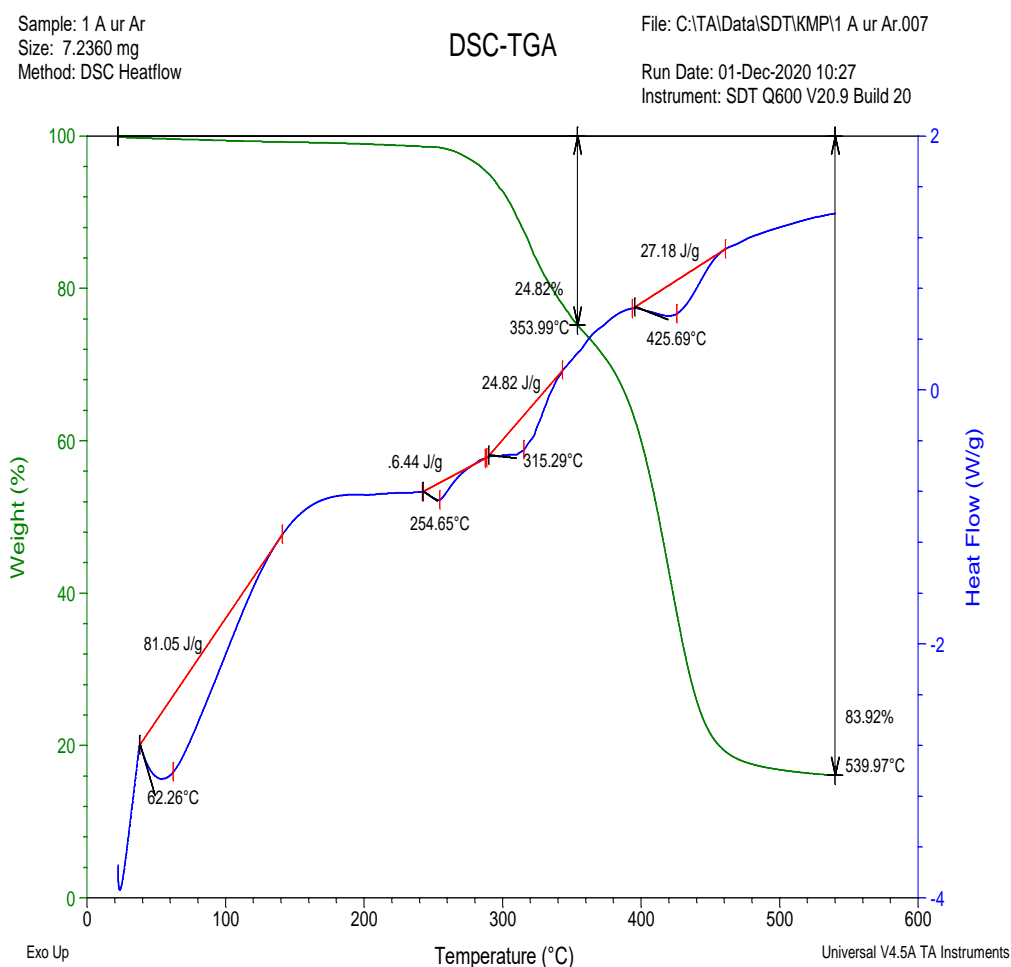


Рисунок 3.27–Кривые ДСК и ТГА для материала IC™ 1000 (Образец 1)

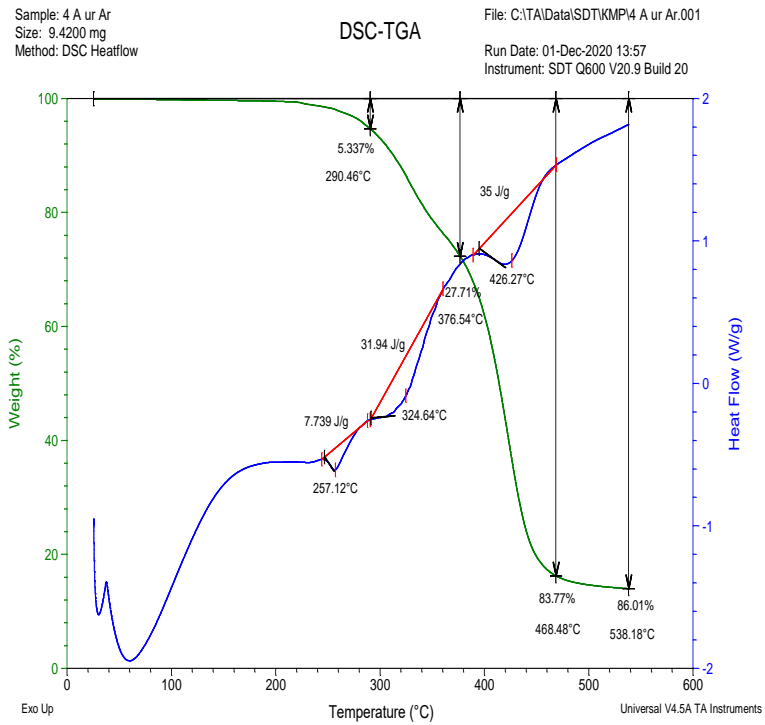


Рисунок 3.28—Кривые ДСК и ТГА для материала IC™ 1010 (Образец 2)

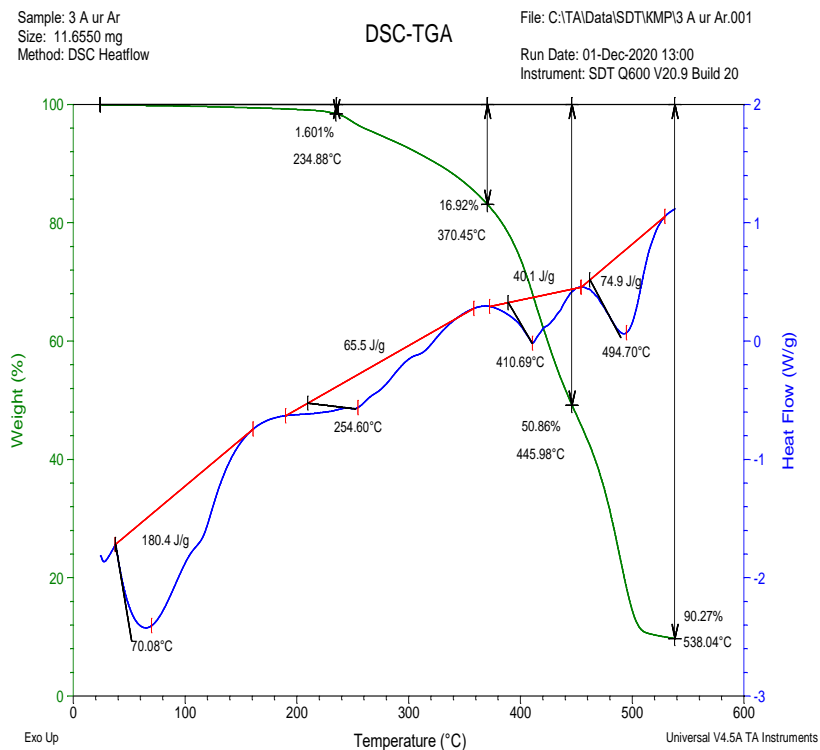


Рисунок 3.29—Кривые ДСК и ТГА для аналога IC1000 (Образец 3)

На ДСК–граммах мягких материалов (рис. 3.30–3.32) наблюдаются три эндопика для образца 4 (рис. 3.20): первый –40–140⁰С, энтальпия плавления

46,68 J/g; второй –260–400⁰С, энтальпия плавления 61,99 J/g и третий –420–520⁰С, энтальпия плавления 14,47 J/g .Для образцов 5 и 6 (рис. 3.31–3.32) характерен один экзопик в интервале температур 40–80⁰ С и два эндопика в интервале 240 –380⁰С, энтальпия плавления 28,8 J/g (Образец 5); 240–280⁰С, энтальпия плавления 4,7 J/g (Образец 6) и 400–520⁰С, энтальпия плавления 60,53 J/g (Образцы 5,6).

Первый пик может быть интерпретирован как изменение физического состояния полимера ($T_{ст}$), он не сопровождается потерей массы полимера. Второй интервал плавления может быть отнесен к разрыву полиэфирной и уретановой связи, третий – карбонильной. Очевидно, что третий эндопик не явно выражен на ДСК–граммах эластичных материалов, что может свидетельствовать о слабой сегрегации жестких блоков. Четвертый эндопик не типичен для полиэфируретанов.

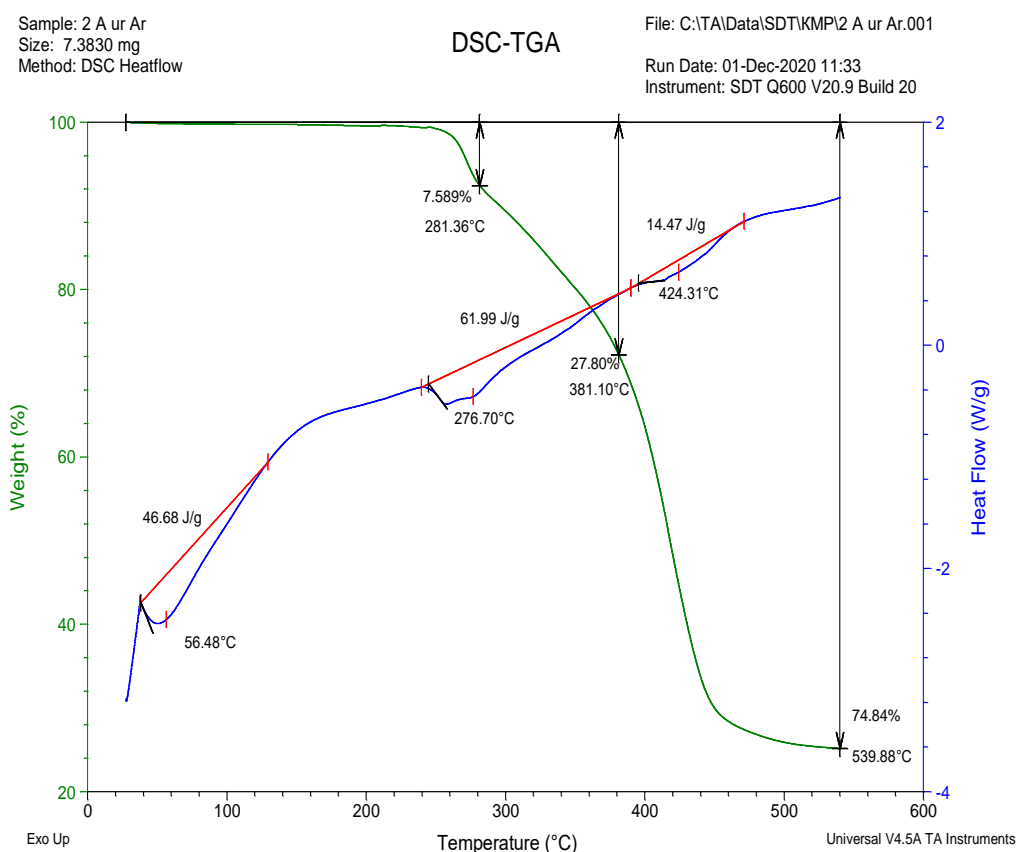


Рисунок 3.30– Кривые ДСК и ТГА для материала PoliteX™ (Образец 4)

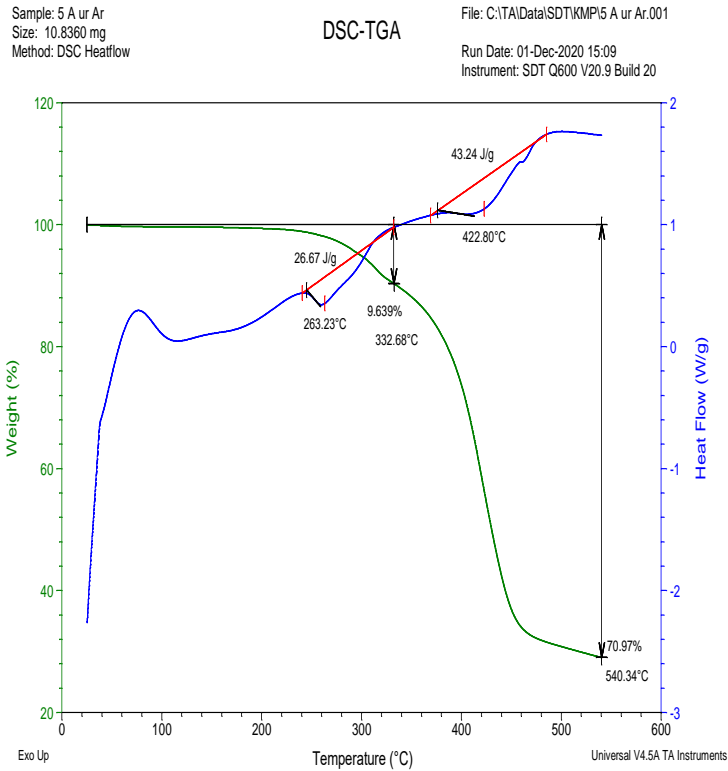


Рисунок 3.31– Кривые ДСК и ТГА для материала TWI™ (Образец 5)

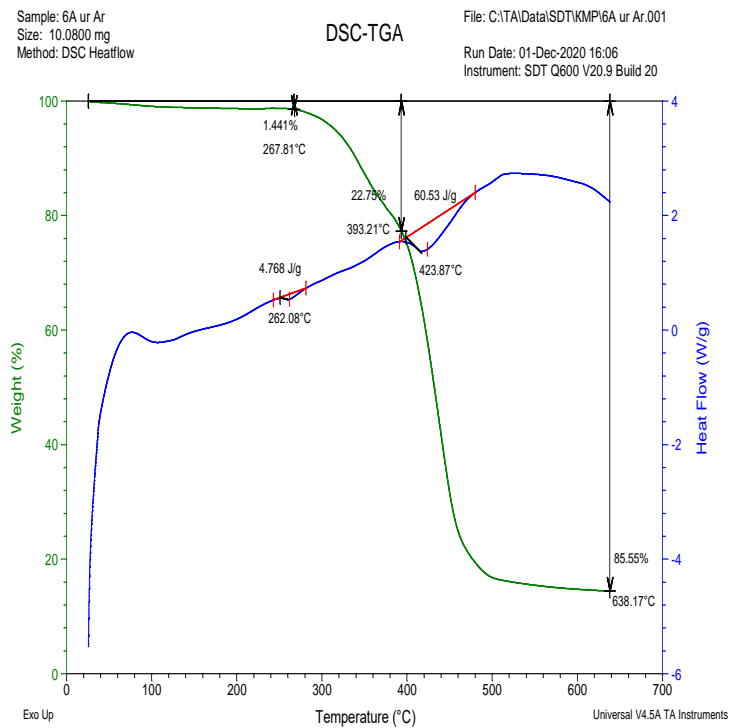


Рисунок 3.32– Рисунок 3.21– Кривые ДСК и ТГА для материала Fujibo™ 804 CZM (Образец 6)

Анализируя кривые ТГА и ДСК в целом можно говорить о высокой термостойкости исследуемых материалов по сравнению с классическими полиуретанами. Температура полной деструкции практически для всех материалов составляет порядка 480–500⁰С. Для всех полировальных материалов характерна незначительная потеря массы, порядка 1,5–7% при T=260–280⁰С, резкая потеря массы в интервале температур от 350,400 до 500⁰С, после чего кривые ТГА практически для всех образцов выходят на плато.

Анализируя кривые ДСК и ТГА, можно предположить, что в процессе синтеза полиуретанов использован избыток диизоцианата и такой катализатор, которые могли бы привести к тримеризации и образованию прочных устойчивых химических полиизоциануратных связей, разрыв которых начинается при температуре выше 200 °С, тогда как у полиуретана – примерно при 100 °С.

Второй вариант, это наличие в материалах термостойких наполнителей, что представляется более вероятным, поскольку в материале после полного разложения остается 25–30% частиц, предположительно не органической природы.

Таким образом, в настоящем разделе работы приведены результаты анализа характера пористой структуры промышленных образцов полировальных материалов, используемых в процессе химико–механической планаризации слоев полупроводниковых пластин.

Предложена классификация исследуемых образцов, учитывающая способ формирования пористой структуры полировальных материалов, описание их структуры и твердость (табл. 3.2).

Проведена идентификация промышленных образцов полировальных материалов с применением методов ИК, ДСК и ТГА.

Проведенный спектральный анализ, применительно к тематике настоящей работы, подтвердил, что основным полимером, используемым при

изготовлении полировальных материалов, является полиэфируретан (табл. 3.4.)

Таблица 3.4– Результаты структурного и физико-химического анализа полировальных материалов

№	Наименование материала	Структура	Характер пор	Химический состав	Твердость по Шору
1	IC 1000™	Микропористый лист с вкраплениями твердых частиц в межпоровом пространстве	Замкнутые поры	Полиуретан на основе простого эфира и ароматического диизоцианата(MDI) + дисперсный наполнитель	62D
2	IC 1010™	Микропористый лист	Замкнутые поры	Полиуретан на основе простого эфира и алифатического диизоцианата+дисперсный наполнитель	65D
3	Аналог IC 1000	Микропористый лист	Замкнутые поры	Полиуретан на основе простого и алифатического диизоцианата(60D
4	Politex™	Пористая пленка на несущей основе	Вертикальные поры лицевого покрытия, нанесенного на волокнистую основу	Полиуретан на основе сложного эфира ароматического диизоцианата (метилдифенилдиизоцианата (MDI)) +дисперсный наполнитель	61A
5	TWI-817	Нетканый материал, пропитанный полимерным связующим	Волокнисто-пористая структура	Волокна из ПЭТФ Г + Полиуретан на основе простого эфира и ароматического диизоцианата +дисперсный наполнитель	70A
6	Fujibo 804 CZM	Пористая пленка	Вертикально ориентированные открытые и закрытые поры	Полиуретан на основе сложного эфира ароматического диизоцианата (метилдифенилдиизоцианата (MDI)) +дисперсный наполнитель	20A
7	Политан	Нетканый материал, пропитанный полимерным связующим	Волокнисто-пористая структура	Волокна из ПЭТФ Г + Полиуретан на основе простого эфира и алифатического диизоцианата	50 A

Установлено, что Образцы 5 и 7 представляют собой нетканые материалы, волокна которых изготовлены из ПЭТГ (полиэтилентерефталат-гликоль). Диаметр волокон составляет 10–15 мкм, при этом волокна предположительно полые. В составе Образца 7 присутствуют алифатические углеводороды. Образец 5 содержит добавку другого химического состава,

включающую ароматическое кольцо, простую эфирную и метильную группы.

Образцы 1, 2 и 6 изготовлены из полиуретана, при этом ПУ в образцах 1 и 2 содержит простые эфирные группы. Полимеры образцов 1 и 6 также содержат ароматические кольца. Анализ ИК–спектра Образца 6 по базе данных OMNIC позволяет утверждать, что полиуретан этого образца является сложноэфирным с добавлением в процессе синтеза дифенилдиизоцианата (МДИ).

Образцы 1, 2 и 6 предположительно содержат дисперсные наполнители. Определить их состав спектральными методами не представляется возможным из-за наличия сильного широкополосного фона.

Для получения всех материалов, с большой вероятностью, использовали один и тот же 4,4' дифенилметандиизоцианат (МДИ) (2800-3200 cm^{-1} – характерная полоса колебаний C–N 1450 -1600 cm^{-1} -колебания ароматического кольца).

Термический анализ показал, что все исследуемые материалы относятся к категории термостойких, что предположительно указывает на избыток диизоцианата в реакционной среде синтеза, который может вступать в реакцию самополимеризации, образуя более прочные и устойчивые связи.

Не исключено также присутствие в материале мелкодисперсного термостойкого абразивного наполнителя, что представляется логичным, исходя из применения полировальных материалов в условиях абразивного износа и согласуется с результатами структурного анализа образцов.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА МЯГКИХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ПЛАНАРИЗАЦИИ КРЕМНИЕВЫХ ПЛАСТИН

4.1. Разработка мягких полировальных материалов на основе нетканой матрицы и полимерного связующего

Как было показано в предыдущих разделах, в основу производства мягких полировальных материалов положен метод фазового разделения растворов полиэфируретанов в среде нерастворителя.

Наиболее простым, с точки зрения теоретических аспектов и технологической реализации процесса производства, является материал TWI-817 (Образец 5) (рис. 3.9,3.10), представляющий собой нетканое полотно, пропитанное полимерным связующим.

Подобные нетканые материалы, в основном из волокон на основе ПЭТФ, широко применяются в процессах полировки, но имеют существенный недостаток, связанный с наличием посторонних включений в виде микроскопического ворса, который они оставляют на поверхности полируемых пластин.

