

气压的增加而呈减小的趋势,因为气压增加使得分子平均自由程减小,偏压减小,从而物理轰击的能量减小,降低刻蚀速度。还研究了功率对刻蚀速率的影响,如图 3.14 所示。在低功率下,刻蚀速率基本直线上升;高功率下,对于挥发性生成物刻蚀速率达到饱和,而相变材料的生成物具有非挥发性,导致了刻蚀速率反而下降。其解释基本上和 CF_4+Ar 刻蚀原理大同小异,这里就不再赘述。

为了满足制备 PCRAM 器件的需要就需要研究 GST 与介质材料之间的刻蚀选择比,如图 3.15 所示。在 GST 刻蚀比较理想的条件下,与介质材料的反应刻蚀选择比可以达到 3,与光刻胶的选择比达到 0.5。虽然这个选择比不是很高,但是对于薄膜材料的加工制备工艺来说已经满足。图 3.16 给出了 500~600 nm 厚的 GST,经过加工刻蚀后可以很好的停止在介质层上,而且侧壁比较光滑,满足 PCRAM 器件的制备工艺需求。^[89]

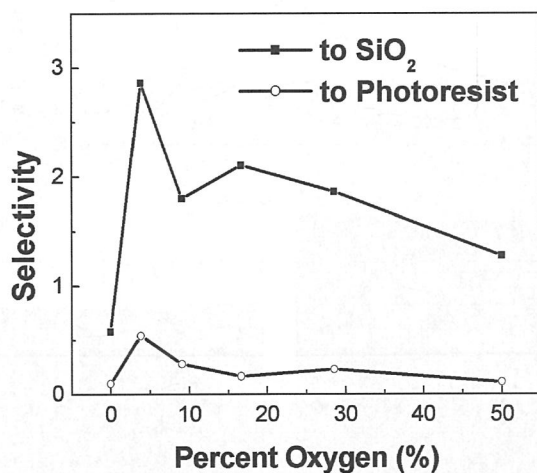


图 3.15 不同气体组分下, GST 对 SiO_2 和光刻胶的刻蚀选择比

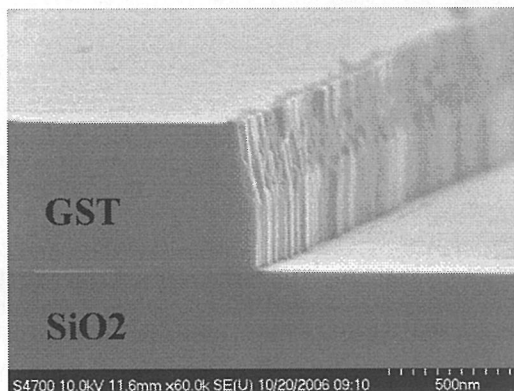


图 3.16 优化条件下 GST 刻蚀形貌图

3.3.3 纳米柱状 GST 的刻蚀工艺研究

相变存储器在下一代存储器竞争中最具的优势是功耗低以及集成度高,功耗低取决于底电极和相变材料的接触区域,而集成度取决于集成的工艺水平和 GST 区域的大小,因此,无论从哪个方面入手,纳米尺度的 GST 区域是必然的趋势。最近有些开拓者利用 UV 纳米压印曝光技术制备出了 GST 纳米阵列,但是其工艺代价比较大。本论文利用电子束曝光技术制备出 250 nm 左右的阵列,为相变存储器向更高集成度发展提供了可能。

图 3.17 详细给出了 CHF_3/O_2 不同气体组分下,刻蚀侧壁的粗糙度以及光滑度的 SEM 图,由图可见,当 4% O_2 的情况下,刻蚀侧壁比较光滑,并且垂直度达到 86° 。当氧气含量增加后,刻蚀侧壁的粗糙度变大,并且侧壁比较倾斜,这样不利于 GST 纳米尺度的刻蚀。因此, GST 纳米图形的刻蚀条件为: 150 W/30 mTorr/ CHF_3 50 sccm/ O_2 2 sccm。

