

Сравнительный анализ водных суспензий оксида церия и модифицирующих добавок для процесса химико-механической планаризации пластин с мелкощелевой изоляцией

Comparative analysis of aqueous suspensions of cerium oxide and modifying additives for the process of chemical and mechanical planarization of plates with Shallow Trench Isolation

Д.С. ПЛОТНИКОВ^{1,2}, Е.С. БОКОВА¹, Д.И. ТЕРАШКЕВИЧ³,
 К.А. БАРАШКОВА¹, Н.В. ЕВСЮКОВА¹, Л.И. ЗОЛИНА¹,
 D.S. PLOTNIKOV^{1,2}, E. S. BOKOVA¹, D.I. TERASHKEVICH³,
 K.A. BARASHKOVA¹, N.V. EVSYUKOVA¹, L.I. ZOLINA¹

¹ Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия

² АО «Нанотроника», Зеленоград, Россия

¹ Russian State University named after A.N. Kosygin (Technology. Design. Art), Moscow, Russia

² NANOTRONIKA JSC, Zelenograd, Russia

karina.malkova.01@mail.ru

В работе проведен сравнительный физико-химический анализ промышленных водных суспензий абразивных частиц оксида церия, применяемых в процессах химико-механической планаризации (ХМП) пластин с мелкощелевой изоляцией (ХМП STI). Методами ИК-спектроскопии и динамического светорассеяния показано, что суспензия оксида церия (образец 1) (рН ≈ 6) со средним размером частиц 120 нм дополнительно содержит полиакриловую кислоту (ПАК) и второй неионогенный полимер, предположительно полиакриламид (ПААМ), что создает условия для электростатической и пространственной стабилизации частиц абразива. Показано, что перевод суспензии (образец 1) в кислую область значений рН 3–1,5 приводит к бимодальному распределению частиц абразива по размерам, где, наряду с агрегатами размером от 1200 до 4000 нм, появляются частицы диаметром 45–30 нм.

Суспензия (образец 2) (рН ≈ 3,5) со средним размером частиц 100–120 нм не содержит поликарбоксилатов, а её стабильность обусловлена присутствием низкомолекулярной глутаминовой кислоты. Исходя из известного поведения рассматриваемых суспензий в процессе ХМП STI кремниевых пластин, сформулирована роль и механизм работы входящих в них модифицирующих добавок.

Ключевые слова: оксид церия, суспензия, микроэлектроника, химико-механическая планаризация, мелкощелевая изоляция, размер частиц, полиакриловая кислота, глутаминовая кислота

A comparative physicochemical analysis of industrial aqueous suspensions of cerium oxide abrasive particles used in the processes of chemical-mechanical planarization (CMP) of plates with shallow trench isolation (CMP STI) was carried out. IR spectroscopy and dynamic light scattering showed that the cerium oxide suspension (pH ≈ 6) with an average particle size of 120 nm additionally contains polyacrylic acid (PAA) and a second non-ionic polymer, presumably polyacrylamide (PAAM), which creates conditions for electrostatic and spatial stabilization of abrasive particles. It has been shown that the transfer of the suspension (sample 1) to the acidic pH range of 3–1.5 leads to a bimodal distribution of abrasive particles by size, where, along with aggregates ranging in size from 1200 to 4000 nm, particles with a diameter of 45–30 nm appear.

The suspension (sample 2) (pH ≈ 3.5) with an average particle size of 100–120 nm does not contain polycarboxylates, and its stability is due to the presence of low molecular weight glutamic acid. Based on the known behavior of the suspensions in question in the process of CMP of STI silicon wafers, the role and mechanism of operation of the modifying additives included in them are formulated.

Keywords: cerium oxide, suspension, microelectronics, chemical-mechanical planarization, shallow trench isolation, particle size, polyacrylic acid, glutamic acid

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-01-51-56

Введение

Мелкощелевая изоляция с помощью неглубоких траншей (STI – Shallow Trench Isolation) является одной из ключевых технологий в производстве современных интегральных схем (чипов) и используется для электрической изоляции отдельных транзисторов и других компонентов на кремниевой подложке [1–3].

Технология STI представляет собой многоступенчатый процесс последовательного формирования на подложке эпитаксиального кремния слоёв диэлектриков, включая тонкие слои оксида (SiO₂) и нитрида кремния (Si₃N₄), с последующим травлением траншей и их запылением оксидом кремния (SiO₂), который служит изоляцией для разделения активных областей микроэлектронных устройств.

Поскольку для заполнения траншей преимущественно используется метод химического осаждения из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition, CVD), полное избирательное попадание диэлектрика исключительно в траншею невозможно, и оксид кремния заполняет не только их, но и всю поверхность пластины, создавая неровную топографию (рис. 1). Исходя из этого, избыточный SiO₂,

аккумулированный на поверхности, подлежит удалению методом химико-механической планаризации (ХМП), который в данном случае носит название ХМП STI.



Рис. 1. Схема процесса химико-механической планаризации пластин с мелкощелевой траншейной изоляцией (ХМП STI).