Вероятнее всего, в образце TWI-817 эта проблема решена за счет применения при производстве нетканого полотна волокон на основе ПЭТФГ. Исходя из теоретических представлений о химическом составе и строении этих волокон, они помимо большего химического сродства к полиуретану, имеют более развитую удельную поверхность, что приводит при их пропитке раствором полиуретана к полной «запечатке» полимерным связующим.

В отсутствии в Российской Федерации собственной сырьевой базы ПЭТФГ, а также высокой стоимостью приобретения его у зарубежных производителей, в работе был рассмотрен вариант использования в качестве нетканого материала традиционного полотна на основе ПЭТФ, полученного иглопробивным способом.

Для устранения выше обозначенного недостатка, в работе предложена видоизмененная технология получения полировальных материалов, которая включала 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; кратковременное погружение полуфабриката в смесь воды с ДМФА и его окончательную сушку.

Для получения экспериментальных образцов использовали нетканый волокнистый материал (ОАО «Монтем») (см. Глава 2, разд. 2.1) Толщина нетканого полотна составляла $4\pm 0,5$ мм, поверхностная плотность 800 г/м^2 .

Для пропитки использовали 20% растворы ПЭУ марки Витур Р0112 в ДМФА.

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 отжимными валами при давлении порядка 4 кг/см^2 . Таким образом, привес связующего в нетканом полотне зависел от зазора между валами и составлял соответственно 25; 35 и $45\pm 3\%$.

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

Подготовленные образцы со вскрытыми порами на внешних поверхностях погружали в раствор ДМФА в воде, при следующих соотношениях (ДМФА: H_2O): 1:1; 2:1; 3:1; 4: 1; 5:1 и 6:1. Исходя из необходимости частичного подрастворения полимера и недопущения его

полного растворения в объеме нетканого материала, время обработки составляло 5–10 сек.

После погружения материала в смесь воды с ДМФА его отжимали и помещали в термокамеру. Время термообработки составляло 20–30 мин.

На рис. 4.1 приведены фотографии поверхности не модифицированного (рис. 4.1 а, б) и обработанного, описанным выше способом, нетканого материала (рис. 4.1 в, г).

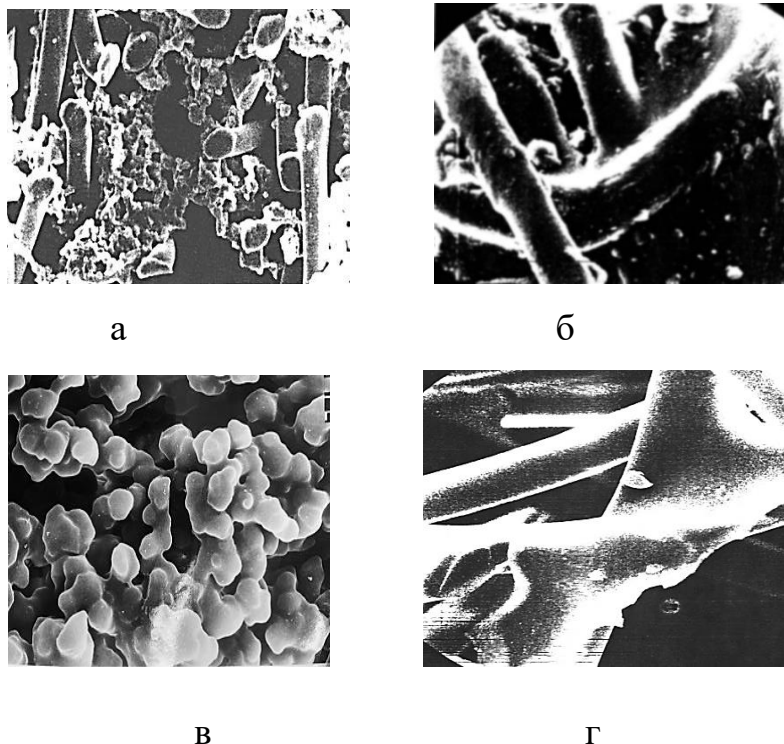


Рисунок 4.1 –Микрофотографии а – поверхности не модифицированного нетканого материала, пропитанного полимерным связующим, 450×; б – фрагмент полиэфирного волокна в структуре не модифицированного полировального материала, 1000×; в– поверхность модифицированного нетканого материала, 430×; г– фрагмент полиэфирного волокна в структуре модифицированного полировального материала, 1000×

Материалы имеют волокнисто–пористую структуру. При этом поверхность не модифицированного материала (рис. 4.1 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. 4.1 в, г) более равномерна и не имеет дефектов в виде макротрещин.

В качестве основных параметров полученных образцов определяли: плотность (г/см^3); сжимаемость, (%); модуль упругости при сжатии, (%); твердость (шкала А по Шору) и истирание, (мг/1000 циклов).

В табл. 4.1–4.3 приведены показатели структуры и свойств нетканых материалов, содержащих различное количество связующего, и обработанных в смеси растворитель – осадитель определенного состава.

Видно, что во всех образцах происходит незначительное уменьшение толщины образцов, снижается сжимаемость, увеличивается модуль упругости, а также в значительной степени увеличивается устойчивость к истиранию. Также очевидно, что основной вклад в изменение этих показателей вносит не увеличение содержания связующего (см. Образец 1), а проведенная дополнительная обработка в смеси растворитель–осадитель.

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. Диаметр полировального образца составлял 200 мм, скорость вращения 87 об/мин, удельное давление на материал– 28 г/см^2 , время полирования 20 минут. В качестве химически–абразивной суспензии использовали суспензию оксида кремния при скорости потока 100 мл/мин.

Для обработки полировального материала применяли встроенный в установку алмазный кондиционер. 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 100.

Таблица 4.1– Показатели структуры и свойств нетканых полировальных материалов, содержащих 25 % связующего

Показатель	Состав смеси растворитель (ДМФА) – осадитель (H ₂ O)						
	1	2	3	4	5	6	7
	Без обработки	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1
Толщина, мм	1,5	1,35	1,33	1,32	1,33	1,35	1,33
Плотность, г/см ²	0,36	0,30	0,30	0,32	0,30	0,31	0,31
Сжимаемость,%	4,01	6,0	6,5	6,0	6,2	6,2	6,5
Модуль упругости при сжатии,%	74,5	71,7	75,4	74,0	78,8	73,7	84,5
Твердость, А	73,0	74,3	75,0	73,1	75,8	74,2	71,5
Истираемость, мг/1000 циклов	104	102,4	94,5	87,6	73,6	71,7	96,3

Таблица 4.2 –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
Толщина, мм	1,7	1,37	1,34	1,36	1,41	1,36	1,34
Плотность, г/см ²	0,39	0,38	0,37	0,37	0,37	0,32	0,37
Сжимаемость,%	4,1	4,10	4,45	4,01	3,54	3,21	3,33
Модуль упругости при сжатии,%	76,5	76,5	79,6	80,1	82,0	84,6	84,4
Твердость, А	75,0	74,3	75,7	76,7	78,0	79,8	79,3
Истираемость, мг/1000 циклов	98,0	94,0	70,1	67,7	39,5	28,2	40,1

Таблица 4.3 –Показатели структуры и свойств нетканых полировальных материалов, содержащих 45 % 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
Толщина, мм	1,9	1,37	1,32	1,31	1,36	1,35	1,35
Плотность, г/см ²	0,41	0,42	0,43	0,41	0,41	0,40	0,41
Сжимаемость,%	4,3	3,90	3,31	3,21	3,20	3,52	3,34
Модуль упругости при сжатии,%	74,5	76,4	79,5	80,0	82,1	84,7	84,5
Твердость, А	77,0	78,2	77,1	78,1	80,4	79,6	79,1
Истираемость, мг/1000 циклов	96	95,6	68,3	59,7	54,6	42,3	60,4

На рис. 4.2 приведены результаты определения профиля скорости планаризации. Видно, что более равномерный сьем обеспечивают материалы, прошедшие дополнительную обработку. При этом наибольшая равномерность при одинаковых условиях модификации имеет место у

Образца 17, привес связующего в котором составляет 45%.

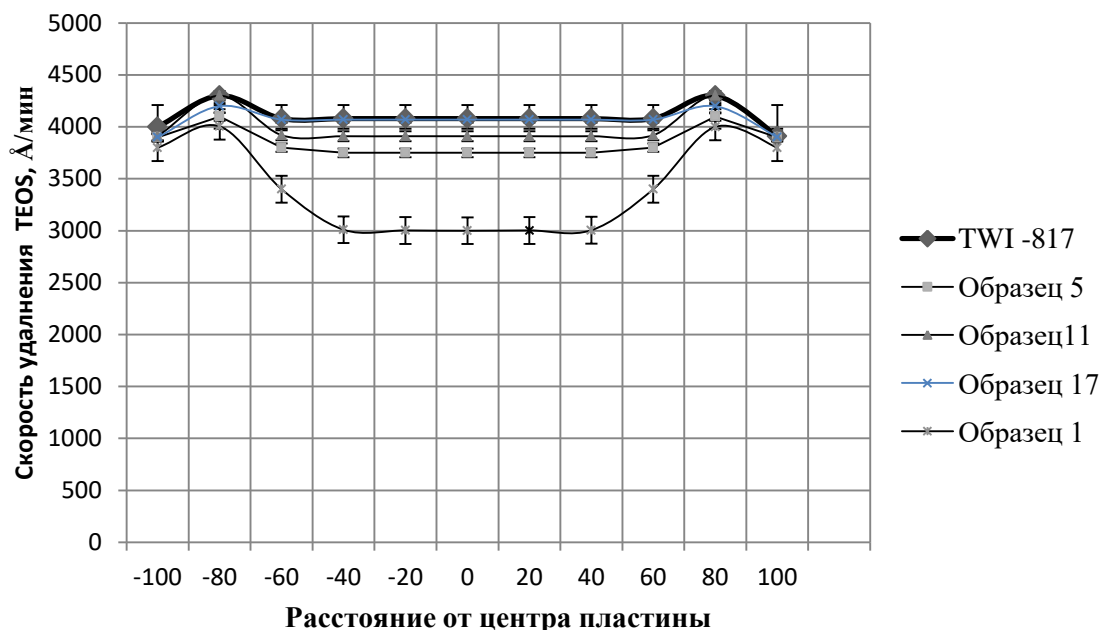


Рисунок 4.2– Профили скорости удаления межслойного диэлектрика (TEOS). Образец 1– не модифицированный материал. Содержание связующего,%; Образец 5 –25; Образец 11–35; Образец 17–45. Условия модификации: дополнительная обработка материалов в среде ДМФА – вода (4:1) с последующей термообработкой при $T=150\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ в течение 20 мин. Объект сравнения – полировальный материал TWI–817

На рис. 4.3 приведены АСМ изображения поверхности полируемых пластин после процесса ХМП для Образца 1 (рис. 4.3. а) и Образца 17 (рис.4.3 б)

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

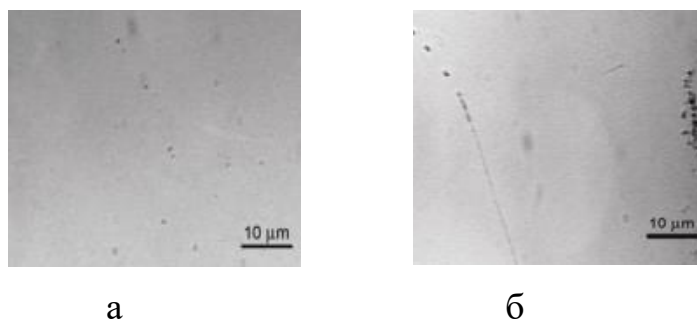


Рисунок 4.3– Микрофотографии полируемой кремниевой пластины после процесса ХМП. а – планаризация модифицированным материалом (Образец 17), б – планаризация не модифицированным материалом. 1 0000000×

Таким образом, в работе 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 полируемых 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.

Единственным недостатком разработанных материалов является более низкая скорость съема по сравнению с аналогом – материалом TWI-817.

4.2. Разработка мягких пленочных полировальных материалов

Для воспроизведения структуры материала Fujibo 804 CZM (Образец 6) (рис. 3.11-3.12) , представляющего собой однослойное полимерное покрытие с каплевидными вертикально расположенными ячейками (рис.3.11,3.12), стенки которых имеют мелкопористую структуру, состоящую из сообщающихся пор, была использована ранее запатентованная композиция [204], предназначенная для получения сверхмягкой эластичной шлифовально-полировальной замши технического назначения, основным требованием к которой является высокая устойчивость к истиранию и пиллингуемости в условиях сухой полировки.

Известно, что хорошая замшевидная поверхность при фазовом разделении растворов ПЭУ в среде нерастворителя обеспечивается ячейками вытянутой «бутылкоподобной» формы. После послойного шлифования таких материалов, при каждом цикле съема, на полировальной поверхности остается достаточная высота ворса и при полировке не происходит лощения замшевидной поверхности [204,205].

Отличительной особенностью композиции, согласно патенту [204] является дополнительное введение в раствор ПЭУ в ДМФА глицерина.

В настоящей работе для получения пористых без основных материалов типа Fujibo 804 CZM применяли 20% раствор ПЭУ марки Витур P0112 в ДМФА, предназначенный для производства замши технического назначения, содержащий дополнительно 40 об. ч глицерина на 100 об. ч раствора полимера. Вязкость готового раствора составляла 120 пуаз.

Раствор наносили раклей на вспомогательную водонепроницаемую подложку для обеспечения одностороннего проникновения осадителя (воды) в раствор при фазовом разделении в осадительной ванне. Процесс фазового разделения проводили в воде при $T = 25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ в течение $10 \pm 0,5^{\circ}$ мин. Полученный полуфабрикат, после промывки водой от остаточного содержания ДМФА, сушили при $T = 100 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ до полного удаления воды, и шлифовали, снимая порядка 200 мкм с условно лицевой (получение традиционного материала) и изнаночной стороны (разработанный материал).

На рис. 4.4 приведены микрофотографии полученного материала.

Видно, что размер ячеек имеет разброс по диаметру от 5 на поверхности до 100 мкм в нижнем основании. Ячейки имеют преимущественно конусообразную форму и глубину примерно в 1,5 раза превышающую диаметр пор на поверхности. Стенки ячеек представляют собой микропористые губки, с диаметром пор от 0,1 до 0,01 и менее мкм.

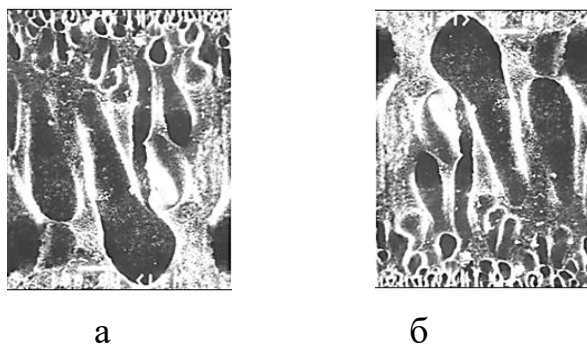


Рисунок 4.4–Микрофотографии пористых пленок, полученных из раствора ПЭУ, модифицированного глицерином

Изложенный выше подход к разработке высокопористых композиционных материалов, был ранее использован [152] не только для получения полировальной замши, но и для синтетических кож одежного и обувного назначения, в приоритете для которых кожеподобная органолептика, высокие показатели сорбционной емкости и деформационно–прочностных характеристик.

Говоря о полировальных материалах, в том числе о материалах для процесса ХМП, на первый план выходят такие характеристики как устойчивость к истиранию и возможность обеспечения запаса полирующей суспензии в зоне контакта между полируемой пластиной и полировальным материалом.

Как было показано в Главе 3, поры полировального материала в процессе ХМП выполняют роль резервуаров для накопления суспензии, исходя из этого теоретически предпочтительны структуры с макропорами в поверхностном слое. Вместе с тем, на поверхности полировальных материалов с порами открытого типа из–за большего рассеивания энергии в процессе ХМП формируются инерционные потоки суспензии, что приводит к ее накоплению на дне ячеек (см. рис. 3.14). Из–за небольших отверстий на поверхности, полировальный шлам нелегко смыть со дна ячейки и заменить свежей суспензией. Это явление усугубляется в материалах с ячейками «бутылкоподобной» формы, которые узким горлом обращены к зоне полировки, а более объемным дном к полировальному столу.

В работе была предпринята попытка уйти от этого недостатка путем шлифования материала не с лицевой стороны пленки (мелкие поры вверху, рис. 4.4 а), а с изнаночной (крупные поры, рис. 4.4 б).

В результате такой обработки отверстия крупных ячеек перекрывали практически всю площадь полируемой поверхности. То есть, если для материала (рис. 4.4 а) при кондиционировании поверхности происходило вскрытие ячеек самого малого диаметра, и полирующая поверхность состояла из стенок ячеек не значительной высоты, то для материала (рис. 4.4 б) имела место обратная картина. Поверхностный слой состоял из отверстий большого диаметра, а ворс из длинных стенок конусоподобных ячеек.

В работе были получены результаты, характеризующие шероховатость поверхности материалов Fujibo 804 CZM (рис. 4.5, табл.4.4), пористого материала со вскрытыми порами со стороны их малого диаметра (рис. 4.6, табл.4.5) и разработанного материала с порами большого диаметра в поверхностном слое (рис. 4.7, табл. 4.6)

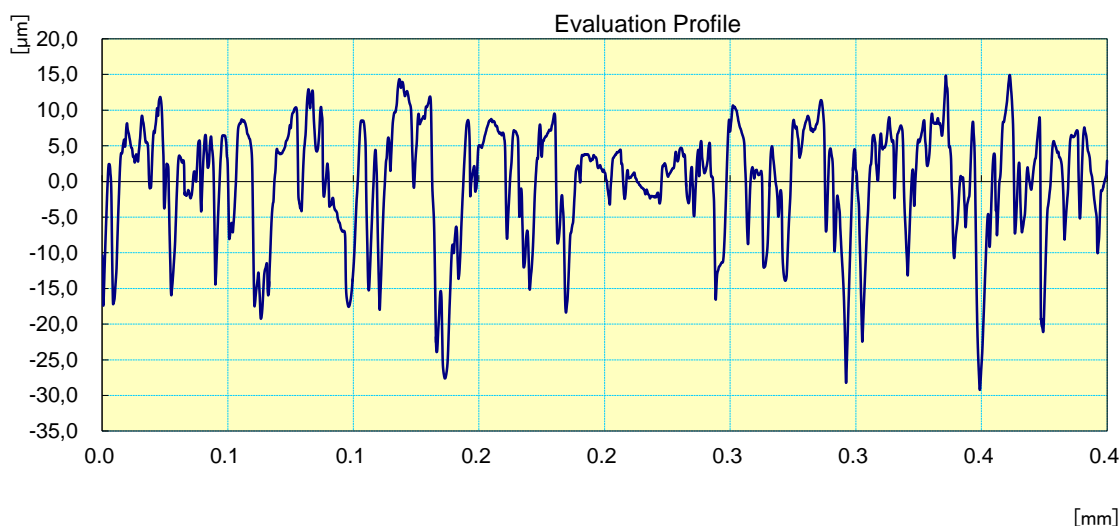


Рисунок 4.5– Номинальный профиль и характеристики шероховатости поверхности материала Fujibo 804 CZM

Таблица 4 4– Характеристики шероховатости поверхности материала Fujibo 804

CZM

Work Name	Sample	Oprator	Mitutoyo
Measuring Tool	SurfTest	Comment	Ver2.00
Standard	ISO 1997	N	5
Profile	R	Cut-Off	0.8mm
λ_s	2.5 μ m	Filter	GAUSS
Ra	6.323 μm		Среднее арифметическое значение параметра шероховатости- среднее арифметическое значение отклонений (Yi) от средней линии. $Ra = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i $
Rq	7.899 μm		Среднеквадратическое значение шероховатости Rq –корень квадратный из среднего арифметического значения квадратов отклонений (Yi) от средней линии. $Rq = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i^2 \right)^{\frac{1}{2}}$
Rz	36.952 μm		Средняя глубина впадин и высота выступов $Rz = \frac{Z1 + Z2 + Z3 + Z4 + Z5}{5}$
RSm	128.3 μm		Средняя ширина выступов и впадин $Rsm = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_{si}$