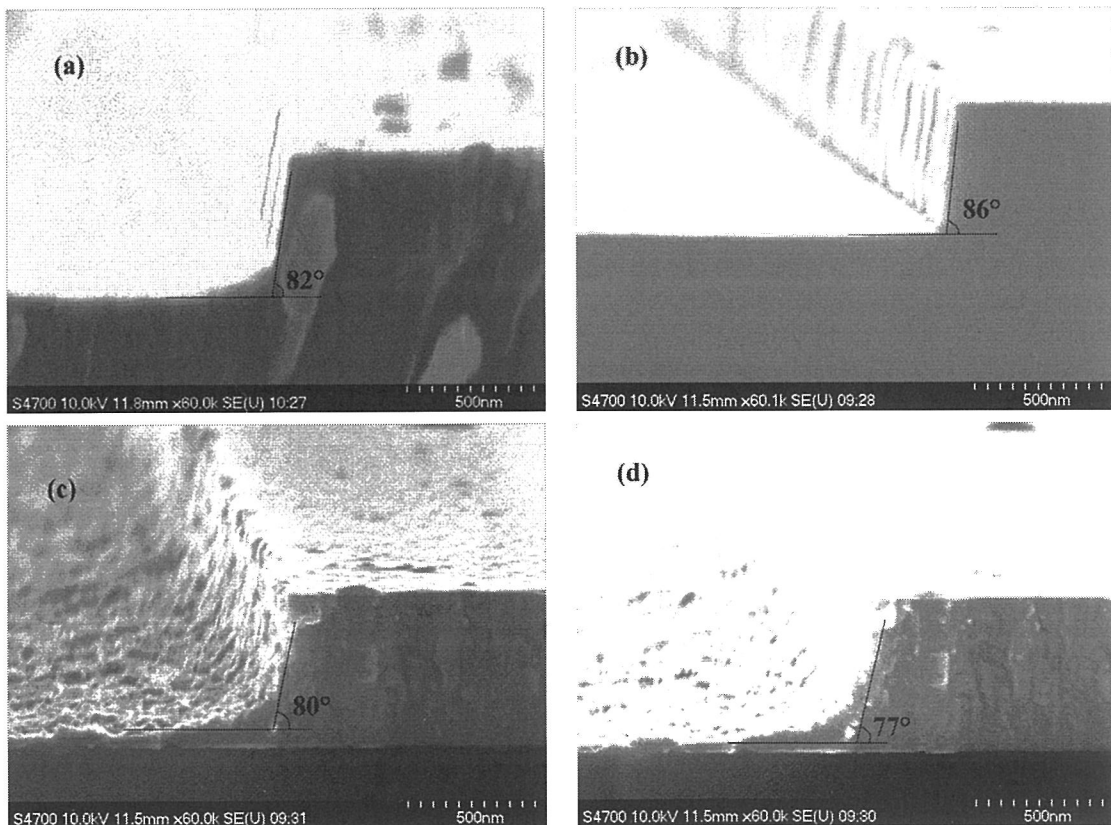


图 3.17 不同气体组分下 GST 刻蚀侧壁形貌图 O_2 含量分别为(a)0; (b)4%; (c)20%; (d)50%。

为了避免相变材料与光刻胶直接接触,需要用一层牺牲层作为硬掩膜,并隔离 GST 免受污染。介质材料与 GST 的黏附性较差,不宜作为牺牲层。考虑到具体工艺以及工艺线的限制,我们选择 TiN 作为硬掩膜。TiN 作为工艺线上现成的金属材料而被广泛使用,另外 TiN 在整道刻蚀工艺后可以作为电极埋层,不需要完全清楚干净。图 3.18 给出了不同氧气含量下的 GST 刻蚀速率以及对 TiN 的刻蚀选择比。由图可见,在氧气含量为 4% 的情况下, GST 的刻蚀速率为 65 nm/min,对 TiN 的刻蚀选择比可以达到 10, 完全满足 TiN 作为硬掩膜的刻蚀要求。

