

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2023

Работа выполнена на кафедре Химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)».

Научный руководитель:

Бокова Елена Сергеевна, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры Химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина»

Официальные оппоненты:

Аскадский Андрей Александрович, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук» (ИНЭОС РАН)

Кондратов Александр Петрович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Инновационные материалы принтмедиаиндустрии» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский политехнический университет»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА), г. Москва

Защита состоится «7» декабря 2023 года в 15⁰⁰ на заседании диссертационного совета 24.2.368.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина» по адресу: 117997, г. Москва, ул. Малая Калужская, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» и на сайте университета <https://rguk.ru>

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2023 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.2.368.01, канд. хим. наук, доцент



Кузнецов Д.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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.

Личный вклад автора состоял в проведении экспериментальных исследований, обработке и анализе полученных результатов, формулировании положений и выводов, написании статей и выступлении на конференциях.

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 ICPII-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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и решаемые задачи, приведены положения о научной новизне и практической значимости работы.

В первой главе представлен обзор научной и патентной литературы, в котором описан процесс ХМП и рассмотрены основные расходные материалы для его реализации. Проведен анализ широко применяемых зарубежных полирующих материалов, их физико-механических и эксплуатационных характеристик, а также технологических особенностей их изготовления. Обоснован выбор в качестве основного полимерного связующего для производства полировальных материалов полиэфируретанов (ПЭУ), описаны способы его структурообразования для получения как мягких, так и жестких пористых систем.

Во второй главе дано описание объектов и методов исследования.

Объекты исследования: Полировальные материалы: IC 1000TM, IC 1010 TM, Politex TM, TWI-817 TM (США), Аналог IC 1000, Политан (Китай), Fujibo 804 CZM (Япония). **Раствор ПЭУ марки Витур Р 0112** (ООО НПФ «Витур» г. Владимир). **Реакционная смесь: компонент А (полиол)**, включающий в себя полиэфиртриол (глицерин + окись пропилена) с ММ 5000, полиэфирдиол (диэтиленгликоль+окись пропилена) с ММ 400–700, катализатор (диметилэтаноламин), пеногаситель и **компонент Б–** 2,4 диметилфенилдиизоцианат жидковязкой структуры со средней функциональностью 2,3–2,6. **Пластины** на основе термопластичных полиуретанов (ООО НПФ «Витур», г. Владимир); **нетканый материал** на основе ПЭТФ (ОАО «Монтем»), **микросферы** марки Expancel 461

DE 40 (d60) (АкзоНобель (AkzoNobel), Швеция), диоксида кремния марки E 551 в виде наночастиц сферической формы, размером 20–60 нм, трехатомный спирт –глицерин.

Процесс ХМП проводили на лабораторной установке Mirra (Франция) при следующих параметрах: скорость потока полирующей суспензии 100 мл/мин; кондиционер – алмазный диск; удельное давление на пластину 28 г/см²; скорость вращения полировального стола 93 об/мин; скорость вращения полировальной головы 87 об/мин. В качестве полирующей суспензии использовали водную суспензию диоксида кремния марки Klebosol 30m50, d=50- 100 нм. В качестве полируемых пластин применяли пластины монокристаллического кремния d= 200 мм с оксидным слоем (TEOS) толщиной 5000Å.

Методы исследования: Атомно-силовая микроскопия (АСМ) (микроскоп Agilent 7500 AFM); сканирующая электронная микроскопия (растровый электронный микроскоп Tescan VEGA 3 SBH); ИК спектроскопия (спектрометр Bruker Vertex 70v); КР спектроскопия (спектрометр Horiba JY LabRam 300); ДСК (термоанализатор «Metler»); ТГА (дериватограф Derivatograph); рентгеноспектроскопия (спектрометр PEAN); определение шероховатости поверхности (прибор SurfTest SJ-210) методы определения толщины, плотности, пористости, твердости, модуля упругости, сжимаемости, истираемости по ГОСТ. Определение толщины полируемой пластины методом оптической интерферометрии (прибор Filmetrics F20 (KLA-Tencor, Corp., Milpitas, CA); определение дефектности пластин на установке лазерного контроля поверхностных дефектов.

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

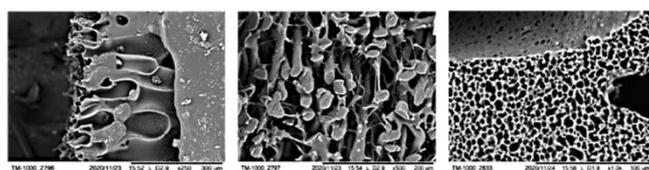
3.1 Классификация полировальных материалов по их функциональному назначению и структуре

При отсутствии в России собственного производства полировальных материалов для процесса ХМП и сложностей с приобретением зарубежных аналогов, остро встает вопрос разработки отечественных материалов.

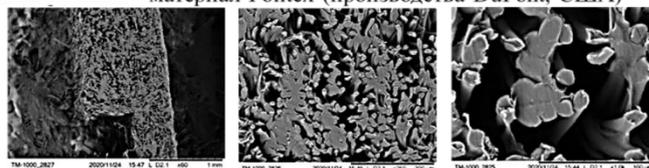
Исходя из вышесказанного, в работы поставлены задачи: проанализировать структуру образцов полировальных материалов ведущих иностранных производителей, обосновать способ их получения, идентифицировать химический состав для разработки и прототипирования аналогов с идентичными структурными параметрами (размер пор, пористость) и функциональными характеристиками (твердость, модуль упругости, параметры планаризации, рабочий ресурс).