Суть метода ХМП заключается в выравнивании поверхности полупроводниковых пластин за счёт сочетания двух механизмов: химического взаимодействия абразивных суспензий с поверхностным слоем полируемой пластины и механического удаления продуктов реакции специальными полировальными материалами [4–7].

Установки для проведения ХМП имеют однотипный принцип действия и обеспечивают механический контакт полируемой пластины и полировального материала через слой непрерывно подаваемой суспензии, представляющей собой водную дисперсию

абразивных частиц и дополнительных химически активных компонентов.

Абразив выполняет механическую функцию, удаляя микронеровности, а химические компоненты взаимодействуют с поверхностью пластины, образуя мягкий реакционный слой, который затем удаляется с помощью полирующего материала [8].

Специфической особенностью процесса ХМП STI является не только необходимость удаления излишков оксида кремния со всей поверхности пластины, но и сохранение целостности активного слоя и траншейной изоляции. Защита активного слоя обеспечивается пленкой Si_3N_4 , играющей роль «маски», которая предотвращает любое повреждение поверхности под ней, а сама подлежит удалению после планаризации оксидного слоя методом мокрого травления.

Учитывая защитную роль нитридного слоя, для минимизации его истончения (эрозии) критически важно высокое соотношение скорости удаления оксида кремния к нитриду (далее – селективность скорости удаления). При этом слишком высокая селективность может привести к эффекту «dishing» – избыточному удалению SiO_2 в траншеях (рис. 2).

Наличие обоих дефектов может вызвать нарушение изоляции транзисторов и транзисторных компонентов друг от друга, что негативно повлияет на работоспособность микросистемных устройств [9].

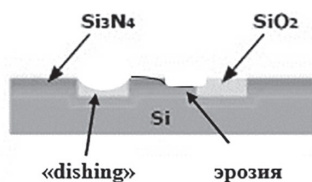


Рис. 2. Схема эрозии и «dishing» в процессе ХМП STI.

Термин «селективность» в процессе ХМП STI применяется к специальным полирующим суспензиям, обладающим высокой скоростью удаления оксидных слоев по отношению к нитридным.

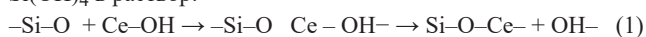
Согласно условной классификации, к суспензиям с низкой и средней селективностью относят суспензии, в которых соотношение скоростей лежит в диапазоне от 10 до 50. Суспензии с высокой селективностью имеют коэффициент соотношения скоростей больше 50. При этом механизм действия суспензий разной степени селективности может различаться [10].

Селективные суспензии содержат в качестве абразивных частиц оксид церия (CeO_2) и специальные добавки, которые, помимо влияния на скорости удаления слоев диэлектриков различной химической природы, могут одновременно выполнять роль защитных коллоидов абразива, обеспечивая стабильность суспензий, а также пассиваторов, создающих защитный барьер на нитридной пленке.

Для анализа влияния модифицирующих добавок на свойства суспензий необходимо понимать механизм их химического взаимодействия с пленками оксида и нитрида кремния.

Наиболее распространенным механизмом, описывающим взаимодействие абразивной суспензии с пленкой SiO_2 , является механизм, в основу которого положена модель «химического зуба» (Chemical Tooth model), предложенная Куком [11] для полировки стекла. Под «химическим зубом» Кук предполагал наличие высокой адгезии оксида церия к оксиду кремния, способствующую разрушению связей на поверхности пленки SiO_2 .

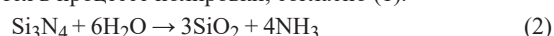
Согласно этой модели, оксид церия, диспергированный в воде, содержит группы Ce-OH , которые реагируют с поверхностными участками Si-O- , образуя Ce-O-Si , и впоследствии «высвобождают» Si(OH)_4 в раствор:



Поскольку связи Ce-O-Si прочнее, чем связи Si-O-Si , во время сдвиговых воздействий связи $-\text{Si-O-Si}-$ разрываются, в результате чего происходит удаление определенного количества пленки SiO_2 как химическим, так и механическим способом.

Говоря о взаимодействии суспензии оксида церия с пленкой Si_3N_4 , которое, согласно задачам процесса ХМП STI, должно быть сведено к минимуму, необходимо принять во внимание, что нитрид кремния тверже, чем диоксид кремния или церия. Исходя из этого, считается, что полировка нитрида происходит следующим образом: поверхность пленки Si_3N_4 при воздействии воды легко

гидролизует до оксида кремния и аммиака (2), который затем легко удаляется в процессе полировки, согласно (1).



При этом полагают, что в процессе ХМП STI удаляется не весь нитридный слой, а только его поверхностная часть, состоящая из оксида кремния [12].

Процесс гидролиза, в результате которого поверхность Si_3N_4 преобразуется в $-\text{Si-O-Si-}$ и NH_3 , был подробно изучен в работе [13]. Авторы показали, что во время ХМП химически модифицированный поверхностный слой нитрида может дополнительно гидратироваться в присутствии воды, при этом гидролизованный оксид кремния удаляется механически в виде осадка (схема 3):



Приведенное авторами уравнение не сбалансировано. Это говорит о том, что если преобразование нитрида кремния в оксид будет подавлено, то удаление нитрида может быть предотвращено, поскольку частицы церия мягче, чем нитридная пленка.

