

**ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
В ПРОЦЕССЕ ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКИ
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЕВ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ**

**APPLICATION OF COMPOSITE POLYMER MATERIALS
IN CHEMICAL-MECHANICAL POLISHING
OF DIELECTRIC LAYERS OF INTEGRATED CIRCUITS**

Е.С. БОКОВА, Д.И. ТЕРАШКЕВИЧ, Г.М. КОВАЛЕНКО, Н.В. ЕВСЮКОВА
E.S. BOKOVA, D.I. TERASHKEVICH, G.M. KOVALENKO, N.V. EVSYUKOVA

(Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство))

(Russian State University named after A.N. Kosygin (Technologies. Design. Art))

E-mail: bokova-es@rguk.ru; terahkevih-di@rguk.ru;
kovalenko-gm@rguk.ru; evsyukova-nv@rguk.ru

Предложены технологические решения по изготовлению композиционных полировальных материалов с контролируемой пористостью и размером пор для увеличения площади контакта полировального материала с полируемой пластиной и обеспечения стабильности параметров процесса химико-механической полировки (ХМП). Показано, что материалы, полученные методом фазового разделения в среде не растворителя из растворов полиэфируретанов (ПЭУ), модифицированных глицерином, могут быть использованы для получения полировальных дисков. Преимуществом применения указанной композиции, в совокупности с многовариантными технологическими особенностями процесса фазового разделения, является возможность контролируемого направленного структурообразования с целью получения полировальных материалов с заранее заданной структурой и свойствами для эффективного осуществления финишного процесса ХМП.

Проведена апробация полученных материалов в качестве полировальных дисков процесса ХМП. Исследовано влияние размера пор полировальных материала на скорость съема оксида кремния с поверхности пластины и дефектность пластины. Установлено, что размер пор практически не влияет на дефектность, но оказывает значительное влияние на профиль полировки. Полировальные материалы с небольшими порами приводят к формированию неоднородного профиля полировки.

Technological solutions for the production of composite polishing materials with controlled porosity and pore size to increase the contact area of the polishing material with the polishing plate and ensure the stability of the parameters of the chemical-mechanical polishing process (CMP) are indicated. It is shown that the materials obtained by the phase separation method in a non-solvent medium from polyesterurethane (PEU) solutions modified with glycerin can be used to produce polishing discs. The advantage of using this composition, in combination with the multivariate technological features of the phase separation process, is the possibility of controlled directional structure formation in order to obtain polishing materials with a predetermined structure and properties for the effective implementation of the CMP finishing process.

The obtained materials were tested as polishing discs of the CMP process. The influence of the pore size of the polishing material on the rate of removal of silicon oxide from the plate surface and the plate defectiveness is investigated. It was found that the pore size hardly affects the defect, but it has a significant effect on the polishing profile. Polishing materials with small pores lead to the formation of a non-uniform polishing profile.

Ключевые слова: полировальные композиционные материалы, химико-механическая полировка, фазовое разделение, пористая структура, диоксид кремния.

Keywords: polishing composite materials, chemical-mechanical polishing, phase separation, porous structure, silicon dioxide.

Введение

Одной из перспективных областей применения композиционных полимерных материалов является процесс химико-механической полировки (ХМП) диэлектрических слоев интегральных схем, который находит широкое применение в микроэлектронике. Независимо от способа получения полировального материала, основной вклад в его функциональное назначение вносит характер пористой структуры, пористость, форма и размер пор, твердость полимерного каркаса и вид несущей текстильной матрицы [1...7].

В ранее опубликованных работах [8], [9] проанализирована структура образцов мягких композиционных полировальных материалов ведущих иностранных производителей (Politex (DuPont, США), TWI-817 (Thomas West, США), Fujibo 804 CZM (Fujibo, Япония) др. Показано, что характер пористой структуры и жесткость полировальных материалов имеют важное значение для проведения процесса химико-механической планаризации, в частности, для распределения полирующей абразивной суспензии, периодического кондиционирования поверхности полировального материала, исключения возможности образования дефектов и др. В свою очередь, структура и функциональные показатели пористых материалов зависят от параметров проведения процесса фазового разделения [8], [9].