В качестве объектов исследования использованы образцы полировальных материалов: IC 1000™ и IC 1010™ (DOW, США) (Образец 1 и 2); Аналог IC 1000(Китай) (Образец 3); Politex™ (США) (Образец 4); TWI-817™ (США) (Образец 5); Fujibo 804 CZM™ (Япония) (Образец 6), Политан (Китай) (Образец 7)

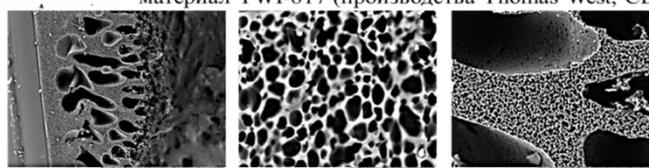
На основании структурного анализа с использованием метода СЭМ (рис. 1,2) предложена классификация полировальных материалов (табл.1), согласно которой они разделены на 4 типа: нетканые волокнистые материалы, пропитанные полимерным связующим (TWI-817, Политан); пористые пленки на волокнистой основе Fujibo; пористые жесткие листы (IC 1000™ и IC 1010™ , Аналог IC 1000); пористые эластичные пленки (Politex™)



– материал Politec (производства DuPont, США)



– материал TWI-817 (производства Thomas West, США)



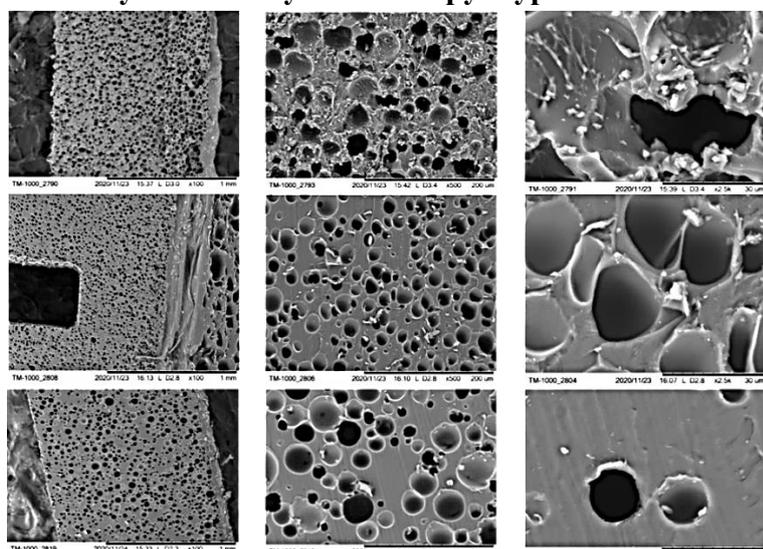
– Fujibo 804 CZM (производства Fujibo, Япония)

Структура	Пористая пленка на несущей подложке	
Микроструктура	Вертикально ориентированные поры на волокнистой основе	
Твердость по Шору	61А	
Размер пор	Диаметр	100 мкм
	Глубина	300 мкм

Структура	Нетканый материал, пропитанный полимерным связующим	
Микроструктура	Волокнисто-пористая структура	
Твердость по Шору	70А	
Размер пор	Диаметр	40-50 мкм
	Глубина	300-900 мкм

Структура	Пористая пленка	
Микроструктура	Вертикально ориентированные открытые и закрытые поры	
Твердость по Шору	20А	
Размер пор	Размер пор в вертикальных стенках: 2-10 мкм	
	Глубина открытых вертикальных пор: 100-200 мкм	
	Диаметр: 70-100 мкм	

Рисунок 1– Результаты структурного анализа мягких полировальных материалов



Структура	Лист микропористого полимера	
Микроструктура	Ячейки закрытого типа	
Твердость по Шору	52-62D	
Размер пор	Min	5
	Max	55

Образец А – IC 1000 (производства DOW, США)

Структура	Лист микропористого полимера	
Микроструктура	Ячейки закрытого типа	
Твердость по Шору	50-60D	
Размер пор	Min	9
	Max	42

Образец С - аналог IC 1000 (производства Китай)

Структура	Лист микропористого полимера	
Микроструктура	Ячейки закрытого типа	
Твердость по Шору	65D	
Размер пор	Min	10
	Max	75

Образец D – DOW IC 1010 (производства DOW, США)

Рисунок 2– Результаты структурного анализа жестких полировальных материалов

Таблица 1– Классификация полировальных материалов

Тип полировального материала/номер образца	Характеристика материала
Тип 1 /Образец 5, Образец 7	Нетканые материалы, обработанные полимерным связующим
Тип 2 /Образец 4	Пористые пленки на основе
Тип 3 /Образцы 1,2,3	Пористые листы
Тип 4 /Образец 6	Пористые эластичные пленки

Исходя из технологических особенностей и доступных производственных технологий переработки ПЭУ, полировальные материалы 1–ого типа могут быть изготовлены методом пропитки нетканого полотна раствором ПЭУ, в том числе содержащим дополнительный наполнитель, с последующим структурообразованием полимера в нетканой матрице методом фазового разделения в среде нерастворителя.

Полировальный материал 2–ого типа имеет более сложную морфологию и состоит из двух слоев – пропитанной нетканой основы (аналогичной типу 1) и пористого лицевого покрытия с каплевидными порами. Такая структура, как и структура материала Fujibo

804 CZM (Образец 6) без основы, отнесенного к типу 4, характерна для переработки растворов ПЭУ методом фазового разделения при использовании жесткого осадителя (например, воды) либо применении специальных приемов модификации, например, перевода раствора полимера в метастабильное состояние на стадии его приготовления до начала процесса фазового разделения в осадительной ванне.

