

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 04.09.14.

30 Priorité : 04.09.13 US 14017998.

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 06.03.15 Bulletin 15/10.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : ROHM AND HAAS ELECTRONIC
MATERIALS CMP HOLDINGS, INC. — US et DOW
GLOBAL TECHNOLOGIES LLC — US.

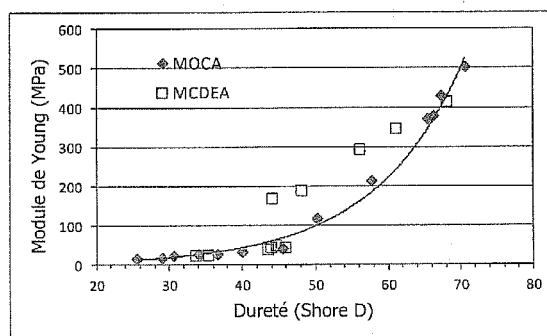
72 Inventeur(s) : YEH FENGJI, DEGROOT MARTY,
MURNANE JAMES, JAMES DAVID B. et KULP MARY
JO.

73 Titulaire(s) : ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATE-
RIALS CMP HOLDINGS, INC., DOW GLOBAL TECH-
NOLOGIES LLC.

74 Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE
Société civile.

54 TAMPON DE POLISSAGE EN POLYURETHANE.

57 L'invention met à disposition un tampon de polissage
adapté pour planariser des substrats semi-conducteurs, op-
tiques, et magnétiques. Le tampon de polissage comprend
un matériau polymère en polyuréthane coulé formé à partir
d'une réaction de prépolymérisation d'un polypropylène gly-
col et d'un diisocyanate de toluène pour former un produit
réactionnel à terminaison isocyanate. Le diisocyanate de to-
luène a moins de 5 % en poids d'isocyanate aliphatique; le
produit réactionnel à terminaison isocyanate a 5,55 à 5,85
% en poids de NCO n'ayant pas réagi. Le produit réactionnel
à terminaison isocyanate est durci avec un agent durcisseur
4,4'-méthylènebis(3-chloro-2,6-diéthylaniline). Le produit
durci non poreux a une tan delta de 0,04 à 0,10, un module
de Young de 140 à 240 MPa et une dureté Shore D de 44 à
56.



TAMPON DE POLISSAGE EN POLYURETHANE

Arrière-plan

Cette demande concerne des tampons de polissage utiles pour polir et planariser des substrats, et en particulier des tampons de polissage planarisants produisant de faibles niveaux de défauts.

Les tampons de polissage en polyuréthane constituent le type de tampon principal pour diverses applications de polissage demandant de la précision. Ces tampons de polissage en polyuréthane sont efficaces pour polir des galettes (connu sous la dénomination de « wafer » en anglais) de silicium, des galettes dotées d'un motif, des écrans plats et des disques de stockage magnétiques. En particulier, les tampons de polissage en polyuréthane offrent une intégrité mécanique et une résistance chimique à la plupart des opérations de polissage utilisées pour la fabrication de circuits intégrés. Par exemple, les tampons de polissage en polyuréthane ont une résistance mécanique élevée qui leur permet de résister à la déchirure ; une résistance à l'abrasion pour éviter les problèmes d'usure durant le polissage ; et une stabilité pour résister à une attaque par des solutions de polissage à base d'acide fort et de base forte.

La production de semi-conducteurs met typiquement en jeu plusieurs traitements de planarisation chimique mécanique (CMP). Dans chaque traitement CMP, un tampon de polissage, en combinaison avec une solution de polissage, telle qu'une bouillie de polissage contenant un abrasif ou un liquide réactif exempt d'abrasif, éliminent le matériau en excès d'une manière qui planarise ou qui maintient la planéité pour la réception d'une couche subséquente. L'empilement de ces couches se combine d'une manière qui forme un circuit intégré. La fabrication de ces dispositifs semi-conducteurs continue de devenir plus complexe du fait des exigences pour les dispositifs ayant des vitesses d'exploitation plus élevées, des courants de fuite réduits, et une moindre consommation d'énergie. En termes d'architecture des dispositifs, ceci se traduit par des géométries ayant des caractéristiques plus fines et une augmentation des niveaux de métallisation. Ces exigences de conception de dispositifs, de plus en plus sévères, entraînent l'adoption d'une métallisation au cuivre conjointement avec de nouveaux matériaux diélectriques ayant des constantes diélectriques plus faibles. La diminution des propriétés physiques, fréquemment associée à des matériaux ayant des coefficients k

faibles et ultra-faibles, combinée à la plus grande complexité des dispositifs, ont conduit à une plus forte demande en consommables pour CMP, tels que des tampons de polissage et des solutions de polissage.

En particulier, les diélectriques ayant des coefficients k faibles et ultra-faibles tendent à avoir une moindre résistance mécanique et une moins bonne adhérence, en comparaison avec des diélectriques conventionnels, ce qui rend la planarisation plus difficile. De plus, comme les tailles des caractéristiques des circuits intégrés diminuent, la formation de défauts induite par un CMP, comme la formation de rayures, devient un problème plus important. En outre, la diminution de l'épaisseur de film des circuits intégrés requiert des améliorations concernant la formation de défauts tout en offrant simultanément une topographie acceptable pour un substrat de galette – ces exigences de topographie exigeant des spécifications de plus en plus sévères de planarité, de déformation et d'érosion.

