

精密与超精密加工

## 钽晶圆 CMP 抛光液成分与加工工艺参数的研究与优化

白西郁<sup>1</sup>, 李薇薇<sup>1\*</sup>, 钟荣峰<sup>2</sup>, 肖银波<sup>2</sup>, 王晓剑<sup>1</sup>, 许宁徽<sup>1</sup>

(1. 河北工业大学 电子信息工程学院, 天津 300401;

2. 广东惠尔特纳米科技有限公司, 广东 东莞 523000)

**摘要:** **目的** 通过电化学实验确定化学机械抛光液成分, 并以此进行化学机械抛光实验, 通过响应面法确定最佳工艺参数方案。**方法** 通过电化学实验结果确定甘氨酸和过硫酸钠、过氧化氢 2 种氧化剂的最佳组合与配比, 以此配制抛光液进行不同机械参数的 CMP 实验, 选择抛光压力、抛光盘转速、抛光液流 3 种工艺参数, 取值分别为 6.5~9.5 kg、30~90 r/min、45~105 mL/min, 利用响应面实验法确定最佳工艺参数组合方案。**结果** 通过电化学实验确定抛光液组分甘氨酸质量分数为 0.3%、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 质量分数为 3%, 应用响应面法确定的抛光压力、抛光盘转速、抛光液流量分别为 8.1 kg、70 r/min、79 mL/min, 分析得到各工艺参数按对抛光效果的影响程度从强到弱依次为: 抛光压力、抛光盘转速、抛光液流量。最终钽晶圆实验材料去除速率为 29.445 nm/min, 具有良好的表面质量, 其表面粗糙度为 0.152 nm。**结论** 甘氨酸能够降低腐蚀速率, 氧化剂能够加速钽腐蚀速率, 混合电化学实验结果表明, 甘氨酸也可以减缓氧化剂对钽腐蚀的促进作用, 因此甘氨酸可与氧化剂配合使用来控制对钽的腐蚀。使用响应面分析法可以确定最佳工艺参数方案, 所以采用响应面分析法可以降低实验成本, 提高实验效率。

**关键词:** 钽晶圆; 化学机械抛光; 电化学; 响应面法; 材料去除速率; 表面粗糙度

**中图分类号:** TN405 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)24-0133-11

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.24.012

## Research and Optimization of Composition and Processing Parameters of Tantalum Crystal Wafer CMP Polishing Slurry

BAI Xiyu<sup>1</sup>, LI Weiwei<sup>1\*</sup>, ZHONG Rongfeng<sup>2</sup>, XIAO Yinbo<sup>2</sup>, WANG Xiaojian<sup>1</sup>, XU Ninghui<sup>1</sup>

(1. College of Electronic Information Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China;

2. Guangdong Wellt-Nanotech Co., Ltd., Guangdong Dongguan 523000, China)

**ABSTRACT:** Tantalum wafer chemical mechanical polishing (CMP) is a key process in semiconductor manufacturing. The work aims to achieve a highly planar and smooth surface texture on the tantalum wafer. The effectiveness of CMP was determined by the combined effects of chemical corrosion and mechanical abrasion. In this study, electrochemical experiments were conducted to determine the optimal combination and ratio of glycine and persulfate, with hydrogen peroxide as oxidants.

收稿日期: 2024-03-06; 修订日期: 2024-07-03

Received: 2024-03-06; Revised: 2024-07-03

基金项目: 国家自然科学基金 (62275073)

Fund: National Natural Science Foundation of China (62275073)

引文格式: 白西郁, 李薇薇, 钟荣峰, 等. 钽晶圆 CMP 抛光液成分与加工工艺参数的研究与优化[J]. 表面技术, 2024, 53(24): 133-143.

BAI Xiyu, LI Weiwei, ZHONG Rongfeng, et al. Research and Optimization of Composition and Processing Parameters of Tantalum Crystal Wafer CMP Polishing Slurry[J]. Surface Technology, 2024, 53(24): 133-143.

\*通信作者 (Corresponding author)

The experiments utilized the Wuhan correst CS310M electrochemical workstation, with a mercury-oxidized mercury electrode as the reference, a platinum electrode as the auxiliary, and a tantalum electrode (with an exposed area of 1 cm<sup>2</sup>) as the working electrode. The optimal combination was found to be a mixture of glycine and hydrogen peroxide, with mass fractions of 0.3 wt.% and 3 wt.%, respectively, resulting in a corrosion rate of 0.005 62 mm/a. Subsequently, to establish the optimal range of process parameters for subsequent response surface experiments, single-factor CMP experiments were conducted using the electrochemically determined polishing solution. The process parameters tested were polishing pressure, polishing disc rotation speed, and polishing fluid flow rate, with values ranging from 6.5 to 9.5 kg, 30 to 90 r/min, and 45 to 105 mL/min, respectively. The experiments were performed on a 1-inch diameter, 1 000  $\mu\text{m}$  thick tantalum wafer that underwent preliminary grinding using the UNIPOL-1200S automatic polishing machine, with a GL-86 type velvet polishing pad. The optimal ranges for the polishing pressure, polishing disc rotation speed, and polishing fluid flow rate were determined to be 7 to 9 kg, 50 to 70 r/min, and 65 to 85 mL/min, respectively. Additionally, response surface experiments were designed based on the ranges determined by the single-factor experiments. CMP experiments were carried out according to the response surface experimental design, and the results were input into Design-Expert 13 software to establish a mathematical predictive model and plot response surface graphs. The model was validated to be effective and reasonable. Analysis of the response surface graphs revealed that the degree of influence on the polishing effect, from highest to lowest, was polishing pressure, polishing disc rotation speed, and polishing fluid flow rate. Therefore, the emphasis should be placed on adjusting the polishing pressure in the polishing experiments. The interaction between polishing pressure and polishing disc rotation speed significantly influenced the polishing effect, while the interaction between polishing pressure and polishing fluid flow rate, as well as the interaction between polishing disc rotation speed and polishing fluid flow rate, were not significant. Based on the mathematical model, the optimal process parameter combination was predicted, with a polishing pressure of 8.1 kg, a polishing disc rotation speed of 70 r/min, and a polishing fluid flow rate of 79 mL/min. Under these conditions, the achieved material removal rate and surface roughness were 29.445 nm/min and 0.152 nm, respectively. The study ultimately determines that glycine can slow down the corrosion rate, while oxidants can accelerate the corrosion rate of tantalum. Mixed electrochemical experiments show that glycine can also mitigate the promoting effect of oxidants on the corrosion of tantalum. Therefore, glycine can be used in conjunction with oxidants to control the corrosion of tantalum. The use of response surface analysis can determine the optimal process parameter scheme, yielding favorable polishing effects, thereby reducing experimental costs and improving experimental efficiency.