Экспериментальными исследованиями доказано [9], [10], что однородная микропористая структура покрытий и материалов

формируется осаждением растворов ПЭУ при высоких температурах водными растворами с большим содержанием диметилформамида (ДМФА) - так называемые "мягкие" условия структурообразования. "Жесткие" условия структурообразования - низкая температура и высокая концентрация не растворителя приводят к получению покрытий и материалов с крупными порами.

На рис. 1 приведены поперечные сечения полировальных материалов промышленного производства: Politex 18 (производства DuPont, США) (рис. 1-а) и Fujibo H-804CZM (производства Fujibo, Япония) (рис. 1-б).

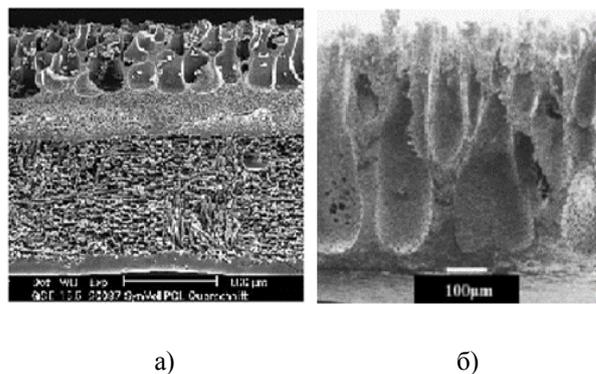


Рис. 1

В целях настоящей работы, возник интерес к использованию материалов с подобной морфологией для финишного полирования полупроводниковых пластин в процессе ХМП и сравнение их с материалами, имеющими принципиально другой характер пористой структуры.

Объекты и методы исследования

В качестве основного пленкообразующего применяли раствор полиэфируретан марки Витур Р 0112 (НПО "Полимерсинтез", г. Владимир, Российская Федерация).

В качестве растворителя использовали N,N-диметилформамид. В качестве модифицирующей добавки применяли глицерин (1,2,3-триоксипропан).

Модифицированные материалы получали в лабораторных условиях согласно ранее запатентованной композиции [4].

Композицию наносили на нетканую основу, пропитанную 15%-ным раствором ПЭУ в ДМФА, с последующей ее обработкой путем фазового разделения в воде при $T=20\pm 5^\circ\text{C}$ в течение 10 мин. Полученный полуфабрикат после промывки водой от остаточного содержания ДМФА сушили при $T=100^\circ\text{C}$ в течение 10 мин и шлифовали для придания материалу замшевидной поверхности.

В качестве основы для нанесения лицевого покрытия использовали нетканый материал (ОАО "Монтем", г. Москва, Российская Федерация) на основе смеси полиэфирных, толщиной 1,7 дтекс и длиной 38 мм, и полипропиленовых, толщиной 1,3 дтекс и длиной 38 мм, волокон в соотношении 70:30.

Для анализа структуры образцов применяли метод электронной микроскопии с использованием микроскопов – S-800 фирмы Hitachi (Япония) и JOL ISM 35 CF (Япония). Характеристики пористой структуры определяли с помощью метода анализа и цифровой обработки микрофотографий.

Химико-механическую полировку проводили на лабораторной установке с двумя полировальными столами и одной сменной полировальной головой (конструкция полировального модуля установки аналогична установке SpeedFam Auriga). Использовали суспензию силиказоля марки Klebosol 30m50. Скорость потока суспензии составляла 100 мл/мин.

В качестве объекта для полирования использовали пластины монокристаллического кремния диаметром 100 мм с оксидным слоем толщиной 5000Å, изменение толщины пластины измеряли на Filmetrics F20 (KLA-Tencor, Corp., Milpitas, CA).