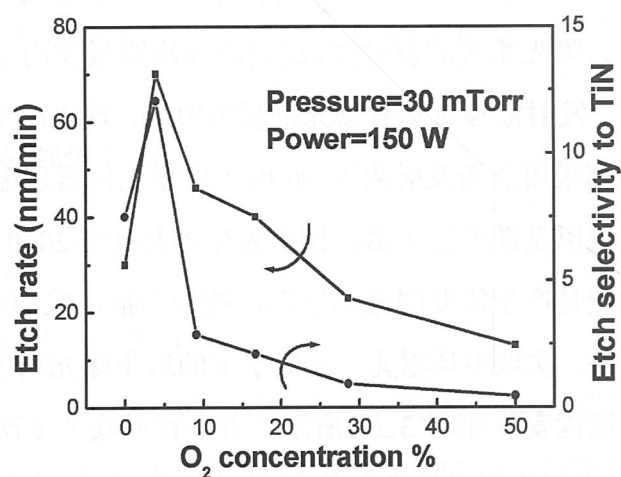


图 3.18 GST 刻蚀速率以及对 TiN 刻蚀选择比与 O₂ 含量的关系图



图 3.19 电子束曝光仪器

本实验中所用的电子束曝光设备如图 3.19 所示, 它是由扫描电子显微镜 (Hitachi S3000) 改装而来的。电子束的发射方式有热阴极和场发射阴极。热阴极是在高温下工作的, 其材料通常是钨丝或六硼化镧, 加热到 1800K 的高温, 电子动能足以克服阴极表面势垒逸出表面, 在外加电场的作用下形成发射电子束。热阴极的发射表面面积通常在几十或几百微米, 因此必须通过电子枪系统聚束, 形成交叉面。冷阴极是将钨丝或六硼化镧做成极细的尖端, 尖端直径通常在 500 nm 以下, 即使很低的外加电压也可以在尖端部分形成很高的电场, 这个高场将电子直接从阴极表面拉出, 形成发射电子束。由于冷阴极表面面积小, 所以不需要阴极透镜会聚。冷阴极的虚源一般只有几个纳米, 故能得到很高的分辨率, 但是很少用作电子束曝光系统的发射源, 这是因为冷阴极表面易受原子吸附而产生噪声和发射漂移。发射漂移意味着曝光剂量的改变, 这将严重影响曝光质量。因此电子束曝光机都采用热场发射阴极。此电子束曝光仪器还配有高精度定位工件台、高速束闸系统以及图形发生器。图形发生器是 DY-2000 型通用纳米图形发生器, 其主要功能是产生需要曝光的图形, 控制扫描电镜的偏转线圈进行曝光, 控制电子束的开关, 实现多场曝光。此电子束的最小曝光精度可以达到 100 nm。

具体的实验流程安排如图 3.20 所示: 首先在衬底上依次沉积 GST/TiN(200 nm/40 nm), 利用电子束曝光技术制备 150 nm 左右的 HSG 光刻胶图形, 然后利用 HSG 保护刻蚀 TiN, 控制刻蚀时间使得工艺刚刚刻蚀完 TiN, 停止在 GST 表面。接着去除光刻胶, 利用 TiN 作为硬掩膜, 刻蚀下面的相变材料 GST。

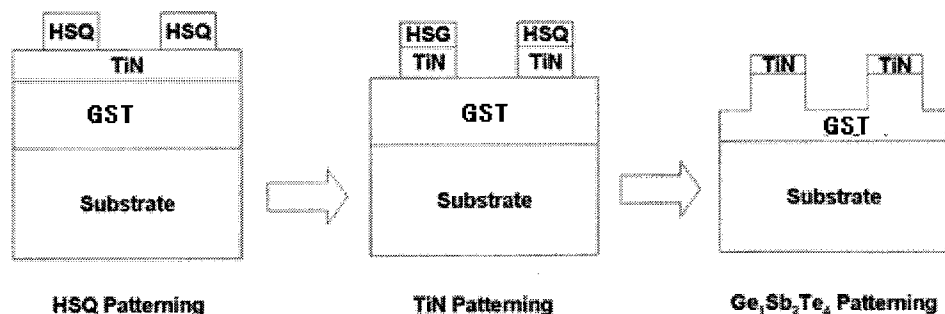


图 3.20 纳米柱状 GST 刻蚀工艺流程图

图 3.21 给出了整道工艺流程后的纳米柱状 GST 的 SEM 图。由图可见, 我

们成功的制备出 150 nm 左右的 GST 柱状结构, 在刻蚀 250 nm 厚的薄膜条件下, 基本没有出现侧向刻蚀以及底部刻蚀等一些纳米刻蚀中存在的问题。^[90]