Le coulage de polyuréthane en gâteaux et le découpage des gâteaux en plusieurs tampons de polissage minces se sont avérés constituer un procédé efficace pour fabriquer des tampons de polissage ayant des propriétés de polissage reproductibles constantes. M.J. Kulp dans le brevet US N° 7 414 080 divulgue l'utilisation de tampons de polissage à base de diisocyanate à faible teneur en toluène libre pour améliorer l'uniformité des produits. Malheureusement, les tampons en polyuréthane produits à partir de ces formulations sont dépourvus des propriétés de planarisation et de bombage du cuivre qui sont nécessaires à la plupart des applications de polissage demandant peu de défauts.

Enoncé de l'invention

Un aspect de l'invention met à disposition un tampon de polissage adapté pour planariser au moins un substrat choisi parmi les substrats semi-conducteurs, optiques, et magnétiques, le tampon de polissage comprenant un matériau polymère en polyuréthane coulé formé à partir d'une réaction de prépolymérisation d'un polypropylèneglycol et d'un diisocyanate de toluène pour former un produit réactionnel à terminaison isocyanate, le diisocyanate de toluène ayant moins de 5 % en poids d'isocyanate aliphatique et le produit réactionnel à terminaison isocyanate ayant 5,55 à 5,85 % en poids de NCO n'ayant pas réagi, le produit réactionnel à terminaison isocyanate étant durci avec un agent durcisseur

4,4'-méthylènebis(3-chloro-2,6-diéthylaniline), le polymère durci ayant une tan delta, telle que mesurée à l'état non poreux avec une fixation à torsion entre 20 et 100°C (ASTM 5279), de 0,04 à 0,10, un module de Young de 140 à 240 MPa à la température ambiante (ASTM D412) et une dureté Shore D de 44 à 56 à la température ambiante (ASTM D2240).

Un autre aspect de l'invention met à disposition un tampon de polissage adapté pour planariser au moins un substrat choisi parmi les substrats semi-conducteurs, optiques, et magnétiques, le tampon de polissage comprenant un matériau polymère en polyuréthane coulé formé à partir d'une réaction de prépolymérisation d'un polypropylèneglycol et d'un diisocyanate de toluène pour former un produit réactionnel à terminaison isocyanate, le diisocyanate de toluène ayant moins de 5 % en poids d'isocyanate aliphatique et le produit réactionnel à terminaison isocyanate ayant 5,55 à 5,85 % en poids de NCO n'ayant pas réagi, le produit réactionnel à terminaison isocyanate étant durci avec un agent durcisseur 4,4'-méthylènebis(3-chloro-2,6-diéthylaniline), le polymère durci ayant une tan delta, telle que mesurée à l'état non poreux avec une fixation à torsion entre 20 et 100°C (ASTM 5279), de 0,04 à 0,10, un module de Young de 180 à 240 MPa à la température ambiante (ASTM D412) et une dureté Shore D de 46 à 54 à la température ambiante (ASTM D2240).

Selon une caractéristique particulière de ce tampon, le tampon de polissage est non poreux.

Selon une autre caractéristique de ce tampon, le produit réactionnel à terminaison isocyanate et la 4,4'-méthylènebis(3-chloro-2,6-diéthylaniline) ont un rapport stœchiométrique des groupes NH_2 à NCO de 80 à 120 %, de préférence 100 à 112%.

Selon une autre caractéristique de ce tampon, le tampon de polissage contient des pores ayant un diamètre moyen inférieur à 200 μm , de préférence de 5 à 100 μm .

Selon une autre caractéristique de ce tampon, le tampon de polissage contient des microsphères polymères pour former des pores.

Description des dessins

La Figure 1 représente un tracé du module de Young en fonction de la dureté de matériaux de tampon durcis avec différents durcisseurs.

La Figure 2 est un tracé de la tan delta de 0 à 100°C comparant des polymères de tampons préparés avec différents durcisseurs.

Description détaillée

Le tampon de polissage est adapté pour planariser au moins un substrat choisi parmi les substrats semi-conducteurs, optiques, et magnétiques. De façon tout spécialement préférable, le tampon est utile pour le polissage de substrats semi-conducteurs. Le tampon de polissage comprend un matériau polymère en polyuréthane coulé formé à partir d'une réaction de prépolymérisation d'un polypropylèneglycol, de diisocyanate de toluène, qui forme un produit réactionnel à terminaison isocyanate. Le diisocyanate de toluène est durci avec un agent durcisseur 4,4'-méthylènebis(3-chloro-2,6-diéthylaniline). Le produit durci non poreux a une tan delta de 0,04 à 0,10, telle que mesurée entre 20 et 100°C pour un comportement de polissage constant jusqu'à des températures élevées. De plus, le produit durci non poreux a un module de Young de 140 à 240 MPa. Ce module permet une excellente combinaison de planarisation, d'érosion TEOS et de performance de bombage du cuivre. De préférence, le produit durci non poreux a un module de Young de 180 à 240 MPa. Pour une faible formation de défauts, le produit durci non poreux a une dureté Shore D de 44 à 56. De façon tout spécialement préférable, le produit durci non poreux a une dureté Shore D de 46 à 54.