Полировальные материалы 3-го типа представляют собой вспененные листы с закрытыми ячейками, где поры, теоретически могут создаваться либо вспенивающими агентами, либо добавлением микросфер. Эти образцы характеризуются достаточно высокой жесткостью по Шору, порядка 50–65D

3.2 Идентификация химического состава промышленных образцов полировальных материалов

В работе методами ИК и КР спектроскопии, ТГА и ДСК проведена идентификация промышленных образцов полировальных материалов. Установлено, что основным полимером для изготовления всех образцов является полиэфируретан на основе простых (IC 1000т, IC 1010 Аналог IC 1000, TWI-817, Политан) или сложных (Politeх т. Fujibo 804 CZM) олигоэфиров и, предположительно, 4,4'-дифенилметандиизоната (МДИ) (рис. 3,4)

Выявлено, что материалы TWI-817 и Политан, содержат в нетканой матрице волокна на основе ПЭТ-Г (полиэтилентерефталатгликоля), материалы IC 1000, IC 1010 и Fujibo 804 CZM – дисперсный наполнитель, который не удалось идентифицировать методами ИК и КР-спектроскопии из-за его полного светорассеяния.

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 реакционной среде диизоционата, который может вступать в реакцию полимеризации, образуя более прочные и устойчивые связи, а также не исключает присутствие в материалах термостойких наполнителей.

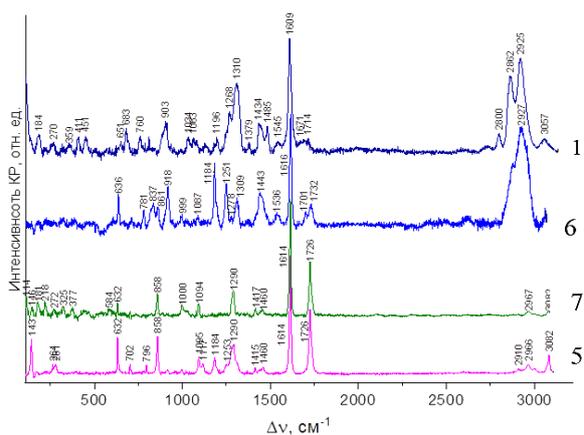


Рисунок 3.– КР Спектры образцов TWI (Образец 5), IC 1000 (Образец 1) Fujibo 804 (Образец 6) и Политан (Образец 7)

На ДСК–граммах «жестких» материалов (рис.5, на примере Образца 3) видны четыре эндопика в интервале температур: 60–160⁰С; 300–380⁰С; 420–480⁰С и 500–540⁰С. На ДСК–граммах мягких материалов (рис. 6, на примере Образца 4) (рис. 4) – три 60–140⁰С, 260–400⁰С, и 420–520⁰С.

Первый пик может быть интерпретирован как изменение физического состояния полимера. Вторым

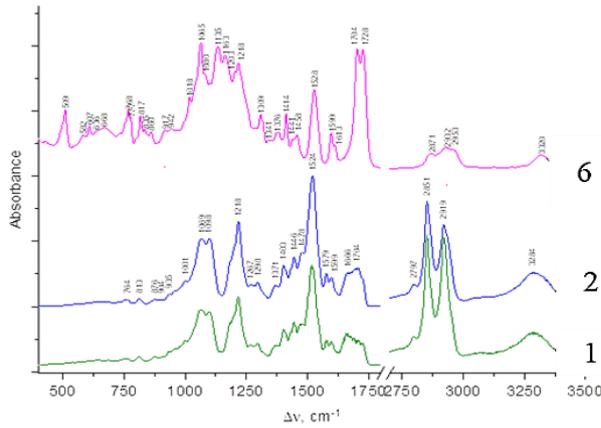


Рисунок 4.– ИК Спектры образцов IC 1000 (Образец 1), IC 1010 (Образец 2) и Fujibo 804 (Образец 6)

отнесен к разрыву полиэфирной и уретановой связи, третий – карбонильной.

Третий эндотик, не явно выраженный на ДСК–граммах мягких материалов, может свидетельствовать о слабой сегрегации жестких блоков.

Четвертый экстремум, не типичен для полиэфируретанов.

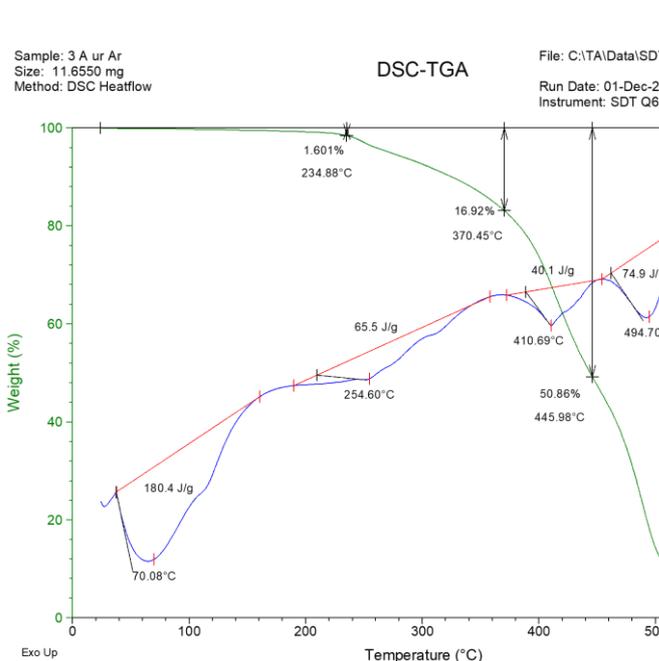


Рисунок 5– Кривые ДСК и ТГА для аналога IC1000 (Образец 3)