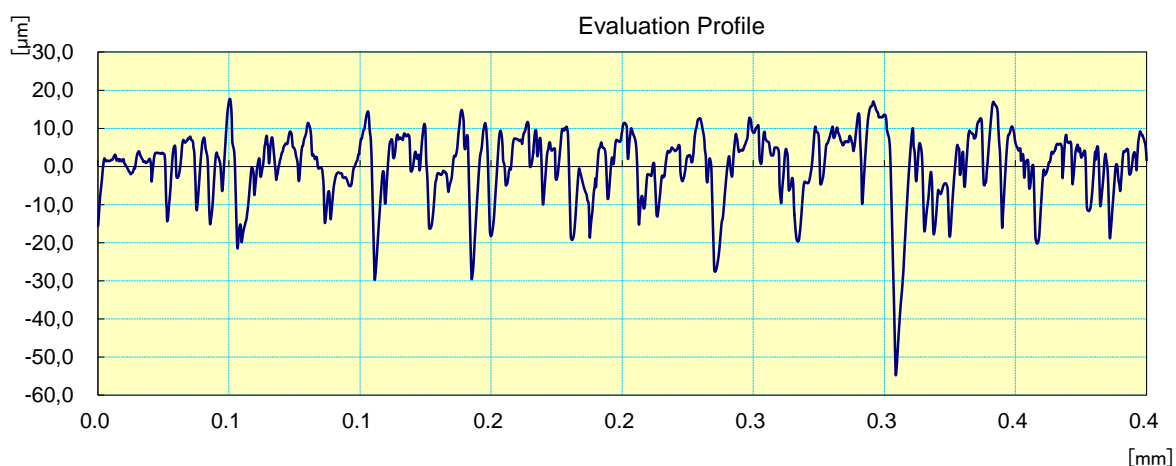


Рисунок 4.6–Номинальный профиль и характеристики шероховатости поверхности пористого материала с вскрытыми порами с лицевой стороны (со стороны малого диаметра)

Таблица 4.5– Характеристики шероховатости поверхности пористого материала с открытыми порами с лицевой стороны (со стороны малого диаметра)

Work Name	Sample	Oprator	Mitutoyo
Measuring Tool	SurfTest	Comment	Ver2.00
Standard	ISO 1997	N	5
Profile	R	Cut-Off	0.8mm
λ_s	2.5 μm	Filter	GAUSS
Ra	6.883 μm		
Rq	9.020 μm		
Rz	46.603 μm		
RSm	138.8 μm		

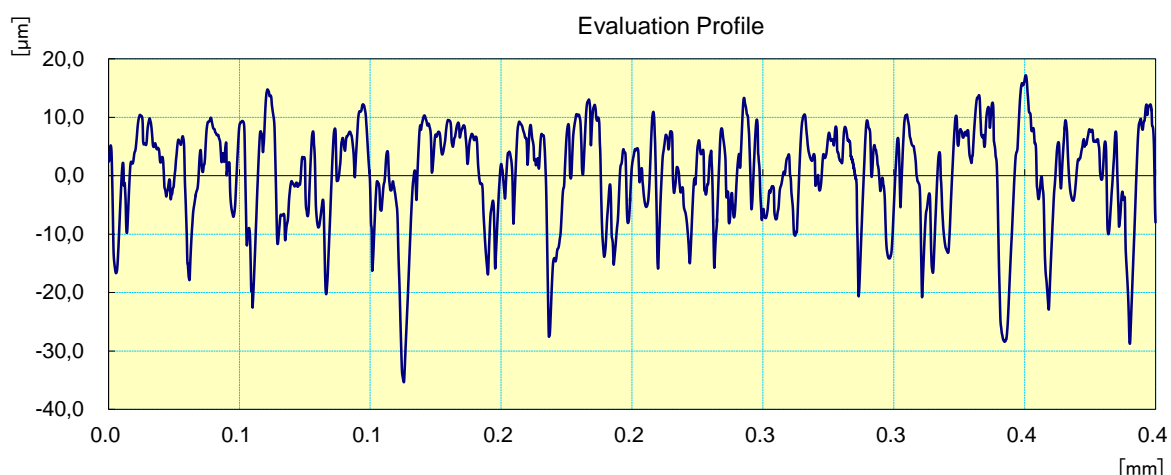


Рисунок 4.7–Номинальный профиль и характеристики шероховатости поверхности пористого материала с открытыми порами с изнаночной стороны (со стороны большого диаметра)

Таблица 4.6 –Характеристики шероховатости поверхности пористого материала с открытыми порами с изнаночной стороны (со стороны большого диаметра)

Work Name	Sample	Oprator	Mitutoyo
Measuring Tool	SurfTest	Comment	Ver2.00
Standard	ISO 1997	N	5
Profile	R	Cut-Off	0.8mm
λ_s	2.5 μm	Filter	GAUSS
Ra	6.853 μm		
Rq	8.565 μm		
Rz	41.110 μm		
RSm	171.7 μm		

Очевидно, что предложенный прием модификации структуры, способствует увеличению емкости поры (глубины), а также средней ширины выступов и впадин.

Полученные образцы с примерно одинаковой пористостью, порядка 50%, но с разным размером пор в поверхностном слое 70–100 мкм и 5–20 мкм были апробированы в лабораторных условиях при проведении процесса ХМП.

Для испытания образцы были приклеены полиуретановым клеем к необработанной нетканой основе из полиэфирных волокон, а затем двусторонней клейкой лентой к полировальному столу лабораторной полировальной установки. Процесс ХМП кремниевой пластины проводили аналогично описанному выше.

При определении функциональных характеристик полировальных материалов сравнивали традиционный материал (рис. 4.4 а) с вертикальными конусоподобными ячейками, ориентированными малыми порами к зоне контакта между полировальным материалом и полируемой пластиной и материал (рис. 4.4 б), пористый функциональный слой которого имел зеркальную проекцию. В качестве объекта сравнения применяли материал Fujibo 804 CZM.

Скорость определяли, как изменение толщины слоя оксида на единицу времени полировки. Толщину измеряли не менее чем в 50-и точках по диаметру пластины с исключением края шириной 3 мм. Дефектность на данном этапе работы не исследовали.

Сравнительные испытания показали, что для сохранения эффективности полировки традиционному материалу, а также материалу Fujibo 804 CZM требуется более частое кондиционирование (примерно в 2–раза чаще), что приводит к их быстрому износу. Установлено, что время эффективной эксплуатации разработанного полировального материала в два раза превосходит время эксплуатации традиционного.

На Рис. 4.8 приведены профили скорости удаления межслойного диэлектрика. Для полировальных материалов Fujibo 804 CZM и экспериментального материала с большим размером пор на поверхности (примерно 50-100 мкм) профили полировки являются более плоскими по всей пластине, за исключением участка в 1 см от края. Появление этого участка связано с деформацией полировального материала вследствие прижима удерживающего кольца.

Видно, что при одинаковых условиях полировки, полировальные материалы с меньшими порами на поверхности показывают неоднородный профиль удаления материала.

Получить плоский профиль при применении полировальных материалов с небольшим размером пор на поверхности оказалось невозможным даже после изменения параметров процесса, таких как увеличение давления на пластину, усилие прижима, высота удерживающего кольца, установка более агрессивного диска кондиционера.

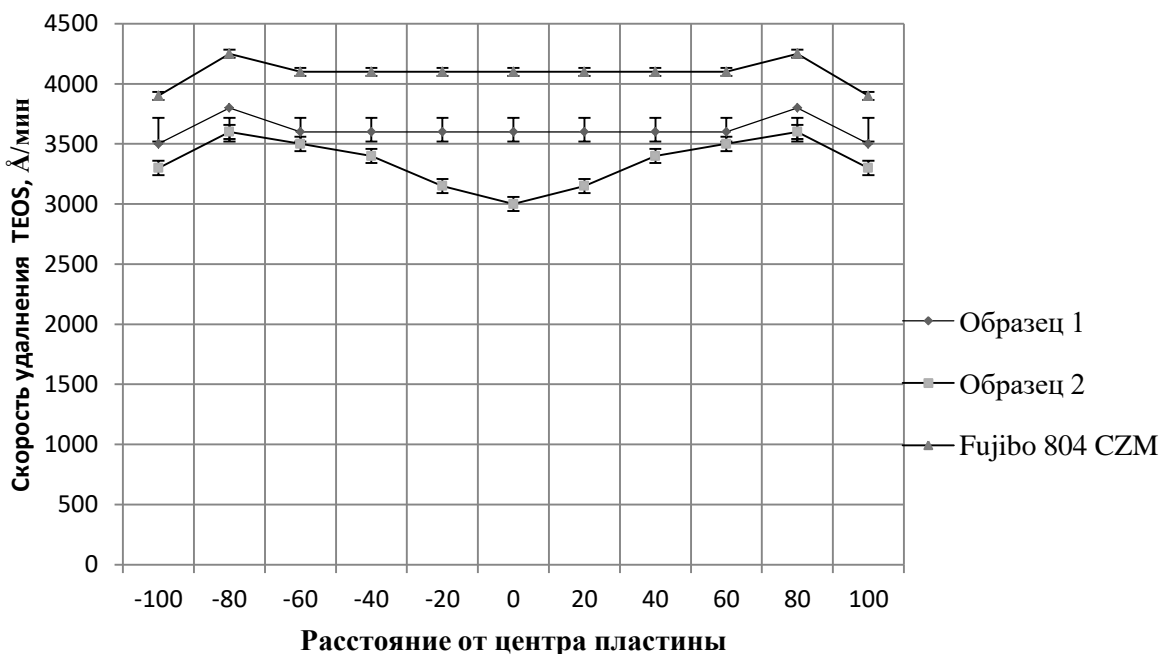


Рисунок 4.8– Профили скорости удаления межслойного диэлектрика (TEOS).. Образец 1- образец с большим диаметром пор в поверхностном слое; Образец 2- образец с малым диаметром пор в поверхностном слое; Объект сравнения – полировальный материал Fujibo 804 CZM

Исходя из полученного результата, очевидно, что поры небольшого диаметра в поверхностном слое полировального материала уменьшают его способность удерживать суспензию и минимизируют площадь ее контакта с неровностями на полируемой пластине. Помимо этого, малый размер пор формирует более гладкую поверхность полировального материала с незначительной высотой выступов, которые плохо поддаются алмазному кондиционированию и не позволяют кондиционеру полноценно обновлять поверхность и вскрывать поры полировального материала. В результате не удовлетворительного кондиционирования, гладкая поверхность полировального материала увеличивает силу сцепления с полируемой пластиной.

Очевидно, что для образца, имеющего наименьший диаметр пор в поверхностном слое, скорость съема по краям полируемой пластины гораздо выше, нежели в центре. Это свидетельствует об эффекте «голодания» и не достаточном поступлении суспензии в центр. Таким образом, сочетание высокой силы трения сцепления на краю и «голодания» суспензии в центре приводит к неоднородному профилю скорости полирования в полировальных материалах с малым размером пор в зоне контакта.

Из рис. 4.5, видно, что при одинаковой плоскостности полируемой поверхности у Образцов б и в, скорость съема выше у материала Fujibo 804 CZM.

Возвращаясь к структуре материала Fujibo 804 CZM (рис. 3.11, 3.12), с большой долей вероятности, можно предположить наличие в нем абразивного наполнителя, который способствует повышению твердости полировального материала. Об этом же свидетельствует наличие эндопика на кривой ДСК (рис. 3.22) при $T = 423^{\circ}\text{C}$ и остаток после практически полного разложения полимера (порядка 25 % при $T = 638^{\circ}\text{C}$) на кривой ТГА.

Таким образом, в работе предложена технология получения лабораторных образцов материалов типа Fujibo 804 CZM.

Полировальный материал, полученный из раствора полиэфируретана, модифицированного глицерином, точно также как и прототип, представляет собой высокопористый лист, полученный методом фазового разделения раствора полимера в среде нерастворителя.

Установлено, что использование глицерина в качестве модификатора раствора полиэфируретана, позволяет получать покрытия с направленными каплевидными ячейками, что предпочтительно для получения материалов с замшевидной поверхностью. После шлифования таких покрытий формируется достаточно высокий ворс и при эксплуатации не происходит критического истирания поверхности.

Отличительной особенностью разработанного материала является принцип его абразивной подготовки к процессу ХМП. В отличие от материала Fujibo 804 CZM, у полученных образцов вскрывали ячейки материала в плоскости, соответствующей их наибольшим диаметрам, при этом поры оставались такими же глубокими и пригодными для накопления относительно большого количества суспензии. Благодаря большему диаметру пор, они легче очищались от окалин и отработанных полировальных сред, что значительно повысило длительность эксплуатации полировального материала.

Проведена апробация полученных материалов в качестве полировальных дисков в процессе ХМП. Исследовано влияние размера пор в поверхностном слое полировальных материалов на скорость съема слоев с поверхности пластины. Установлено, что полировальные материалы с небольшими порами приводят к формированию неоднородного профиля полировки.

При разработке материала, прототипом для которого являлся материал Politex (рис. 3.7, 3.8), практически объединяющий в себе материалы TWI (нетканая основа, обработанная полимерным связующим) и Fujibo 804 CZM (пористое покрытие с каплевидными ячейками), могут быть использованы технологические приемы, изложенные выше.

Поскольку в материале Politeх нетканая основа не имеет функциональной нагрузки, а является лишь демпфирующим элементом, способствующим выдавливанию суспензии из пор в зазор между полировальным материалом и полируемой пластиной, вопрос о ее специальной подготовке и модификации, как в случае материала TWI, не обязателен. Для этих целей можно использовать вышеописанный нетканый материал на основе полиэфирных волокон, полученный в результате пропитки раствором ПЭУ в ДМФА, с последующей его астабилизацией в структуре нетканого полотна методом фазового разделения в среде нарастворителя, либо нетканый материал без пропитки.

Для получения лицевого покрытия может быть полностью воспроизведена технология получения аналога материала Fujibo 804 CZM, приводящая к формированию в рабочем полирующем слое пор с наибольшим диаметром.

В целом, в результате проведенных исследований были получены экспериментальные образцы мягких полировальных материалов, которые по своей структуре, органолептике и эффективности применения в процессе ХМП, соответствовали зарубежным прототипам, материалам TWI, Fujibo 804 CZM. Единственным их отличием являлась меньшая скорость полировки, что, исходя из изложенных в Главе 1 теоретических аспектов процесса ХМП, может быть связано с меньшей твердостью разработанных материалов, по сравнению с аналогами и вызывает необходимость их модификации с целью увеличения каркасности и жесткости полимерной матрицы.

4.3 Апробация мягких полировальных материалов в производственных условиях

Разработанные и полученные в ходе диссертационной работы мягкие полировальные материалы типа типа TWI-817 TM (США) (Образец 5) и типа Politeх TM (США) (Образец 6) были апробированы на участке обработки

полупроводниковых пластин ООО «НМ-ТЕХ» в процессе химико-механической планаризации.

Процесс ХМП кремниевых пластин со слоем TEOS толщиной 13000Å проводили на установке Applied Materials Mirra Ontrak 3400 при следующих технологических режимах:

1. Режим обработки пленок SiO₂ с повышенным давлением ($P_M=5$ psi, $P_{IT}=6$ psi, $P_{RR}=6,7$ psi, $\omega_H/\omega_T=105$)
2. В качестве полировальной суспензии использовали суспензию марки DI -105 на основе KOH производства компании Xinanna Electronics Technology Co. Ltd (Китай)

Результаты испытаний показали высокую эффективность разработанных материалов: скорость съема слоев диэлектрика составила в среднем для Образца 1 - 3510 Å/мин, для Образца 2 - 3750 Å/мин. Рабочий ресурс полировальных материалов составил 400 пластин. Оба разработанных материала обеспечили высокую плоскостность полируемой пластины с топологической нормой 250 нм и практическое отсутствие дефектов (см. Приложение)

ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕСТКИХ ПОЛИРОВАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

5.1. Получение жестких полировальных материалов твердотельным методом вспенивания

За прототипы при разработке жестких полировальных материалов для процесса ХМП были взяты образцы IC 1000TM (рис. 3.1, 3.2) и IC 1010TM (рис. 3.3, 3.4) (производства DOW, США) (Образец 1 и 2 соответственно), а также аналог IC 1000 - Rohm and Haas IC1000 (рис. 3.5,3.6) (производства Китай) (Образец 3).

Все материалы представляют собой микропористые листы с замкнутыми порами и практически монолитным межпоровым пространством. Все материалы имеют практически одинаковую твердость 62–65D, но разный рабочий ресурс: IC 1010TM > IC 1000TM > аналог IC 1000TM. При этом материалы отличаются размером пор в поверхностном рабочем слое: IC 1010TM (70–100 мкм) > IC 1000TM (40–75 мкм) > аналог IC 1000TM (9–42 мкм).

Для установления зависимости между структурными и физико-механическими параметрами полировальных материалов и показателями их эффективного применения в процессе ХМП, в работе был применен твердотельный метод вспенивания (ТМВ).

В качестве исходных образцов для вспенивания использовали готовые листы на основе термопластичных полиуретанов промышленного производства марки «Витур ТМ–0533–90» – твердость по Шору 50 D и «Витур ТМ–0333–95» – твердость 69 D (производство ООО НПФ «Витур», г. Владимир). Толщина пластин составляла $1,5 \pm 0,5$ мм.

Порообразование твердотельным методом вспенивания проводили на специально собранной установке в сосуде высокого давления ($P = 2 - 6 \pm 0,01$ МПа) в диапазоне температур от 80 до 180 °С в лабораторных условиях (рис. 5.1).

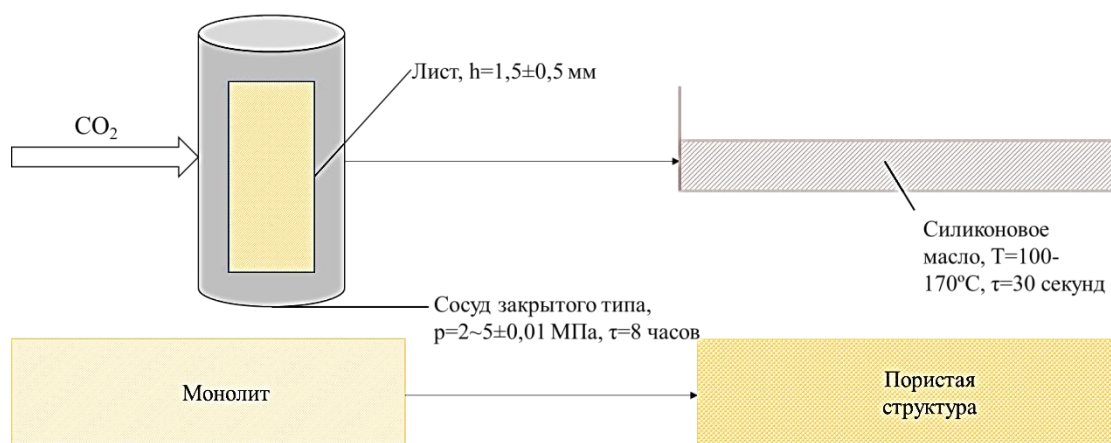


Рисунок 5.1.– Схема процесса твердотельного вспенивания

В сосуде поддерживали заданную температуру и подавали в него углекислый газ определенного давления. Время насыщения образца ($t_{\text{нас}}$) составляло в среднем 8 часов. После этого давление быстро сбрасывали (примерно 2 минуты) и образец, насыщенный газом, помещали в ванну с горячим силиконовым маслом, температура которого (температура вспенивания, $T_{\text{вс}}$, $^{\circ}\text{C}$) была выше температуры стеклования полимера ($T_{\text{ст}}$), но ниже температуры его плавления ($T_{\text{пл}}$).

Время выдержки образцов в ванне, необходимое для полного вспенивания, составляло порядка 30 – 90 сек, в зависимости от начальной твердости пластин. Вспененные образцы тщательно промывали спиртом для удаления остатков масла и сушили в вакууме для последующих исследований.

Пределы равновесной концентрации газа ($C_{\text{газ}}$, %) и температуры вспенивания определялись изначальной твердостью полимера. Более мягкая пластина ТПУ при заданном давлении газонасыщения ($P_{\text{нас}}$, МПа) поглощала больше газа по сравнению с более жесткой. Кроме того, в случае более мягкой пластины необходимо было поддерживать более низкую температуру вспенивания ($T_{\text{вс}}$, $^{\circ}\text{C}$).

Варьируя температуру и давление насыщения образцов газом, были получены пористые материалы с широким диапазоном размеров пор от 3 до 100 мкм и пористостью от 10 до 48% (табл. 5.1).