Le polymère est efficace pour former des tampons de polissage non poreux ; et poreux ou garnis. Dans le cadre de cette description, la charge de garnissage pour les tampons de polissage comprend des particules solides qui sont délogées ou dissoutes durant le polissage, et des particules ou sphères remplies de liquide. Dans le cadre de cette description, la porosité englobe les particules remplies de gaz, les sphères remplies de gaz, et les vides formés par d'autres moyens, tels que la formation mécanique d'écume par un gaz dans un système visqueux, l'injection de gaz dans la masse fondue de polyuréthane, l'introduction de gaz in situ au moyen d'une réaction chimique avec un produit gazeux, ou une réduction de pression pour provoquer la formation de bulles par le gaz dissous. Les tampons de polissage poreux ont une porosité ou une concentration de charge d'au moins 0,1 % en volume. Cette porosité ou charge contribue à l'aptitude du tampon de polissage à transférer des fluides de polissage durant le polissage. De préférence, le tampon de

polissage a une porosité ou une concentration de charge de 0,2 à 70 % en volume. De façon tout spécialement préférable, le tampon de polissage a une porosité ou une concentration de charge de 0,25 à 60 % en volume. Les pores ont éventuellement un diamètre moyen inférieur à 200 µm. De préférence, les pores ou les particules de charge ont un diamètre moyen en masse de 5 à 100 µm, encore plus préférentiellement de 10 à 100 µm. De façon tout spécialement préférable, les pores ou les particules de charge ont un diamètre moyen en masse de 15 à 90 µm. La plage nominale des diamètres moyens en masse de microsphères polymères creuses expansées va de 15 à 50 µm.

Le tampon est éventuellement non poreux. Les tampons non poreux sont particulièrement utiles pour des applications requérant d'excellentes caractéristiques de planarisation et de durée de vie du tampon. En particulier, les tampons non poreux ayant des macro-rainures et une surface rendue rugueuse par un conditionneur au diamant sont efficaces pour des applications au cuivre et au tungstène. En général, une augmentation de la macro-texture ou de la micro-texture augmente la vitesse d'élimination des tampons non poreux.

Le contrôle de la concentration de groupes NCO n'ayant pas réagi est particulièrement efficace pour contrôler l'uniformité des pores formés directement ou indirectement avec un gaz de remplissage. La raison de cela est que les gaz tendent à subir une dilatation thermique à une vitesse bien plus élevée et dans une plus large mesure que les solides et les liquides. Par exemple, le procédé est particulièrement efficace pour une porosité formée par coulée de microsphères creuses, soit pré-expansées soit expansées in situ ; par utilisation d'agents moussants chimiques ; par formation mécanique d'écume dans un gaz ; et par utilisation de gaz dissous tels que l'argon, le dioxyde de carbone, l'hélium, l'azote et l'air, ou de fluides supercritiques tels que le dioxyde de carbone supercritique, ou encore de gaz formés in situ en tant que produit réactionnel.

Le matériau polymère est un polyuréthane formé avec du polypropylène-étherglycol [PPG] et de la 4,4'-méthylènebis(3-chloro-2,6-diéthylaniline) [MCDEA]. Dans le cadre de cette description, les "polyuréthanes" sont des produits dérivés d'isocyanates difonctionnels ou polyfonctionnels, par exemple les polyéther-urées, les polyester-urées, les polyisocyanurates, les polyuréthanes, les polyurées, les polyuréthane-

urées, leurs copolymères, et leurs mélanges. Une approche pour contrôler la propriété de polissage d'un tampon consiste à altérer sa composition chimique. De plus, le choix des matières premières et du procédé de fabrication affecte la morphologie du polymère et les propriétés finales du matériau utilisé pour produire les tampons de polissage.

De préférence, la production d'uréthane met en jeu la préparation d'un prépolymère d'uréthane à terminaison isocyanate à partir d'un isocyanate aromatique polyfonctionnel et d'un polyol prépolymère. Dans le cadre de cette description, l'expression "polyol prépolymère" est le polypropylène-étherglycol [PPG], ses copolymères et ses mélanges. De préférence, l'isocyanate aromatique polyfonctionnel est le diisocyanate de toluène qui contient moins de 5 % en poids d'isocyanate aliphatique et, mieux encore, moins de 1 % en poids d'isocyanate aliphatique.