Предотвратить окисление нитрида кремния до оксида и препятствовать его удалению можно путем добавления к суспензии различных низкомолекулярных соединений, таких как уксусная, яблочная кислоты, а также аминокислоты – аспарагиновой, глутаминовой, пролина и других. За счет наличия карбоксильных или одновременно карбоксильных и аминогрупп, они способны к адсорбции на поверхности частиц абразива, изменяя их заряд и степень гидратации. Это повышает агрегативную устойчивость суспензии и способствует увеличению селективности процесса, благодаря замедлению взаимодействия с нитридными областями при сохранении высокой активности по отношению к оксиду кремния [14, 15].

Так, в патентах [16, 17] сообщалось, что суспензии на основе оксида церия с добавлением уксусной кислоты обладают умеренной селективностью (28 при $\text{pH} = 4,2$), а повышение pH среды от 4 до 5,8 и выше резко снижает селективность с 28 до 1,35 [18]. В работе [19] отмечено, что селективность суспензии церия (содержание абразива от 0,5 до 2 масс. %) можно повысить введением в ее состав молочной, яблочной или винной кислот, которые в диапазоне pH от 6,2 до 8,2 обеспечивают умеренную или высокую селективность. Такие добавки, как глутаминовая и аспарагиновая кислоты, показали селективность в диапазоне 100 при pH среды 3,3, а лаурилбензолсульфоновая кислота – 61 при pH 7,5.

В работах [20, 21] установлено, что селективность суспензии на основе церия (1 масс.%) с добавлением L-пролина составляет 100 и носит устойчивый характер в широком диапазоне значений pH среды от 6 до 10. Было предположено, что снижение скорости полировки нитридного слоя связано с взаимодействием аминокислот с полируемой поверхностью.

В работе [22] сказано, что некоторые аминокислоты, такие как L-аргинин и L-лизин, снижают скорость полировки как нитрида кремния, так и оксида, что было связано авторами с наличием в этих кислотах дополнительной аминогруппы.

В работе [13] исследовали влияние пролина и других аминокислот на полировку нитрида кремния при pH среды 9,7. Показано, что высокая селективность может быть достигнута с применением добавок, содержащих аминогруппу в альфа-положении.

В работе [10] исследовали суспензию оксида церия, модифицированную глутаминовой кислотой. Было показано, что при pH 3 скорость полировки нитрида кремния практически равна нулю, в то время как скорость полировки оксида кремния составляет около 17 нм/мин.

В патенте [23] показано, что суспензии с глутаминовой кислотой достигают селективности 266 при pH 5. Это отличается от данных, приведенных в патенте [24], где отмечено, что при использовании суспензии на основе церия с 1 масс.% твердых веществ и 1% глутаминовой кислоты при pH 3,3 наблюдалась селективность 91%, что не согласуется с данными работы [10]. Расхождения в результатах могут быть объяснены с позиции разной концентрации абразивных частиц в суспензиях, а также большим разбросом в значениях pKa глутаминовой кислоты, которые составляют 2,19, 4,25 и 9,67 [25].

Приведенные в примерах аминокислоты, являясь хорошими диспергаторами и регуляторами селективности, слабо выполняют функцию пассиваторов, поскольку при длительном механическом воздействии могут подвергаться деструкции [14].

Помимо низкомолекулярных добавок к суспензиям, известно применение полимерных соединений, среди которых наибольшее распространение получила полиакриловая кислота (ПАК), а также её производные, в том числе комплексы с неионогенными полимерами, способные одновременно стабилизировать абразивные частицы суспензии и избирательно взаимодействовать с диэлектриками [4, 5], проявляя симбиоз физической адсорбции и конформационных изменений макромолекул, как на поверхности абразива, так и на поверхности полируемых слоёв.

В работе [26] установлено, что добавление поверхностно-активных веществ на основе полиакриловой кислоты в суспензию оксида церия повышает её селективность примерно до 70%. Это было объяснено с позиций избирательной адсорбции.

В работе [27] показано, что суспензии церия с полиметакриловой кислотой обеспечивают высокую селективность при нейтральном pH, где достигается баланс между протонированной и депротонированной формами ПАК и создаются оптимальные условия для электростатической и пространственной стабилизации частиц. В то время как селективность в щелочной и кислой средах гораздо ниже.

Помимо монопассиваторов, полирующие суспензии могут одновременно содержать несколько полимерных добавок. Например, известно сочетание ПАК с соединениями, содержащими химически активные аминогруппы ($-\text{NH}_2$). Механизм действия таких комплексных пассиваторов основан на способности к избирательной адсорбции. Полиакриловая кислота способна образовывать координационные связи с поверхностными атомами церия, в то время как аминогруппы преимущественно адсорбируются на нитриде кремния с образованием водородных связей с поверхностными гидроксильными группами. Эти взаимодействия приводят к формированию плотного слоя толщиной от 1 до 5 нанометров, который защищает нитридную пленку и существенно замедляет процесс её удаления [28].