Таблица 5.1 – Параметры ТМВ и структурные показатели пенополиуретанов*

№	$P_{\text{нас}}$, МПа	$T_{\text{вс}}$, °С	ρ г/см ³	П (%)	Ср. размер пор (мкм)	Твердость по Шору, А	$C_{\text{газ}}$, %	Модуль упругости, МПа
Твердость 50 по Шору D								
1	3,00	140	0,551	48	40	70	5,5	10
2	6,50	110	0,716	44	5	60	4,0	12
3	5,00	85	1,062	12	6	81	-	27
4	5,50	95	0,809	27	5	75	-	21
5	6,00	110	0,649	45	6	60	-	12
Твердость 69 по Шору D								
6	3,50	145	0,840	30	8	85	1,5	330
7	5,00	145	0,812	30	6	88	3,1	320
8	2,50	150	1,013	15	50	91	2,0	530
9	2,50	160	1,015	14	100	87	2,0	520
10	2,00	170	0,696	40	47	90	2,3	260
11	5,00	115	0,969	17	3	95	1,4	-

*Показатели свойств указаны для образцов с удаленным внешним слоем

На рис. 5.2 представлены наиболее типичные микрофотографии поперечного сечения полиуретановых материалов, полученных в лабораторных условиях методом твердотельного вспенивания

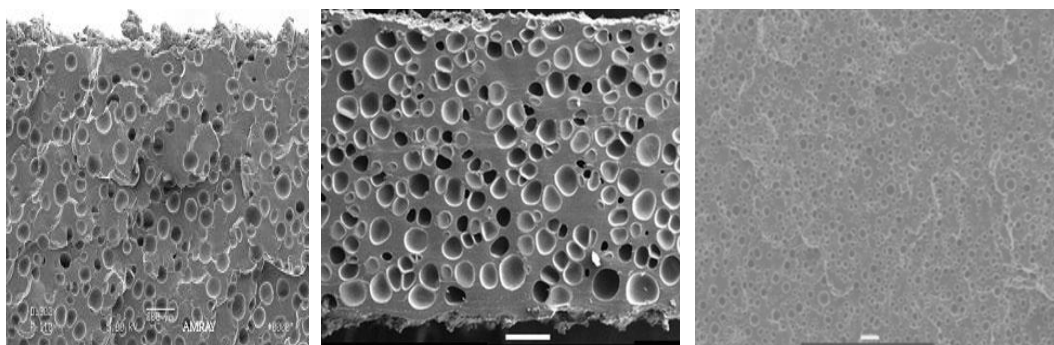


Рисунок 5.2 – СЭМ–изображения поперечных сечений полиуретановых материалов со среднечисленными размерами пор: а– 50 мкм; б–100 мкм, в –3 мкм

Как видно из микрофотографий полиуретановые материалы характеризуются равномерной пористостью и практически одинаковыми по размеру порами.

Все полученные образцы перед испытанием в процессе ХМП были обработаны алмазным кондиционером для удаления поверхностного слоя и вскрытия пор. Таким образом, можно считать, что размер пор или структура пор были однородными в течение всего цикла полировки при условии периодического кондиционирования.

Как видно из данных табл. 5.1, давление в сосуде и температура вспенивания оказывают существенное влияние на характеристики получаемых материалов.

Согласно закону Генри, для ТПУ, определенной твердости, растворимость CO_2 возрастает с увеличением давления [206]. Например, если сравнить два образца № 6 и № 7, одинаковой твердости, полученные при разном давлении насыщения 3,5 и 5 МПа, но при одинаковой температуре $T = 145^\circ\text{C}$, то концентрация газа во втором будет практически в два раза больше (3,1%), чем в первом (1,5 %).

Влияние температуры вспенивания на морфологию образцов при прочих равных условиях можно проследить на Образцах №8 и №9. При одинаковой концентрации газа (2%) более высокое значение температуры вспенивания для образца № 9 приводит к увеличению размера пор практически в два раза, при этом общая пористость материалов практически одинаковая и составляет порядка 14–15 %.

В случае пористых материалов твердость зависит от жесткости полимера, которая в свою очередь определяется соотношением жестких и мягких сегментов в структуре полиуретана, а также характером пористой структуры. Теоретически очевидно, что уменьшение твердости исходного полимера с одновременным снижением плотности полировального материала, полученного на его основе (увеличением пористости), должны привести к снижению твердости последнего. Однако не ясно, какой из факторов в большей степени влияет на конечную твердость, твердость полиуретана как исходного сырья, или пористость полученного на его основе материала.

Исходя из вышесказанного, для эксперимента интерес представляли образцы с одинаковым размером пор, но разной пористостью, или с одинаковой пористостью, но разным размером пор как в линейке пластин с одинаковой начальной твердостью, так и с различной.

На первом этапе исследований была поставлена задача проанализировать влияние на параметры процесса ХМП твердости исходных полиуретановых пластин. Для этого были выбраны полировальные материалы с одинаковым средним размером пор 5–6 мкм и аналогичной пористостью 27–30% (Образцы 4 и 7), полученные из полиуретановых пластин разной твердости (50 D и 69D).

Процесс ХМП и определение параметров процесса проводили согласно ранее описанной методике.

На рис. 5.3 приведены результаты влияния твердости полировальных материалов, имеющих одинаковую пористость и размер пор, на профили скорости удаления межслойного диэлектрика.

Для обоих протестированных полировальных материалов профили съема TEOS с полируемой пластины являются плоскими по всей площади, за исключением участка в 1 см от края.

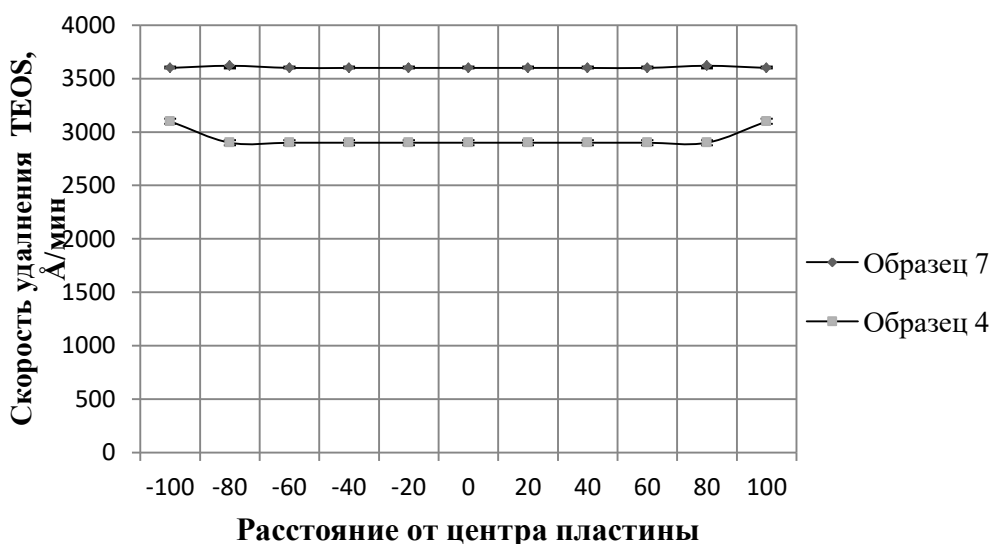


Рисунок 5.3– Влияние твердости полировального материала на профили скорости удаления межслойного диэлектрика (TEOS) при одинаковой пористости и размере пор полировальных материалов. Образец 4– 69 D; Образец 7– 50D (средние показатели 3–х пластин)

Далее в работе исследовали полировальные материалы, с одинаковой пористостью 14–18% , но с различными размерами пор 3, 50 и 100 мкм (Образцы 11, 8 и 9 соответственно), полученные из полиуретановых пластин твердостью 69 D.

Профили скорости полировки для полировальных материалов с разным диаметром пор приведены на рис.5.4

Для материалов с размерами пор 50 и 100 мкм (Образцы 8 и 9 соответственно), профили скорости полировки являются плоскими по всей пластине, за исключением участка в 1 см от края. Для Образца 11 имеет место неоднородный профиль удаления материала. Скорость полировки на краю пластины намного выше, чем в центре.

Далее в работе были исследованы материалы, изготовленные из пластин твердостью 69 D, имеющие одинаковый средний размер пор 47–50 мкм, но обладающие разной пористостью 40 и 15% (Образцы 8 и 10

Из рис. 5.5, где приведены средние значения показателя скорости съема как функции пористости полировального материала, видно, что имеет место лишь незначительное 10%-ое увеличение скорости удаления с полируемой пластины TEOS при увеличении пористости полировального материала на 25%.

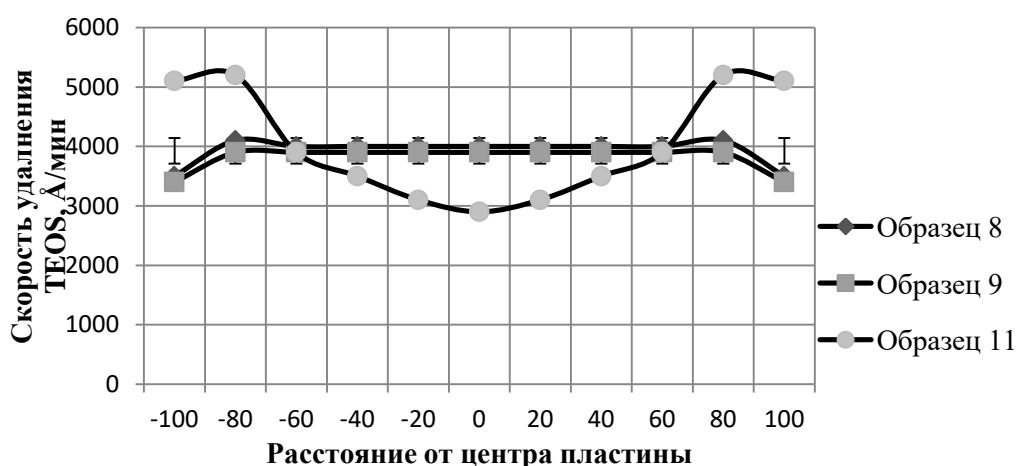


Рисунок 5.4– Влияние размера пор полировальных материалов на профили скорости удаления межслойного диэлектрика (TEOS): а –Образец 11, пористость 17%, размер пор 3 мкм; б–Образец 8, пористость 15%, размер пор 50 мкм; с– Образец 9, пористость 14%, размер пор 100 мкм. Плотность всех полиуретановых пластин 69 D

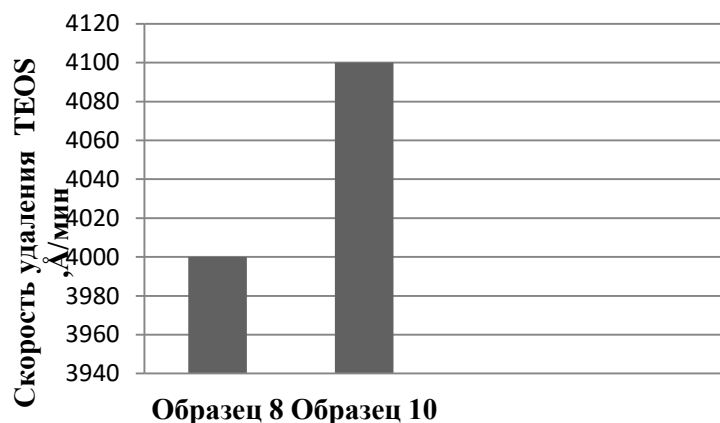


Рисунок 5.5 – Влияние пористости полировального материала на скорость удаления межслойного диэлектрика (TEOS). Образец 8 , пористость 15%; Образец 10, пористость 40%

Вероятнее всего, столь незначительное повышение скорости съёма при существенном увеличении пористости, связано с практически одинаковым размером пор полировальных материалов.

На рис. 5.6 приведены профили скорости удаления межслойного диэлектрика в зависимости от пористости материала. Видно, что профили полировки практически одинаковы.

На Рис. 5.7 показаны профили скорости полировки межслойного диэлектрика для экспериментальных материалов и промышленного образца IC 1010™ (пористость 12–14 %), отличающихся твёрдостью и размером пор, но имеющих практически одинаковую пористость (Образцы 3 и 9)

Видно, что материалы с разной твёрдостью, но с малым размером пор (3; 6 мкм) демонстрируют значительную неравномерность профиля скорости полировки межслойного диэлектрика. Материал с твёрдостью 69 D и большим размером пор, порядка 100 мкм, показывает плоский профиль полировки аналогичный серийному материалу IC 1010™. Таким образом, очевидно, что изменение твёрдости полимера также не влияет на профили скорости полировки межслойного диэлектрика, если размеры пор малы.

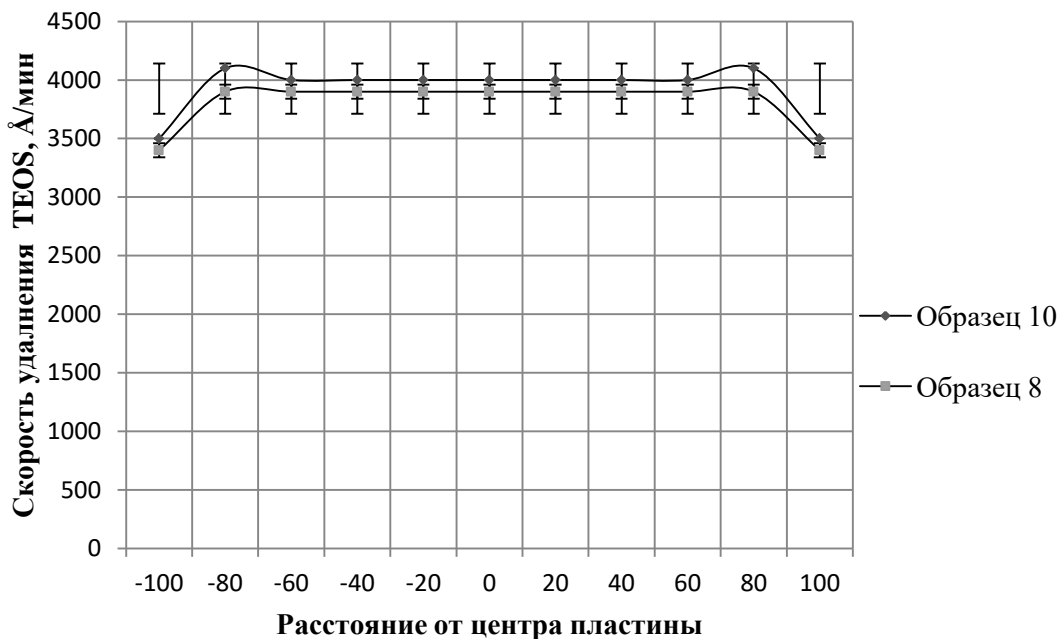


Рисунок 5.6– Влияние пористости полировального материала на профили скорости удаления межслойного диэлектрика (TEOS): а– Образец 8 , пористость 15%; б–Образец 10, пористость 40%

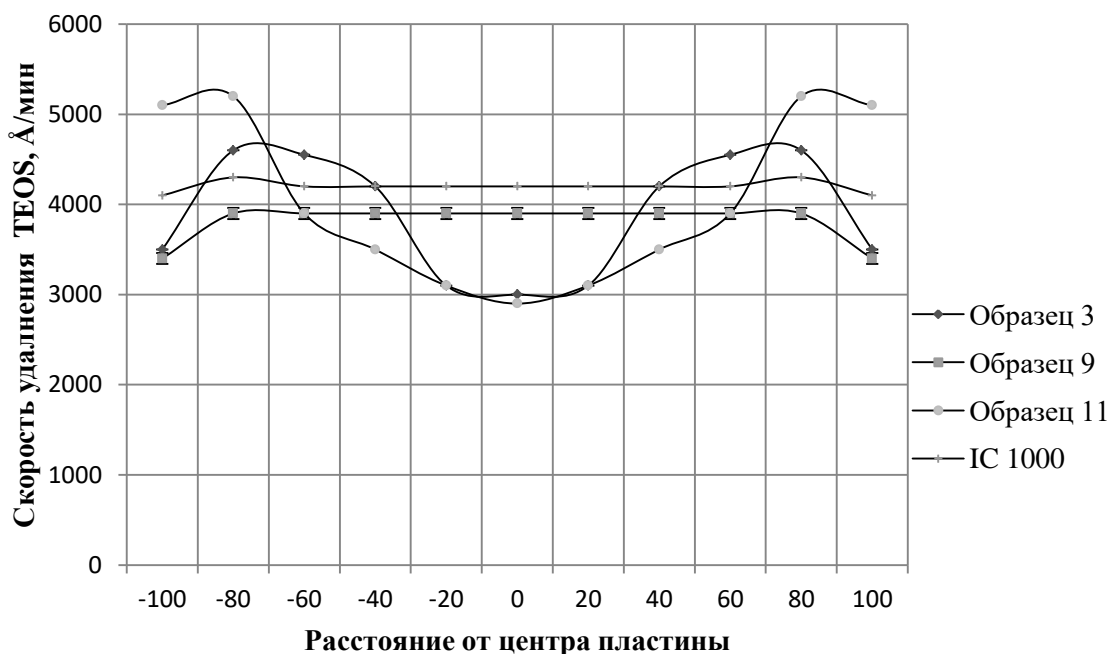


Рисунок 5.7–Профили скорости удаления межслойного диэлектрика (TEOS): Образец 3 –твердость полимера 50 D, пористость 12 %, размер пор 6 мкм; Образец 9, твердость полимера 69 D, пористость 14%, размер пор 100 мкм; Образец 11, твердость полимера 69 D, пористость 17%, размер пор 3 мкм; IC 1010TM , твердость 100 D, пористость 10%, размер пор 100 мкм

В целом, все приведенные в данном разделе зависимости, позволяют исключить влияние на неравномерность профилей скорости удаления межслойного диэлектрика таких характеристик полировального материала, как твердость полимера и пористость полировального материала.

При проведении эксперимента было выявлено, что применение полировальных материалов с малым размером пор (3–8 мкм) очень часто приводило к расслоению слоя диэлектрика на полируемой пластине оксида кремния, что может свидетельствовать о недостатке суспензии в зоне полировки.

Предположим, что все поры имеют одинаковый размер с радиусом r ; все поры случайно и гомогенно распределены в полимерной матрице и только те поры, которые открыты на поверхности, могут удерживать суспензию.

Таким образом, удерживающая способность суспензии на единицу площади поверхности, Y , равна

$$Y = r \times P \quad (5.1)$$

где P - пористость, r - радиус поры.

В табл. 5.2 показано влияние размера пор и пористости полировальных материалов на их способность удерживать суспензию, а также приведены данные о емкости концентрических канавок.

Таблица 5.2 – Расчет удерживающей способности суспензии на единицу площади для материалов с разной пористостью и размером пор

№	Размер пор, мкм	Пористость, %	Удерживающая способность суспензии в мкм ³ /мкм ³
1	0,5	10	0,025
2	5	15	0,25
3	50	15	2,5
4	100	50	25,0
5	Концентрические канавки (СС) шириной 508, шагом 3048 и глубиной канавки 381мкм		76,29

Видно, что при постоянной пористости уменьшение размера пор приводит к снижению способности удерживать суспензию, что эквивалентно

меньшему ее содержанию в углублениях и приводит к снижению скорости. При этом для полировального материала с порами 100 мкм и пористостью 50 %, емкость для удерживания суспензии на единицу площади поверхности может достигать 1/3 удерживающей способности концентрических канавок.

Таким образом, в работе методом твердотельного вспенивания готовых монолитных полиуретановых пластин с различной твердостью (50 и 69 D), путем варьирования технологических параметров вспенивания (давление газа, температура, время) получена серия полировальных материалов с разным размером пор от 3 до > 100 мкм и пористостью от 12 до 48%.

Образцы, полученные данным методом, позволили с высокой степенью результативности установить и разграничить степень влияния на эффективность процесса ХМП таких параметров как пористость, размер пор и твердость полиуретана.

Установлено, что при повышении твердости полиуретана наблюдается лишь незначительное увеличение скорости съема. Существует номинальное увеличение скорости удаления межслойного диэлектрика с увеличением пористости для материалов с одинаковым размером пор на основе полиуретанов с аналогичной твердостью, даже если модуль упругости с увеличением пористости уменьшается.

В исследованном диапазоне размеров пор показано, что размер пор оказывает значительное влияние на профиль полировки. Полировальные материалы с более крупными порами приводят к получению равномерного профиля съема с полируемой пластины, в отличие от материалов, поры которых менее 50 мкм.

Установлено, что неравномерные профили скорости полировки характерны для материалов с небольшими порами, независимо от других характеристик полировального материала, таких как твердость полимера, пористость и морфология пор, а также технологических параметров процесса ХМП.

Предложен механизм работы полировального материала в зависимости от размера пор, учитывающий емкость пор для удержания суспензии, силу сцепления, создаваемую порами на поверхности материала, а также взаимосвязь размера пор с размером зерен алмазного кондиционера.

По совокупности результатов исследований может быть предложен следующий механизм работы материалов в зависимости от размера пор (рис. 5.8)

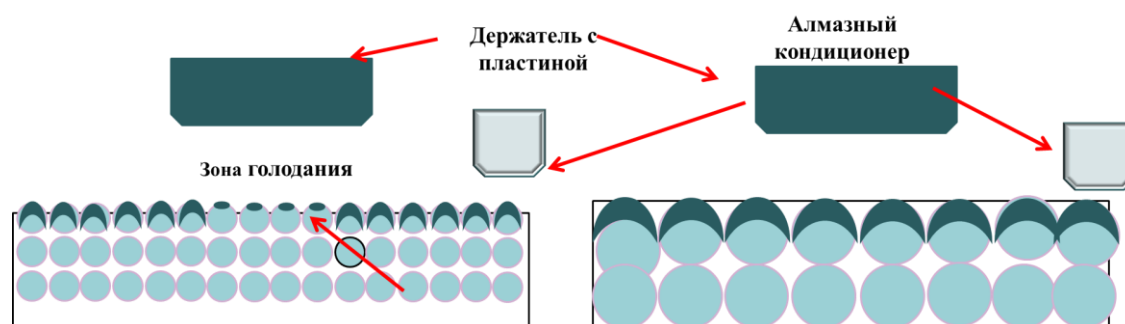


Рисунок 5.8– Механизм «работы» полировального материала в зависимости от размера пор

Небольшие поры в полировальном материале приводят к высокому абразивному трению между ним и полировальной пластиной, что способствует большей скорости удаления слоя диэлектрика по краям. Вместе с тем высокая адгезия затрудняет поступление свежей суспензии в центр, что приводит к ее недостатку и вызывает эффект «голодания». Таким образом, большое трение усугубляется «сухим» полировальным материалом под пластиной с межслойным диэлектриком.