Typiquement, le produit réactionnel prépolymère est mis à réagir ou durci avec de la 4,4'-méthylènebis(3-chloro-2,6-diéthylaniline) ou un mélange de celle-ci, par exemple avec d'autres polyamines. Dans le cadre de cette description, les polyamines comprennent les diamines et d'autres amines polyfonctionnelles. Des exemples d'autres polyamines durcisseuses comprennent les diamines ou polyamines aromatiques, telles que la 4,4'-méthylènebis-o-chloroaniline [MOCA] ; la diméthylthiotoluènediamine ; le di-p-aminobenzoate de triméthylèneglycol ; le di-p-aminobenzoate de polyoxytétraméthylène ; le mono-p-aminobenzoate de polyoxytétraméthylène ; le di-p-aminobenzoate de polyoxypropylène ; le mono-p-aminobenzoate de polyoxypropylène ; le 1,2-bis(2-aminophénylthio)éthane ; la 4,4'-méthylène-bis-aniline ; la diéthyltoluènediamine ; la 5-tert-butyl-2,4- et la 3-tert-butyl-2,6-toluènediamine ; la 5-tert-amyl-2,4- et la 3-tert-amyl-2,6-toluènediamine, et la chlorotoluènediamine. De préférence, le produit réactionnel prépolymère est mis à réagir ou durci avec un seul durcisseur 4,4'-méthylènebis(3-chloro-2,6-diéthylaniline). Il est éventuellement possible de fabriquer des polymères d'uréthane pour tampons de polissage en une seule étape de mélange qui évite l'utilisation de prépolymères.

Le matériau polymère de polyuréthane est de préférence formé à partir d'un produit réactionnel prépolymère de diisocyanate de toluène et de polypropylène-étherglycol avec de la 4,4'-méthylènebis(3-chloro-2,6-diéthylaniline). De préférence, le produit réactionnel prépolymère a une

teneur en groupes NCO n'ayant pas réagi de 5,55 à 5,85 % en poids. De préférence, le prépolymère a moins de 0,1 % en poids de monomère de TDI libre et a une distribution des masses moléculaires du prépolymère plus constante que celle des prépolymères conventionnels, ce qui facilite ainsi la formation de tampons de polissage ayant d'excellentes caractéristiques de polissage. La meilleure constante de masse moléculaire du prépolymère et la faible teneur en monomère d'isocyanate libre donnent un polymère ayant initialement une viscosité plus faible, qui tend à gélifier plus rapidement, en facilitant un contrôle de viscosité qui peut encore améliorer la distribution de porosité et la constance des tampons de polissage. De plus, les additifs polyols de faible masse moléculaire, tels que le diéthylèneglycol, le butanediol et le tripropylèneglycol, facilitent le contrôle du pourcentage en poids de groupes NCO n'ayant pas réagi dans le produit réactionnel prépolymère.

En plus de contrôler le pourcentage en poids de groupes NCO n'ayant pas réagi, le durcisseur et le produit réactionnel prépolymère ont de préférence un rapport stœchiométrique des groupes OH ou NH₂ aux groupes NCO n'ayant pas réagi de 80 à 120 % ; et tout spécialement un rapport stœchiométrique des groupes OH ou NH₂ aux groupes NCO n'ayant pas réagi de 100 à 112 %.

Si le tampon de polissage est un matériau en polyuréthane, alors le tampon de polissage a de préférence une masse volumique de 0,5 à 1,25 g/cm³. Tout spécialement, les tampons de polissage en polyuréthane ont une masse volumique de 0,6 à 1,15 g/cm³.

Pour les tampons non poreux, des motifs de rainures typiques circulaires ou circulaires plus radiales sont efficaces. Le motif de rainures est de préférence une juxtaposition de deux motifs de rainures, un premier motif plus gros pour éliminer les débris et un deuxième canal plus petit pour augmenter la vitesse d'élimination. Par exemple, des rainures circulaires ayant une profondeur de 0,760 mm (30 mils), une largeur de 0,508 mm (20 mils) et un pas de 3,05 mm (120 mils) constituent le premier canal plus gros, et un deuxième ensemble de trois rainures circulaires ayant une profondeur de 0,381 mm (15 mils), une largeur de 0,254 mm (10 mils) et un pas de 0,760 mm (30 mils) forme le canal plus petit. Cette combinaison de canaux gros et petit peut contribuer à une

combinaison efficace de faible formation de défauts, de stabilité du traitement, et de vitesse élevée.

Exemples

On prépare des gâteaux en polyuréthane coulés en mélangeant de façon contrôlée (a) un prépolymère à terminaison isocyanate à 51°C (ou à des température souhaitées sur la base de diverses formulations) obtenu par la réaction d'un isocyanate polyfonctionnel (par exemple le diisocyanate de toluène) et d'un polyol à base de polyéther (par exemple Adiprene® LF750D et d'autres listés dans des tableaux disponibles dans le commerce chez Chemtura Corporation) ; (b) un agent durcisseur à 116°C et éventuellement (c) une charge à cœurs creux (c'est-à-dire Expancel® 551DE40d42, 551DE20d60, 461DE20d70, ou 920DE80d30 disponible chez Akzo Nobel). Le rapport du prépolymère à terminaison isocyanate à l'agent durcisseur est établi de façon que la stœchiométrie, telle que définie par le rapport des groupes hydrogène actifs (c'est-à-dire la somme des groupes -OH et des groupes -NH₂) dans l'agent durcisseur aux groupes isocyanate (NCO) n'ayant pas réagi dans le prépolymère à terminaison isocyanate, soit définie en fonction de chaque formulation comme indiqué dans les tableaux. On mélange la charge à cœurs creux dans le prépolymère à terminaison isocyanate avant l'addition de l'agent durcisseur. Puis on mélange ensemble le prépolymère à terminaison isocyanate avec la charge à cœur creux incorporée en utilisant une tête de mélange à fort cisaillement. Après avoir retiré la tête de mélange, on délivre la combinaison, sur une période de 5 minutes, dans un moule circulaire ayant un diamètre de 86,4 cm (34 pouces) pour obtenir une épaisseur versée totale d'environ 8 cm (3 pouces). On laisse la combinaison délivrée gélifier pendant 15 minutes avant de placer le moule dans un four durcisseur. Puis on durcit le moule dans le four durcisseur en utilisant le cycle suivant : 30 minutes de montée en température du point de consigne du four, de la température ambiante à 104°C, puis maintien pendant 15,5 heures avec un point de consigne du four de 104°C, et ensuite 2 heures de baisse de température du point de consigne du four de 104°C jusqu'à 21°C.