Особый интерес представляют пассиваторы, содержащие одновременно ПАК и неионогенные диспергаторы, такие как полиэтиленгликоль (ПЭГ), поливиниловый спирт (ПВС), поливинилпирролидон (ПВПД), полиакриламид (ПААМ) и др., между которыми в слабых кислых средах, где диссоциация карбоксильных групп поликислоты частично или полностью подавлена, могут образовываться полимер-полимерные комплексы (ППК), стабилизированные кооперативной системой водородных связей [29].

Известно, что ПАК в чистом виде более эффективно повышает селективность скорости удаления, чем пассивирует поверхность Si_3N_4 , что приводит к эрозии нитридного слоя. Полимер-полимерный комплекс, благодаря сетчатой структуре (рис. 1.32 [30]), позволяет не только эффективно стабилизировать суспензию, но и пассивировать поверхность Si_3N_4 , защищая её от избыточной эрозии и оседания на ней частиц абразива.

В целом, если сравнивать низко- и высокомолекулярные добавки между собой, то очевидно, что особенностью вторых является их более высокая адаптационная способность к рельефу поверхности частиц и полируемых плёнок, благодаря гибкости полимерных цепей [29]. Это обеспечивает равномерную пассивацию поверхности и более эффективную защиту по сравнению с низкомолекулярными соединениями [30]. Кроме того, полимерные пассиваторы демонстрируют лучшую стабильность суспензий в рабочих условиях процесса ХМП. Однако введение полимерных модификаторов селективности и пассивации, в отличие от низкомолекулярных, может привести к значительной потере производительности процесса из-за ослабления абразивности частиц церия.

Возвращаясь к описанным выше механизмам химического взаимодействия суспензий церия с пленками оксида и нитрида кремния, очевидно, что модифицирующие добавки можно разделить на три группы: добавки, которые препятствуют только гидролизу поверхности нитрида кремния; добавки, которые блокируют только Ce^{3+} на поверхности абразивной частицы; и добавки, которые одновременно блокируют Ce^{3+} и препятствуют гидролизу поверхности нитрида кремния. При этом общим для них является не только обеспечение высокой селективности, но и сохранение стабильности дисперсий, а также сведение к минимуму поверхностных дефектов на полируемой пластине [29, 31].

Исходя из столь сложных взаимодействий, характерных для процесса ХМП STI, правильный выбор модифицирующих добавок воз-

можен только на основании глубокого анализа состава суспензий. Однако информация о селективных суспензиях является закрытой и содержится, в основном, в патентах и незначительном числе научных статей, доступных в открытых источниках, что позволяет сделать лишь общие выводы об их составе. Это вызывает необходимость проведения физико-химического анализа промышленных образцов с целью идентификации их состава, результаты которого имеют значение не только для понимания механизмов работы конкретных полирующих композиций, но и для оптимизации рецептур новых полировальных суспензий, используемых в микроэлектронных технологиях.

Цель настоящей работы заключалась в сравнительном анализе водных суспензий абразивных частиц оксида церия для определения наличия в них функциональных добавок, обеспечивающих стабильность дисперсных систем и позволяющих прогнозировать результаты планаризации при их применении в процессе ХМП STI.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали водную суспензию оксида церия (CeO_2) марки AGC Seimicron производства Hitachi (Япония) (далее – образец 1), и коммерческую водную суспензию CeO_2 (Китай) (далее – образец 2), предназначенные для процесса ХМП STI и, согласно данным производителей, имеющие селективность скоростей удаления $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ – 16/1 и 40/1, соответственно.

Образец 1 представлял собой непрозрачную жидкость светлого бежевого цвета с pH 6. Для проведения исследований его, согласно рекомендациям производителя, доводили до рабочей концентрации путем разбавления деионизированной водой в пять раз и подвергали интенсивному перемешиванию и ультразвуковой обработке в течение 20–30 минут для разрушения возможных агрегатов и обеспечения равномерности распределения частиц.

Образец 2 представлял собой полупрозрачную опалесцирующую жидкость, характеризовался более выраженной кислотностью (pH \approx 3,5) и отличался, по сравнению с образцом 1, большей седиментационной устойчивостью при хранении.

Предполагая наличие в суспензиях полиэлектролитных добавок, значения pH суспензии варьировали от 1,5 до 9, используя 0,5 М раствор соляной кислоты (HCl) и 1 М раствор КОН. Контроль pH осуществляли ионным pH-метром марки «Эксперт» с точностью $\pm 0,01$.

Для определения наличия в суспензии высокомолекулярных и низкомолекулярных компонентов и уточнения их природы использовали метод инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии). Образец готовили путем выпаривания суспензии при температуре 50°C в течение 12–24 часов до постоянной массы сухого остатка, который затем измельчали в порошок и прессовали в таблетки толщиной около 0,5 мм. Такой способ позволил получить качественные спектры без посторонних примесей и влияния влаги. Спектры регистрировали на приборе Фурье-ИК-спектрометр Bruker Vertex 70v, алмазная GladiATR (Bruker Optik GmbH, Германия). Приведенные в работе ИК-спектры суспензий анализировали с применением компьютерного поиска по библиотеке спектральных данных OMNIC Spectra (Thermo Fisher Scientific Inc., США).