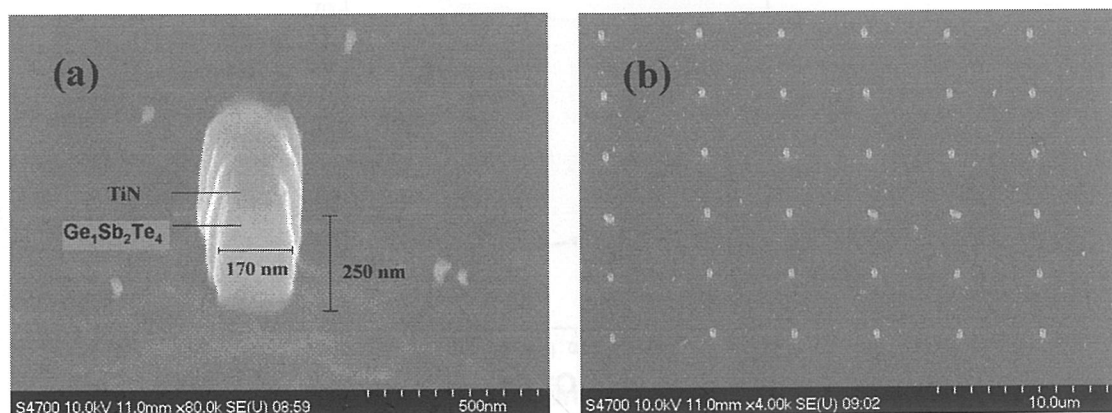


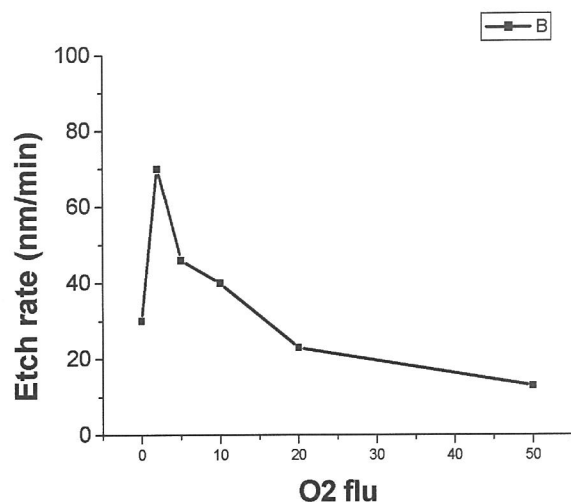
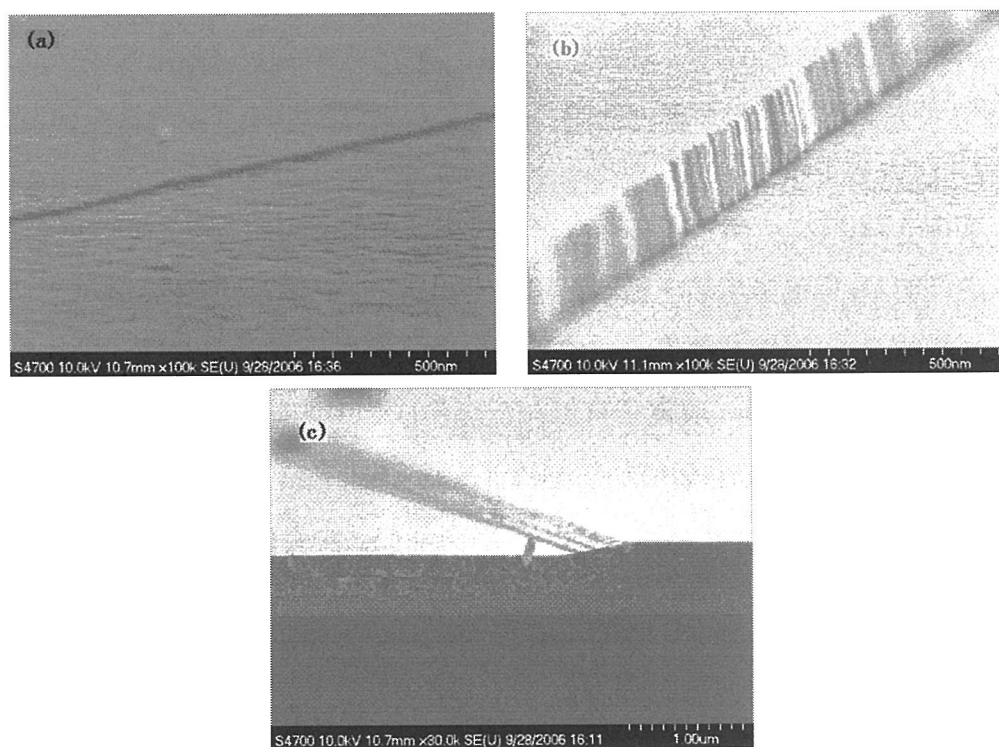
图 3.21 (a)纳米柱状 GST 形貌; (b)纳米柱状 GST 阵列。