On retire ensuite du four les gâteaux de polyuréthane durcis et on les pare (on les coupe en utilisant une lame mobile) à une température de 30 à 80°C en de multiples couches de polissage ayant une épaisseur

moyenne de 2,0 mm (80 mils). On effectue le parage en commençant par le haut de chaque gâteau.

Exemple 1

- 5 Le Tableau 1 présente les formulations d'une série de tampons fabriqués par le procédé ci-dessus avec divers prépolymères, quantités d'isocyanate, et durcisseurs.

Tableau 1

Adiprene® et Vibrathane® sont des produits prépolymères d'uréthane de Chemtura Corporation ; toutes les valeurs NCO indiquent des quantités nominales.

5

Formulation	Polyol de charpente	Prépolymère d'isocyanate	% en poids de NCO n'ayant pas réagi	Durcisseur	Stœchiométrie (%)
A-1	PTMEG	Adiprene LF750D	8,9	MOCA	85
B-1	PTMEG	Adiprene LF750D	8,9	MOCA	105
C-1	PTMEG	Adiprene LF750D	8,9	MOCA	115
D-1	PTMEG/ PPG	Adiprene LF750D/LFG740D	8,8	MOCA	95
E-1	PTMEG/ PPG	Adiprene LF750D/LFG963A	7,3	MOCA	97
F-1	PPG	Vibrathane B628	4,2	MOCA	95
F-2	PPG	Vibrathane B628	4,2	MOCA	105
G-1	PTMEG	Adiprene LF900A	3,8	MOCA	95
G-2	PTMEG	Adiprene LF900A	3,8	MOCA	105
H-1	PTMEG	Adiprene LF800A	2,9	MOCA	95
H-2	PTMEG	Adiprene LF800A	2,9	MOCA	105
I-1	PPG	Adiprene LFG963A	5,75	MOCA	90
I-2	PPG	Adiprene LFG963A	5,75	MOCA	102.5
1	PPG	Adiprene LFG963A	5,75	MCDEA	102.5
2	PPG	Adiprene LFG963A	5,75	MCDEA	110
E-2	PTMEG/ PPG	Adiprene LF750D/LFG963A	7,3	MCDEA	110
E-3	PTMEG/ PPG	Adiprene LF750D/LFG963A	7,3	MCDEA	110
J-1	PPG	Adiprene LFG963A/H12MDI	8,47	MCDEA	110
F-5	PPG	Vibrathane B628	4,2	MCDEA	85
F-4	PPG	Vibrathane B628	4,2	MCDEA	95
G-3	PTMEG	Adiprene LF900A	3,8	MCDEA	85
G-4	PTMEG	Adiprene LF900A	3,8	MCDEA	95
H-3	PTMEG	Adiprene LF800A	2,9	MCDEA	85
H-4	PTMEG	Adiprene LF800A	2,9	MCDEA	95
K-1	PTMEG	Adiprene LF667	6,67	MCDEA	110

LFG963A est un prépolymère de TDI-PPG ayant une quantité nominale de groupes NCO n'ayant pas réagi de 5,75 % en poids avec une plage de 5,55 à 5,85 % en poids.

- On teste les propriétés physiques de plusieurs échantillons du
- 5 Tableau 1, préparés comme ci-dessus, avec une sélection initiale. Dans la méthode de test du module de Young (ASTM D412), la géométrie de l'éprouvette est la suivante : forme de haltère avec une longueur totale de 11,4 cm (4,5 pouces), une largeur totale de 0,19 cm (0,75 pouce), une longueur de col de 3,8 cm (1,5 pouce) et une largeur de col de 0,6 cm
- 10 (0,25 pouce). La vitesse de séparation des fixations est de 50,8 cm/min (20 pouces/min). Les mesures de dureté sont conformes à la norme ASTM D2240 pour mesurer la dureté Shore D au moyen d'un outil de mesure Shore S1, modèle 902, avec une pointe D. Le Tableau 2 ci-dessous compare la dureté et le module sur la base du prépolymère en
- 15 fonction des groupes NCO et du durcisseur.