Размер частиц определяли методом динамического светорассеяния на анализаторе размеров частиц Photocor Mini (ООО «Фотокор», Россия) с диапазоном измерения от 1 нм до 10 мкм. Прибор позволяет регистрировать флуктуации интенсивности рассеянного света и рассчитывать автокорреляционную функцию, из которой по уравнению Стокса-Эйнштейна вычисляют эффективный диаметр (размер) частиц. Для исключения множественного рассеяния суспензию предварительно разбавляли деионизированной водой в соотношении 1:100 и тщательно перемешивали.

Результаты и обсуждение

На рис. 3 приведен инфракрасный спектр (ИК-спектр) образца 1. Наиболее интенсивные пики наблюдаются при 1710 и 1550 cm^{-1} , что соответствует валентным колебаниям карбонильной группы ($\text{C}=\text{O}$) и асимметричным колебаниям карбоксилатного иона ($-\text{COO}^-$). Одновременное присутствие этих двух полос указывает на частичную диссоциацию карбоксильных групп и существование полимера в смешанной кислотно-солевой форме. Широкая полоса в области 3500–2500 cm^{-1} обусловлена колебаниями $-\text{O}-\text{H}$ групп и указывает на наличие водородных связей, типичных для полиакриловой кислоты (ПАК) и её производных. Дополнительные пики при

2930 см⁻¹ связаны с валентными колебаниями связей С–Н в метиленовых фрагментах основной цепи полимера, а в области 1250–1150 см⁻¹ и 1100–1000 см⁻¹ наблюдаются полосы, соответствующие валентным колебаниям связей С–О и С–О–С, характерным для поликарбоксилатных соединений.

Можно заметить, что в полученном спектре имеет место полоса поглощения 3200–3400 см⁻¹, характерная для амидных групп, что может свидетельствовать о присутствии в суспензии полиакриламида. Так как данные полосы 3200–3400 см⁻¹ (ПААМ) и 3500–2500 см⁻¹ (ПАК) частично накладываются, требуется проведение дополнительных исследований для уточнения наличия неионогенного полимера в системе.

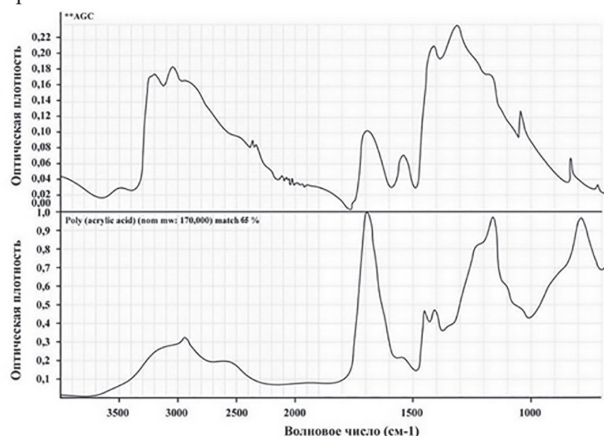


Рис. 3. Инфракрасный спектр суспензии оксида церия – образец 1.

Вероятнее всего, это связано с небольшим (примерно 65%) совпадением характерных полос поглощения по результатам сравнения полученного спектра с эталонным спектром ПАК (ММ около 170000). Такое невысокое значение может быть вызвано расхождениями в молекулярных массах образца и эталона, а также не исключает наличие в суспензии производных ПАК, например, полиакриламида, либо других полимеров, идентификация которых в силу сверхмалой концентрации (порядка 0,01–0,03 масс.%) в суспензии затруднена.

Для подтверждения сформулированных по результатам анализа ИК-спектров предположений в работе определены размеры абразивных частиц исходной суспензии (рН 6), а также подкисленной до рН 1,5 и нейтрализованной до рН 9 (рис. 4).

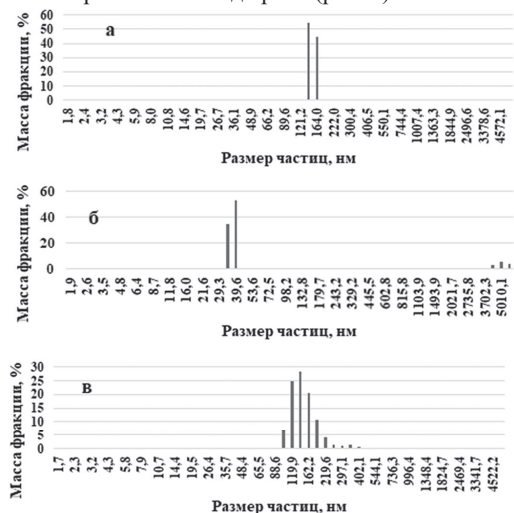


Рис. 4. Распределение частиц по размерам суспензии оксида церия. Образец 1 при: а – рН 6; б – рН 1,5; в – рН 9.