**KEY WORDS:** tantalum wafers; chemical mechanical polishing; electrochemistry; response surface methodology; material removal rate; surface roughness

钽, 原子序数为 73, 以化学符号 Ta 表示, 属于金属类别, 其显著的物理特性之一是具有约 3 017  $^{\circ}\text{C}$  的高熔点<sup>[1]</sup>。由于钽具有较好的化学惰性和稳定性, 因此适合在集成电路中作为阻挡层材料使用<sup>[2-6]</sup>。钽的表面质量对制造微电子器件至关重要<sup>[7]</sup>, 而为了实现钽的高去除速率和无缺陷的表面状态, 多采用化学机械抛光工艺<sup>[8]</sup>。

化学机械抛光 (CMP) 工艺结合化学腐蚀和机械磨削, 可减小材料表面粗糙度并提高材料表面质量<sup>[9-11]</sup>, 其中 pH 值、化学试剂种类及配比、抛光时间、抛光液流量等都会对材料去除率以及表面质量造成影响<sup>[12-17]</sup>。王娟等<sup>[18]</sup>在处理钽时, 通过添加化学试剂, 包括螯合剂、有机碱和表面活性剂等辅助材料, 减小了钽表面的粗糙度, 从而提升了钽的抛光效果, 这为深入探索钽的化学机械抛光 (CMP) 机制提供了实验基础。Shukla 等<sup>[19]</sup>使用氧化铝、碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 浆料以及柠檬酸 ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) 或酒石酸 ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ) 作为络合剂来对钽 (Ta) 进行化学机械抛光, 研究了 pH 值、络

合剂浓度、压力和旋转速度对 Ta 去除率的影响, 并通过动电位极化曲线和等效电路对实验结果进行了分析。李月等<sup>[20]</sup>根据电化学结果分析发现, 在碱性抛光液环境中, 引入非离子表面活性剂能够导致钽的腐蚀电位随非离子表面活性剂浓度的增加呈现显著的负移趋势。Kuiry 等<sup>[21]</sup>研究发现, 钽金属在酸性和碱性条件下会发生氧化, 而在碱性区域氧化速率更高, 在碱性条件下, 若有  $\text{H}_2\text{O}_2$  存在, 钽会溶解, 且在 pH 为 12 时溶解速率更高, 在 pH 为 2 的溶液中, 钽表面形成了薄的不透水氧化层, 而在 pH 为 12 的溶液中形成了多孔层。Chen 等<sup>[22]</sup>研究发现, 向过氧化氢抛光液中加入乙酸和磷酸可以有效改善钽表面质量, 降低  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  的形成速率, 提高化学去除率, 显著改善了 Ta 的平坦性和表面粗糙度。Dong 等<sup>[23]</sup>研究发现, 醋酸甲脒 (FA) 作为一种有效的新型络合剂, 能够提高钽的去除速率。他们通过原子力显微镜和其他研究方法发现, 当使用 1.5% (质量分数) 的 FA 时, 钽的去除速率为 1 503  $\mu\text{m}/\text{min}$ , 表面质量也得到显著改

善。卞达等<sup>[24]</sup>利用响应面法,发现对于单晶硅抛光效果来说,抛光压力是主要影响因素,其次是转速,流量的影响较小,并且提出了最佳工艺组合。

对钼 CMP 的诸多研究都考虑了化学试剂因素的影响,对工艺参数因素考虑较少,未能提出系统的 CMP 方案来提升钼的表面质量。本研究通过电化学性能测试验证抛光液中甘氨酸与 2 种氧化剂的相互作用效果,使用响应面实验确定最佳工艺参数组合,从抛光液和抛光工艺 2 个方面,系统研究确定钼 CMP 的最合理的方案,全面提升钼 CMP 的表面质量,以达到集成电路的要求。

1 实验

1.1 电化学实验

电化学实验所使用设备为武汉科斯特 CS310M 电化学工作站,参比电极为汞-氧化汞,辅助电极为铂电极,工作电极为钼(暴露面积 1 cm<sup>2</sup>)。对钼在不同实验试剂组合条件下进行电化学测试,通过电化学工作站进行极化曲线测量,以评估钼在不同环境下的腐蚀行为和电化学特性。在对钼材料进行电化学测试时,通过开路电位扫描和 Tafel 曲线测定,设置扫描范围为±2 V,持续时间为 600 s。打开 ZSimpWin 软件,并导入钼的电极数据。选择合适的拟合方法。运行 Tafel 拟合分析,软件会自动生成拟合曲线和拟合参数。根据拟合参数,可以得出钼的腐蚀电位和腐蚀电流密度。Tafel 曲线扫描范围为开路电位±500 mV,扫描速率为 0.5 mV/s。实验中选择甘氨酸和 2 种代表性的氧化剂对其电化学性能进行浓度梯度实验研究,每实验组合均分别设置不同浓度样品。实验组合见表 1。

1.2 抛光液的制备

实验原料为纳米二氧化硅(广东惠尔特纳米科技有限公司)、缓蚀剂(甘氨酸)、氧化剂(过硫酸钠、双氧水)、纯水。

制备纳米二氧化硅悬浮液,按照纳米二氧化硅质量分数为 40%的比例将纳米二氧化硅与去离子水混合。

在混合纳米二氧化硅和去离子水时,使用磁力搅拌器以确保充分混合并避免团聚。接下来,将甘氨酸溶解在去离子水中制成对应浓度的甘氨酸溶液,在温和加热的条件下搅拌直至完全溶解,以加快溶解过程。随后,缓慢滴加双氧水到含有甘氨酸溶液和二氧化硅悬浮液的混合液中至相应浓度,并搅拌均匀。当氧化剂为过硫酸钠时同样按照上述步骤操作。在此过程中,逐渐加入质量分数为 10%氢氧化钠溶液并不断测量 pH 值,确保达到所需的 8.5 左右。

1.3 化学机械抛光实验

本实验采用沈阳科晶 UNIPOL-1200S 自动研磨抛光机对直径为 1 英寸(2.54 cm)、粗磨后厚度为 1 000 μm 的钼晶圆进行化学机械抛光。为确保实验结果的准确性,在不同条件下进行了 3 组实验,每组实验包含 3 片晶圆。在每次试验过程中,将 3 块钼晶圆均匀地用蜡粘合在抛光盘上,确保它们与抛光盘的边缘完美对接。选择了天津西美半导体材料生产的 GL-86 型绒毛结构抛光垫作为抛光工具。这款抛光垫的特点是软硬适中,能满足实验中的抛光需求,确保钼晶圆在抛光过程中得到充分保护<sup>[25]</sup>。为了防止钼晶圆表面受到化学试剂的腐蚀,实验中选择了 20 min 的短时 CMP 处理,以确保抛光过程的高效性和晶圆表面的优质状况。在抛光工序结束后,通过升温的方式移除粘在抛光盘上的钼晶圆,接着用大量的去离子水和无水酒精对钼晶圆进行彻底清洗,随后借助压缩空气将钼晶圆干燥。根据前期预实验,所需工艺参数如表 2 所示。沈阳科晶 UNIPOL-1200S 自动研磨抛光机如图 1 所示。

1.4 抛光效果检测方法

所需测试设备为厚度测量仪(C112XB 型精密厚度仪)、原子力显微镜(Bruker Dimension 3100)。

在起始状态和抛光完成后,采用厚度测量仪器来检测 CMP 过程前后的钼晶圆中心点与轴线边缘两点的厚度差异,计算材料去除率;抛光过程完成后,通过原子力显微镜对钼晶圆的表面粗糙度进行测量。为确保结果的准确性和可靠性,在钼晶圆衬底选取 3 个取样点,进行表面粗糙度检测,计算并取平均值。