Tableau 2

Formulation	% en poids de NCO dans le prépolymère	Durcisseur	Stœchiométrie, %	Dureté (Shore D)	Module (MPa)
A-1	8,9	MOCA	85	67,0	431
B-1	8,9	MOCA	105	66,0	380
C-1	8,9	MOCA	115	71,0	503
D-1	8,8	MOCA	95	65,4	372
E-1	7,3	MOCA	97	58,0	215
F-1	4,2	MOCA	105	45,5	41,7
F-2	4,2	MOCA	95	34,0	28,0
F-3	4,2	MOCA	104	30,6	24,4
G-1	3,8	MOCA	95	40,0	33,9
G-2	3,8	MOCA	105	36,6	28,2
H-1	2,9	MOCA	95	29,0	18,9
H-2	2,9	MOCA	105	25,6	17,1
I-1	5,75	MOCA	90	50,0	119
1	5,75	MCDEA	102.5	51,5	222
2	5,75	MCDEA	110	48,0	190
E-2	7,3	MCDEA	110	56,0	294

Formulation	% en poids de NCO dans le prépolymère	Durcisseur	Stœchiométrie, %	Dureté (Shore D)	Module (MPa)
E-3	7,3	MCDEA	110	61,0	348
J-1	8,47	MCDEA	110	68,0	416
F-4	4,2	MCDEA	95	46,0	45,6
F-5	4,2	MCDEA	85	43,4	41,0
G-4	3,8	MCDEA	95	45,0	51,0
G-3	3,8	MCDEA	85	43,8	45,8
H-4	2,9	MCDEA	95	35,0	26,0
H-3	2,9	MCDEA	85	33,6	25,5

Comme l'illustre la Figure 1, les échantillons 1 et 2 avec 5,75 % en poids (5,55 à 5,85 % en poids) de groupes NCO offrent une combinaison inattendue de dureté Shore D et de module de Young.

On effectue une comparaison DMA entre les échantillons 1 et I-2 conformément à la norme ASTM 5279 à une vitesse de 10 radians/s et à une vitesse de montée en température de 3°C par minute, en utilisant des échantillons non poreux ayant des dimensions d'éprouvette de 40 mm x 6,5 mm x 1,27 mm après cinq jours de conditionnement à la température ambiante dans une chambre sous 50 % d'humidité en utilisant une fixation rectangulaire à torsion sur un outil Rheometric Scientific RDA3 DMA. Comme le montre la Figure 2, la formulation durcie à la MCDEA avec 5,75 % en poids (5,55 à 5,85 % en poids) de groupes NCO donne une tan delta plate inattendue en comparaison avec la formulation durcie à la MOCA. En particulier, cette combinaison donne une tan delta de 0,04 à 0,10, telle que mesurée entre 20 et 100°C. Un polissage avec des tampons durcis à la MOCA ayant une teneur en groupes NCO inférieure à 5,55 % en poids ou supérieure à 5,85 % en poids ne présente pas la combinaison améliorée de planarisation et de faible bombage que l'on obtient avec des formulations similaires durcies à la MCDEA.

Exemple 2

On modifie comme illustré dans le Tableau 3 des formulations poreuses d'échantillons de tampons utilisés dans des tests de polissage de cuivre en vrac.

Tableau 3

Formulation	% en poids de NCO n'ayant pas réagi	Durcisseur	Stœchiométrie, %	Microsphères polymères EXPANCEL (diamètre)	% en poids de microsphères	Masse volumique estimée des microsphères (g/cm ³)
1-A	5,75	MCDEA	102,5	461DE20d70 (20 µm)	1,92	0,070
I-1	5,75	MOCA	90	551DE40d42 (40 µm)	1,12	0,042
E-4	7,3	MOCA	97	551DE20d60 (20 µm)	2,06	0,060
L-1	8,8	MOCA	95	551DE20d60 (20 µm)	1,35	0,060

Puis on complète une comparaison de défauts de polissage entre la formulation 1A et la formulation comparative E-4. Dans les conditions

5 de polissage, les tampons sont munis de rainures ayant une profondeur de 0,760 mm (30 mils), une largeur de 0,457 mm (18 mils) et un pas de 1,778 mm (70 mils), et sont placés sur un outil Applied Materials Reflection LK avec une vitesse de galette de 87 t/min et une vitesse de plateau de 93 t/min, utilisant un conditionnement in situ avec un

10 conditionneur au diamant Kinik AD3BG-150855 utilisant une bouillie Planar Solution CSL9044C. On inspecte les galettes de couverture en cuivre en utilisant un dispositif KLA-Tencor Surfscan SP1TBI avec un seuil à 0,07 micromètre, et la carte de défauts est délivrée par le logiciel KLARF v1.2 pour une revue ultérieure utilisant le système KLA-Tencor eDR5210

15 Review SEM pour la classification des défauts.

Tableau 4 pour la Figure 3

Comparaison des défauts entre E-4 et 1-A

Formulation	Prépolymère	Durcisseur	Stœchiométrie (%)	Porosité (% vol)	Défauts aléatoires (N°)	Micro-rayures (N°)
E-4	LF750D/LFG963A	MOCA	97	32	2249	306
1-A	LFG963A	MCDEA	102,5	24	1884	34

- 5 Ces données montrent qu'en dépit d'un module similaire, la formulation 1-A donne une faible proportion de formation de défauts. En particulier, la formulation 1-A engendre une réduction significative des micro-rayures, en comparaison avec l'Exemple Comparatif E-4 contenant de la MOCA.