Из диаграммы (рис. 4а) видно, что при исходном рН 6 средний гидродинамический размер частиц составляет примерно 140 нм и кривая распределения носит мономодальный характер. Это указывает на хорошую коллоидную защиту абразивных частиц, предотвращающих их агломерацию. Вероятно, часть сегментов ПАК за счет СОО– групп адсорбируется на поверхности СеО₂, а часть находится в жидкой фазе суспензии, образуя гидратированный барьер. Это создает не только электростатическое отталкивание за счет отрицательного заряда СОО–, но и стерическую защиту, препятствующую сближению частиц. Однако при таком среднем размере частиц должно быть их самопроизвольное оседание в поле сил тяжести, что и наблюдается при хранении суспензии.

При снижении рН суспензии оксида церия до 1,5 (рис. 4б) наблюдается уменьшение размера частиц до 30–40 нм, что связано либо с частичной десорбцией полимера и изменением конформации его макромолекул из-за протонирования карбоксильных групп, либо с возможным взаимодействием ПАК с неионогенным полимером с образованием интерполимерного комплекса (ИПК), стабилизированного кооперативной системой водородных связей, который в кислой области значений рН представляет собой мелкодисперсный порошок (от 20 до 40 нм). При таком среднем размере частиц система является истинно коллоидной или ультрамикроретерогенной и устойчивой к оседанию частиц в поле силы тяжести.

При рН 9 средний диаметр частиц суспензии увеличивается до 150 нм. При этом имеет место более широкое распределение частиц по диаметрам (рис. 4 в). Перевод суспензии в щелочную среду приводит к нарушению баланса между силами отталкивания и притяжения и частичному исчезновению электростатической стабилизации, т.е. незначительное увеличение размера частиц может быть обусловлено изменением их поверхностного заряда. Однако отсутствие агрегации в системе при этом рН указывает на сохраняющуюся влияние полиакриловой кислоты (ПАК), наличие которой в суспензии подтверждено методом ИК-спектроскопии. Полиакриловая кислота, имея в этой области значений рН отрицательный заряд, сохраняет способность адсорбироваться на поверхности частиц и образовывать плотный полимерный слой – защитный коллоид, обеспечивающий стабилизацию системы за счет пространственного разделения частиц и увеличения барьера при их сближении.

На рис. 5 представлен ИК-спектр суспензии – образец 2. Видно, что на спектрах присутствуют характерные полосы поглощения в диапазоне от 3200 до 3400 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям связей О–Н и Н–Н. Это указывает на наличие в составе суспензии аминогрупп или аминокислотных соединений. В области от 2850 до 2960 см⁻¹ проявляются слабые полосы валентных колебаний связей С–Н. Наличие интенсивных полос при 1550–1650 см⁻¹ и 1380–1450 см⁻¹ связано с колебаниями С=О и С–N, характерными для структур α-аминокислот. В области 1000–1100 см⁻¹ наблюдаются слабые пики, обусловленные колебаниями С–О и С–N связей.

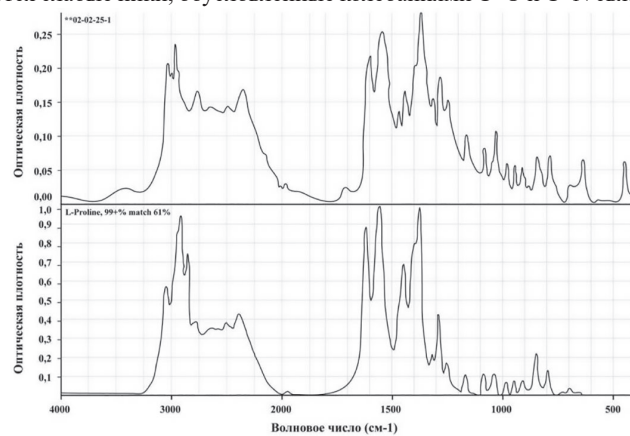


Рис. 5. Инфракрасный спектр суспензии оксида церия.

Первичная идентификация, основанная на сравнении спектров суспензии с библиотечными, дает совпадение основных полос поглощения с L–пролином (около 61%), что не является однозначным и требует критического рассмотрения.

Характер полос, наблюдаемых в диапазонах 3200–3400 см⁻¹, 1550–1650 см⁻¹ и 1380–1450 см⁻¹, позволяет предположить наличие соединения с двумя карбоксильными группами, что характерно для глутаминовой кислоты. Известно [11], что для глутаминовой кислоты при рН от 3 до 5 (это соответствует рабочему рН суспензии образец 2 (рН 3,5)) характерна протонизация аминогрупп с образованием положительного заряда, что будет способствовать образованию прочных координационных связей с поверхностью СеО₂ по сравнению с пролином, содержащим вторичный азот (рис. 6).

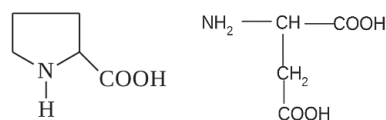


Рис. 6. Структурные формулы пролина и глутаминовой кислоты.