表 1 电化学实验组合  
Tab.1 Electrochemistry experiment combinations

wt.%					
Glycine	Sodium percarbonate	Hydrogen peroxide	Glycine+Sodium percarbonate	Glycine and Hydrogen peroxide	Hydrogen peroxide+Sodium percarbonate
0.1	0.1	0.5	0.1+0.3	0.1+3	3+0.1
0.2	0.2	1	0.2+0.3	0.2+3	3+0.2
0.3	0.3	2	0.3+0.3	0.3+3	3+0.3
0.4	0.4	3	0.4+0.3	0.4+3	3+0.4
0.5	0.5	4	0.5+0.3	0.5+3	3+0.5
		5			

表 2 抛光工艺参数  
Tab.2 Polishing process parameters

Polishing pressure/kg	polishing disc rotation speed/(r·min <sup>-1</sup> )	polishing fluid flow rate/(mL·min <sup>-1</sup> )
6.5	30	45
7	40	55
7.5	50	65
8	60	75
8.5	70	85
9	80	95
9.5	90	105



图 1 实验装置  
Fig.1 Experimental apparatus

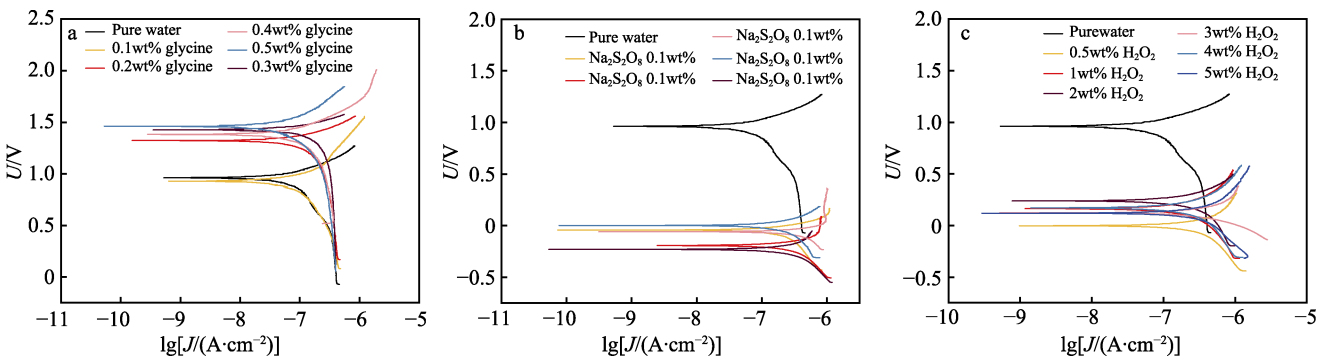


图 2 不同浓度甘氨酸电化学数据 (a)、过硫酸钠电化学数据 (b) 和过氧化氢电化学数据 (c)  
Fig.2 Glycine electrochemical data (a), sodium peroxydisulfate electrochemical data (b) and hydrogen peroxide electrochemical data (c) at different concentrations

表 3 图 2 的拟合参数  
Tab.3 Fitting parameters of Fig.2

Glycine			Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>			H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
Conc/wt.%	Voltage/mV	Current Density/(μA·cm <sup>-2</sup> )	Conc/wt.%	Voltage/mV	Current density/(μA·cm <sup>-2</sup> )	Conc/wt.%	Voltage/mV	Current Density/(μA·cm <sup>-2</sup> )
0	0.962	0.199	0	0.962	0.199	0	0.962	0.199
0.1	0.929	0.188	0.1	-0.043	0.623	1	0.163	1.774
0.2	1.324	0.148	0.2	-0.193	1.774	2	0.238	1.712
0.3	1.426	0.137	0.3	-0.230	98.062	3	0.123	1.644
0.4	1.382	0.109	0.4	-0.059	7.935	4	0.170	1.885
0.5	1.461	0.132	0.5	0.001	0.671	5	0.119	3.336

2 结果与讨论

2.1 抛光液中氧化剂化学作用的分析

钽作为一种金属在抛光过程中的氧化作用非常关键,因此抛光液中氧化剂所起到的化学作用对抛光去除速率和表面质量有重要影响。不同浓度甘氨酸、过硫酸钠、过氧化氢溶液对钽的动电位极化曲线如图 2 所示。表 3 为甘氨酸、过硫酸钠、过氧化氢溶液的极化曲线拟合后所得的电化学数据。甘氨酸作为缓蚀剂可以减缓钽晶圆的腐蚀<sup>[26]</sup>,由表 3 数据可知,随着甘氨酸浓度(质量分数,下同)从 0%到 0.5%,腐蚀电压上升从 0.962 mV 上升至 1.461 mV,腐蚀电流先下降然后上升,在 0.4%时达到最小值 0.109 mV,这个现象可以证明甘氨酸减缓了溶液对钽的腐蚀。随着过硫酸钠浓度(质量分数,下同)从 0%至 0.5%,腐蚀电压先下降然后上升,在 0.3%时达到最小值 -0.230 mV,腐蚀电流先上升之后下降同样在 0.3%达到最大值 98.062 μA/cm<sup>2</sup>,这个现象说明过硫酸钠可以促进溶液对钽的腐蚀,但随着过硫酸钠浓度的升高,氧化性增强,使钽钝化,导致腐蚀效果减弱,从而出现腐蚀电压上升和腐蚀电流下降的现象。随着过氧化氢浓度(质量分数,下同)从 0%至 5%,腐蚀电位从 0.962 mV 下降至 0.119 mV,腐蚀电流密度从 0.199 μA/cm<sup>2</sup> 上升至 3.336 μA/cm<sup>2</sup>,这个现象表明过氧化氢加快了溶液对钽的腐蚀效果。



图 3 为甘氨酸与过硫酸钠、甘氨酸与过氧化氢以不同配比在抛光液中混合存在时对钽的动电位极化曲线。图 3 的拟合参数如表 4 所示。由表 4 分析可得: 在过硫酸钠体系中, 随着甘氨酸浓度从 0.1% 到 0.5%, 腐蚀电压逐渐上升, 由 0.079 mV 上升至 0.887 mV, 腐蚀电流密度呈下降趋势, 从 8.784  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  下降至 0.181  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 该现象反映甘氨酸延缓了过硫酸钠对钽腐蚀效果的促进作用。在过氧化氢体系中, 随着甘氨酸浓度从 0.1% 上升至 0.5%, 腐蚀电压从 0.077 mV 上升至 0.535 mV, 腐蚀电流密度从 1.280  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  逐渐下降至 0.441  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 这也同样反映了甘氨酸可以

抑制过氧化氢对钽的腐蚀效果。经过分析确定了甘氨酸质量分数 0.3%、过氧化氢质量分数 3% 为最佳的抛光液配比。

2.2 工艺参数对钽 CMP 效果影响的分析

2.2.1 抛光压力

使用上述实验所确定的抛光液配制方案, 实验中抛光盘的转速和抛光液的流速分别控制在 60 r/min 和 75 mL/min。实验结果如图 4 所示, 随着抛光压力从 6.5 kg 逐渐增加到 9.5 kg, 钽晶圆的材料去除速率由 13.4 nm/min 逐渐增加至 45.3 nm/min。同时, 表面粗