Скорость съема слоев диоксида кремния определяли, как изменение толщины слоя на единицу времени полировки. Толщину измеряли не менее чем в 50 точках по диаметру пластины с исключением края шириной 3 мм.

Результаты и обсуждения

На рис. 2, 3 приведены микрофотографии поперечного сечения и гистограммы распределения пор по размерам для образцов, полученных из немодифицированных растворов ПЭУ (рис. 2 – микрофотография поперечного сечения (а), гистограммы дифференциального распределения пор по форме (б) и по размерам (в) пористой ПЭУ пленки марки Витур Р-0112. Увеличение 100) и растворов, модифицированных глицерином (рис. 3 – микрофотография поперечного сечения (а), гистограммы дифференциального распределения пор по форме (б) и по размерам (в) пористой ПЭУ пленки марки Витур Р0112, модифицированной глицерином (10 об.%). Увеличение 100).

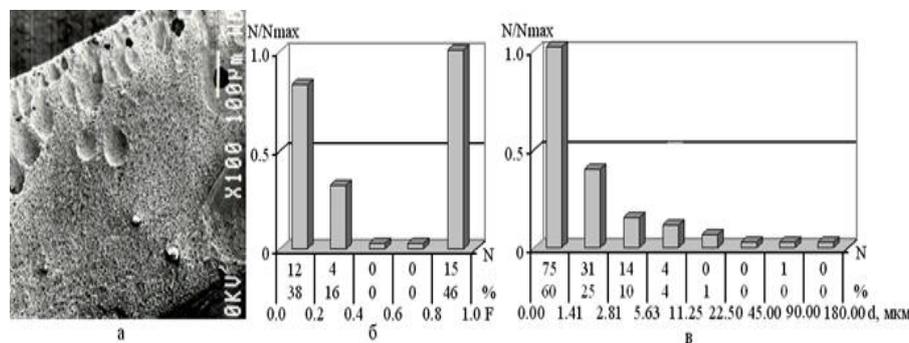


Рис. 2

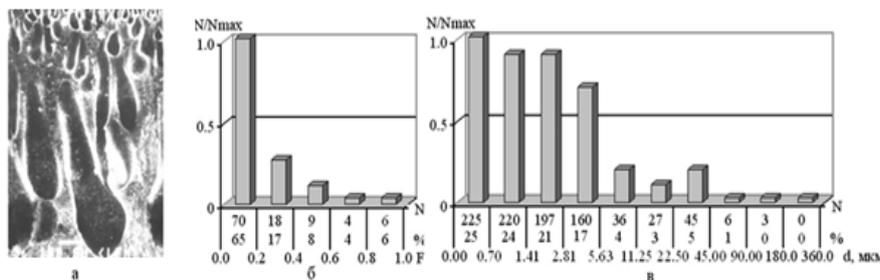


Рис. 3

Видно, что микроструктура пленок, полученных из немодифицированного раствора, в целом характеризуется наличием большого количества мелких пор, на фоне которых имеют место единичные каплевидные поры, пронизывающие 1/3 толщины образцов, которая составляет порядка 500...600 мкм. Средний диаметр крупных пор в основании составляет от 5 до 20 мкм, мелких – от 0,7 до 1,41 мкм. Анализ гистограмм дифференциального распределения пор по размерам показывает, что наибольшее процентное содержание в немодифицированных образцах составляют поры с диаметром от 0,7 до 5,63 мкм. Средний диаметр пор – 2,5 мкм, количество пор округлой формы примерно 50%. Значения относительной пористости – 50%.