Это косвенно подтверждают результаты работ [13, 31–34], рассматривающих процесс ХМП STI, в которых показано, что суспензии, содержащие L–пролин, эффективно работают при рН от 8 до 9.

препятствующих сближению частиц. Не исключено, что в суспензии (образец 1), помимо основного полимера, присутствует неионогенный полимер, вступающий с ПАК в реакцию комплексообразования. Вероятность подобного взаимодействия также объясняет устойчивость системы в широком диапазоне значений pH.

В отличие от этого, суспензия (образец 2) стабилизируется, главным образом, за счет электростатических и координационных взаимодействий между аминокислотными группами глутаминовой кислоты и ионами церия. При повышении pH среды степень протонирования снижается, электростатическое отталкивание ослабевает, что приводит к быстрой агрегации и укрупнению частиц.

Анализ распределения частиц по размерам при варьировании pH среды также отражает различие в механизмах стабилизации. Образец 1 обладает стабильной монодисперсностью во всем диапазоне pH среды, тогда как образец 2 демонстрирует потерю устойчивости при переходе в нейтральную и щелочную среды. Это подтверждает кардинальные различия в действии низкомолекулярных стабилизаторов и стабилизаторов полимерной природы.

Полученные результаты представляют практический интерес для разработки новых полировальных высокоселективных суспензий на основе оксида церия, предназначенных для тонких технологических операций в микроэлектронном производстве.