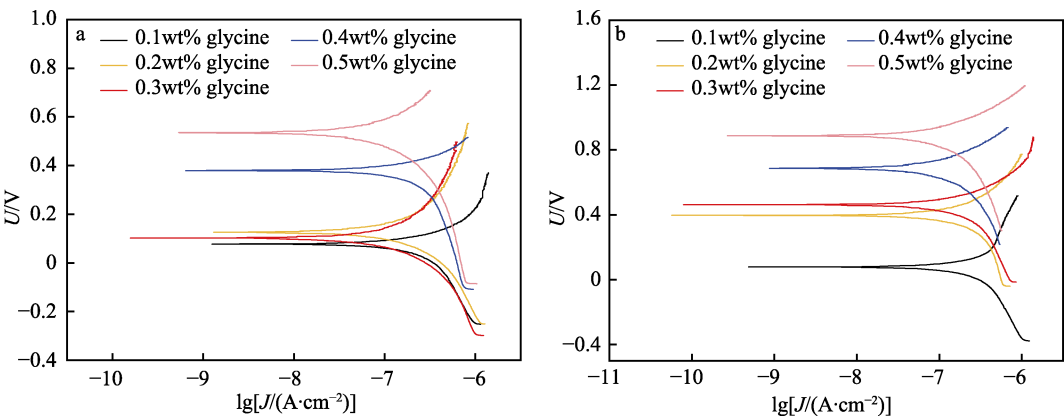


图 3 0.3%过硫酸钠与不同浓度甘氨酸电化学数据 (a) 和 3% $\text{H}_2\text{O}_2$  与不同浓度甘氨酸电化学数据 (b)  
Fig.3 0.3 wt% sodium peroxydisulfate electrochemical data with different concentrations of glycine (a) and 3 wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$  with different concentrations of glycine electrochemical data (b)

表 4 图 3 的拟合参数  
Tab.4 Fitting parameters of Fig.3

0.3wt.% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ +Glycine			3wt.% $\text{H}_2\text{O}_2$ + Glycine		
Conc/wt.%	Voltage/mV	Current density/ $(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	Conc/wt.%	Voltage/mV	Current density/ $(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
0.1	0.079	8.784	0.1	0.077	1.280
0.2	0.397	0.829	0.2	0.126	1.007
0.3	0.462	0.541	0.3	0.102	0.797
0.4	0.687	0.420	0.4	0.379	0.573
0.5	0.887	0.181	0.5	0.535	0.441

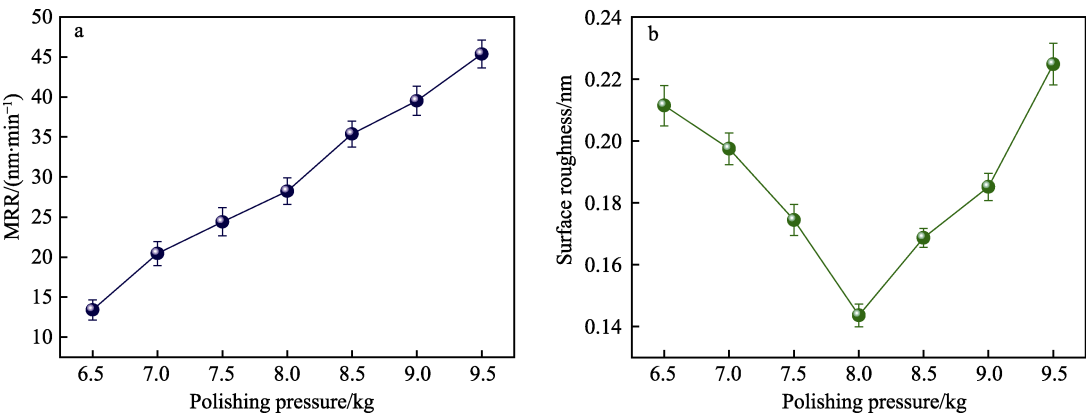


图 4 对钽晶圆材料去除速率的影响 (a) 和对钽晶圆表面粗糙度的影响 (b)  
Fig.4 Impact of polishing pressure on removal rate of tantalum material (a) and impact of polishing pressure on surface roughness (b)

糙度先下降随后又开始上升,在 8.0 kg 时达到最小值 0.143 4 nm,即表面质量先变好再变差,在 8.0 kg 时表面质量最好,此时材料去除速率为 28.2 nm/min。这表明抛光压力显著改变了抛光盘与钽之间的作用力,进而影响了去除速率和表面粗糙度。实验发现,抛光压力与材料去除率成正比,增加压力会增大磨粒所承受的力,导致磨粒施加更大压力,使切入深度加深,提高机械切削与化学反应的速率,加速化学产物层的移除。适当的抛光压力有利于平衡机械与化学作用,提高 CMP 效果,而压力过高则可能引起磨粒深度切入表面,造成较深的损伤<sup>[27]</sup>。

2.2.2 抛光盘转速

为了探究抛光盘转速对钽化学机械抛光 (CMP) 效果的影响,实验中抛光压力和抛光液流速分别控制为 8 kg 和 75 mL/min。实验结果如图 5 所示,当抛光盘转速从 30 r/min 逐渐增加至 90 r/min 时,钽晶圆材料去除速率由 19.7 nm/min 逐渐增加至 43.1 nm/min。在这个过程中,表面粗糙度先下降然后又开始上升。在抛光盘转速为 60 r/min 时表面粗糙度最小为 0.142 3 nm,此时的材料去除速率为 27.8 nm/min。这表明较低的

抛光盘转速限制了机械作用,导致 CMP 过程中材料去除率较低。提高转速增强了机械作用强度,促进了化学反应,提高了去除率。在低转速时,化学反应不足以有效去除表面层,动能不足妨碍了抛光液均匀分布和磨料分散,导致不均匀去除和表面粗糙度增加。在高转速下,机械作用的强度大于化学作用的强度,导致表面粗糙度增加。

2.2.3 抛光液流量

为了探索抛光溶液流速对钽化学机械抛光 (CMP) 的作用,将抛光压力和抛光盘转速分别设定为 8 kg 和 60 r/min,实验数据如图 6 所示。分析可得,随着抛光液流速从 45 mL/min 到 105 mL/min,钽的材料去除率先是显著上升,随后平稳下来,而表面粗糙度出现先下降后上升的变化趋势。在抛光液流速为 75 mL/min 的条件下,材料的去除速度为 28.5 nm/min,表面粗糙度达到了 0.142 9 nm,此时抛光结果最佳,这表明低抛光液流速导致磨粒和化学试剂参与较少,降低了去除速率。增加流速增加了有效磨粒和化学物质的数量,加快了材料去除速度。随着流速进一步增加,去除速率不再显著上升。在低流速下,磨粒浓度