Как было показано в Главе 1 для кондиционирования полировальных материалов в процессе ХМП применяют диски с зернистостью от 50 до 500 мкм. При малом размере пор полировального материала (меньше 20 мкм), зерна кондиционера не могут погружаться в поры и разрывать их края. В конечном счете, это приводит к пиллингу полировального материала и снижению скорости полировки.

5.2. Разработка полировальных материалов с использованием микросфер и абразивного наполнителя

Как было показано в предыдущей Главе работы, твердотельный метод вспенивания, хотя и дает возможность получения материалов с равномерной пористостью, является весьма трудоемким и не технологичным для реализации в производственных условиях. Исходя из этого, в работе были проведены исследования альтернативных способов получения жестких пенопластов на основе полиуретанов.

При разработке подходов к получению жестких полировальных материалов как аналогов материалов IC 1000 и IC 1010 были использованы следующие, представленные выше результаты исследований: детальный структурный анализ, согласно которому обозначенные материалы состоят из монолитной матрицы, содержащей поры сферической формы и, возможно, мелкодисперсный наполнитель; анализ химического состава, показавший, что полимерная матрица представляет собой полиуретан на основе простых эфиров и алифатических и /или ароматических диизоцианатов; косвенных данных о природе наполнителя, частицы которого имеют нано размер и полностью отражают свет в ИК диапазоне; сведения об оптимальном размере пор полировальных материалов, установленные при применении метода твердотельного вспенивания.

На данном этапе проектирования, встала необходимость получения дополнительной информации, относительно более точного анализа процесса образования пор и получения уточненных сведений о природе наполнителя.

Согласно анализу микроструктуры жестких полировальных материалов они могут быть отнесены к пенопластам, так как все ячейки является замкнутыми и изолированными друг от друга.

Анализ микрофотографий жестких пен (проанализировано более 20 снимков из открытых источников литературы, наиболее типичные представлены рис. 5.9 а, б), свидетельствуют о том, что они мало соответствуют структуре материалов 1000 и IC 1010 (рис. 5.9 в).

Это позволяет выдвинуть гипотезу о том, что материалы IC 1000 и IC 1010, относятся не к пенопластам, а к сферопластам.

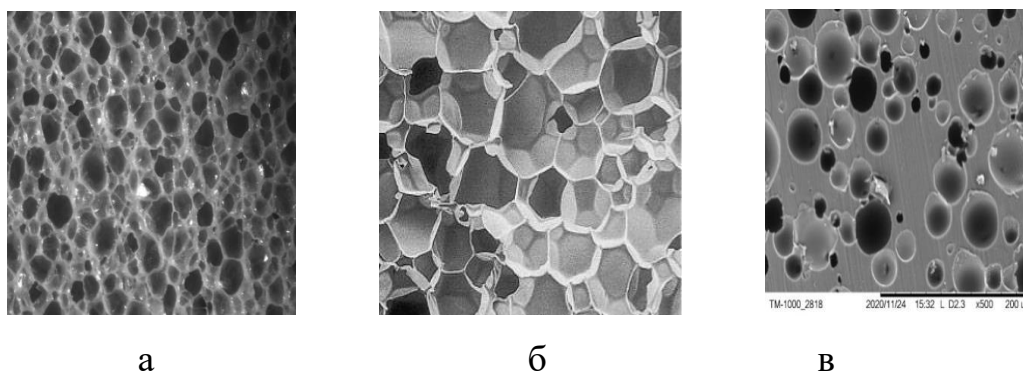


Рисунок 5.9. Пористая структура полиуретановых жестких пен (а,б). Структура материала IC 1010.

Исходя из вышесказанного, с учетом технологических особенностей и целей процесса планаризации, это с большой степенью вероятности, могут быть только полимерные микросферы, о чем свидетельствует поведение образцов при их препарировании для метода ИК. Поперечный срез материала IC 1010 легко был получен при использовании обычного лезвия, при этом, практически, не наблюдалось нарушения целостности оболочки, предполагаемой микросферы, как это происходит, например, при разрушении стеклянных сфер (рис. 5.10)

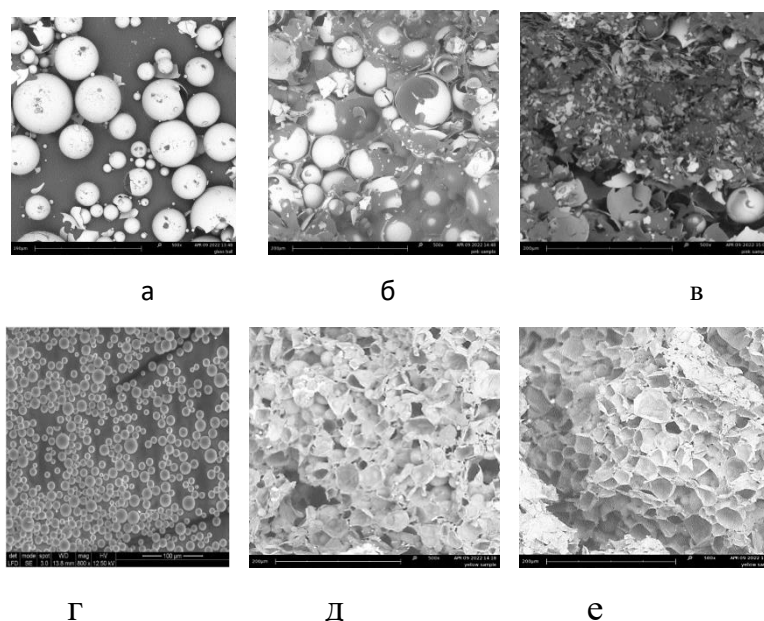


Рисунок 5.10 – а– Стеклянные микросферы, б, в–срез материала наполненного стеклянными микросферами (снимки, полученные в работе) г– полимерные микросферы с оболочкой из полиуретана [209], д, е–срез материала, наполненного полимерными микросферами (снимки, полученные в работе)

Как было показано в Главе 1 в качестве полимерных микросфер для ПЭУ известно применение газонаполненных микросфер, оболочка которых состоит из сополимера полиметилметакрилата с поливинилиденхлоридом и полиакрилонитрилом.

Исходя из результатов, полученных при проведении процесса твердотельного вспенивания, (разд.5.1), для эффективного процесса ХМП необходимы поры размером 50–100 мкм, которые могут обеспечить микросферы с соответствующим диаметром.

Известно, что введение микросфер в полимерное связующее значительно снижает плотность и твердость пенопласта, однако плотность всех жестких полиуретановых материалов высока и составляет порядка 970 кг/м³. Падение плотности при введении «порообразователя» может быть компенсировано увеличением твердости полимерной матрицы, путем ее модификации наполнителем.

Модификация полиуретановых материалов абразивными твердыми наполнителями безотносительно к процессу ХМП, это весьма распространенный прием. Относительно материалов для процесса ХМП, также есть данные патентов об использовании для модификации полиуретанов абразивных наполнителей, таких как оксиды церия, титана, бария, алюминия, кремния, карбида меди, и др. [207,208,210]

Известно также, что применение абразивных наполнителей в комплексе с полимерными микросферами при введении в полимерное связующее дает больший демпфирующий эффект, чем применение по отдельности [188].

В работе методом рентгеноспектрального анализа был проведен элементный анализ порошкообразного наполнителя в материале IC 1010 (табл.5.3), который показал преимущественное содержание в нем оксида кремния.

Таблица 5.3 Элементный состав наполнителя

El	m/m%	StdErr%
Si	1,47000	0,06000
Zn	0,71000	0,03500
Ti	0,46200	0,02300
Na	0,22100	0,01100
Cl	0,08120	0,00410
Al	0,06800	0,00340
Ca	0,04640	0,00230
Mg	0,04400	0,00250
K	0,03900	0,00200
Sx	0,02260	0,00110
Px	0,01880	0,00090
Fe	0,00680	0,00030
Cs	0,00470	0,00020
W	0,00310	0,00060
Mo	0,00270	0,00120
Ba	0,00170	0,00040
Co	0,00083	0,00008
Cu	0,00053	0,00015
Not significant:		
In	0,00051	0,00032
Cr	0,00007	0,00006
Ni	0,00004	0,00012

Применительно к процессу ХМП, важно, что оксид кремния может быть получен в виде стабилизированного наноразмерного порошка с частицами 20–100 нм, что соразмерно частицам полирующей суспензии и не приведет к возникновению дефектов на полируемой пластине.

С учетом вышесказанного в работе была поставлена задача по разработке полиуретановых композиций, содержащих одновременно микросферы, в качестве которых использовали сфера марки Exrancel 461 DE 40 (d60) и абразивный наполнитель, в качестве которого применяли оксид кремния марки E 551 в виде наночастиц сферической формы, размером 20–60 нм.

Для разработки рецепта необходимо было определить количество вводимых микросфер и абразивного наполнителя, а также плотность полимерного связующего в полирувальном материале, поскольку именно показатель плотности определяет соотношение компонента А и В для синтеза полиуретана и позволяет правильно подобрать готовые компоненты, предлагаемые на рынке полимерного сырья.

При определении объемной доли микросфер и наполнителя, исходили из оптимального размера (диаметра) первых, в среднем 50–70 мкм и наноразмера частиц второго (до 100 нм).

В работе [211] приведены усредненные значения параметра φ_m – объемной доли твердых наполнителей с разными размерами частиц, согласно которым: для наночастиц, размером 1–100 нм, $\varphi_m = 0,05–0,20$; для ультрадисперсных частиц, размером 0,1–1,0 мкм, $\varphi_m = 0,2–0,255$; для микрочастиц, размером 1,0–10 мкм, $\varphi_m = 0,255–0,45$; для макрочастиц, размером 10–40 мкм, $\varphi_m = 0,45–0,62$; для крупных частиц, размером более 50 мкм $\varphi_m = 0,62–0,64$. Помимо этого, в работах [212–216] показано, что параметр φ_m также зависит от природы, формы и деформируемости частиц под давлением. Для газообразных частиц (полые микросферы), а также для пластичных частиц, к которым также можно отнести полимерные микросферы $\varphi_m = 0,8–0,98$.

Таким образом, микросферы выбранного размера, согласно теории наполнения полимерных композитов относятся к крупным частицам (50 мкм и более), а частицы оксида кремния к наночастицам.

В работе произведен расчет состава наполненной полиуретановой композиции согласно следующему алгоритму:

Зная средний размер частиц микросфер (60 мкм) и средний размер частиц оксида кремния (20 нм), а также их истинную плотность, которая для микросфер составляет 60 кг/м^3 , для оксида кремния 1960 кг/м^3 , определили их насыпную плотность, которая составила для микросфер 42 кг/м^3 , для оксида кремния 1100 кг/м^3 . Рассчитали по формуле (5.2) значение φ_m , которые составили для микросфер $0,66$, для оксида кремния $0,15$, что хорошо согласуется с данными работы [211] приведенными выше.

$$\varphi_m = \rho_{\text{нас}} / \rho_{\text{ист}} \quad (5.2),$$

где: $\rho_{\text{нас}}$ – насыпная плотность; $\rho_{\text{ист}}$ – истинная плотность частиц наполнителя

Далее определили значение обобщенного параметра Θ при известном значении φ_m , задавая разное содержание наполнителя, при условии $\varphi_f \leq \varphi_m$, по формуле:

$$\Theta = (\varphi_m - f^3 \varphi_f) / \varphi_m \quad (5.3),$$

где Θ – доля полимерной матрицы для формирования прослойки между дисперсными частицами; φ_m – максимальное содержание дисперсного наполнителя; φ_f – содержание дисперсного наполнителя; $f^3 = (1 + 2\delta/d)$ – коэффициент, учитывающий отношение толщины граничного слоя δ к диаметру d дисперсных частиц.

Допуская, что толщина межфазного граничного слоя имеет значение до 500 мкм, использовали упрощенное выражение:

$$\Theta = (\varphi_m - \varphi_f) / \varphi_m \quad (5.4)$$

По рассчитанному значению содержания наполнителя (φ_f) определяли объемную долю полимерной матрицы (φ_{pol}) как $\varphi_{pol} = 1 - \varphi_f$; при условии монолитности композита – $\varphi_f + \varphi_{pol} = 1$.

Для расчета навесок при приготовлении композиций с известным объемным содержанием наполнителя в полимерной матрице проводили пересчет объемных долей в массовые части согласно формуле:

$$\varphi_{mass.f.} = \varphi_{vol.f.} / [\varphi_{vol.f.} (1 - \rho_{pol}) / \rho_f], \quad \text{мас.ед.} \quad (5.5)$$

Для расчета плотности полимерной матрицы использовали формулу, согласно которой:

$$\rho_c = \rho_f \varphi_m + \rho_{pol} (1 - \varphi_m), \quad (0,65 \geq \varphi_m \geq 0,4) \quad (5.6)$$

где ρ_c – плотность композиционного материала; ρ_f – плотность наполнителя; ρ_{pol} – плотность наполненной матрицы [211].

Согласно проведенным расчетам, плотность полимерной матрицы составила примерно 800 кг/м³.

Исходя из приведенных выше зависимостей в работе было определено, что содержание микросфер в масс. ед составляет 0,2, оксида кремния 0,4 масс. ед.

В качестве исходных компонентов для получения полировальных дисков использовали готовые системы компонентов А (полиол) и Б (изоцианат) в соотношении 1:2.

В качестве наполнителей использовали микросферы и оксид кремния. Соотношение абразива и связующего составляло 40:60, микросфер и связующего 20:80.

С учетом того, что полиуретановые композиции обладают высокой скоростью полимеризации (реакция синтеза начинается через 10–20 с после соединения компонентов А и Б), микросферы и абразивный наполнитель делили на две части пропорционально соотношению полиола и диизоцианата и вводили отдельно в компонент А и Б при интенсивном перемешивании. Достаточно высокая вязкость компонентов приводила к равномерному распределению наполнителей и препятствовала их агломерации внутри компонентов связующего.

Реологические исследования вязкости компонента А и Б от содержания наполнителей показали, что в исследуемом диапазоне скоростей сдвига оба компонента ведут себя как ньютоновские жидкости (рис. 5.11).

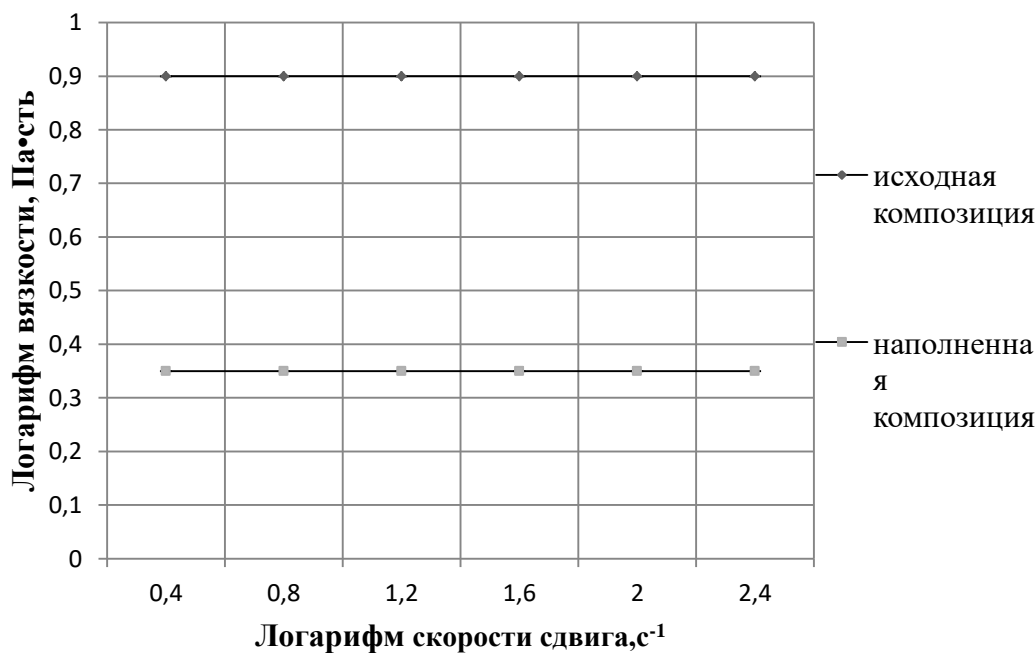


Рисунок 5.11 – Зависимость логарифма вязкости от логарифма скорости сдвига для наполненных полиуретановых композиций

Далее компоненты А и Б соединяли, перемешивали при скорости мешалки 1300 об/мин в течение 1,5–3 минут и заливали в форму для отверждения. Для получения полировальных дисков изготовили специальную форму круглой формы с высотой бортика 1 см. Процесс заливки проводили в ручном режиме. Отверждение происходило в течение 20 ± 5 мин при $T = 90\text{--}120$ °С, после чего образец извлекали из формы и выдерживали в течение 4 суток до начала испытаний.

В результате был получен полировальный материал, содержащий микросферы (порообразователь) и абразивный наполнитель. Микросферы представляли собой резервуары для накопления суспензии, абразивный наполнитель вводили для придания твердости и абразивности полимерной матрице.

В таблице 5.4 приведены параметры разработанного материала по сравнению с материалом IC 1010

Таблица 5.4 Сравнение параметров полировальных дисков

	Твердость (по Шору D)	Плотность / (г-см ⁻³)	Пористость / %	Диаметр пор / мкм	Сжимаемость / %	Шероховатость / мкм
IC1010	62	0,82	61,4	25	1,9	4,115
Наполненный материал	69	0,800	70,5	50	2,3	7,590

На рис. 5.12 и в табл. 5.5 приведены параметры шероховатости поверхности полировального материала IC1010, на рис. 5.13 и в табл. 5.6 разработанного материала. Согласно приведенным профилограммам шероховатость поверхности (Ra) материала IC1010 составляет в среднем - 4,115 мкм (более шероховатый), а разработанного материала 7,590.