Материал, полученный из раствора ПЭУ, модифицированного глицерином, характеризуется наличием в структуре лицевого покрытия однородных каплевидных пор с большой глубиной проникновения. При этом видно наличие в образце, общая толщина которого составляет порядка 500...600 мкм, двух уровней пористости: верхнего, толщиной 50...100 мкм, состоящего из микропор преимущественно цилиндрической формы и основного крупнопористого с каплеобразными порами диаметром 5...200 мкм. Общая пористость таких образцов достигает порядка 50%, средний диаметр пор – порядка 30...40 мкм.

Исходя из того, что размер пор и пористость полировальных материалов оказывают существенное влияние на результаты ХМП, для обеспечения однородности пористой структуры по всей площади полировального материала, на практике осуществляют удаление поверхностного слоя абразивным истиранием или срезанием.

Для использования полученных материалов в качестве полировальных дисков все образцы перед началом использования шлифовали, для того чтобы их структура была условно однородной в течение всего цикла полировки. На все полировальные материалы наносили концентрические канавки со следующими размерами: ширина 508 мкм, шаг канавки 3048 мкм, глубина 318 мкм.

Полученные образцы с одинаковой пористостью порядка 50%, но с разным размером пор 3...5 и 80...100 мкм были апробированы в лабораторных условиях при проведении процесса ХМП.

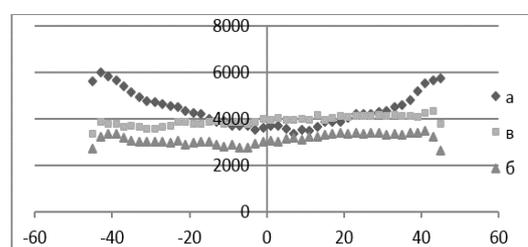


Рис. 4

На рис. 4 (влияние размера пор на профиль слоя диоксида кремния для образцов с одинаковой пористостью; (а) – образец на основе ПЭУ марки Витур Р-0112, размер пор 3...5 мкм; (б) – образец на основе ПЭУ марки Витур Р0112, модифицированного глицерином (10 об.%), размер пор 80...100 мкм; (в) – образец полировального материала промышленного производства. Ось X – толщина слоя на пластине от центра пластины к краю пластины диаметром 100 мм с исключением края 5 мм) показано влияние размера пор на профили слоя диоксида кремния после полировки. Для полировальных материалов с большими размерами пор (100 мкм) профили являются плоскими по

всей пластине, за исключением участка в 1 см от края. Такие же недостатки являются типичными для промышленно производимых полировальных материалов.

При одинаковых условиях полировки полировальные материалы с небольшими размерами пор (3...5 мкм) показывают неоднородный профиль удаления материала. Скорость полировки на краю пластины при применении таких материалов намного выше, чем по центру [11], [12].

Получить плоский профиль при применении полировальных материалов с небольшим размером пор оказалось невозможным даже после изменения параметров процесса, таких как усилие прижима, увеличение обратного давления на пластину, высота удерживающего кольца, установка более агрессивного диска кондиционера, обороты полировального стола. Полученный результат полностью согласуется с результатами, полученными в работе [1] для жестких полировальных материалов с размером пор 20 мкм.

Процесс полировки пластин оксида кремния является химическо-механическим процессом, но вместе с тем его часто рассматривают как чисто механический [1-5], [13], [14], и количество суспензии, в этой связи с этим является существенным фактором для поддержания скорости съема. Исходя из этого, можно предположить, что малый размер пор уменьшает способность полировального материала удерживать суспензию и уменьшает площадь ее контакта с неровностями, приводя к низкой скорости съема. Помимо этого малый размер пор приводит к формированию более гладкой поверхности полировального материала с низкой высотой неровностей. Поэтому в результате алмазного кондиционирования, которое является обязательной операцией процесса ХМП, предназначенной для обновления поверхности полировального материала, из-за малого размера пор, которые в десятки раз меньше зерен алмаза, диску кондиционера трудно обновлять поверхность и вскрывать поры полировального материала. В результате некачественного кондиционирования гладкая поверхность

полировального материала увеличивает силу сцепления с полируемой пластиной.