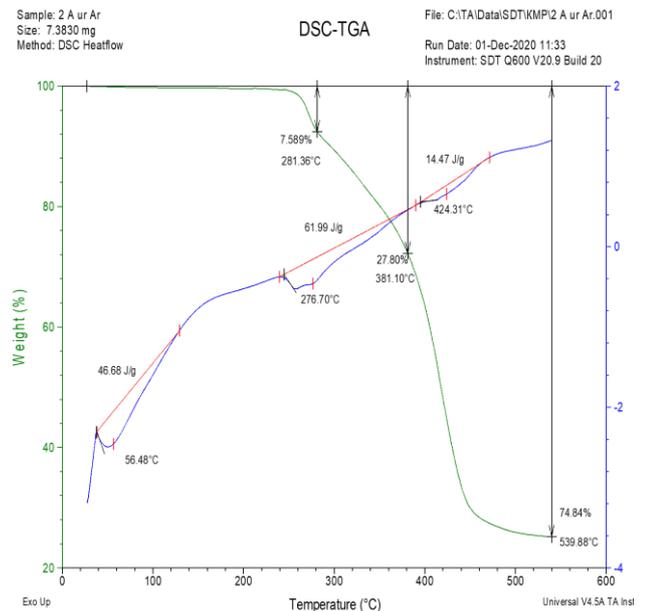


Рисунок 6– Кривые ДСК и ТГА для материала Politex™(Образец 4)

Для всех полиуретановых материалов характерна незначительная потеря массы, порядка 1,5–7% при $T=260\text{--}280^{\circ}\text{C}$, и резкая потеря в интервале температур от $350,400$ до 500°C . Такая высокая термостабильность может быть связана с использованием в процессе синтеза полиуретанов избытка диизоцианата и такого катализатора, который мог привести к тримеризации и образованию прочных устойчивых химических полиизоциануратных связей, разрыв которых начинается при температуре выше 200°C , тогда как у полиуретана – примерно при 100°C . Второе предположение – это возможное наличие в материалах термостойких наполнителей не органической природы.

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

Для получения экспериментальных образцов аналогичных TWI–817 использовали нетканый волокнистый материал толщиной $4\pm 0,5$ мм, с поверхностной плотностью 800 г/м². Для пропитки применяли 20% растворы ПЭУ в ДМФА. Привес связующего в нетканом полотне, который составлял 25; 35 и $45\pm 3\%$. регулировали зазором отжимных валков. Процесс фазового разделения и промывки проводили в горячей воде при $T=50\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Сушку осуществляли при $T=150\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ до полного удаления воды. Образцы со вскрытыми порами на внешних поверхностях погружали в раствор ДМФА в воде (1:1; 2:1; 3:1; 4: 1; 5:1 и 6:1) на 5–10 сек., исходя из необходимости частичного подрастворения полимера и недопущения его полного растворения в объеме нетканого материала. Всего в работе было получено 19 образцов.

На рис. 7 приведены фотографии поверхности не модифицированного (рис. 7 а) и обработанного нетканого материала (рис. 7.б).

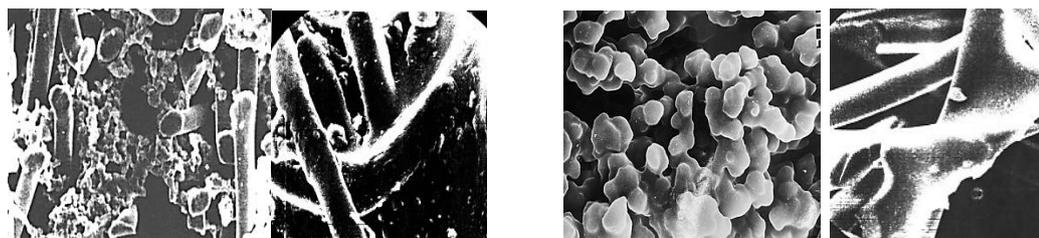


Рисунок 7 –Микрофотографии не модифицированного нетканого материала, пропитанного полимерным связующим (а), 450×, 1000×; б микрофотографии модифицированного нетканого материала, 430×;1000×

В качестве основных параметров полученных образцов определяли: плотность (г/см³); сжимаемость, (%); модуль упругости при сжатии, (%); твердость (шкала А по Shore) и истирание, (мг/1000 циклов) (табл.2, на примере материала, содержащего 45% связующего)

Таблица 2– 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

Установлено, что во всех образцах происходит незначительное уменьшение толщины, сжимаемости, увеличение модуля упругости и устойчивости к истиранию. Доказано, что основной вклад в изменение показателей вносит не содержание связующего, а дополнительная обработка материала в смеси растворитель–осадитель.

По совокупности полученных результатов для анализа эффективности применения полученных материалов в процессе ХМП использованы полировальные материалы, полученные при соотношении ДМФА–вода (4:1) с разным содержанием связующего, а также не модифицированный Образец 1.

Процесс ХМП кремниевой пластины проводили в течение 20 минут. Диаметр полировального образца составлял 200 мм, скорость полирования 87 об/мин, удельное давление на материал– 28 г/см². В качестве химически–абразивной суспензии использовали суспензию оксида кремния при скорости потока 100 мл/мин.

Установлено (рис.8), что более равномерную скорость удаления слоя диэлектрика (TEOS) обеспечивают материалы с дополнительной обработкой. При этом наиболее эффективным является Образец 17, привес связующего в котором составляет 45%.