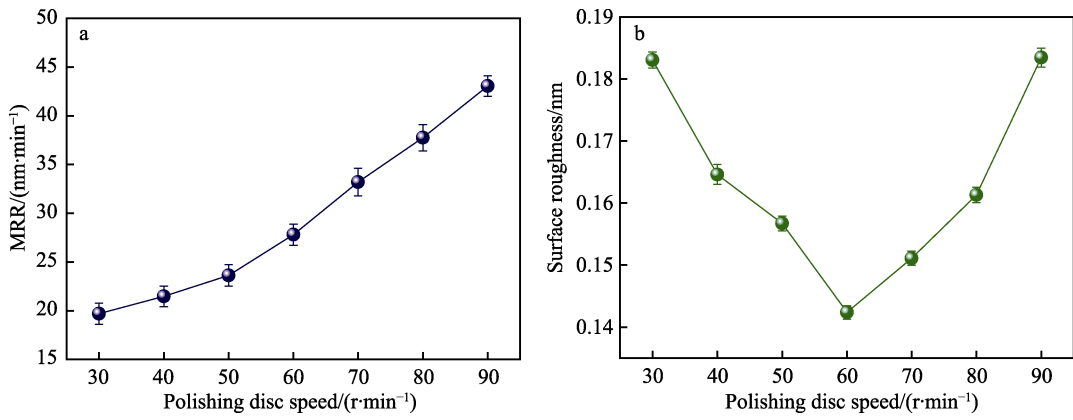


图 5 对晶圆钽材料去除速率的影响 (a) 和对钽晶圆表面粗糙度的影响 (b)  
Fig.5 Impact of polishing disc speed on material removal rate of tantalum material (a) and impact of polishing disc speed on surface roughness (b)

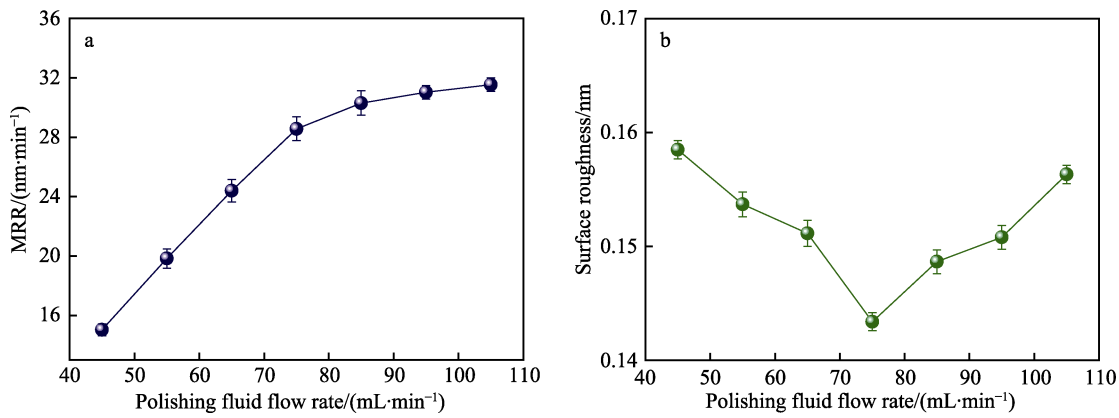


图 6 对钽晶圆材料去除速率的影响 (a) 和对钽晶圆表面粗糙度的影响 (b)  
Fig.6 Impact of polishing liquid flow rate on material removal rate of tantalum material (a) and impact of polishing liquid flow rate on surface roughness (b)

低导致表面粗糙度提高;而增加流速,化学与机械作用协同降低表面粗糙度。过高流速会导致溶液堆积和抛光区温度下降,影响 CMP 过程,增加表面粗糙度。

2.3 钼 CMP 工艺参数的响应面分析

2.3.1 实验设计及结果

利用 Design-Expert 软件,执行了响应面实验设计,根据单因素实验结果确定适当的实验参数范围,并设计了后续实验。实验设计及结果如表 5 所示。对不同工艺参数下的钼晶圆进行抛光实验。通过分析材料去除速率、表面粗糙度等性能指标的变化,研究这些工艺参数对 CMP 过程效率和钼晶圆表面质量的影响。

最终得出数学预测模型,如式(1)和(2)所示,其中  $A$  为抛光压力,  $B$  为抛光盘转速,  $C$  为抛光液流量,  $\delta_{MRR}$  为材料去除速率,  $Ra$  为表面粗糙度。

$$\delta_{MRR} = 25.12 + 8.69 \times A + 2.06 \times B + 1.23 \times C + 0.900 \times AB - 0.125 \times AC + 0.675 \times BC + 3.96 \times A^2 + 1.16 \times B^2 + 1.39 \times C^2$$
$$Ra = 0.1469 + 0.0354 \times A - 0.0055 \times B + 0.0018 \times C + 0.0133 \times AB + 0.0014 \times AC + 0.0039 \times BC + 0.0601 \times A^2 + 0.0037 \times B^2 + 0.0155 \times C^2$$

(1)

(2)

表 6 为材料去除率数学预测模型的方差分析结果。表 7 为表面粗糙度数学预测模型的方差分析结果。根据响应面实验设计理论,数学预测模型  $P$  值小于 0.05 即被认为是显著的,而失拟项的  $P$  值要大于 0.05 才被认为是不显著的。根据方差分析结果,发现材料去

除速率的数学预测模型  $P$  值达到显著水平(小于 0.000 1),失拟项  $P$  值为 0.160 8 大于 0.05,这表明该模型是显著的。除了表面粗糙度的数学预测模型的  $P$  值达到显著水平(小于 0.000 1)外,失拟项的  $P$  值为 0.106 9 也高于显著性水平(大于 0.05),这进一步表明该模型是显著的。因此,根据实验结果所确立的数学预测模型是有效的。

由表 8 可知,材料去除速率数学预测模型的相关系数为 0.988 1,校正相关系数为 0.939 8,并且变异系数为 2.64%小于 10%。表面粗糙度数学预测模型的相关系数为 0.965 1,校正相关系数为 0.810 8,变异系数为 4.27%,低于 10%。因此,二者的预测数学模型均是可靠的。数学预测模型的模型精密度分别为 37.601 9 和 18.902 1。所以,数学预测模型的信号较强,模型理想。

2.3.2 工艺参数对材料去除速率的交互影响

图 7 为 3 种工艺参数对钼晶圆材料去除率影响的响应面图。在图 7a 中,抛光的压力和抛光盘转速的交互作用促进了材料去除速率,显著性分析结果表明,二者的交互作用对去除率有显著影响( $P$  值为 0.046 5,低于 0.05)。而在图 7b 中,抛光压力和抛光液流量之间的协同效应通常提高材料去除率,但其交互作用的  $P$  值为 0.747 2,不显著。在图 7c 中,抛光盘转速与抛光液流量之间的相互作用呈轻微上升趋势,但影响程度较小,且交互作用对去除率无显著影响( $P$  值为 0.113)。

表 5 响应面实验设计及结果  
Tab.5 Response surface experiment design and results

Polishing pressure/ kg	Polishing disc rotation speed/ (r·min <sup>-1</sup> )	Polishing fluid flow rate/ (mL·min <sup>-1</sup> )	Material removal rate/ (nm·min <sup>-1</sup> )	Surface roughness/ nm
8	60	75	24.3	0.143 4
9	50	75	35.3	0.241 2
8	50	85	26.9	0.173 4
7	70	75	23.4	0.153 7
9	70	75	42.2	0.262 3
8	70	65	27.1	0.151 2
9	60	85	40.2	0.254 5
8	60	75	25.7	0.151 1
7	60	85	22.7	0.192 3
8	70	85	31.4	0.164 5
8	60	75	25.5	0.147 8
7	50	75	20.1	0.185 7
9	60	65	38.5	0.250 1
8	50	65	25.3	0.175 6
7	60	65	20.5	0.193 4
8	60	75	24.9	0.152 4
8	60	75	25.2	0.14