3.4 其他相变材料的刻蚀研究

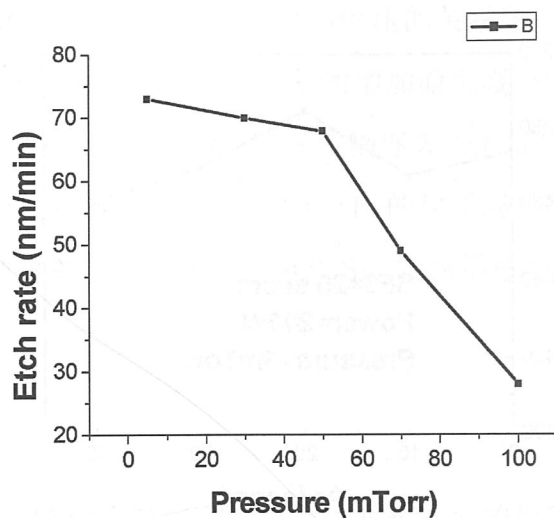
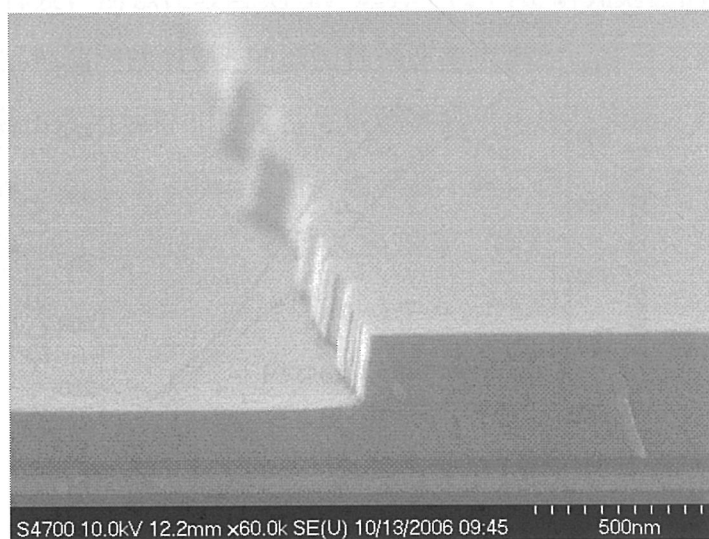
一. $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 的刻蚀

1. CHF_3+O_2 组分刻蚀情况的研究

如图 3.22 所示, 在一定功率一定气压下, 纯的 CHF_3 氛围下刻蚀速率很慢, 掺入少许的 O_2 将速率增加 3 倍, 随着 O_2 的含量的增加, 刻蚀速率呈现降低的趋势。少量的 O_2 可以抑制等离子体中碳氟聚合物的产生, 增加 F 离子的浓度, 使得刻蚀速率增加。另外, 氧离子可以与反应生成物中的碳氟聚合物反应, 降低聚合物的产量, 从另一个方面增加了刻蚀速率。如图 3.23 所示, 表面粗糙度也有所改善, 随着 O_2 的含量的增加, 刻蚀速率会降低。少量的 O_2 的作用: 增加 F 离子的浓度, 去除碳氟聚合物, 增加物理轰击的作用。

图 3.22 GST 刻蚀速率与 O₂ 流量的关系图图 3.23 不同 O₂ 含量下的刻蚀形貌图 O₂ 含量分别为(a) 0%; (b) 4%; (c) 50%.