Поскольку материалы с порами небольшого размера показывают более высокие скорости на краю, предполагается, что они должны иметь более высокое адгезионное трение, а также более высокую скорость потока суспензии на периферийных участках из-за силы всасывания, создаваемой движением полируемой пластины. Однако высокая адгезия на краю пластины также предотвращает поступление свежей суспензии в центр, что вызывает эффект "голодания".

Таким образом, сочетание высокой силы трения сцепления на краю пластины и "голодания" суспензии в центре приводит к неоднородному профилю скорости полирования в полировальных материалах с малым размером пор.

ВЫВОДЫ

В работе показано, что материалы, полученные методом фазового разделения в среде не растворителя из растворов ПЭУ, модифицированных глицерином, могут быть использованы для получения полировальных дисков. Преимуществом применения указанной композиции является возможность контролируемого направленного структурообразования с целью получения полировальных материалов с заранее заданной структурой и свойствами для эффективного осуществления финишного процесса ХМП.

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

Проведена апробация полученных материалов в качестве полировальных дисков процесса ХМП. Исследовано влияние размера пор полировального материала на ско-

рость съема оксида кремния с поверхности пластины и дефектность пластины. Установлено, что размер пор практически не влияет на дефектность, но оказывает значительное влияние на профиль полировки. Полировальные материалы с небольшими порами приводят к формированию неоднородного профиля полировки.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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* – № 28 (17), 2013. P.2380...2393.
2. Schlueter J., Kim I. Optimizing Planarity on STI Devices Using Conventional Oxide CMP Processes and Consumables // *Opila R.L., Ali I., Arimoto Y.A. et al Chemical Mechanical Planarization in IC device manufacturing III // The Electrochemical Society Proceeding.* – Vol. 99-37, №3, 2000. P.11...21.
3. Гольдштейн Р.В., Осипенко Н.М. Химико-механическое полирование. Часть 1. Основные закономерности: обзор // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика.* – 2011, № 3. С.26...42.
4. Bokova E. S., Dobrynina L. E., Andrianova G. P., Galysh T. V., Valeev A. F., Golovicher B. A., Utekhina I. M. Patent RU 2001181 C1, Bul. No. 37-38, 1993.
5. Zantye P.B., Kumar A. and Sikder A.K., Chemical mechanical planarization for microelectronic applications // *Materials Science & Engineering R-Reports* – №45, 2004. P.45...89.
6. Shin M., Hwa Li, Robert M. Miller, Chemical Mechanical Polishing in Silicon Processing // *Semiconductors and Semimetals Vol 63, Academic Press / Lee M. Cook, Consumables 11: Pad* – № 307, 2000. P.155...157.
7. M. R. Oliver, Chemical-Mechanical Planarization of Semiconductor // *Materials, Springer.* – 2004. P.167...169.
8. Бокова Е.С., Андрианова Г.П. Особенности формирования пористых материалов из растворов ПЭУ при их фазовом разделении // *Полиуретановые технологии* – 2009, №1 (20). С.34...37.
9. Bokova E.S., Andrianova G.P. Modification of composites for production of porous polymeric materials and coatings by incorporation of interpolymer complexes // *Fibre Chemistry.* – № 38 (6)? 2006. P.466...470.
10. Bokova E.S., Kovalenko G.M., Lavrentev A.V., Kalinin M.V. Targeted control of the structure formation process in production of new synthetic leathers // *Fibre Chemistry.* – Vol. 46, Is. 4, 2015. P.312...316.
11. Li S. ILD CMP with Silica Abrasive Particles: Effect of Pore Size of CMP Pad on Removal Rate Profiles // *Liz S., Gaudet G., and Nair J., Cabot Microelectronics Corporation, 870 N. Commons Dr. Aurora.* – 2014. 32.

12. Sugimoto F., Arimoto Y., and Ito T. Simultaneous temperature measurement of wafers in chemical mechanical polishing of silicon dioxide layer // *Jpn. J. Appl. Phys.* – №34, 1995. 6314.