表 6 材料去除速率数学预测模型方差分析结果  
Tab.6 Variance analysis results of mathematical prediction model for material removal rate

Source	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean square error	F value	P value
Model	740.99	9	82.33	148.14	<0.000 1
Pressure A	603.78	1	603.78	1 086.36	<0.000 1
Speed B	34.03	1	34.03	61.23	0.000 1
Flow rate C	12.00	1	12.00	21.60	0.002 3
AB	3.24	1	3.24	5.83	0.046 5
AC	0.062 5	1	0.062 5	0.112 5	0.747 2
BC	1.82	1	1.82	3.28	0.113 1
A <sup>2</sup>	66.19	1	66.19	119.10	<0.000 1
B <sup>2</sup>	5.71	1	5.71	10.28	0.014 9
C <sup>2</sup>	8.14	1	8.14	14.64	0.006 5
Residual	3.89	7	0.555 8		
Lack of fit	2.68	3	0.894 2	2.96	0.160 8
Pure error	1.21	4	0.302 0		
Total sum of squares	744.88	16			

表 7 表面粗糙度数学预测模型方差分析结果  
Tab.7 Variance analysis results of mathematical predictive model for surface roughness

Source	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean square error	F value	P value
Model	0.028 0	9	0.003 1	50.15	<0.000 1
Pressure A	0.010 0	1	0.010 0	161.37	<0.000 1
Speed B	0.000 2	1	0.000 2	3.94	0.087 7
Flow rate C	0.000 0	1	0.000 0	0.417 8	0.538 6
AB	0.000 7	1	0.000 7	11.36	0.011 9
AC	7.562×10 <sup>-6</sup>	1	7.562×10 <sup>-6</sup>	0.121 9	0.737 2
BC	0.000 1	1	0.000 1	0.968 2	0.357 9
A <sup>2</sup>	0.015 2	1	0.015 2	245.09	<0.000 1
B <sup>2</sup>	0.000 1	1	0.000 1	0.925 4	0.368 1
C <sup>2</sup>	0.001 0	1	0.001 0	16.40	0.004 9
Residual	0.000 4	7	0.000 1		
Lack of fit	0.000 3	3	0.000 1	4.00	0.106 9
Pure error	0.000 1	4	0.000 0		
Total sum of squares	0.028 4	16			

表 8 模型可信度分析  
Tab.8 Model credibility analysis

Statistical parameter	Number	
	Material removal rate	Surface roughness
Correlation coefficient	0.988 1	0.965 1
Adjusted correlation coefficient	0.939 8	0.810 8
Model precision	37.601 9	18.902 1
Variance coefficient	2.64%	4.27%

由  $F$  值的分析结果可知,抛光压力的  $F$  值为 1 086.36,远大于抛光盘转速  $F$  值(61.23)和抛光液流量  $F$  值(21.6),这表明对材料去除速率来说,抛光压力的影响最大。

2.3.3 工艺参数对表面粗糙度的交互影响

图 8 为 3 种工艺参数对钼片表面粗糙度影响的响应面图,可以看到这 3 个因素对钼片表面粗糙度的影响,并可以更直观地理解它们之间的相互作用。在图 8a 中,抛光压力和抛光盘转速的交互作用对材料去除速率有显著促进作用, $P$  值为 0.046 5,低于 0.05。在图 8b 中,抛光压力和抛光液流量的协同效应对材料去除率整体上有正向贡献,但其  $P$  值为 0.747 2,未达到显著性水平。在图 8c 中,抛光盘转速与抛光液流量之间的交互作用使材料去除率呈现出轻微上升趋势,但  $P$  值为 0.113,表明其影响不显著。

抛光压力对表面粗糙度的影响最显著。抛光压力的  $F$  值(161.37)相对较高,表明其影响最大,而抛

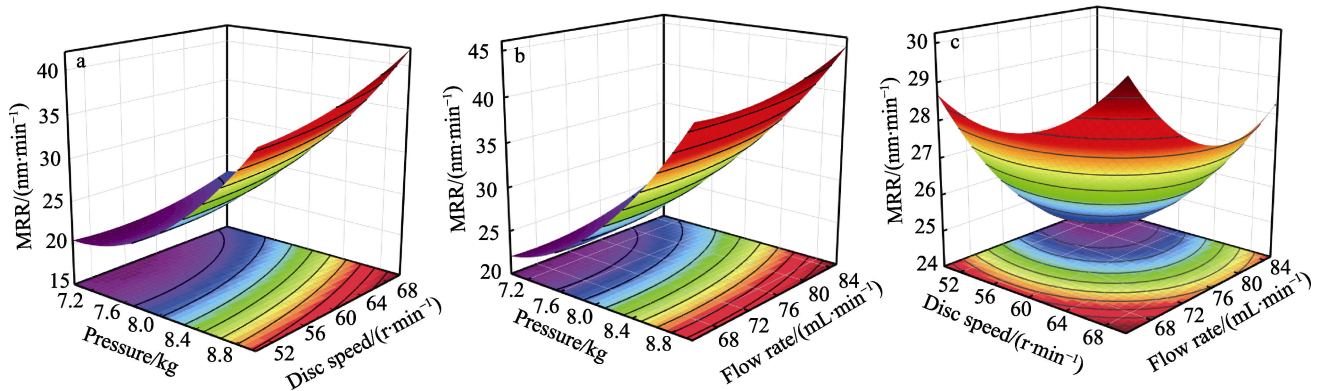


图 7 A 与 B 交互三维响应面 (a)、A 与 C 交互三维响应面 (b) 和 B 与 C 交互三维响应面 (c)  
Fig.7 Interaction three-dimensional response surface for material removal rate between A and B (a), A and C (b), B and C (c)

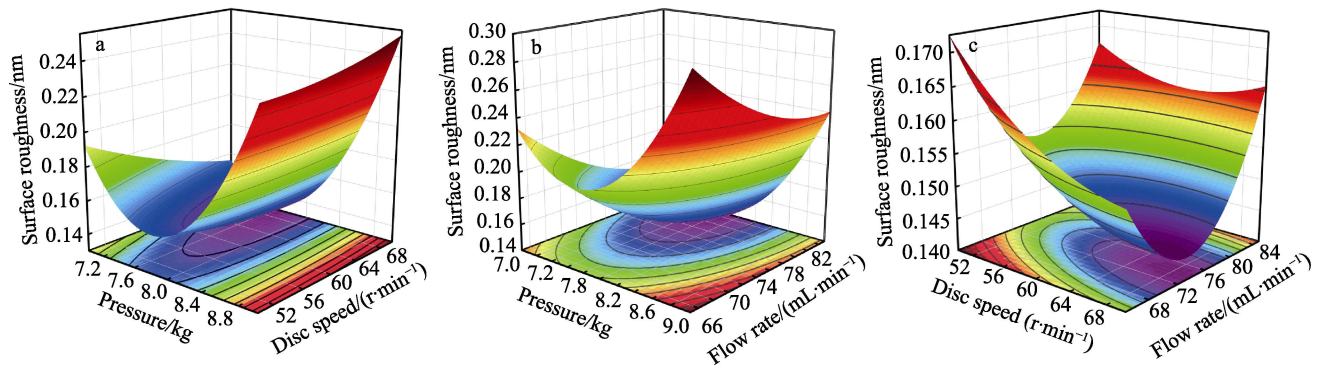


图 8 A 与 B 交互三维响应面 (a)、A 与 C 交互三维响应面 (b) 和 B 与 C 交互三维响应面 (c)  
Fig.8 Interaction three-dimensional response surface for surface roughness between A and B (a), A and C (b), B and C (c)