如图 3.24 所示, 刻蚀速率随着气压的增加而呈减小的趋势, 因为气压增加使得分子平均自由程减小, 偏压减小, 从而物理轰击的能量减小, 降低刻蚀速度。刻蚀后 Ge₁Sb₂Te₄ 的侧面如图 3.25 所示。图形边缘比较粗糙是由于光刻胶的问题。

图 3.24 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 刻蚀速率与气压关系图图 3.25 优化条件后 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 刻蚀形貌图

2. SF_6+Ar 组分刻蚀情况的研究

如图 3.26 所示, $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 的刻蚀速率随着 Ar 的增加刻蚀速率也增加, 并且表面变得平整, 因为 Ar 的物理轰击作用使得非挥发性生成物被溅射出样品表面, 增加了化学反应的作用。当 Ar 大于 20sccm 时, 速率会下降, 因为物理轰击作用削弱了化学反应, 从而降低了刻蚀速率。

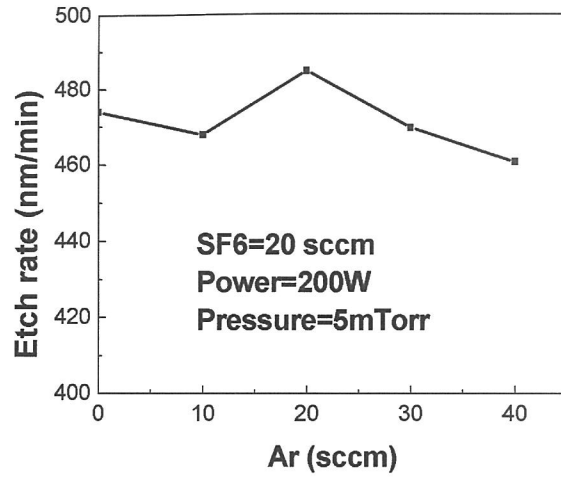


图 3.26 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 刻蚀速率与 Ar 流量关系图

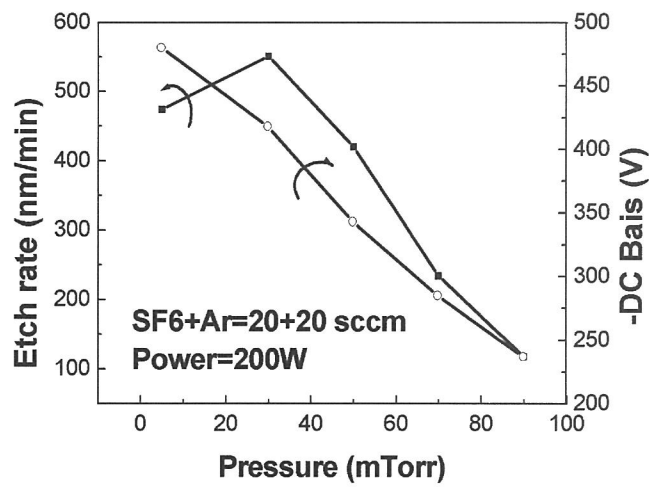


图 3.27 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 刻蚀速率与气压的关系图

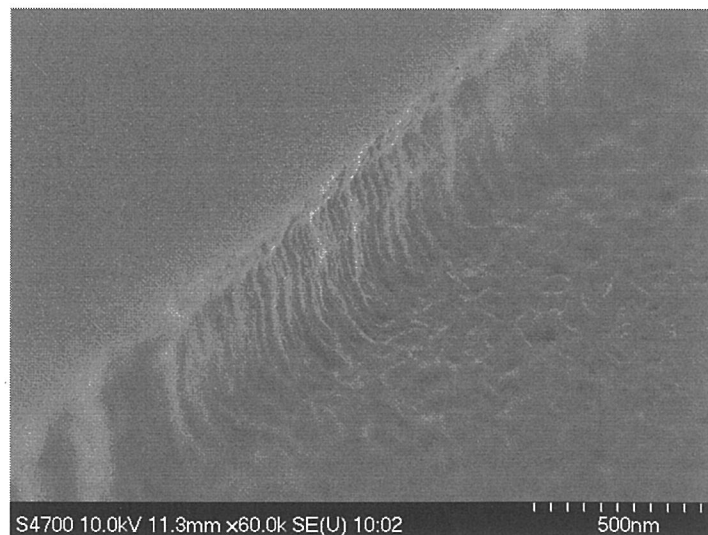


图 3.28 SF_6/Ar 刻蚀 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 的形貌图

图 3.27 给出了 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 刻蚀速率与气压的关系图, SF_6+Ar 的刻蚀速率可以达到 480 nm/min, 刻蚀速率随着气压的增加而呈减小的趋势, 因为气压增加使得分子平均自由程减小, 偏压减小, 从而物理轰击的能量减小, 降低刻蚀速度。图 3.28 是 SF_6/Ar 刻蚀后的形貌图, 由于 SF_6 的化学腐蚀性太强, 造成侧壁以及刻蚀面粗糙, 且侧向腐蚀比较严重, 因此 SF_6 气体不适合作为 GeSbTe 系相变材料的刻蚀剂。