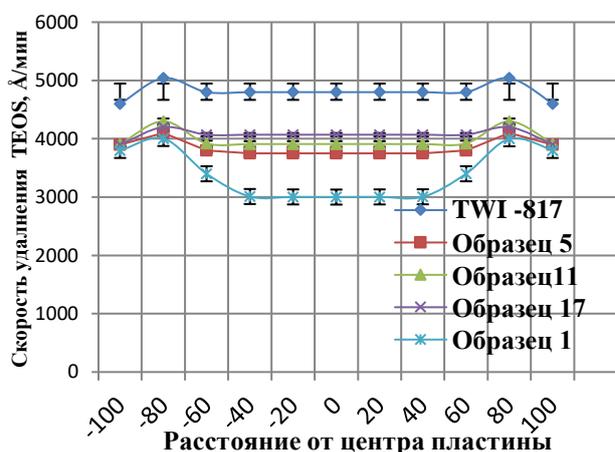


Рисунок 8.– Профили скорости удаления межслойного диэлектрика (TEOS). Образец 1– не модифицированный. Содержание связующего,%; Образец 5 –25; Образец 11–35; Образец 17–45. Условия модификации: дополнительная обработка материалов в среде ДМФА – вода (4:1) с последующей термообработкой при $T=150\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ в течение 20 мин. Объект сравнения – полировальный материал TWI–817

Установлено, что в случае применения не модифицированного материала на поверхности полируемой пластины имеют место дефекты, которые отсутствуют при использовании модифицированного образца.

4.2. Разработка мягких пленочных полировальных материалов

При прототипировании материала типа Fujibo 804 CZM в работе предложен способ получения образцов из раствора ПЭУ марки Витур Р-0112, модифицированного глицерином. Получены пористые градиентные по структуре пленки с «каплевидными» порами (рис. 9), абразивная обработка которых со стороны большего диаметра ячеек привела к получению полировального материала с высокой степенью шероховатости ($Ra=6,883$). (рис.11). Разработанный материал обеспечил однородный профиль полировки как Fujibo 804 CZM (рис. 10), требовал менее частого кондиционирования и имел в два раза большее время эксплуатации по сравнению с зарубежным аналогом.

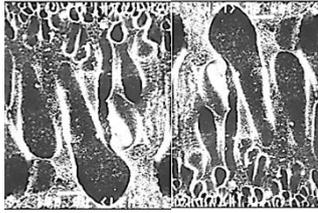


Рисунок 9–Микрофотографии пористых пленок, полученных из раствора ПЭУ, модифицированного глицерином

Ra	6.883 μm
Rq	9.020 μm
Rz	46.603 μm
RSm	138.8 μm

Рисунок 11–Характеристики шероховатости поверхности материала с открытыми порами со стороны большего диаметра

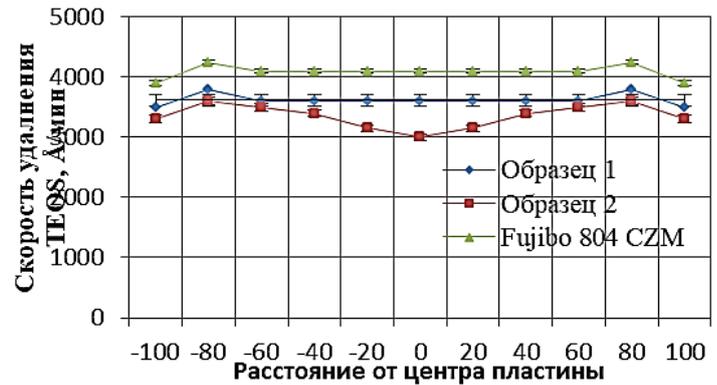
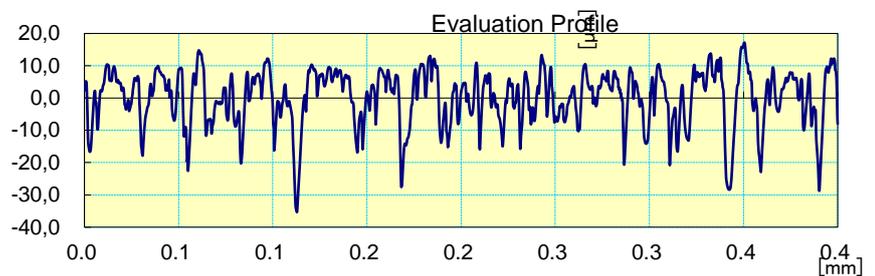


Рисунок 10–Профили скорости удаления межслойного диэлектрика (TEOS). Образец 1- образец с большим диаметром пор в поверхностном слое; Образец 2- образец с малым диаметром пор в поверхностном слое; Объект сравнения – полировальный материал Fujibo 804 CZM



ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕСТКИХ ПОЛИРОВАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

5.1 Получения жестких полировальных материалов твердотельным методом вспенивания

За прототипы при разработке жестких полировальных материалов взяты образцы IC 1000 и IC 1010 (Образец 1 и 2), а также аналог IC 1000 (Образец 3). Для получения образцов применяли метод твердотельного вспенивания (ТМВ) (рис. 12), согласно которому в результате варьирования давления ($2 - 6 \pm 0,01$ МПа), температуры ($80 - 180^\circ\text{C}$) и количества газа CO_2 (1–5,5%) из полиуретановых пластин разной твердости (50 и 69 D) были получены пенопласты с широким диапазоном размера пор от 3 до 100 мкм и пористостью от 10 до 48 %. (табл.3), что позволило установить взаимосвязь показателей твердости исходного полимера и структурных параметров получаемых материалов с показателями эффективности их применения в процессе ХМП.