Литература

1. Srinivasan R., Dandu P.V., Babu S.V. Shallow Trench Isolation Chemical Mechanical Planarization: A Review // *Journal of The Electrochemical Society*. 2015. Vol. 164, N11. P. 5029–5039. DOI: 10.1149/2.0071511jss.
2. Steigerwald J.M., Murarka S.P., Gutmann R.J. *Chemical Mechanical Planarization of Microelectronic Materials*. New York: John Wiley & Sons, 2008. 337 p. ISBN 978-0-471-13827-7. DOI: 10.1002/9780470286404.
3. Oliver M.R. *Chemical-Mechanical Planarization of Semiconductor Materials*. New York: Springer-Verlag, 2004. 428 p. ISBN: 978-3-540-20251-0. DOI: 10.1007/978-3-662-10046-3.
4. Raghavan S., Keswani M., Jia R. Particulate Science and Technology in the Engineering of Slurries for Chemical Mechanical Planarization // *KONA Powder and Particle Journal*. 2008. Vol. 26. P. 94–105. DOI: 10.14356/kona.2008009.
5. Basim G., Vakarelski I., Moudgil B. Role of Interaction Forces in Controlling the Stability and Polishing Performance of CMP Slurries // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003. Vol. 263, N2. P. 506–515. DOI: 10.1016/s0021-9797(03)00273-9.
6. Гольдштейн П.В., Осипенко Н.М. Химико-механическое полирование. Часть 1. Основные закономерности: обзор // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика*. 2011. С. 26–42. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/himiko-mehnicheskoe-polirovanie-chast-1-osnovnyye-zakonomenosti-obzor> (дата обращения: 03.02.2026).
7. Zantye P.B., Kumar A., Sikder A.K. Chemical Mechanical Planarization for Microelectronics Applications // *Materials Science and Engineering R*. 2004. Vol. 45. P. 89–220. DOI: 10.1016/j.mserr.2004.06.002.
8. Tian Y.B., Zhong Z.W., Ng J.H. Effects of Chemical Slurries on Fixed Abrasive Chemical-mechanical Polishing of Optical Silicon Substrates // *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*. 2013. Vol. 14, N11. P. 1447–1454. DOI: 10.1007/s12541-013-0195-7.
9. Liang H., Kaufman F., Sevilla R., Anjur S. Wear phenomena in chemical mechanical polishing // *Wear*. 1997. Vol. 211, N2. P. 271–279. DOI: 10.1016/s0043-1648(97)00124-2.
10. Manivannan R., Ramanathan S. Role of Abrasives in High Selectivity STI CMP Slurries // *Microelectronic Engineering*. 2008. Vol. 85. P. 1748–1753. DOI: 10.1016/j.mee.2008.04.031.
11. Cook L.M., Chemical processes in glass polishing // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1990. Vol. 120. P. 152–171. DOI: 10.1016/0022-3093(90)90199-9.
12. Hu Y., Gutmann, R. J., Chow, T. P. Silicon Nitride Chemical Mechanical Polishing Mechanisms // *Journal of the Electrochemical Society*. 1998. Vol. 145, N11. P. 3919–3925. DOI: 10.1149/1.1838883.
13. America W.G., Babu S.V. Slurry Additive Effects on the Suppression of Silicon Nitride Removal during CMP // *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2004. Vol. 7, N12. P. 327–330. DOI: 10.1149/1.1814491.
14. Kim S.K., Sohn H.M., Paik U., Katoh T., Park J.G. CMP Characteristics of Plasma-Enhanced Tetraethylorthosilicate and Chemically Vapor-Deposited Si₃N₄ Films with Ceria Slurries // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2004. Vol. 43. P. 7434–7438. DOI: 10.1143/jjap.43.7434.
15. Dandu P.R.V., Peethala B.C., Amanapu H. P., Babu S.V. Silicon Nitride Film Removal during CMP Using Ceria-Based Dispersions // *Journal of the Electrochemical Society*. 2011. Vol. 158, N8. P. 763–769. DOI: 10.1149/1.3596181.
16. Grover G.S., Mueller B.L. Chemical-mechanical polishing slurry for polishing tungsten. Патент US 5759917. Заявл. 27.06.1995. Оpubл. 02.06.1998.
17. Grover G.S., Mueller B.L., Wang S. Chemical mechanical polishing composition and process. Патент US 6689692. Заявл. 21.12.2001. Оpubл. 10.02.2004.
18. Grover G.S., Mueller B.L., Wang S. Chemical mechanical polishing compositions for metal and associated materials and method of using same. Патент US 6984588. Заявл. 28.03.2003. Оpubл. 10.01.2006.
19. Srinivasan R., Babu S.V., America W.G., Her Y.-S. Chemical mechanical polishing slurries for copper and associated materials. Патент US 6627107. Заявл. 19.10.2001. Оpubл. 30.09.2003.
20. Srinivasan R., Babu S.V., America W.G., Her Y.-S. Chemical mechanical polishing slurries and cleaners containing sarcosine. Патент US 6468910. Заявл. 19.10.2001. Оpubл. 22.10.2002.
21. Srinivasan R., Babu S.V., America W.G., Her Y.-S. Chemical mechanical polishing slurries for copper and associated materials. Патент US 6627107. Заявл. 19.10.2001. Оpubл. 08.04.2003.
22. Srinivasan R., Babu S.V., America W.G., Her Y.-S. Chemical mechanical polishing slurries and cleaners containing ascorbic acid. Патент US 6491843. Заявл. 19.10.2001. Оpubл. 17.12.2002.
23. Carter P.W., Johns T.P. Slurry Chemistry Effects on Oxide and Tantalum Chemical Mechanical Polishing // *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2005. Vol. 8, N8. P. G218–G220. DOI: 10.1149/1.1945368.
24. Kido T., Ichikawa K. Polishing method and polishing composition. Патент US 6436835. Заявл. 28.09.2000. Оpubл. 20.08.2002.
25. Leininger A.L. *Principles of Biochemistry*. New Delhi: CBS Publishers, 1984. 107 p. ISBN: 978-0471089710.
26. Katoh T., Kang H.G., Paik U., Park J.G. Novel ceria abrasive with polymer core and ceria shell for improved shallow trench isolation chemical mechanical planarization // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2003. Vol. 42, N3. P. 1150–1153. DOI: 10.1143/jjap.42.1150.
27. Kim S.Y., Lee S., Paik U., Katoh T., Park J.G. Effect of ceria abrasives with different shapes and sizes for STI CMP // *Journal of Materials Research*. 2003. Vol. 18, N9. P. 2163–2171. DOI: 10.1557/JMR.2003.0302.
28. Pan G., Kato T., Lee W., Jeon H. Paik Surfactant Effect on Oxide-to-Nitride Removal Selectivity of Nano-abrasive Ceria Slurry for Chemical Mechanical Polishing // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2003. Vol. 42, N8A. P. 5420–5425. DOI: 10.1143/JJAP.42.5420.
29. Kim S., Seo, J., Kim J. H., Paik U. Adsorption behavior of anionic polyelectrolyte for chemical mechanical polishing // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2008. Vol. 319, N1. P. 48–52. DOI: 10.1016/j.jcis.2007.10.052.
30. Seo, J., Moon, J., Moon, S., & Paik, U. (2015). Interpolymer complexes of poly(acrylic acid) and poly(ethylene glycol) for low dishing in STI CMP // *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 353. P. 499–505. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.06.063.
31. Coutinho C.A., Gupta V. K., Borkar R.V., Santos J.P., Khan S.A., Lu X. Novel ceria-polymer microcomposites for chemical mechanical polishing // *Applied Surface Science*. 2008. Vol. 255, N5. P. 3090–3096. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.08.101.
32. Praveen B.V.S., Manivannan R., Umashankar T.D., Cho B.J., Park J.G., Ramanathan S. Abrasive and Additive Interactions in High Selectivity STI CMP Slurries // *Microelectronic Engineering*. 2014. Vol. 114. P. 98–104. DOI: 10.1016/j.mee.2013.10.004.
33. Petterson A., Marino G., Pursiheimo A., Rosenholm J.B. Electrostatic stabilization of Al₂O₃, ZrO₂, and 3Y-ZrO₂ suspensions: effect of dissociation and type of polyelectrolyte // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2000. Vol. 228, N1. P. 73–81. DOI: 10.1006/jcis.2000.6931.
34. Saraf S., Swami A., Singh A., Kumbhar A., Patil K. Understanding the Adsorption Interface of Polyelectrolyte Coating on Redox Active Nanoparticles Using Soft Particle Electrokinetics and Its Biological Activity // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014. Vol. 6, N8. P. 5472–5482. DOI: 10.1021/am405341j.