二. Sb_2Te_3 的刻蚀

由于 Sb_2Te_3 的结构比较牢固, 而且这两种成分的反应生成物的饱和蒸汽压比较高, 难以挥发, 所以比较难刻蚀。选择 CF_4+Ar 研究刻蚀的条件变化。

Sb_2Te_3 的刻蚀速率随着 Ar 的增加刻蚀速率也增加, 并且表面变得平整, 因为 Ar 的物理轰击作用使得非挥发性生成物被溅射出样品表面, 增加了化学反应的作用。但 Ar 流量大于 20sccm 时, 速率会下降, 因为物理轰击作用削弱了化学反应, 从而降低了刻蚀速率。如图 3.29 所示, 确定 $\text{CF}_4/\text{Ar}=30/20$ 为最佳。

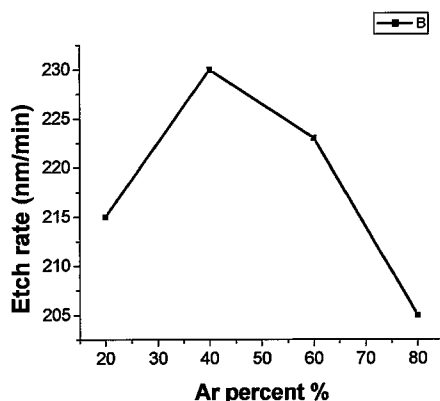


图 3.29 Sb_2Te_3 刻蚀速率与 Ar 流量关系图

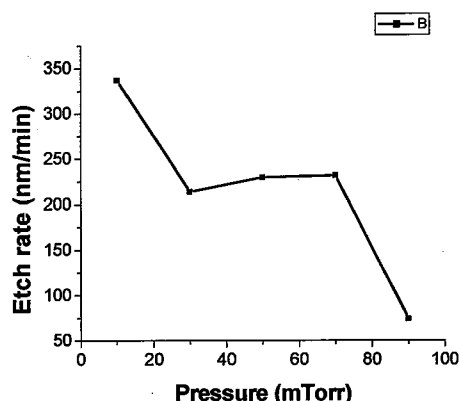


图 3.30 Sb_2Te_3 刻蚀速率与气压关系图

如图 3.30 所示, 刻蚀速率随着气压的增加而呈减小的趋势, 因为气压增加使得分子平均自由程减小, 偏压减小, 从而物理轰击的能量减小, 降低刻蚀速度。

三. $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的刻蚀

CHF_3+O_2 组分刻蚀情况的研究

图 3.31 给出了 $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 刻蚀速率与 O_2 流量的关系图。在一定功率一定气压下, 纯的 CHF_3 氛围下刻蚀速率很慢, 掺入少许的 O_2 将速率增加 5 倍, 而且表面粗糙度也有所改善, 随着 O_2 的含量的增加, 刻蚀速率会降低。少量的 O_2 的作用: 增加 F 离子的浓度, 去除碳氟聚合物, 增加物理轰击的作用。确定 $\text{CHF}_3+\text{O}_2=50+2\text{sccm}$ 为最佳成分组合。

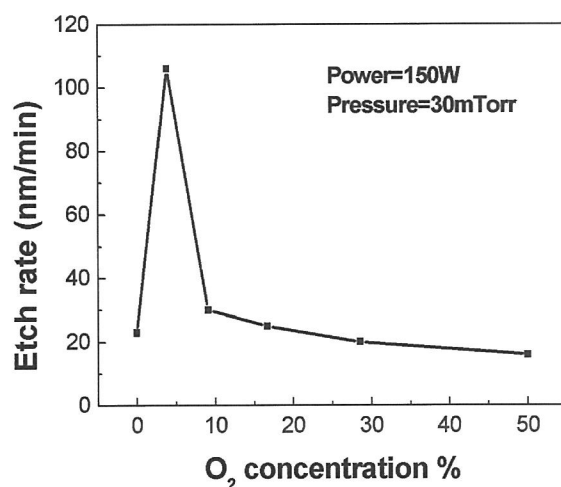


图 3.31 $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 刻蚀速率与 O_2 流量关系图