光盘转速的  $F$  值 (3.94) 和抛光液流量的  $F$  值 (0.4178) 相对较低。因此, 在优化抛光工艺时, 应重点关注抛光压力的调整。

2.3.4 响应面预测及实验验证

根据上述分析, 得出数学预测模型, 用于预测最优的 CMP 参数组合。材料去除速率和表面粗糙度是评价 CMP 效果的 2 个关键指标, 前者反映去除速度, 后者反映表面质量。过快的材料去除速率可能导致表面粗糙度增加, 因为高速磨粒可能过度切割材料表面。因此, CMP 参数优化需要在材料去除速率和表

面粗糙度之间取得平衡, 以实现高效的材料去除和良好的表面质量。所以, 为优先保证良好的表面质量, 表面粗糙度的重要程度是首要的。预测重要程度参数如表 9 所示, 所预测出结果如表 10 所示。

表 9 预测重要程度参数		
Tab.9 Response surface experiment design and results		
Parameter type	Material removal rate	Surface roughness
Degree of importance	+++	+++++

表 10 预测结果				
Tab.10 Prediction results				
Polishing pressure/kg	Polishing disc rotation speed/(r·min <sup>-1</sup> )	Polishing fluid flow rate/(mL·min <sup>-1</sup> )	Material removal rate/(nm·min <sup>-1</sup> )	Surface roughness/nm
8.121	70.000	78.954	30.533	0.157

在确保实验操作的可行性与效率基础上, 抛光压力、抛光盘转速和抛光液流量 3 种关键工艺参数分别设定为 8.1 kg、70 r/min 和 79 mL/min。在恒定实验条件下, 出现了以下实验结果: 材料去除速率约为 29.445 nm/min, 表面粗糙度为 0.152 nm。实际实验所

得的钼晶圆表面在强 LED 下呈现良好的镜面效果, 如图 9 所示。如图 10 所示, 实验结果与预测模型吻合良好, 相对误差均控制在 10%以内。据此, 可以确认这组参数是最优的。这些参数不仅能有效指导实际抛光操作, 还能确保达到最佳的抛光效果。





图9 钽晶圆抛光后图像

Fig.9 Image of tantalum wafer after polishing

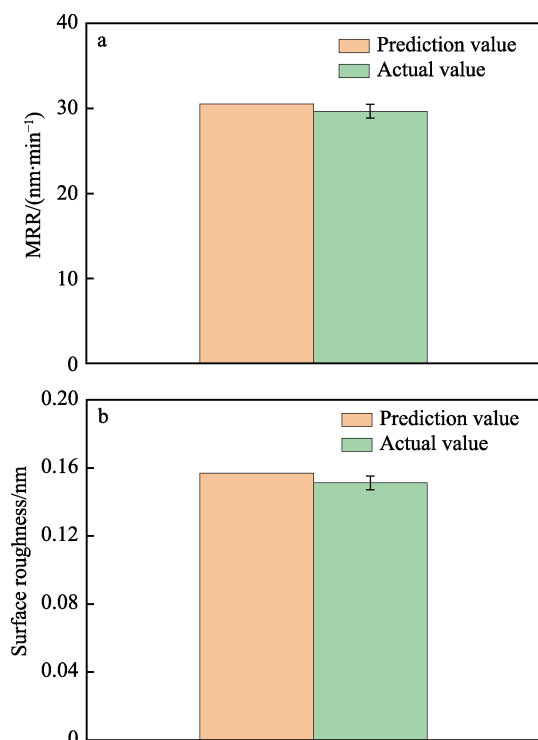


图10 材料去除速率(a)、表面粗糙度(b)实验值与预测值对比结果

Fig.10 Comparison results of material removal rate (a) and surface roughness (b) between experimental values and predicted values

### 3 结论

1) 经电化学实验证实, 甘氨酸作为缓蚀剂减缓了钽的腐蚀, 过硫酸钠和过氧化氢作为氧化剂加速了钽的腐蚀。选择 0.3% (质量分数) 甘氨酸与 3% (质量分数) 过氧化氢的组合作为抛光液, 腐蚀速率为 0.005 62 mm/a, 能有效控制腐蚀速率, 且避免引入杂质离子。

2) 通过单独调整每个工艺参数, 发现当 3 个工艺变量增加时, 材料去除速率总体呈上升趋势。抛光压力和抛光盘转速的交互作用显著促进了材料去除率, 表明在提高去除效率时, 这 2 个参数应联合优化。同时, 表面粗糙度随着这些参数的增加先降低, 达到

最小值, 然后开始上升。抛光压力实验组最小的表面粗糙度为 0.143 4 nm, 抛光盘转速实验组最小的表面粗糙度为 0.142 7 nm, 抛光液流量实验组最小的表面粗糙度为 0.142 9 nm。各工艺参数按对抛光效果的影响程度从强到弱依次为抛光压力、抛光盘转速、抛光液流量。

3) 根据响应面法所得数学模型, 抛光压力适宜设定为 8.1 kg, 抛光盘转速为 70 r/min 时最佳, 同时抛光液流量为 79 mL/min。在此条件下, 得到的材料去除速率、表面粗糙度分别为 29.445 nm/min、0.152 nm。

### 参考文献:

- [1] 殷子清, 韩修柱, 李景利, 等. 中温轧制制备镁/铝/钽多层复合材料的界面扩散与力学性能研究[J]. 精密成形工程, 2023, 15(3): 55-63.  
YIN Z Q, HAN X Z, LI J L, et al. Interface Diffusion and Mechanical Properties of Mg/Al/Ta Multilayer Composites Prepared by Medium Temperature Rolling[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2023, 15(3): 55-63.
- [2] 李旭, 张志彬, 何鹏飞, 等. 钽及钽合金的研究现状与展望[J]. 稀有金属材料与工程, 2023, 52(3): 1131-1142.  
LI X, ZHANG Z B, HE P F, et al. Research Status and Prospect of Tantalum and Tantalum-Based Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2023, 52(3): 1131-1142.
- [3] 宋国强. 基于钽阻挡层 CMP 铜表面划伤的产生机理与控制研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2021.  
SONG G Q. Study on the Mechanism and Control of Copper Surface Scratch in CMP Based on Tantalum Barrier Layer[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2021.
- [4] 邢哲, 刘玉岭, 檀柏梅, 等. ULSI 铜多层布线中钽阻挡层 CMP 抛光液的研究与优化[J]. 半导体学报, 2004, 25(12): 1726-1729.  
XING Z, LIU Y L, TAN B M, et al. Study and Optimization of CMP Slurry Used to Tantalum Barrier Layer of Copper Interconnection in ULSI[J]. Chinese Journal of Semiconductors, 2004, 25(12): 1726-1729.
- [5] 李灿. 集成电路钽基阻挡层 CMP 的速率控制及其电化学特性研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2021.  
LI C. Study on Rate Control and Electrochemical Characteristics of Tantalum-based Barrier CMP for Integrated Circuits[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2021.
- [6] 霍兆晴. 钽基阻挡层 CMP 速率选择性及抛光液的优化[D]. 天津: 河北工业大学, 2021.  
HUO Z Q. CMP Rate Selectivity of Tantalum-Based Barrier Layer and Optimization of Polishing Solution[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2021.
- [7] 潘伦桃, 李彬, 郑爱国, 等. 钽在集成电路中的应用[J]. 稀有金属, 2003, 27(1): 28-34.  
PAN L T, LI B, ZHENG A G, et al. Application of