Exemple 3

- 10 On teste ensuite le bombage des tampons du Tableau 3 sur un outil Applied Material Reflexion LK. Les Tableaux 5 et 6 ci-dessous indiquent les bombages à diverses densités après 60 secondes de polissage.

Tableau 5

15

Formulation	Prépolymère	Durcisseur	Stœchiométrie (%)	Porosité (% vol)	10 x 10 µm (N°)	50 x 50 µm (N°)	100 x 100 µm (N°)
E-4	LF750D/LFG963A	MOCA	97	32	534	756	850
1-A	LFG963A	MCDEA	102,5	24	447	484	538
L-1	LFG740D	MOCA	95	32	585	905	1050

Tableau 6

Formulation	Prépolymère	Durcisseur	Stœchiométrie (%)	Porosité (% vol)	7 x 3 µm (N°)	9 x 1 µm (N°)	100 x 1 µm (N°)
E-4	LF750D/LFG963A	MOCA	97	32	547	780	1406
1-A	LFG963A	MCDEA	102,5	24	481	605	676
L-1	LFG740D	MOCA	95	32	540	830	1650

Les Tableaux 5 et 6 montrent le tampon à la MCDEA de l'invention ayant la meilleure performance de bombage aux densités testées. Comme

- les tampons ayant peu de défauts ont souvent un bombage plus important, ceci représente une caractéristique inattendue de l'invention. Des tests additionnels ont montré qu'une stœchiométrie de 100 à 112 % donne la meilleure performance de bombage et la meilleure performance de topographie.

Exemple 4

- De plus, la version non poreuse de la formulation a une affinité particulière pour le polissage du tungstène. Les conditions de polissage sont les suivantes : des rainures ayant une profondeur de 0,760 mm (30 mils), une largeur de 0,508 mm (20 mils) et un pas de 3,05 mm (120 mils) sur un outil Applied Materials Mirra, avec une vitesse de galette de 111 t/min et une vitesse de platine de 113 t/min, utilisant un conditionnement ex situ avec un conditionneur au diamant Saesol AM02BSL8031C1-PM utilisant une bouillie de tungstène Cabot SS2000. En particulier, elle dépasse la norme industrielle IC1010 dans une comparaison en tête à tête comme suit.

Tableau 7

	Tampon de polyuréthane IC1010	Formulation 1
Données de feuille		
Vitesse d'élimination du tungstène (Å/min)	3000	3565
Plage	1000	1171
Vitesse d'élimination de TEOS (Å/min)	50	50
Ra moyenne (µm)	5.5	2.7
Données de motif		
Perte métallique totale (Cu + TEOS µm)	856	810
Temps de propreté (secondes)	83	91
Température max (°C)	58	46

- Le Tableau 7 indique une amélioration significative de la vitesse d'élimination du tungstène pour la formulation MCDEA de l'invention. En outre, une combinaison de la faible formation de défaut TEOS du Tableau 4 avec la plus grande vitesse d'élimination du tungstène donne une

excellente combinaison de polissage que l'on n'avait pas obtenue avec des tampons de polissage conventionnels.

- En résumé, la combinaison spécifique d'un polypropylèneglycol contenant 5,55 à 5,85 % en poids de groupes NCO en combinaison avec
- 5 un durcisseur MCDEA donne une excellente combinaison de planarisation, de petite quantité de défauts et de faible bombage du cuivre pour des applications au polissage du cuivre. En outre, cette formulation possède une tan delta stable entre 20 et 100°C pour un polissage constant avec des variations de température mineures. Finalement, la formulation donne
- 10 des tampons non poreux ayant une excellente vitesse d'élimination du tungstène en combinaison avec une faible formation de défauts TEOS.

REVENDICATIONS

1. Tampon de polissage adapté pour planariser au moins un substrat choisi parmi les substrats semi-conducteurs, optiques, et magnétiques, le tampon de polissage comprenant un matériau polymère en polyuréthane coulé formé à partir d'une réaction de prépolymérisation d'un polypropylèneglycol et d'un diisocyanate de toluène pour former un produit réactionnel à terminaison isocyanate, le diisocyanate de toluène ayant moins de 5 % en poids d'isocyanate aliphatique et le produit réactionnel à terminaison isocyanate ayant 5,55 à 5,85 % en poids de NCO n'ayant pas réagi, le produit réactionnel à terminaison isocyanate étant durci avec un agent durcisseur 4,4'-méthylènebis(3-chloro-2,6-diéthylaniline), le polymère durci ayant une tan delta, telle que mesurée à l'état non poreux avec une fixation à torsion entre 20 et 100°C (ASTM 5279), de 0,04 à 0,10, un module de Young de 140 à 240 MPa à la température ambiante (ASTM D412) et une dureté Shore D de 44 à 56 à la température ambiante (ASTM D2240).

2. Tampon de polissage selon la revendication 1, lequel tampon de polissage est non poreux.

3. Tampon de polissage selon la revendication 1, dans lequel le produit réactionnel à terminaison isocyanate et la 4,4'-méthylènebis(3-chloro-2,6-diéthylaniline) ont un rapport stœchiométrique des groupes NH_2 à NCO de 80 à 120 %.