IC 1010

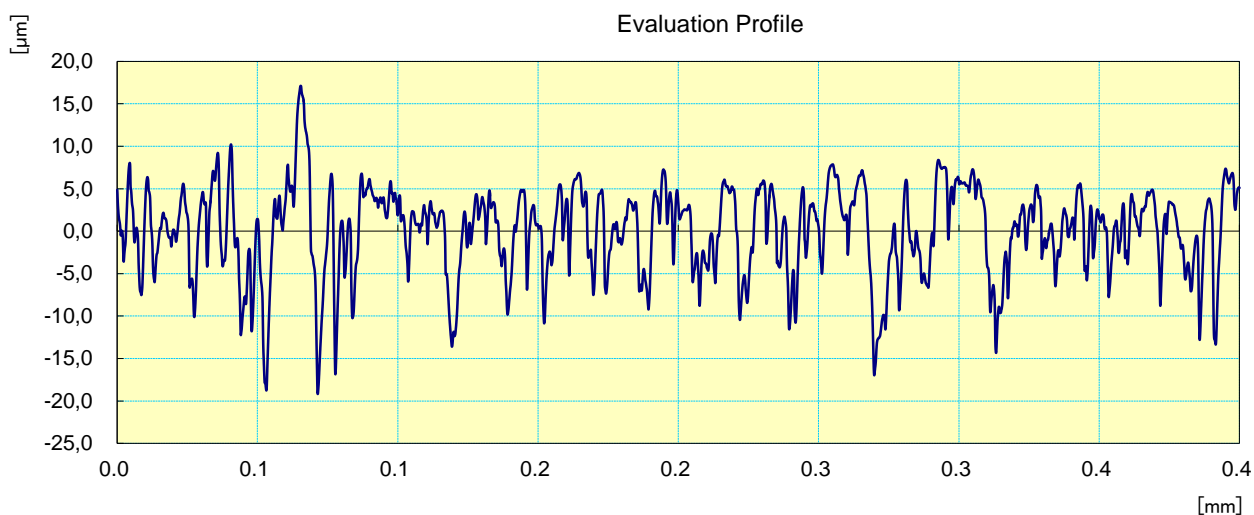


Рисунок 5.12– Номинальный профиль и характеристики шероховатости поверхности полировального материала IC1010

Таблица 5.5 Характеристики шероховатости поверхности полировального материала IC1010

Work Name	Sample	Oprator	Mitutoyo
Measuring Tool	SurfTest	Comment	Ver2.00
Standard	ISO 1997	N	5
Profile	R	Cut-Off	0.8mm
λ_s	2.5µm	Filter	GAUSS
Ra	4.115 µm	Среднее арифметическое значение параметра шероховатости- среднее арифметическое значение отклонений (Yi) от средней линии.	
Rq	5.117 µm	Среднеквадратическое значение шероховатости Rq –корень квадратный из среднего арифметического значения квадратов отклонений (Yi) от средней линии.	
Rz (Rmax, Ry)	24.314 µm	Средняя глубина впадин и высота выступов	
RSm	105.0 µm	Средняя ширина выступов и впадин	

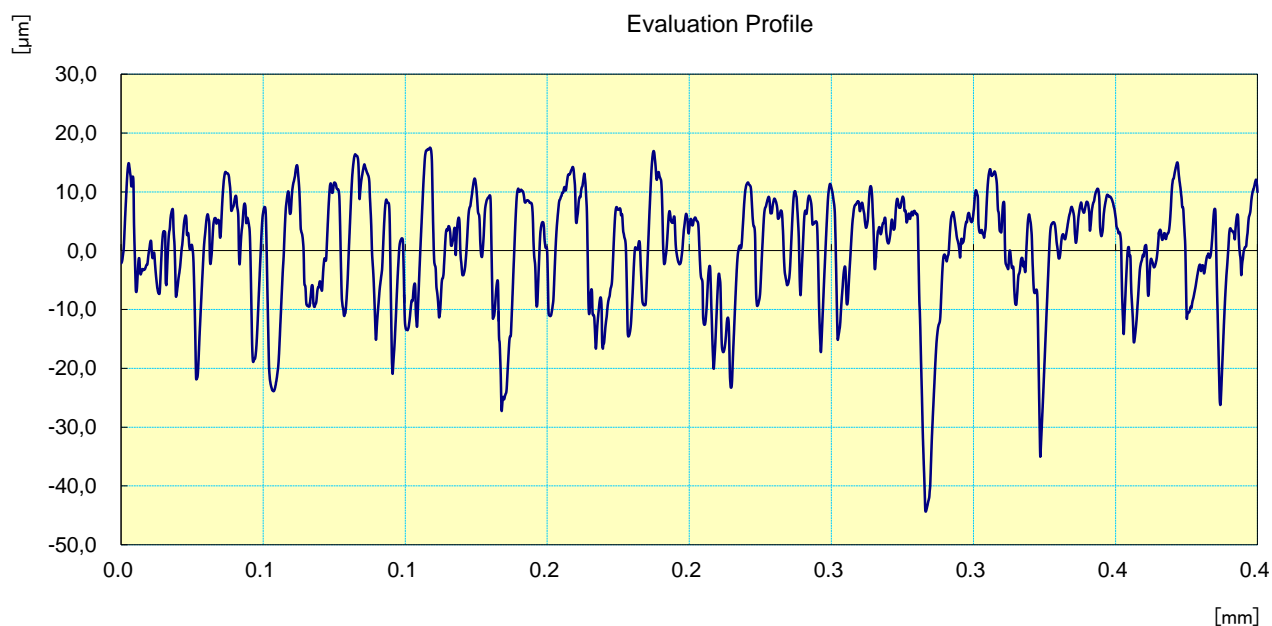


Рисунок 5.13– Номинальный профиль и характеристики шероховатости поверхности полировального материала, содержащего микросферы и абразивный наполнитель

Таблица 5.6 Характеристики шероховатости поверхности полировального материала, содержащего микросферы и абразивный наполнитель

Work Name	Sample	Operator	Mitutoyo
Measuring Tool	SurfTest	Comment	Ver2.00
Standard	ISO 1997	N	5
Profile	R	Cut-Off	0.8mm
λ_s	2.5µm	Filter	GAUSS
Ra	7.590 µm		
Rq	9.666 µm		
Rz	46.407 µm		
RSm	163.0 µm		

Анализ фотографий (рис. 5.14) показывает, что между микросферами и полиуретановой матрицей практически нет границы раздела, что говорит о высокой адгезии их оболочки к полимерному связующему. Оксид кремния, напротив, благодаря своей неоднородной поверхности псевдо фиксирован в полимерной матрице.

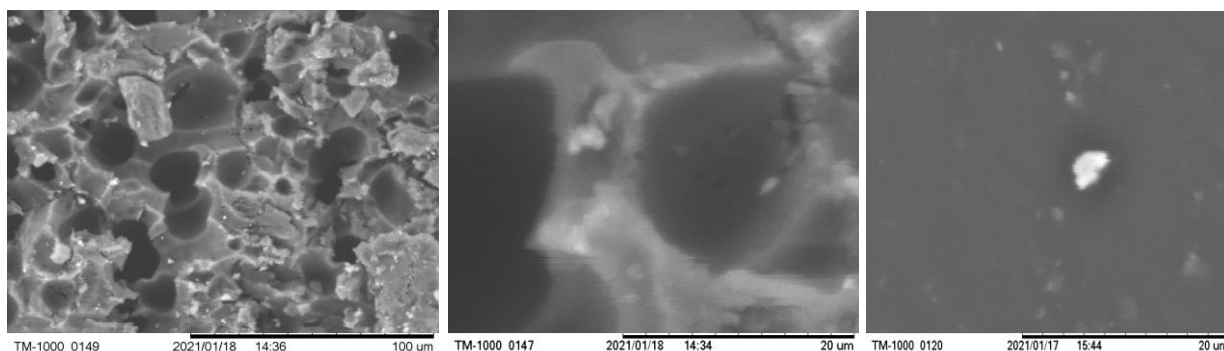


Рисунок 5.14– Микрофотографии структуры наполненного полировального материала

Псевдофиксация наполнителя в вязко-упругой полимерной матрице не вызывает возникновение дефектов, несмотря на абразивность материала. Повышению вязкоупругой составляющей разработанного материала способствуют микросферы, способные размягчаться под действием полирующей суспензии.

Полученный материал шпальтовали, получая пять полировальных дисков толщиной 1,5 мм каждый, которые поочередно испытывали на установке ХМП. У полируемых пластин определяли толщину до и после испытания (Å) в 20 точках.

Среднее значение разницы в толщине пластин до и после испытания использовали для определения скорости полирования X в единицу времени (Å/мин). Среднее значение X характеризовало скорость полировки, а значение N различие данного параметра между пластинами. Большее значение X указывало на лучшую эффективность полировки, а меньшее значение N на меньшие различия между полировальными дисками.

Плоскостность полируемых пластин определяли по уравнению:

$$M = ((\text{Max} - \text{Min}) / n) \times 100 \quad (5.7)$$

где: Max – максимальное и Min – минимальное значение разницы в толщине каждой полируемой пластины до и после испытания; n- среднее значение разницы в толщине на основе данных по 5 полировальным дискам.

Вариацию между пластинами выражали соответственно N. Чем меньшее значение M, тем выше плоскостность, чем меньше значение N, тем меньшие различия между полировальными дисками.

Из таб. 5.7 видно, что полировальный материал, содержащий два типа наполнителей разного размера – микросферы и абразивный порошок, при продольном шпальтовании обеспечивал одинаковую морфологию среза для каждого сменного полировального диска, что привело к более равномерной скорости съемы и более высокой плоскостности полируемых пластин.

Таблица 5.7 Параметры воспроизводимости показателей ХМП для полировальных дисков

№ диска	Кол-во микросфер, мас.ч	Кол-во оксида кремния, мас.ч	Скорость полирования (А/мин) X/Y	Плоскостность M/N
1	0	0	4000/20	5/3
2	0,2	0,4	3900/10	5/1

В ходе проведения эксперимента было определено, что выбранные для модификации полиуретановой матрицы микросферы с оболочкой из сополимера полиметилакрилата (преимущественно), поливинилиденхлорида и полиакрилонитрила, заполненные изобутаном под давлением, превышающим атмосферное, способны размягчаться и набухать под действием полирующей суспензии. При этом размер частиц увеличивается на 1/3 и искажается огуруглая форма фер.

С учетом этого фактора возможен следующий механизм работы наполненного материала в процессе ХМП (рис. 5.15)

На рис. 5.15 а показан материал, наполненный микросферами, заполненными изобутаном до начала процесса ХМП, на рис. 5.15 б– материал после начального кондиционирования (вскрытие микросфер (пор) и превращение их в резервуары для накопления суспензии.

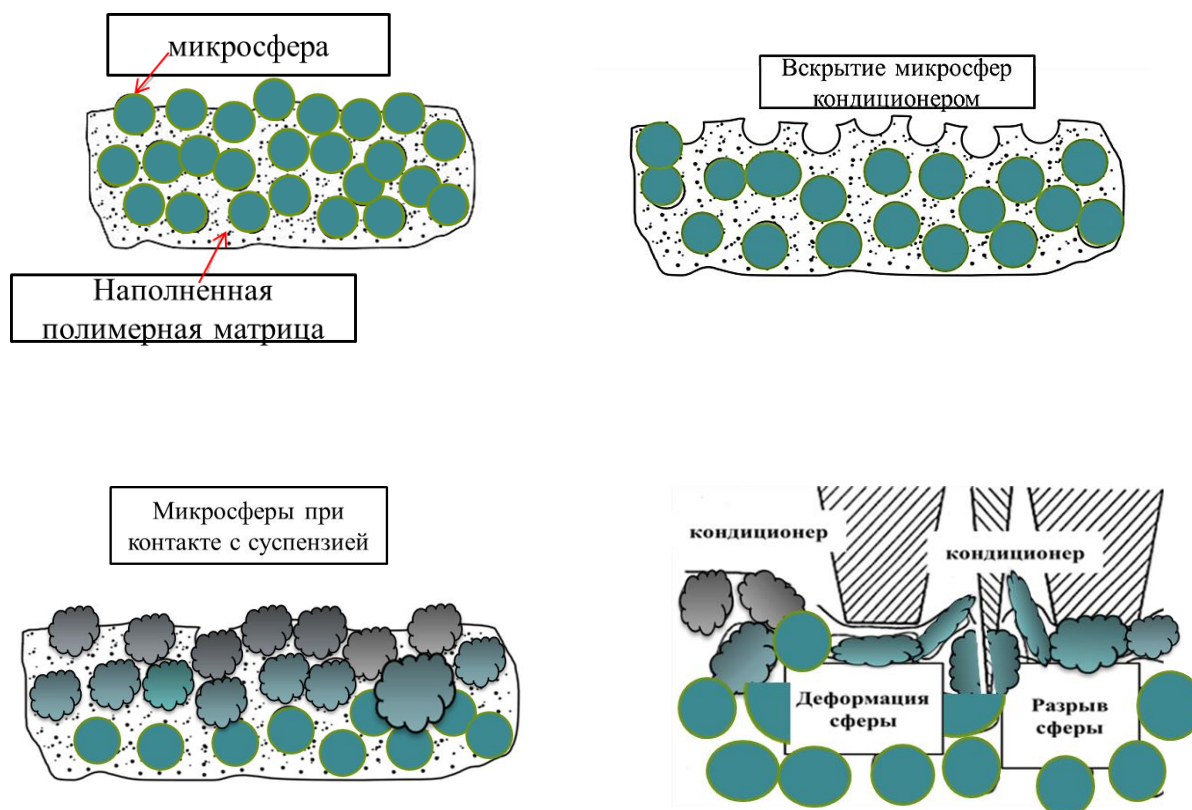


Рисунок 5.15– Схема трансформации структуры наполненного полировального материала в процессе ХМП.

С учетом того, что микросферы способны размягчаться под действием суспензии, верхний слой материала может набухать (рис. 5.15 в). При этом происходит изменение характера абразивной обработки кондиционером. Микросферы могут деформироваться, резаться, истираться либо прокалываться в зависимости от абразива кондиционера.

Исходя из приведенной схемы и схемы на стр. 5.15 очевидно, что в материале существует градиент твердости по толщине. Рабочая поверхность менее твердая, чем внутренние области материала. Такая структура обеспечивает высокую скорость планаризации, плоскостность, а также меньшую дефектность полируемой пластины.

ВЫВОДЫ

1. Предложены и реализованы научно – обоснованные подходы и технологические решения к проектированию и получению полировальных материалов на основе полиэфируретанов, включающие разработку полимерных композиций, их направленное структурообразование для получения материалов, обеспечивающих эффективность обработки полупроводниковых кремниевых пластин в процессе ХМП.

2. С использованием метода СЭМ проведен структурный анализ полировальных материалов ведущих иностранных производителей и предложена их классификация, согласно которой все материалы разделены на 4 типа: нетканые волокнистые материалы, обработанные полимерным связующим (TWI-817 (США), Политан (Китай)); пористые пленки на несущей волокнистой основе (Fujibo 804 CZM (Япония)); микропористые жесткие листы (IC 1000TM и IC 1010TM (США), Аналог IC 1000 (Китай)); микропористые эластичные пленки (PolitexTM, США).

3. Методами ИК и КР спектроскопии идентифицирован химический состав полировальных материалов и установлено, что основным полимером для их изготовления является полиэфируретан на основе простых (IC 1000TM, IC 1010TM Аналог IC 1000, TWI-817, Политан) или сложных (PolitexTM, Fujibo 804 CZM) олигоэфиров и 4,4'-дифенилметандиизационата (МДИ).

4. Установлено, что материалы TWI-817, Политан, содержат в нетканой матрице волокна на основе ПЭТГ (полиэтилентерефталат-гликоль), материалы IC 1000TM, IC 1010TM и Fujibo 804 CZM – дисперсный наполнитель, который согласно элементному анализу состоит преимущественно из оксида кремния.

5. Методами ТГА и ДСК установлено, что для всех исследуемых материалов начальная температура потери массы лежит в диапазоне 260⁰С–340⁰С, что предположительно указывает на избыток в составе полиуретана диизоционата, который может вступать в реакцию полимеризации, образуя

более прочные и устойчивые связи, а также не исключает присутствие в материалах термостойких наполнителей.

6. Предложена технология получения полировальных материалов, типа TWI-817, включающая пропитку полиэфирной нетканой основы раствором ПЭУ марки Витур Р-0112, его фазовое разделение, промывку, сушку и дополнительную обработку смесью воды с ДМФА, которая, при содержании связующего порядка 45%, обеспечивает его равномерное пленочное распределение на волокне, адгезионную связь волокон поверхностного и объемных слоев, и позволяет получать мягкие полировальные материалы с рабочим ресурсом не менее 125 часов и с малым числом дефектов на полируемой пластине.

7. Разработан способ получения пленочного полировального материала из раствора ПЭУ марки Витур Р-0112, модифицированного глицерином. Получены образцы пористых градиентных пленок с «каплевидными» порами, абразивная обработка которых со стороны наибольшего диаметра пор привела к получению полировального материала, обеспечивающего такой же однородный профиль полировки как Fujibo 804 CZM, но требующего менее частого кондиционирования и имеющего в два раза большее время эксплуатации по сравнению с зарубежным прототипом.

8. Методом твердотельного вспенивая в широком диапазоне варьирования давления ($2 - 6 \pm 0,01$ МПа), температуры (80-180⁰С) и количества газа CO₂ (1-5,5%) из по-лиуретановых пластин разной твердости (50 и 69 D) получены жесткие пенопласты с широким диапазоном размера пор от 3 до 100 мкм и пористостью от 10 до 48 %. Установлено, что для материалов с малым размером пор (3–8 мкм) независимо от других характеристик, таких как твердость полимера, пористость и морфология пор характерны неравномерные профили скорости удаления слоя диэлектрика.

9. Предложен механизм работы полировальных материалов, согласно которому поры большого диаметра в его поверхностном слое усиливают способность удерживать суспензию, увеличивают площадь ее контакта с

неровностями на полируемой пластине, формируют более шероховатую поверхность полировального материала, позволяют кондиционеру эффективно обновлять поверхность полировального диска.

10. Проведена модификация полиуретанов полыми полимерными микросферами с оболочкой из сополимера полиметилакрилата, поливинилиденхорида и полиакрилонитрила, способной размягчаться под действием полирующей суспензии, и абразивным по-рошком диоксида кремния с размерами частиц 20–60 нм.

11. С учетом реокинетических характеристик, объемной доли наполнителей и требуемой плотности полировального материала, определено необходимое содержание микросфер (0, 2 масс.ч) и диоксида кремния (0,4 масс.,ч) по отношению к полимерному связующему и получены сферопласты с ячейками замкнутого типа, размер которых составляет в среднем 20- 70 мкм. Установлена эффективность применения разработанных полировальных материалов в процессе ХМП.

12. Получены образцы мягких полировальных материалов и проведена их апробация в условиях производственной обработки полупроводниковых кремниевых пластин в ООО «НМ-ТЕХ». Установлена и зафиксирована Актом высокая эффективность разработанных материалов: скорость съема 3500-3750 Å/мин; рабочий ресурс –400 пластин; высокая плоскостность полируемой пластины с топологической нормой 250нм; практическое отсутствие дефектов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Zantye P.B., Kumar A., Sikder A.K. Chemical mechanical planarisation for microelectronics applications. *Material Sci. and Engineering*. 2004. – № 45. – pp. 89–220.
2. Jairath R. [and all] Chemical-mechanical polishing: process manufacturability. *Solid State Technology*. 1994. – №. 7. – pp. 71–75.
3. Tseng W.T. Polishing and material characteristics of plasmaenhanced chemically vapor deposited fluorinated oxide thin film. *Journal of Electrochemical Society*. 1997. – Vol. 144, №. 3. – pp. 1100–1106.
4. Гольдштейн Р.В. Химико–механическое полирование. Модели процесса / Р. В. Гольдштейн, Н. М. Осипенко. - Москва : Институт проблем механики Российской акад. наук, 2009.– 40 С.
5. Scratch formation and its mechanism in chemical mechanical planarization (CMP) Tae-Young KWON, Manivannan RAMACHANDRAN, Jin Goo PARK Friction. 2013.–Vol.1, №4.–pp.279–305.
6. Worthington E. New CMP arhitecture address key process issues. *Solid State Technology*. 1996. – No. 1. – pp. 61–62.
7. DeJulie R. CMP grows in sophistication. *Semiconductor International*. 1998. –Vol. 21, №13.–PP. 56–80.
8. Oliver M R. Chemical-Mechanical Planarization of Semicon-ductor Materials. Berlin (Germany): Springer Series in Materials Science (SSMATERIALS, Vol. 69), 2004. –428 P.
9. Fury M A. The early days of CMP. *Solid State Technol*. 1997.– pp.81-86.
10. Steigerwald J M, Murarka S P, Gutmann R J. Chemical Mechanical Planarization of Microelectronic Materials. New York (USA): John Wiley & Sons, 1997.–317 P.
11. Ивенин С. В. Обработка пластин монокристаллического карбида кремния. *MordoVia UniVersity BULletin*. 2015.–Vol. 25, № 4.–с.37-49
12. Comparison of Polishing Pad Characteristics in Copper –interconnect Chemical Mechanicallishing of 300 mm Wafer WANG Tong - qing, HAN Gui -

quan, ZHAO De – wen, HE Yong - yong, LU Xin – chun. *Mocaxue Xuebao/Tribology*.2013.– Vol. 33, № 4 .– pp.394-399.

13.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.

14.Luo J, Dornfeld D A. Effects of abrasive size distribution in chemical mechanical planarization: Modeling and verification. *IEEE T Semiconduct M*.2003.– Vol. 16, №3.– pp.469–476.

15. Gokhale K S, Moudgil B M. Particle technology in chemical mechanical planarization. *KONA*.2007.–№ 25.–pp. 88–96.

16.Zhao B, Shi F G. Chemical mechanical polishing: Threshold pressure and mechanism. *Electrochem Solid-State Lett*.1999.– Vol. 2,№ 3.– pp.145–147.

17.Basim G. B, Adler J. J, Mahajan U, Singh R. K, Moudgil B. M. Effect of particle size of chemical mechanical polishing slurries for enhanced polishing with minimal defects. *J Electrochem Soc*. 2000.– Vol. 147. № 9.–pp. 3523–3528.

18. Inaba S, Katsuyama T, Tanaka M. Study of CMP polishing pad control method. In 1998 Proceedings of the Third International Chemical-Mechanical Planarization for VLSI Multilevel Interconnection Conference (CMP-MIC). 1998.–pp. 44–51. *Friction*.2013.–Vol. 1, № 4.–pp.279–305.

19.Liang H, Kaufman F, Sevilla R, Anjur S. Wear phenomena in chemical mechanical polishing. *Wear*.1997.– Vol. 211,№2.–pp.271-279.

20.Jairath R, Desai M, Stell M, Telles R, Scherber-Brewer D. Consumables for the chemical mechanical polishing (CMP) of dielectrics and conductors. In *Materials Research Society Symposium – Proceedings*. 1994.–pp.121-131.

21.Yamada Y, Kawakubo M, Hirai O, Konishi N, Kurokawa S, Doi T. Frictional characterization of chemical-mechanical polishing pad surface and diamond conditioner wear. *Jpn J Appl Phys Part*. 2008.– Vol. 1 47, № 8.– pp.6282-6287.

22. Evolution of CMP Pad Conditioners & Abrasive Technology's Leadership Role Northern California Chapter of the American Vacuum Society. Jun. 1, 2005.