- Tantalum to LSIC[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2003, 27(1): 28-34.
- [8] 黄汀鹤, 刘玉岭, 胡轶, 等. 碱性抛光液对铜与钽 CMP 选择比的影响[J]. 微纳电子技术, 2012, 49(11): 755-761. HUANG T H, LIU Y L, HU Y, et al. Effects of Alkaline Slurry on CMP Selectivity of Cu and Ta[J]. Micronanoelectronic Technology, 2012, 49(11): 755-761.
- [9] 李思, 张雨. 化学机械抛光技术发展及其应用[J]. 电子工业专用设备, 2019, 48(5): 1-6. LI S, ZHANG Y. Development and Application of Chemical Mechanical Polishing Equipment[J]. Equipment for Electronic Products Manufacturing, 2019, 48(5): 1-6.
- [10] PAN B, KANG R K, GUO J, et al. Precision Fabrication of Thin Copper Substrate by Double-Sided Lapping and Chemical Mechanical Polishing[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2019, 44: 47-54.
- [11] GUO J, SHI H H, TONG Z, et al. A New Chemo-Mechanical Slurry for Close-to-Atomic Scale Polishing of  $\text{LiNbO}_3$  Crystal[J]. CIRP Annals, 2023, 72(1): 293-296.
- [12] 孟凡宁, 张振宇, 郜培丽, 等. 化学机械抛光液的研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 1-10. MENG F N, ZHANG Z Y, GAO P L, et al. Research Progress of Chemical Mechanical Polishing Slurry[J]. Surface Technology, 2019, 48(7): 1-10.
- [13] LEE H, LEE D, JEONG H. Mechanical Aspects of the Chemical Mechanical Polishing Process: A Review[J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 2016, 17(4): 525-536.
- [14] 赵亚东, 刘玉岭, 栾晓东, 等. 抛光压力与表面活性剂对铜 CMP 均匀性的影响[J]. 半导体技术, 2017, 42(2): 119-123. ZHAO Y D, LIU Y L, LUAN X D, et al. Effects of the Polishing Pressure and Surfactant on the Uniformity in Copper CMP[J]. Semiconductor Technology, 2017, 42(2): 119-123.
- [15] 董常鑫, 牛新环, 刘江皓, 等. pH 调节剂在 CMP 工艺中的应用研究进展[J]. 半导体技术, 2024, 49(1): 30-38. DONG C X, NIU X H, LIU J H, et al. Research Progress of the Application of pH Regulator in CMP Process[J]. Semiconductor Technology, 2024, 49(1): 30-38.
- [16] 徐浩. 铜化学机械抛光液组分优化及其作用机理研究[D]. 无锡: 江南大学, 2022. XU H. Study on Composition Optimization and Action Mechanism of Copper Chemical Mechanical Polishing Solution[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2022.
- [17] 宋恩敏. 单晶硅化学机械抛光液组分优化及其作用机理研究[D]. 无锡: 江南大学, 2022. SONG E M. Study on the Optimization of Composition and Action Mechanism of Monocrystalline Silicon Chemical Mechanical Polishing Slurry[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2022.
- [18] 王娟, 刘玉岭, 张建新, 等. 钽抛光及抛光机理的探究[J]. 半导体技术, 2006, 31(5): 361-362. WANG J, LIU Y L, ZHANG J X, et al. Study of Ta CMP and Polishing Mechanism[J]. Semiconductor Technology, 2006, 31(5): 361-362.
- [19] SHUKLA A, VICTORIA S N, MANIVANNAN R. Citric Acid/Tartaric Acid as Complexing Agent in Sodium Carbonate Based CMP Slurry for Tantalum[J]. Journal of the Indian Chemical Society, 2020, 97(7): 1021-1024.
- [20] 李月, 王胜利, 王辰伟, 等. 碱性抛光液中表面活性剂对铜钽的电偶腐蚀[J]. 半导体技术, 2017, 42(3): 210-214. LI Y, WANG S L, WANG C W, et al. Galvanic Corrosion between Copper and Tantalum in the Surfactant Based Alkaline Polishing Slurry[J]. Semiconductor Technology, 2017, 42(3): 210-214.
- [21] KUIRY S C, SEAL S, FEI W, et al. Effect of pH and  $\text{H}_2\text{O}_2$  on Ta Chemical Mechanical Planarization[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(1): C36.
- [22] CHEN Y H, TSAI T H, YEN S C. Acetic Acid and Phosphoric Acid Adding to Improve Tantalum Chemical Mechanical Polishing in Hydrogen Peroxide-Based Slurry[J]. Microelectronic Engineering, 2010, 87(2): 174-179.
- [23] DONG Y W, WANG R, ZHENG T, et al. The Role of Formamidinium Acetate as a Complexing Agent in the Chemical Mechanical Polishing Process of Ta-Based Barrier Layers for Through-Silicon Vias Wafers[J]. Materials Today Communications, 2023, 37: 107236.
- [24] 卞达, 宋恩敏, 倪自丰, 等. 基于响应面法的单晶硅 CMP 抛光工艺参数优化[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2022, 42(6): 745-752. BIAN D, SONG E M, NI Z F, et al. Optimization of CMP Processing Parameters for Si Based on Response Surface Method[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2022, 42(6): 745-752.
- [25] 曹威, 邓朝晖, 李重阳, 等. 化学机械抛光垫的研究进展[J]. 表面技术, 2022, 51(7): 27-41. CAO W, DENG Z H, LI Z Y, et al. Polishing Pad in Chemical Mechanical Polishing[J]. Surface Technology, 2022, 51(7): 27-41.
- [26] 张银婵, 牛新环, 周佳凯, 等. 以甘氨酸为代表的氨基酸类化学添加剂在 CMP 工艺中的应用研究[J]. 应用化工, 2021, 50(8): 2249-2253. ZHANG Y C, NIU X H, ZHOU J K, et al. Study on the Application of Amino Acid Chemical Additives Represented by Glycine in the CMP Process[J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(8): 2249-2253.
- [27] 贾珂璠, 朱祥龙, 董志刚, 等. 石英晶片化学机械抛光工艺优化[J]. 微纳电子技术, 2023, 60(1): 159-164. JIA Y F, ZHU X L, DONG Z G, et al. Process Optimization of Chemical Mechanical Polishing for Quartz Wafers[J]. Micronanoelectronic Technology, 2023, 60(1): 159-164.