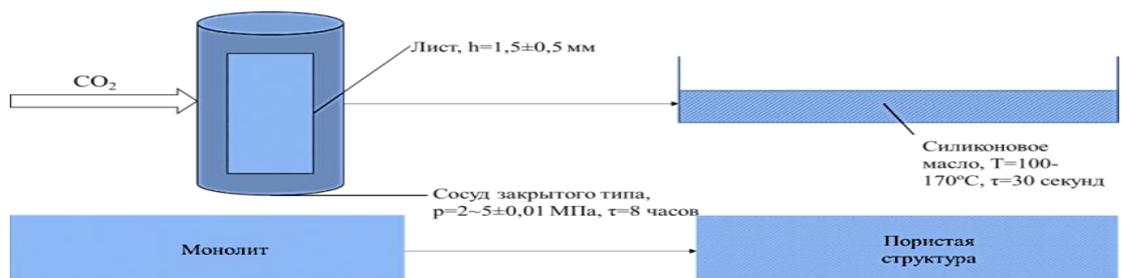


Рисунок 12– Схема процесса твердотельного вспенивания

Таблица 3– Параметры ТМВ и структурные показатели пенополиуретанов*

№	$P_{нас}$, МПа	$T_{вс}$, °С	ρ г/см ³	Π (%)	Ср. размер пор (мкм)	Твердость по Шору, А	$C_{газ}$, %	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

В работе проведен анализ образцов с одинаковым размером пор, но разной пористостью, с одинаковой пористостью, но разным размером пор как в линейке пластин с одинаковой начальной твердостью полиуретана, так и с различной. Установлено, что имеет место минимальное увеличение скорости удаления межслойного диэлектрика с увеличением пористости для материалов с одинаковым размером пор на основе полиуретанов с аналогичной и разной твердостью.

Определено, что для материалов с малым размером пор (3–6 мкм) независимо от других характеристик, таких как твердость полимера, пористость и морфология пор характерны неравномерные профили скорости удаления слоя диэлектрика, в отличие от материалов с большими порами (рис. 13). Экспериментально установлено, что применение полировальных материалов с малым размером пор (3–6 мкм) очень часто приводит к расслоению слоя диэлектрика на полируемой пластине оксида кремния, что может свидетельствовать о недостатке суспензии в зоне полировки.

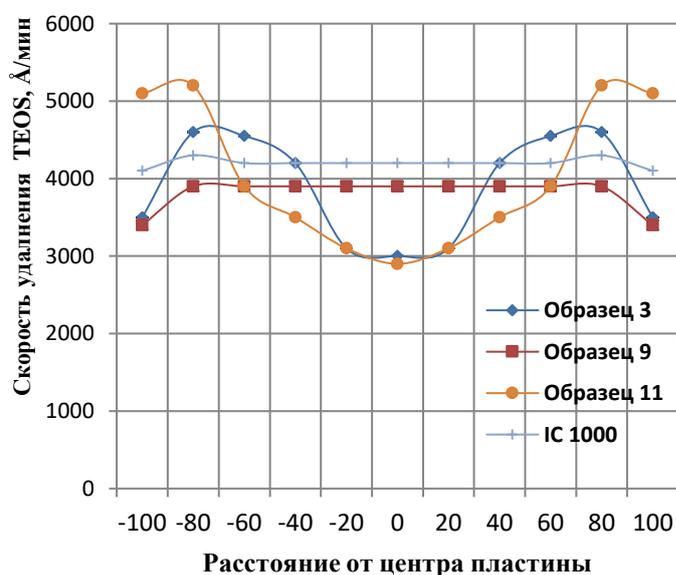


Рисунок 13– Профили скорости удаления межслойного диэлектрика (TEOS): Образец 3 –твердость полимера 50 D, пористость 12 %, размер пор 6 мкм; Образец 9, твердость полимера 69 D, пористость 14%, размер пор 100 мкм; Образец 11, твердость полимера 69 D, пористость 16%, размер пор 3 мкм; IC 1010™, твердость 100 D, пористость (10%), размер пор 100 мкм

Выполнены расчеты, характеризующие влияние размера пор и пористости полировальных материалов на их способность удерживать суспензию. Определено, что для полировальных материалов с порами 100 мкм и пористостью 50 %, емкость для удерживания суспензии на единицу площади поверхности может достигать 1/3 удерживающей способности всех концентрических канавок.

На основании проведенных исследований предложен механизм работы полировальных материалов в зависимости от размера пор (рис.14)

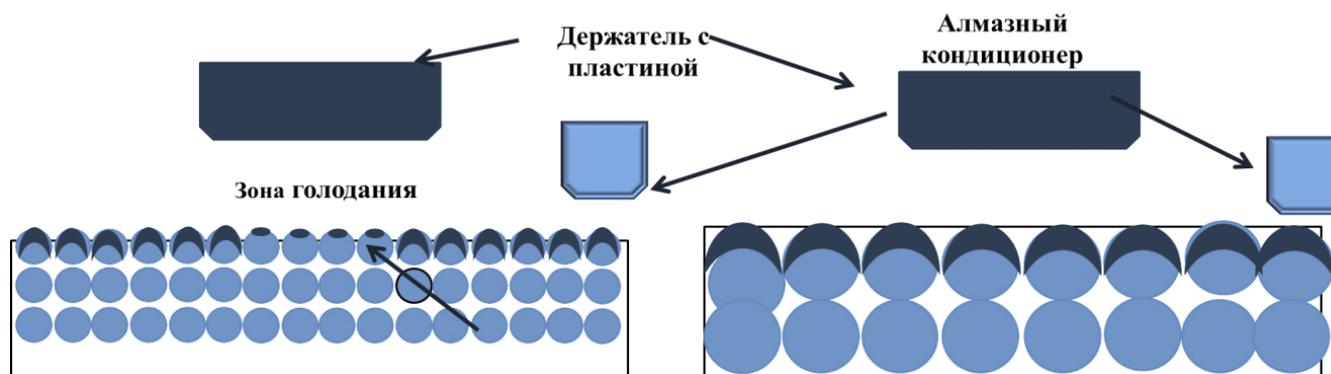


Рисунок 14 – Механизм работы полировального материала в зависимости от размера пор