23. New Pad Conditioning Disk Design Delivers Excellent Process Performance While Increasing CMP Productivity Chad C. Garretson, Steven T. Mear, Jeff P. Rudd, Gopal Prabhu, Tom Osterheld, Dan Flynn Brian Goers, Vince Laraia, Dr. Robert D. Lorentz, Stan A. Swenson, Timothy W. CMP Technology for ULSI Interconnection SEMICON West 2000.

24. Lawing S. "Pad conditioning and textural effects in chemical mechanical polishing," in Proc. CMP-MIC.2005.– pp. 33–42.

25. Ali and S. R. Roy "Pad conditioning in interlayer dielectric CMP," Solid State Tech. Jun. 1997.–Vol. 40.– pp. 185–191.

26. Polishing pad surface characterisation in chemical mechanical planarization John McGrath*, Chris Davis Journal of Materials Processing Technology. 2004.– pp.153–154, pp. 666–673

27. Stein D., Hetherington D., Dugger M., Stout T. Optical interferometry for surface measurements of CMP pads, J. Electron. Mater. 1996.– Vol. 25, № 10.– pp.1623–1627.

28. Stavreva Z., Zeidler D., Plötner M., Drescher K. Characteristics in chemical-mechanical polishing of copper: comparison of polishing pads, Appl. Surface Sci. 1997.– № 108.– pp. 39–44.

29. Bajaj R., Desai M., Jairath R., Stell M., Tolles R. Effect of polishing pad material properties on chemical mechanical polishing (CMP) processes, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1994.– №337.– pp.637–644.

30. Clark A.J., Witt K.B., Rhoades R.L. Oxides removal rate interactions between slurry, pad, downforce, and conditioning, in: CMP-MIC Conference. 1999.– pp. 401–404.

31. Achutan K., Curry J., Lacy M., Campbell D., Babu S.V. Investigation of pad deformation and conditioning during the CMP of silicon dioxide films, J. Electron. Mater. 1996.– Vol. 25, № 10.– pp. 1628–1632.

32.Coppeta J., Rogers C., Racz L., Philipossian A., Kaufman F.B. Investigating slurry transport beneath a wafer during chemical mechanical polishing processes, *J. Electrochem. Soc.* 2000.– Vol. 147, № 5.–pp. 1903–1909.

33.McGrath J., Davis C., Townsend N., McGrath J. Analysis of atheoretical model for the effect of pad conditioning on pad wear inchemical mechanical polishing for planarization, *Proc. Adv. Manuf.Technol.* 2002.–№ XVI.– pp. 411–415.

34.B. Mullany, Chemical mechanical polishing of oxide coated siliconwafers, Ph.D. Thesis, UCD, Dublin, November 2001.

35.Prabhu G., Flynn D., Kumaraswamy S., Qamar S., Namola T. Padlife optimization by characterization of a fundamental pad-disk interaction property, in: *CMP-MIC Conference*, 2000.– pp. 293–299.

36.Hooper B.J., Galligan S., Byrne G. Pad conditioning in chemicalmechanical polishing, *J. Mater. Process. Technol.* 2002. –№123.–pp. 107–113.

37.Freeman P.W., Markert L., Characterization of pad conditioning profiles in oxide CMP 1996.– *CMP-MIC Conference*,

38.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 *Journal of Materials Research*.2013.– Vol. 28,№ 17.– pp.2380-2393.

39.Jeong H.D., Park K.H., Cho K.K. CMP Pad Break-in Time Reduction in Silicon Wafer Polishing *Annals of the CIRP*.2007.– Vol. 56,№1.–pp. 357-360.

40.Ring T. A., Feeney P., Boldridge D., Kasthurirangan J., Li S., Dirksen J. A. Brittle and ductile fracture mechanics analysis of surface damage caused during CMP. *J Electrochem Soc.* 2007.– Vol. 154, №3.– pp.239–248.

41.Seo Y. J., Kim S. Y., Lee W. S. Reduction of process defects using a modified set-up for chemical mechanical polishing equipment. *Microelectron Eng.* 2003.– Vol. 65, № 4.–pp. 371–379.

42.Lee S. I., Hwang J., Kim, Jeong H. Investigation of polishing characteristics of shallow trench isolation chemical mechanical planarization with different types of slurries. *Microelectron Eng.* 2007.– Vol. 84, № 4.–pp.626–630.

43.Yamada Y., Konishi N., Noguchi J., Jimbo T. Influence of CMP slurries and post-CMP cleaning solutions on Cu interconnects and TDDDB reliability. *J Electrochem Soc.* 2008.– Vol. 155, № 7.– pp.485–490.

44.Krishnan M., Nalaskowski J. W., Cook L. M. Chemical mechanical planarization: Slurry chemistry, materials, and mechanisms. *Chem Rev* 2010.– Vol. 110,№ 1.–pp. 178–204.

45.Jung S. M., Uom J. S., Cho W. S., Bae Y. J., Chung Y. K., Yu K. S., Kim K. Y., Kim K. A study of formation and failure mechanism of CMP scratch induced defects on ILD in a W-damascene interconnect SRAM cell. In *Reliability Physics Symposium, 2001. Proceedings. 39th Annual. 2001 IEEE International. IEEE.* 2001.–pp 42–47.

46.Kim H. J., Yang J. C., Yoon B. U., Lee H. D., Kim T. Nano- scale stick-slip friction model for the chatter scratch generated by chemical mechanical polishing process. *J Nanosci Nanotech.* 2012.– Vol. 12, №7.–pp. 5683–5686.

47.Seo Y. J., Kim S. Y., Lee W. S. Advantages of point of use (POU) slurry filter and high spray method for reduction of CMP process defects. *Microelectron Eng.* 2003.–№70.–pp. 1–6.

48Teo T. Y., Goh W. L., Leong L. S., Lim V. S. K- Tse T. Y, Chan L. Characterization and reduction of copper chemical mechanical polishing induced scratches. In *Proc. SPIE 5041, Process and Materials Characterization and Diagnostics in IC Manufacturing, Santa Clara, CA, USA.* 2003.–pp. 61-69

49.Ahn Y., Yoon J.Y., Baek C. W., Kim Y. K. Chemical mechanical polishing by colloidal silica-based slurry for micro-scratch reduction. *Wear.* 2004.– Vol. 257,№7–8.–pp. 785–798.

50.Kim D. H., Kang H. G., Kim S. K., Paik U., Park J. G. Agglomerated large particles under various slurry preparation conditions and their influence on

shallow trench isolation chemical mechanical polishing. *Jpn J Appl Phys Part.2005.– Vol. 1 44, №11.–pp. 7770–7776.*

51. Remsen E. E., Anjur S., Boldridge D., Kamiti M., Li S., Johns T., Dowell C., Kasthurirangan J., Feeney P.. Analysis of large particle count in fumed silica slurries and Its Correlation with scratch defects generated by CMP. *J Electrochem Soc.* 2006.– Vol. 153, №5.–pp.453–461.

52. Coutinho C. A., Mudhivarthi S. R., Kumar A., Gupta V. K. Novel ceria-polymer microcomposites for chemical mechanical polishing. *Appl Surf Sci.* 2008.– Vol. 255, №5, Part 2.–pp. 3090–3096.

53. Jindal A., Hegde S., Babu S. V., Chemical mechanical polishing using mixed abrasive slurries. *Electrochem Solid-State Lett.* 2002.– Vol. 5, №7.– pp.48–50.

54. Wrschka P., Hernandez J., Oehrlein G. S., Negrych J. A., Haag G., Rau P., Currie J. E. Development of a slurry employing a unique silica abrasive for the CMP of Cu damascene structures. *J Electrochem Soc.* 2001.– Vol. 148, №6.– pp.321–325.

55. Lei H., Zhang P. Preparation of alumina/silica core-shell abrasives and their CMP behavior. *Appl Surf Sci.* 2007.– Vol. 253, № 21.–pp.8754–8761.

56. Armini S., Whelan C. M., Maex K., Hernandez J. L., Moinpour M. Composite polymer-core silica-shell abrasive particles during oxide CMP: A defectivity study. *J Electrochem Soc.* 2007.– Vol. 154, № 8.– pp.667–671.

57. Armini S., Burtovyy R., Moinpour M., Luzinov I., De Messemaeker J., Whelan C M, Maex K. Interaction forces between a glass surface and ceria modified PMMA based abrasives for CMP measured by colloidal probe AFM. *J Electrochem Soc.* 2008.– Vol. 155, № 4.– pp.218–223.

58. Armini S., Whelan C. M., Moinpour M., Maex K. Composite polymer core-silica shell abrasives: The effect of the shape of the silica particles on oxide CMP. *J Electrochem Soc.* 2008.– Vol. 155, № 6.–pp. 401–406.

59. Chang F. C., Tanawade S., Singh R. K. Effects of stress-induced particle agglomeration on defectivity during CMP of low-k dielectrics. *J Electrochem Soc.* 2009.– Vol. 156, № 1, pp. 39–42.

60. Yi C., Tsai C. F., Wang J. F. Stabilization of slurry used in chemical mechanical polishing of semiconductor wafers by adjustment of pH of deionized water. U.S. Patent. 2000, 6 Oct. –№130163.

61. Chang F. C., Singh R. K. Method for quantifying the degree of agglomeration in highly stable chemical mechanical polishing slurries. *Electrochem Solid-State Lett.* 2009.– Vol. 12, № 4.– pp.127–130.

62. Donis R., Fisher M., Bauck L.. Effect of slurry distribution using diaphragm and centrifugal pumps on the defectivity in a Cu CMP process. *ECS Trans.* 2010.– Vol. 25, № 38.–pp. 47–54.

63. Hooper B. J., Byrne G., Galligan S.. Pad conditioning in chemical mechanical polishing. *J Mater Process Tech.* 2002.– Vol. 123, №1.–pp. 107–113.

64. Landis H., Burke P., Cote W., Hill W., Hoffman C., Kaanta C., Koburger C., Lange W., Leach M., Luce S. Integration of chemical-mechanical polishing into CMOS integrated circuit manufacturing. *Thin Solid Films.* 1992.– Vol. 220., №1–2.– pp.1–7.

65. Lee W. J., Park H. S., Shin H. C. Enhancement of CMP pad lifetime for shallow trench isolation process using profile simulation. *Curr Appl Phys.* 2009.– Vol. 9, № 1.–pp.134–137.

66. Choi J. G., Prasad Y. N., Kim I. K., Kim W. J., Park J. G. The synergetic role of pores and grooves of the pad on the scratch formation during STI CMP. *J Electrochem Soc.* 2010. Vol. 157, № 8, pp. 806–809.

67. Wang Y. C., Yang T. S. Effects of pad grooves on chemical mechanical planarization. *J Electrochem Soc.* 2007.– Vol. 154, № 6.–pp. 486– 494.

68. Thakurta D. G., Borst C. L., Schwendeman D. W., Gutmann R. J., Gill W. N. Pad porosity, compressibility and slurry delivery effects in chemical-mechanical planarization: Modeling and experiments. *Thin Solid Films.* 2000.– Vol. 366, № 1–2.–pp.181–190.

69.Rosales-Yeomans D., Doi T., Kinoshita M., Suzuki T., Philipossian A. Effect of pad groove designs on the frictional and removal rate characteristics of ILD CMP. *J Electrochem Soc.* 2005.– Vol. 152, № 1.– pp.62–67.

70.Hsien Y. H., Hsu H. K., Tsai T. C., Lin W., Huang R. P., Chen C. H., Yang C. L., Wu J. Y. Process development of high-k metal gate aluminum CMP at 28 nm technology node. *Microelectron Eng.* 2012.–№ 92.–pp. 19–23.

71.Choi J. G., Prasad Y. N., Kim I. K., Kim I. G., Kim W. J., Busnaina A. A., Park J. G. Analysis of scratches formed on oxide surface during chemical mechanical planarization. *J Electrochem Soc.* 2010.– Vol. 157, № 2.–pp.186–191.

72.Eusner T., Saka N., Chun J. H. Breaking-in a pad for scratch-free, Cu chemical-mechanical polishing. *J Electrochem Soc.* 2011.– Vol. 158, № 4.– pp. 379–389.

73.Tsai M. Y., Chen W. K. Effect of CMP conditioner diamond shape on pad topography and oxide wafer performances. *Int J Adv Manuf Tech.* 2011.– Vol. 55, № 1–4.–pp. 253–262.

74. Yang J. C., Choi J. H., Hwang, Lee C. G., Kim T. Effects of diamond size of CMP conditioner on wafer removal rates and defects for solid (non-porous) CMP pad with micro-holes. *Int J Mach Tool Manu.* 2010.– Vol. 50, № 10.–pp. 860–868.

75.Yang J. C., Kim H., Lee C. G., Lee H. D., Kim T. Optimization of CMP pad surface by laser induced micro hole. *J Electrochem Soc.* 2011.– Vol. 158, № 1.– pp. 15–20.

76.Prasad Y. N., Kwon T. Y., Kim I. K., Kim I. G., Park J. G. Generation of Pad debris during oxide CMP process and Its role in scratch formation. *J Electrochem Soc.* 2011.– Vol. 158, №4.– pp.394–400.

77.Kwon T. Y., Cho B. J., Ramachandran M, Busnaina A. A., Park J. G. Investigation of Source-Based Scratch Formation During Oxide Chemical Mechanical Planarization. *Tribol Lett.* 2013.– Vol. 50, № 2.–pp. 169–175.

78. Yang J. C., Oh D. W., Kim H. J., Kim T. Investigation on surface hardening of polyurethane pads during chemical mechanical polishing (CMP). *J Electron Mater.* 2010.– Vol. 39, № 3,–pp 338–346.

79. Lu H., Fookes B., Obeng Y., Machinski S., Richardson K.A. . Quantitative analysis of physical and chemical changes in CMP polyurethane pad surfaces, *Mater. Charact.* 2002.–№ 49.–pp. 35–44.

80. The effect of pad grooving on CMP performance Park K., Kim H., Seo H., Park B., Kim G., Lee H., Jeong P., Kinoshita M., Park J. *PacRim-CMP.* 2004.– pp. 129-139

81. Guo D.M., Kang R.K., SU J.X., et al. Future development on wafer planarization technology ULSI fabrication. *Chinese Journal of Mechanical Engineering.* 2003.–Vol.39, № 10 pp. 100-105 (

82. Baker A. R. The origin of the Edge Effect in CMP, *Electrochemical Society Proceeding.* 1996.– Vol. 96, № 22, pp. 229-239.

83. Wang D., Von Mises Stress in Chemical-Mechanical Polishing Processes, *Journal. Electrochem. Soc.,* 1997.–Vol. 144, No. 3.

84. Rodel Holding, Inc., Grooved Polishing Pads for Chemical Mechanical Planarization, WO 01/91972 A1, International Application Published under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

85. Murthy C. S., Wang D., Beaudoin S., et al. Non-uniformity in CMP process: An effect of stress. In: *Proceedings of the. 1997.– CMP-MIC Conference.*

86. Chen K. S., Yeh H. M., Yan J. L., et al. Finite-element analysis on wafer-level CMP contact stress reinvestigated issues and the effects of selected process parameters. *Int J Adv Manuf Technol.* 2008.- № 42.pp. 1118–1130.

87. K. Devriendt. The Effect of Pad structuring on CMP Performance. 1999.– *CMP-MIC Conference.*

88. Thin-Lin, Horng. An Analysis of the Pad Deformation for Improved Planarization, *Key Engineering Materials.* 2003.– pp. 241-246.

89. S. Anjur. Critical CMP Pad Structure-Property Relationships in Novel Polishing Pad Materials. 1997.– *CMP-MIC Conference.*

- 90.Modak A. Component of Within-Wafer Non-uniformity in a Dielectric CMP Process. 1997. – CMP-MIC Conference.
- 91.Shin Hwa Li. Chemical Mechanical Polishing in Silicon Processing. Academic press. 2000.– Vol. 63.
- 92.Steigerwald J.M., Murarka S.P. , Gutmann R.J.. Chemical-Mechanical Planarization of Microelectronic Materials, John Wiley & Sons, Inc., 1997. 325 P.
- 93.ГОСТ 25142-82 (СТ СЭВ 1156-78) Группа Г00. Межгосударственный стандарт. Шероховатость поверхности.
- 94.Gadelmawla E.S., Koura M.M., Maksoud , Elewa I.M., Soliman H.H., Roughness parameters, J. Mater. Process. Technol. 2002.– Vol. 123.–pp. 133–145.
- 95.McGrath J., Davis C., “Polishing pad surface characterisation in chemical mechanical planarisation,” J. Mater. Process. Technol. 2004. pp.153–154, pp. 666–673.
- 96.Lee H., Kim D.I, Jeong H., and Kim K. H.. Chemical Mechanical Polishing of a Ti-Si-N Nanocomposite and AFM Study on Its Nanostructure,. J. Korean Phys. Soc. 2010.– Vol. 57, № 4, pp.845–849.
- 97.Zhuang Y., Liao X., Borucki L. J., Theng S, Wei X., Ashizawa T., Philipossian A., Effect of Pad Micro-Texture on Frictional Force, Removal Rate, and Wafer Topography during Copper CMP Process. Elec. Soc. Trans. 2010.– Vol. 27, № 1.– pp.599–604.
- 98.Stein D., Hetherington D., Dugger M., Stout T. Optical Interferometry for Surface Measurements of CMP Pads. J. Electron. Mater. 1996.– Vol. 25, № 10, pp.1623–1627.
- 99.Nagai S., Fujishima T., Sameshima K. Nondestructive monitoring of CMP pad surface. IEEE International Symposium on Semiconductor Manufacturing. 2003.– pp.343–346.
- 100.Dubois A., Grieve K., Moneron G., Lecaque R., Vabre L., Boccara C. Ultrahigh-resolution full-field optical coherence tomography. Appl. Opt. 2004.– Vol. 43, № 14, pp.2874–2883.

101. Oh W. Y., Bouma B. E., Iftimia N., Yun S. H., Yelin R., Tearney G. J. Ultrahigh-resolution full-field optical coherence microscopy using InGaAs camera. *Opt. Express*. 2006.– Vol. 14, № 2.–pp. 726–735.

102. Akiba M., Maeda N., Yumikake K., Soma T., Nishida K., Tano Y., Chan K. P. Ultrahigh-resolution imaging of human donor cornea using full-field optical coherence tomography. *J. Biomed. Opt.* 2007.– Vol. 12, № 4– p.1202.

103. Latour G., Echard J.P., Soulier B., Emond I., Vaiedelich S., Elias M. Structural and optical properties of wood and wood finishes studied using optical coherence tomography: application to an 18th century Italian violin. *Appl. Opt.* 2009.– Vol. 48, № 33.– pp.6485–6491.

104. Vabre L., Loriette V., Dubois A., Moreau J., Boccara A. C. Imagery of local defects in multilayer components by short coherence length interferometry. *Opt. Lett.* 2002.– Vol. 27. № 21.–pp.1899–1901.

105. Choi W. -J., Na J.-H., Ryu S.-Y., Lee B.-H., Ko D.-S. Realization of 3-D Topographic and Tomographic Images with Ultrahigh-resolution Full-field Optical Coherence Tomography. *J. Opt. Soc. Korea*. 2007.– Vol. 11, № 1.– pp. 18–25.

106. Woo J. C., Sung P. J., Jun G.S., Danning Y., Byeong H. L.. Characterization of wet pad surface in chemical mechanical polishing (CMP) process with full-field optical coherence tomography (FF-OCT). *OSA*. 2011.– Vol. 19, №. 14,– OPTICS EXPRESS 13343

107. Park K. H., Kim H. J., Chang O. M., Jeong H. D. Effects of pad properties on material removal in chemical mechanical polishing. *J. Mater. Process. Technol.* 2007.– pp. 73–76, pp. 187-188.

108. Zhang C.H., Du Y.P., Chang Q.Y., et.al. Analysis on pad effects in chemical polishing. *Journal of Beijing, BeJiaoton University*. 2007.– Vol. 31, № 1.–pp.18-21 (in Chinese).

109. Kim B. S., Tucker M. H., Kelchner J. D, Study S. P. On the Mechanical Properties of CMP Pads *Beaudoin Ieee transactions on semiconductor manufacturing*. 2008.–Vol. 21, № 3.- pp. 454-462

110. Steigerwald J. M., Murarka S. P., Gutmann R. J. Chemical Mechanical Planarization of Microelectronic Materials. Weinheim, Germany: Wiley-VCH.– 2004, pp. 65–78.

111. Castillo-Mejia D., Gold S., Burrows V., Beaudoin S. P.. The effect of interactions between water and polishing pads on chemical mechanical polishing removal rate. J. Electrochem. Soc. 2003. Vol. 150.– pp. 76–82.

112. Runnels S. R., Miceli F., Kim I. Validation of a large area three dimensional erosion simulator for chemical mechanical polishing J. Electrochem. Soc.. 1999.– Vol. 146.– pp. 4619–4625.