13. Li S., Gaudet G., Sun F., and Naman A. ILD CMP with silica abrasive particles: Interfacial removal kinetics and effect of pad surface textures // *J. Electrochem. Soc.* – №157 (11), 2010. P.1061.

14. Taur Y., Mii Y.-J., Frank D.J., Wong H.-S., Buchanan D.A., Wind S.J., Rishton S.A., Sai-Halasz G.A., and Nowak E.J. CMOS scaling into the 21st century: 0.1 μm and beyond. *IBM J. Res. Dev.* – № 39, 1995. P.245.

REFERENCES

1. 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, № 28 (17). 2380...2393.
2. Schlueter J., Kim I. Optimizing Planarity on STI Devices Using Conventional Oxide CMP Processes and Consumables // *Opila R.L., Ali I., Arimoto Y.A. et al, Chemical Mechanical Planarization in IC device manufacturing III // The Electrochemical Society Proceeding Volume 99-37,* – 2000, №3. 11...21.
3. Goldstein R.V., Osipenko N.M. Chemical mechanical polishing. Part 1. The main patterns: overview // *Bulletin of the Perm National Research Polytechnic University. Mechanics.* – 2011, № 3. 26...42.
4. Bokova E. S., Dobrynina L. E., Andrianova G. P., Galysh T. V., Valeev A. F., Golovicher B. A., Utekhina I. M. Patent RU 2001181 C1, Bul. No. 37-38, 1993.
5. Zantye P.B., Kumar A. and Sikder A.K. Chemical mechanical planarization for microelectronic applications // *Materials Science & Engineering R-Reports* – 2004, №45. 45...89.
6. Shin M., Hwa Li, Robert M. Miller Chemical Mechanical Polishing in Silicon Processing // *Semiconductors and Semimetals Vol 63, Academic Press / Lee M. Cook, Consumables 11: Pad* – 2000, № 307. 155...157.
7. M. R. Oliver Chemical-Mechanical Planarization of Semiconductor // *Materials, Springer,* 2004. 167...169.
8. Bokova E.S., Andrianova G.P. Features of the formation of porous materials from PEU solutions during their phase separation // *Polyurethane technologies* – 2009, №1 (20). 34...37.
9. Bokova E.S., Andrianova G.P. Modification of composites for production of porous polymeric materials and coatings by incorporation of interpolymer complexes // *Fibre Chemistry.* – 2006, № 38 (6). 466...470.
10. Bokova E.S., Kovalenko G.M., Lavrentev A.V., Kalinin M.V. Targeted control of the structure formation process in production of new synthetic leathers // *Fibre Chemistry.* – 2015, vol. 46, Issue 4. 312...316.
11. Li S., ILD CMP with Silica Abrasive Particles: Effect of Pore Size of CMP Pad on Removal Rate Pro-

files // Liz S., Gaudet G., and Nair J., Cabot Microelectronics Corporation, 870 N. Commons Dr. Aurora, – 2014. 32.

12. Sugimoto F., Arimoto Y., and Ito T. Simultaneous temperature measurement of wafers in chemical mechanical polishing of silicon dioxide layer // Jpn. J. Appl. Phys. – 1995, №34. 6314.

13. Li S., Gaudet G., Sun F., and Naman A. ILD CMP with silica abrasive particles: Interfacial removal kinetics and effect of pad surface textures // J. Electrochem. Soc. – 2010, №157(11), 1061.

Taur Y., Mii Y-J., Frank D.J., Wong H-S., Buchanan D.A., Wind S.J., Rishton S.A., Sai-Halasz G.A., and Nowak E.J. CMOS scaling into the 21st century: 0.1 μm and beyond. IBM J. Res. Dev. – 1995, № 39, 245.

Рекомендована кафедрой химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов. Поступила 27.09.21.