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. Таким образом, большое трение усугубляется «сухим» полировальным материалом под пластиной с межслойным диэлектриком. Для кондиционирования полировальных материалов, которое постоянно сопровождает процесс ХМП, применяют алмазные диски с зернистостью от 50 до 500 мкм. При малом размере пор полировального материала, зерна кондиционера не могут погружаться в поры и разрывать их края. В конечном счете, это также приводит к пиллингу полировального материала и снижению скорости полировки.

5.2 Разработка полировальных материалов с использованием микросфер и абразивного наполнителя

Исходя из результатов, полученных при проведении процесса твердотельного вспенивания, для эффективного процесса ХМП необходимы материалы с порами размером 50–100 мкм, которые могут обеспечить микросферы соответствующего диаметра

Введение микросфер в полимерное связующее значительно снижает плотность и твердость пенополаста, однако плотность всех жестких полировальных материалов высока и составляет порядка 800- 970 кг/м³. Падение плотности при введении микросфер можно компенсировать увеличением твердости полимерной матрицы, путем ее модификации наполнителем. С учетом вышесказанного в работе была поставлена задача по разработке ПЭУ композиций, содержащих одновременно микросферы, в качестве которых использовали сферы марки Expancel 461 DE 40 (d60) и абразивный наполнитель, в

качестве которого, основываясь на данных рентгеноспектрального анализа образца IC 1010, применяли диоксид кремния марки E 551 в виде частиц размером 20–60 нм.

В работе произведен расчет состава наполненной ПЭУ композиции согласно следующему алгоритму: определение объемной доли твердых наполнителей (ϕ_m), которые исходя из размеров их частиц составили: для микросфер – 0,66, для оксида кремния – 0,15; определение доли полимерной матрицы для формирования прослойки между дисперсными частицами (Θ); пересчет объемных долей в массовые части. Согласно проведенным расчетам, для получения полимерного композиционного материала с плотностью порядка 800 кг/м^3 , содержание микросфер в полимерной композиции составляет 0,2, диоксида кремния – 0,4 масс. ч

В качестве исходных компонентов для получения наполненных полировальных дисков использовали готовые системы компонентов А (полиол) и Б (диизоцианат) в соотношении 1:2. Микросферы и абразивный наполнитель делили на две части обратнопропорционально соотношению полиола и диизоцианата и вводили отдельно при интенсивном перемешивании. Далее компоненты А и Б соединяли, перемешивали при скорости мешалки 1300 об/мин в течение 1,5–3 минут и в ручном режиме заливали в специально изготовленную круглую форму с высотой бортика 1 см для отверждения в течение 20 ± 5 мин при $T = 90\text{--}120^\circ\text{C}$, после чего образец извлекали из формы и выдерживали в течение 4 суток до начала испытаний. В результате был получен полировальный материал, содержащий микросферы и абразивный наполнитель. Вскрытые микросферы представляли собой резервуары для накопления суспензии, наполнитель вводили для придания твердости и абразивности полимерной матрице.

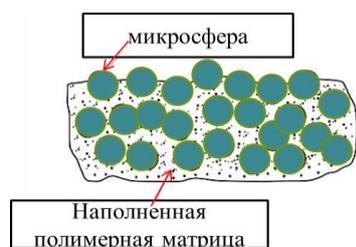
Структурный анализ материала показал, что между микросферами и полиуретановой матрицей практически нет границы раздела, что говорит о высокой адгезии их оболочки к полимерному связующему. Диоксид кремния, напротив, был псевдо фиксирован в полимерной матрице.

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 (Δ) в 20 точках.

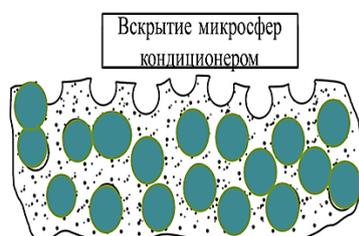
Установлено, что полировальный материал, содержащий два типа наполнителей разного размера – микросферы и абразивный порошок, при продольном шпальтовании обеспечивал одинаковую морфологию среза для каждого сменного полировального диска, что привело при их испытании практически к одинаковой скорости съема, которая составила в среднем 4000 \AA/мин , и высокой плоскостности полируемых пластин.

В ходе проведения эксперимента выявлено, что выбранные для модификации полиуретановой матрицы микросферы с оболочкой из сополимера полиметилакрилата (преимущественно), поливинилиденхлорида и полиакрилонитрила, заполненные изобутаном, способны размягчаться и набухать под действием полирующей суспензии.