113. Kim H.-Y. , Kim H.-J. “Development of an abrasive embedded pad for dishing reduction and uniformity enhancement. J. Korean Phys. Soc. 2000.– Vol. 37.– pp. 945–951

114. Li W., Shin D. W., Tomozawa M., Murarka S. P. The effect of the polishing pad treatments on the chemical-mechanical polishing of SiO₂ films. Thin Solid Films. 1995.– Vol. 270.– pp. 601–606.

115. Nguyen H., Daamen R., Hoofman R. Impact of different slurry and polishing pad choices on the planarization efficiency of a copper CMP process. Microelectron. Eng. 2004.– Vol. 76.– pp. 95–99.

116. URL: https://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_chemistry/1391/ДИЛАТАНЦИЯ (дата обращения 10.02.23)

117. Toshiro K., Seshimo K., Yamazaki T., and all. Smart Polishing of Hard-to-Machine Materials with an Innovative Dilatancy Pad under High-Pressure, High-Speed, Immersed Condition ECS. Journal of Solid State Science and Technology. 2016.– Vol. 5, № 10.– pp. 598-607.

118. URL: <https://minateh.ru/equipment/assurance/materialy-dlya-shlifovki-i-polirovki1/dupont-ic1000-polirovalnoe-sukno> (дата обращения 10.02.23)

119. Mear S. T., Wang Y., Jin R. R. This Technological Breakthrough in Pad Life Improvement and its Impact on CMP CoC Sidney Huey. 1999 ASMC co-sponsored by IEEE/SEMI, pp.54-58.

120.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. *Journal of Materials Research*. 2013.– Vol 28.– pp. 2380–2393.

121.URL:<http://www.nanofinishcorp.com/Industrial%20Products/Wafer%20Polishing%20Pads.htm> (дата обращения 10.02.23)

122.Li Y. *Microelectronic applications of chemical mechanical planarization*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. 2007. – 732 P.

123.Пат. EP2698811A1 EWO 2012/141327(Tokyo)Polishing pad and manufacturing method therefor; заявитель Fujibo Holdings, Inc. 103-0013. 2014.

124. Пат. 6 896 593, 6 913 517, 6 935 931. США. Microporous polishing pads , заявитель А. Prasad. 2005.

125.Пат. 6 899 598, 2005(США) Microporous polishing pads, заявитель А. Prasad. 2005.

126.Пат. 5094670. (США)Method of producing polishing sheet material, заявитель Imada K.1989.

127.Shoutian Liz, Greg Gaudet, Jayakrishnan Nair. *CMP with Silica Abrasive Particles: Effect of Pore Size of CMP Pad on Removal Rate Profiles / Cabot Microelectronics Corporation, USA*. 2014. – 32P.

128.Райт П., Камминг А. *Полиуретановые эластомеры*.–Л.: Химия, 1973. –304 С.

129.Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. *Химия полиуретанов*. - М.: Химия, 1968. –470 С.

130.Аскадский А. А., Голенева Л.М., Бычко К А. *Градиентные разномодульные полимерные материалы. Высокмолекулярные соединения*, Сер. А. 1995.– Т. 37., № 5.– с. 829-841.

131. Askadskii, A., Goleneva, L., *Macromol. Symp. Nano-Structures and Self-Assemblies in Polymer Systems*, 1996, vol. 106, № 9, p. 9.

132.Аскадский А.А., Голенева Л.М., Константинов К.В., Бычко К.А., Казанцева В.В. Градиентные полимерные материалы. Пластические массы. 1999. –№ 4. с. 27-34.

133.Аскадский А.А., Голенева Л.М., Симонов-Емельянов И.Д., Максимова Е.В., Бычко К.А., Алмаева Е.С., Константинов К.В. Градиентные полимерные композиционные материалы с регулируемым модулем упругости. Пластические массы. 2001.– №7. с.21-26.

134.Аскадский А.А., Лучкина Л.В., Бычко К.А., Голенева Л.М., Константинов К.В. Синтез, структура и свойства градиентных полимерных материалов, полученных на основе олигомерного полипропиленгликоля и 2,4-толуилендиизоцианата. Высокмолекулярные соединения , Серия А. 2002.–Т. 44, № 4. с. 569–573.

135.Askadskii A.A., Goleneva L.M., Konstantinov K.V., Bychko K.A.. Russian Polymer News.2001. –Vol.6, №2.– pp. 6-11.

136.Синтез, структура и свойства полиизоциануратных и полиуретанизоциануратных градиентных полимерных материалов: диссертация доктора химических. Лучкина Л.В.– М: 2006. 380 С..

137.Аскадский А. А., Матвеев Ю. И., Пастухов А. В., Розенберг Б. А., Пономарева Т. И., Щеголевская Н. А., Маршалкович А. С.,О расчете температур стеклования сетчатых полимеров и определении молекулярной массы фрагмента цепи между узлами сетки. Высокмолекулярные соединения. Серия А. 2002.–Т. 25– № 1. с. 56–71

138.Askadskii A. A. Physical properties of Polymers. Prediction and Control. Gordon and Breach Publishers. Amsterdam. 1996.–323С.

139.Askadskii A. A. Development and properties of gradient polymeric materials. Russian Polymer News. 1999. V 4. №2. P. 34.

140.Липатов Ю.С, Керча Ю.Ю, Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наук. Думка. 1970.–280 с.С

141.Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев: Наук. Думка. 1979. 224 с.

142.Гордон Грэфф. Переработка полиуретана. <http://www.omnexus.com>
(дата обращения 10.02.2023).

143.Li S. H., Miller R.O. Chemical Mechanical Polishing in Silicon Processing, Volume 63 Semiconductors and Semimetals. 2000.– 63, pp.155-157.

144.Oliver M. R. Chemical-Mechanical Planarization of Semiconductor Materials. Springer.2004.–pp 167-169.

145.Yu J., Jia D., Venkataraman S.S., Li Y: 1H-benzotriazole incorporated pad for chemical mechanical planarization of copper.J. Electrochem. Soc., 2010.– Vol 157, № 3.– p.312-317.

146. Kasai T., Woo Nam C., Li S., Kasthurirangan J., Fortino W., Prasad A., Gaudet G., Naman A., Sun F. Next generation polish pad tunability on CMP performance, Proc. Int. Conf. Planarization/CMP Technol., Fukuoka, Japan, 2009 pp. 91-104.

147.Li. S., Shoutian L., Gaudet G., Nair J. ILD CMP with Silica Abrasive Particles: Effect of Pore Size of CMP Pad on Removal Rate Profiles. Cabot Microelectronics Corporation, 870 N. Commons Dr. Aurora, IL 60504 USA, 2014 – 32 P.

148.Гольдштейн Р. В., Осипенко Н. М. Химико-механическое полирование. Часть 1. Основные закономерности: обзор. Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2011. – №. 3. С.43-58.

149.Juntunen R.P., Kumar V., Weller J.E., Bezubic W.R.:/ Impactstrength of high density microcellular poly(vinyl chloride) foams.J Vinyl. Additive Technol. 2000.– Vol.6,№ 2.–pp. 93-101.

150.Bajaj R., Hymes S., Vaduri N., Fisher S. Opportunities andchallenges in development of new CMP pad platform. Proc. Of22nd CMPUG, San Jose, CA, May 2009.

151.Sugimoto F., Arimoto Y., Ito T. Simultaneous temperaturemeasurement of wafers in chemical mechanical polishing of silicondioxide layer. Jpn. J. Appl. Phys. 1995.–№ 34.–pp 6314-6319.

152.Е. С. Бокова Направленное регулирование процессов структурообразования волокнисто–пористых композиционных материалов на основе растворов полиэфируретанов. Монография. –М.: РИО МГУДТ.2012.–196 С.

153.Вokova 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. 2015.–Vol. 46, № 4, pp. 312-316.

154. Физико-химические основы и технология модификации растворов полимеров в производстве волокнисто-пористых материалов : диссертация доктора технических наук. Бокова Е. С.- М: 2007. - 467 с.

155.URL <https://mplast.by/encyklopedia/penopoliuretanyi/> (дата обращения 10.02 2023)

156.

157Пенополиуретаны ППУ [Электронный ресурс]// Информационно-аналитический портал MPlast.by. 2021. URL: <https://mplast.by/encyklopedia/penopoliuretanyi/> (дата обращения 10.02.21)

158.Игнатова О.А. Технология изоляционных и строительных материалов и изделий. Издательство Уральского университета.2017.— 92 С.

159.Хильярд Н.К., Янг Дж. Менгес Г., Книпшилд Ф.,Вульф Г.В.,Мендельсон М.А.,Строун Дж.Л.,Месвен Дж.М., Доусон Дж.Р.,Лаксмур А.Р. , Оуен Д.Р. Дж. Прикладная механика ячеистых полостмасс: пер. с англ./ Под ред. Н.К Хильярда. М.: Мир, 1985.– 360 С.

160.Ячеистая структура полиуретанов и методы ее оценки <https://msd.com.ua/prognozirovanie-i-texnologicheskie-usloviya-povysheniya-dolgovechnosti-penopoliuretana-dlya-stroitelnyx-izdelij/yacheistaya-struktura-ppu-i-metody-ee-ocenki/>(дата обращения 10.02.21).

161.Пат. 8080194 (США). Methods and pressure vessels for solid-state microcellular processing of thermoplastic rolls or sheets, заявители Nadella K., Powers S., Malone T. 2011.

162. Kumar V., Schirmer H.G. Semi-continuous production of solid state PET foams. Society of Plastics Engineers Technical Papers. 1995.–№ 41p. 2189-2192.

163 Пат 5 684 055 (США) A semi-continuous process to produce microcellular foams , заявители Kumar V., Schirmer H.G. 1997.

164. eong H.D., Park K.H., Cho K.K. CMP Pad Break-in Time Reduction in Silicon Wafer Polishing. Annals of the CIRP. 2007.–Vol. 56, №1.– pp. 357-360.

165. Пат. 5 578 362 (США) Polymeric polishing pad containing hollow polymeric microelements.. заявители Reinhardt H.F., Roberts J.V.H., McClain H.G., Budinger W.D., Jensen E.M. 1996.

166. Пат. 6239188B1 (США) Urethane molded products for polishing pad and method for making same, заявитель Mochizuki Y. 2001

167. Мийченко И. П. Наполнители для полимерных материалов. Учебное пособие. МАТИ- Российский государственный технологический университет им. К.Э. Циолковского. 2017.– 23 С.

168. Трофимов А.Н., Плешков Л.В., Байков А.В. Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Часть 1. О размерах промышленных полых стеклянных микросфер . Пластические массы. 2020.– №11-12, с.15-19.

169. Сферические наполнители: микросферы
<https://studfile.net/preview/2469134/page:12/> (дата обращения 10.02.2023)

170. Полые микросферы в золах уноса электростанций: сборник научных статей / под ред. В.С. Дрожжина, Саров: РФЯЦ–ВНИИЭФ, 2009. 125 С.

171. Функциональные наполнители для пластмасс. / Под ред. Марино Ксантос; пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева - М.: Изд-во Научные основы и технологии. 2010 – 462С.

172. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы, 2-е издание - М.: Изд-во Научные основы и технологии, 2008 - 822 .

173. Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы - М.: Изд-во Научные основы и технологии, 2009 - 660 С.

174. Самороков В.Э., Зелинская Е.В. Использование микросфер в композиционных материалах. Вестник Иркутского государственного технического университета. 2012. –№ 9 (68)– с. 201-205.

175. Гринчук П., Акулич А., Чернухо Е., Стетюкевич Н., Хилько М. Покрытия с добавлением полых стеклянных микросфер. Наука и инновации. 2017.– Т. 11, № 177.– с. 16-20.

176. Chukhlanov V.Y., Selivanov O.G. Electrical properties of syntactic foams based on hollow carbon microspheres and polydimethylsiloxane // Russian Physics Journal. 2016. -Vol. 59, № 7.– pp. 944-948.

177. Аристова В.А., Денисова В.С., Дрожжин М.Д., Куваев С.А., Куликов Н.В., Максимова И.В., Пикулин Г.А., Потемкин С.А., Редюшев Г.Ю., Самсонов Ю.В. Композиционные материалы с использованием полых микросфер. Авиационные материалы и технологии 2018.– №1 (50).– с.52-57

178. Дергунов Ю.И., Сучков В.П. Пенополиуретаны - класс наполненных полимеров: Учебное пособие. Н.Новгород: Нижегород. гос. архит,-строит. ун-т, 1999. –69 С.

179. Тараканов О.Г., Шамова И.В., Альперн В.Д. Наполненные пенопласты. - М.:Химия, 1989.–215С

180. Композиционные пенополиуретановые материалы, наполненные интеркалированным графитом и алюмосиликатными зольными микросферами : диссертация кандидата химических наук. Варламова Л. П.. 2013.– 112 С.

181. Волкова Е.Р., Терешатов В.В., Макарова М.А., Ламзина И.С. Разработка энергодиспергирующих материалов на основе сегментированных полиуретанов с микрочернистым наполнителем. Пластические массы. - 2009. – № 8. – с. 38 - 41.

182.Черепанов В.П., Шамов И.В., Тараканов О.Г. Свойства и применения вспененных пластических масс.. Владимир: ВНИИСС. 1974.– с.84 - 86.

183.Клемпнер Д. Полимерные пены и технологии вспенивания: пер. с англ./под ред. к.т.н. А.М. Чеботаря - СПб.: Профессия, 2009.– 600 С.

184.Романенков И.Г. Физико-механические свойства пенистых пластмасс. -М.: Госстандарт. – 1970. – 128 С.

185.Сиротинкин Н.В., Яценко С.В., Вакуленко С.В. и др. Влияние стеклянных микросфер на свойства жестких пенополиуретанов. Пластические массы. 2002. – № 1. –с. 36 - 38.

186.Успенская М.В., Сиротинкин Н.В., Яценко С.В., Масик И.В. Композиции на основе полых стеклосфер и пенополиуретанов. Журнал прикладной химии. 2005. –Т. 78, Вып. 5. – с. 846 - 850.

187.Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. - М.: Химия, 1977.–304 С.

188.Берлин А.А., Шутов Ф.А. Пенополимеры на основе реакционноспособных олигомеров. - М.: Химия, 1978. – 296 С.

189.Галашина Н.М. Полимеризационное наполнение как метод получения новых композиционных материалов. ВМС. 1994. – № 4., Т.36. – с. 640-650.

190.Патент № 2257393, МПК: C08 G1 8/8, C08 J5/10 (Россия) Способ получения жесткого наполненного пенополиуретана, заявитель Золотухин В. А. 2005 г.

191.Изучение свойств синтактных пенопластов на основе полых углеродных микросфер и модифицированного олигопипериленистирола Захаров Д.С., Чухланов В.Ю. Владимирский Государственный Университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.2008.– 57 С.

192.Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. - 672 С.

193.Получение, свойства и применение порошков алмаза и кубического нитрида бора. Под ред. П.А. Витязя. Мн.: Бел. наука, 2003. – 335 С.

194.ГОСТ Р 57583-2017(ИСО 9073-2:1995

195.ГОСТ 17035-86 (ИСО 4591-79)

196.ГОСТ 8269.0-97

197.Математическая обработка результатов инженерного эксперимента :учебное пособие / В.Б. Пономарев, А.Б. Лошкарев ; Мин-во науки и высшего образования РФ.— Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019.— 104 с/

198.Андрианова Г.П., Гелина Павловна Химия и технология полимерных пленочных материалов и искусственной кожи : [Учеб. для вузов по спец. "Технология перераб. пласт. масс и эластомеров" : В 2 ч / Г.П. Андрианова, К.А. Полякова, А.С. Фильчиков, Ю.С. Матвеев]; Под общ. ред. Г.П. Андриановой. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Легпромбытиздат, 1990

199.Кербер М.Л и др. Полимерные композиционные материалы. Структура.Свойства. Технологии: СПб, Профессия, 2008, 560 с.

200.Аскадский А.А., Лучкина Л.В., Голеневой Л.М., Киселева Т.И., Бычко К.А. Градиентные полимерные материалы на основе полиуретанов и полиизоциануратов // Электронный журнал "Исследовано в России", 7, 751-769, 2004. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/069.pdf>

201.<https://www.entechsrl.com/ru/sectors/melt-blown/>. Запрос от 08.05.2023.

202.<https://msd.com.ua/prognozirovanie-i-texnologicheskie-usloviya-povysheniya-dolgovechnosti-penopoliuretana-dlya-stroitelnyx-izdelij/yacheistaya-struktura-ppu-i-metody-ee-ocenki/> Запрос от 08.05.2023.

203.Gregory P. Muldowney and David B. James Characterization of CMP Pad Surface Texture and Pad-Wafer Contact (2011).

204.Патент РФ № 20011181 С1 МКD D 06N 3/14

205.159. Патент 60/141735. МКИ D 06 N 3/14 (Япония). Изготовление пористого листа с текстурированной поверхностью. 1985.

206. В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин Основы физической химии учебник в 2-х частях 5-е изд., перераб. и доп М. : М. : Лаборатория знаний, 2019.— 348 с.

207 L.G. Gibson and M.F. Ashby: Cellular Solids: Structure and Properties, 2nd ed. (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1999).

208. A.P. Roberts and E.J. Garboczi: Elastic properties of model random three-dimensional open cell solid. J. Mater. Phys. Solids, 50, 33(2002).

209. Bottling the Pad: CMP without Pads or Conditioners Posted in : Uncategorized on June 23, 2015 by : Ara Philipossian CMP

210. <https://findpatent.ru/patent/227/2275293.html> (запрос от 08.05.2023)

211. Симонов-Емельянова И. Д., Харламова К. И. Размер частиц наполнителя, упаковка и составы наполненных полимерных композитов с разным типом структуры и свойствами. Теоретические основы химической технологии, 2020, том 54, № 6, с. 768–774

212. Наполнители для полимерных композиционных материалов (справочное пособие) / Под ред. Каца Г.С., Милевски Д.В. М.: Химия, 1981.

213. Симонов-Емельянов И.Д. Параметры решетки и структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с регулируемым комплексом свойств // Констр. композ. матер. 2019. № 3. С. 37.

214. Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л., Прокопов Н.И., Ушакова О.Б., Гервальд А.Ю., Суриков П.В., Марков А.В., Пашкин И.И. Методы технологических свойств наполнителей и полимерных материалов. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2014.

215. Анциферов В.Н., Перельман В.Е. Механика процессов прессования порошковых и композиционных материалов. М.: Грааль, 2001.


216. Прикладная механика ячеистых пластмасс / Под ред. Хильярда Н.К. М.: Мир, 1985.

ПРИЛОЖЕНИЕ



Общество с ограниченной ответственностью «НМ-Тех»
124527, Россия, г. Москва, г. Зеленоград, Солнечная аллея, д.6, этаж 1, помещение XII,
офис 4, 4А
ОГРН 1197746306790, ОКПО 39438899, ИНН/КПП 7735183410 / 773501001,
тел.: +7(499)995-00-70 (многоканальный), e-mail: info@nm-teh.ru

Утверждаю
Директор по производству
ООО «НМ-ТЕХ»
С.В. Чуканов
июля 2023



Акт об использовании в ООО «НМ-ТЕХ»
результатов диссертационной работы Терашкевича Дмитрия Игоревича
на тему «Разработка полировальных материалов на основе
полиэфируретанов для химико-механической планаризации
диэлектрических слоев интегральных схем»

Настоящий акт устанавливает, что в период с 14.11.2022 г по 17.04.2023 г на участке обработки полупроводниковых пластин ООО «НМ-ТЕХ» были апробированы полировальные материалы для процесса химико-механической планаризации, разработанные в диссертационной работе Д.И. Терашкевича.

Процесс ХМП кремниевых пластин со слоем TEOS толщиной 13000Å проводили на установке Applied Materials Mirra Ontrak 3400 при следующих технологических режимах: 1) Режим обработки пленок SiO₂ с пониженным давлением ($P_M=3$ psi, $P_{IT}=6$ psi, $P_{RR}=6.7$ psi $\omega_h=25/\omega_p=105$); 2) Режим обработки пленок SiO₂ с повышенным давлением ($P_M=5$ psi, $P_{IT}=6$ psi, $P_{RR}=6.7$ psi $\omega_h=25/\omega_p=105$). В качестве полировальной суспензии

НМ-тех

использовали щелочную суспензию DI-105 на основе КОН производства компании Xinanna Electronics Thechnology Co. Ltd (Китай).

В качестве полировальных материалов были апробированы мягкие полировальные материалы типа TWI-817™ (США) (Образец 1) и типа Politex™ (США) (Образец 2).

Результаты испытаний показали высокую эффективность разработанных материалов: скорость съема слоев диэлектрика составила в среднем для Образца 1 - 3510 Å/мин, для Образца 2 - 3750 Å/мин. Рабочий ресурс полировальных материалов составил 400 пластин. Оба разработанных материала обеспечили высокую плоскостность полируемой пластины с топологической нормой 250 нм и практическое отсутствие дефектов.

Начальник участка ХМП



Д.С. Плотников