4. Tampon de polissage selon la revendication 1, lequel tampon de polissage contient des pores ayant un diamètre moyen inférieur à 200 μm .

5. Tampon de polissage selon la revendication 4, lequel tampon de polissage contient des microsphères polymères pour former des pores.

6. Tampon de polissage adapté pour planariser au moins un substrat choisi parmi les substrats semi-conducteurs, optiques, et magnétiques, le tampon de polissage comprenant un matériau polymère

en polyuréthane coulé formé à partir d'une réaction de prépolymérisation d'un polypropylèneglycol et d'un diisocyanate de toluène pour former un produit réactionnel à terminaison isocyanate, le diisocyanate de toluène ayant moins de 5 % en poids d'isocyanate aliphatique et le produit
5 réactionnel à terminaison isocyanate ayant 5,55 à 5,85 % en poids de NCO n'ayant pas réagi, le produit réactionnel à terminaison isocyanate étant durci avec un agent durcisseur 4,4'-méthylènebis(3-chloro-2,6-diéthylaniline), le polymère durci ayant une tan delta, telle que mesurée à l'état non poreux avec une fixation à torsion entre 20 et 100°C
10 (ASTM 5279), de 0,04 à 0,10, un module de Young de 180 à 240 MPa à la température ambiante (ASTM D412) et une dureté Shore D de 46 à 54 à la température ambiante (ASTM D2240).

7. Tampon de polissage selon la revendication 6, lequel tampon
15 de polissage est non poreux.

8. Tampon de polissage selon la revendication 6, dans lequel le produit réactionnel à terminaison isocyanate et la 4,4'-méthylènebis(3-chloro-2,6-diéthylaniline) ont un rapport stœchiométrique des groupes
20 NH_2 à NCO de 100 à 112 %.

9. Tampon de polissage selon la revendication 6, lequel tampon de polissage contient des pores ayant un diamètre moyen de 5 à 100 μm .

25 10. Tampon de polissage selon la revendication 9, lequel tampon de polissage contient des microsphères polymères pour former des pores.

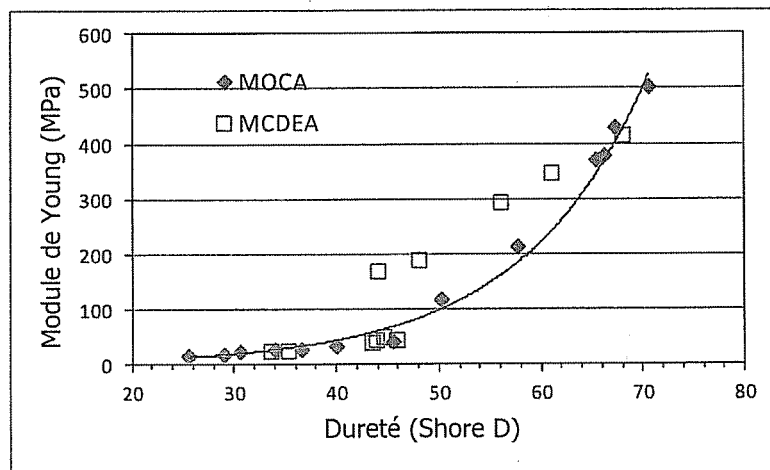


Figure 1

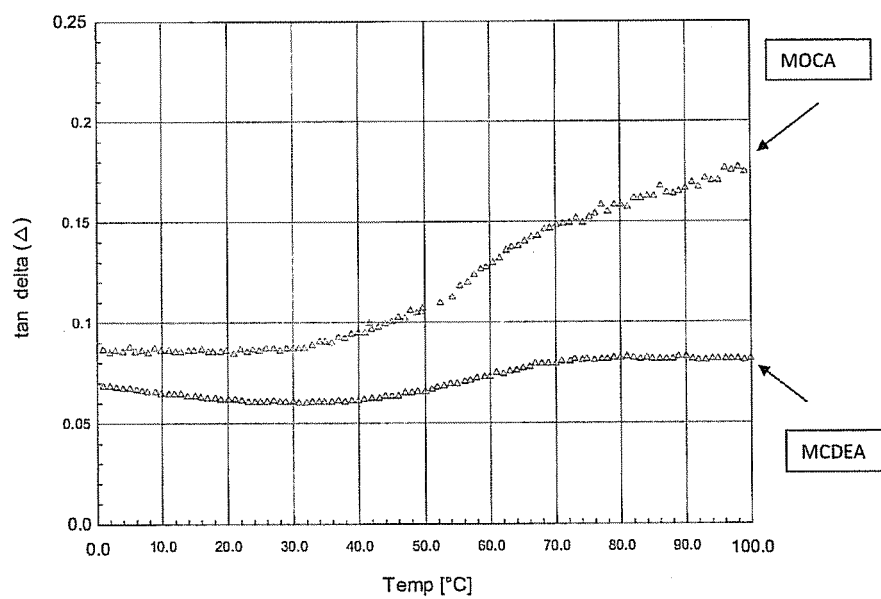


Figure 2