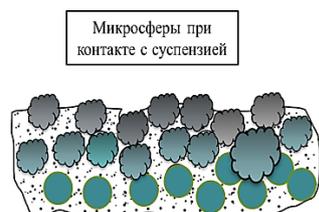
С учетом этого фактора предложена визуализация механизма работы полученного материала в процессе ХМП (рис.15)



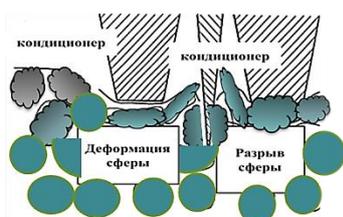
Материал, наполненный микросферами, заполненный изобутаном до начала процесса ХМП



Материал после начального кондиционирования (вскрытие микрофер (пор)) и превращение их в резервуары для накопления суспензии



Набухание микрофер при контакте с полирующей суспензией



Изменение характера абразивной обработки кондиционером. Микросферы могут деформироваться, разжаться, истираться либо прокалываться в зависимости от гарнитуры.

Исходя из приведенной схемы очевидно, что в материале существует градиент твердости по толщине. Рабочая поверхность менее твердая, чем внутренние области материала, дополнительно модифицированные абразивным наполнителем. Такая структура сочетает в себе преимущества мягких и жестких дисков, обеспечивает высокую скорость планаризации, плоскостность, а также меньшую дефектность полируемой пластины.

АПРОБАЦИЯ РАЗРАБОТАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Разработанные и полученные в ходе диссертационной работы мягкие полировальные материалы типа TWI-817™ (США) (Образец 5) и типа Politex™ (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 условиях: режим обработки пленок SiO₂ с повышенным давлением (PM=5 psi, PIT=6 psi, PRR=6,7 psi, ωh/ωr=105); полировальная суспензия марки DI -105 на основе KOH (Xinanna Electronics Technology Co. Ltd (Китай))

Результаты испытаний показали высокую эффективность разработанных материалов: скорость съема слоев диэлектрика составила в среднем для аналога TWI-817™ 817 - 3510 Å/мин, для аналога Politex™ - 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.

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 1000тм и IC 1010тм (США), Аналог IC 1000 (Китай)); микропористые эластичные пленки (Politech тм, 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 1000тм ,IC 1010 тм Аналог IC 1000, TWI-817 , Политан) или сложных (Politech тм ,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 1000тм, IC 1010 тм 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 полиуретановых 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 порошком 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.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в изданиях, входящих в «Перечень...» ВАК при Минобрнауки России и входящих в международную базу цитирования Scopus:

1. **Терашкевич Д.И.**, Бокова Е.С., Гинзбург А.С., Коваленко Г.М., Анализ микроструктуры полировальных материалов на основе полиуретанов// Пластические массы.–2021, № 1-2.–С.3-6. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-1-2-3-6>

2. Bokova, E.S., **Terashkevich, D.I.**, Kovalenko, G.M., Evsyukova, N.V. Application of composite polymer materials in chemical-mechanical polishing of dielectric layers of integrated circuits. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti* 2021.(6), pp. 286-292 <https://doi.org/10.47367/0021-3497-2021-6-286>

3. **Терашкевич Д.И.**, Бокова Е.С., Коваленко Г.М., Гинзбург А.С., Полировальные материалы на основе полиэфируретанов для процесса химико-механической полировки

диэлектрических слоев интегральных схем базу цитирования // Материаловедение. – 2022, №1.– С.24-33. <https://doi.org/10.31044/1684-579X-2022-0-1-24-33>

4. **Терашкевич Д.И.**, Бокова Е.С., Коваленко Г.М., Разработка эластичных полировальных материалов для процесса химико-механической планаризации // Пластические массы.–2023, № 3-4 .–С. 5-9 <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2023-3-4-44-48>

Статьи в прочих изданиях

1.**Терашкевич Д.И.**, Бокова Е.С., Полировальные материалы на основе отечественных полиэфируретанов // Сборник трудов Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов. Казанский национальный исследовательский технологический университет. Казань, Актуальные проблемы науки о полимерах).– 2020. – С.88.

2.**Терашкевич Д.И.**, Бокова Е.С., Пористые полимерные материалы для производства интегральных схем //Сборник материалов Всероссийской научной конференции молодых исследователей с международным участием «Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (ИНТЕКС-2020)».–2020, Часть 4 14.– С. 9-13.

3.**Терашкевич Д.И.**, Бокова Е.С., Коваленко Г.М., Гинзбург А.С., Разработка полиуретановых полимерных материалов для химико-механической полировки диэлектрических слоев интегральных схем // Сборник материалов Третьего международного Косыгинского форума «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 .–2021. С.189-192

4.**Терашкевич Д.И.**, Бокова Е.С., Гинзбург А.С., Идентификация химического состава промышленных образцов полировальных материалов. Сборник материалов Всероссийской научной конференции молодых исследователей с международным участием «Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (ИНТЕКС-2023)».– Москва, 2023 С.45-49

5.**Терашкевич Д.И.**, Бокова Е.С., Расходные полимерные материалы для применения в микроэлектронике Сборник материалов III Всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов ВУЗов «Актуальные проблемы науки о полимерах».– 2023 Казань, С. 14.

6. **Терашкевич Д.И.**, Бокова Е.С., Коваленко Г.М. Получение полировальных материалов методом твердотельного вспенивания для применения в процессе химико-механической планаризации. Сборник «Перспективные задачи инженерной науки. Сборник статей XIV Международного форума.Москва.– 2023,С.254-260

7. **Терашкевич Д.И.**, Бокова Е.С., Нетканые материалы и их применение в процессе химико–механической планаризации диэлектрических слоев интегральных схем. Сборник материалов всероссийского Круглого стола с международным участием «Технический текстиль – основа научно-технического развития России».–2023, Москва , С. 17-22