

者,离子轰击会加速挥发性副产物的生成;离子轰击更易于去除刻蚀副产物,以防止它们滞留在表面上,阻碍刻蚀的继续进行。需要去除的副产物也应包括二次的,或非直接副产物。光刻胶的刻蚀或溅射过程中极易生成不具有活性的化学残留物,另外,等离子体中的一些物质也会淀积在硅片的表面上。不管来源于何处,都会阻碍化学反应的进行,可以通过离子轰击作用清除这些抗蚀层,或者防止它们生成。在特定的离子增强刻蚀过程中可能存在一个或者多个上述的增强作用。关于离子增强刻蚀有各种解释,一般很难从众多解释中区分出究竟哪一个是最准确的。但是不管怎么样,有一点是不变的,即产生定向性刻蚀的原因是离子的定向性。不论是对反应能力的增强,还是对抗蚀层清除能力的增强,刻蚀的增强作用存在于被离子轰击的表面区域。离子以垂直方向轰击硅片表面,因而增强作用也应垂直于硅片表面。定向性的增强作用也就是刻蚀倾向于各向异性。

尽管在早期集成电路中,湿法腐蚀得到广泛的应用,但现在大部分已经被干法腐蚀所取代。第一个原因是在等离子体中会产生极具活性的化学物质,同非等离子体环境下的化学物质相比,他们可以更有效的参加刻蚀。另外一个更重要的原因是等离子体刻蚀系统能够提供良好的各向异性刻蚀。为了追求更小和更高密度的结构,就需要定向刻蚀来减小钻蚀和刻蚀偏差。等离子体中存在离子,电场可以将它们垂直导向硅片表面,这样就实现了定向刻蚀。^[75]

3.3 相变材料 GST 的刻蚀工艺研究

3.3.1 CF_4+Ar 刻蚀结果

本实验中采用的是 Oxford 80plus 反应离子刻蚀仪器。如图 3.2 所示,其主要包括一个刻蚀主机台、气体流量控制阀、机械泵、分子泵、冷却循环水、软件控制使用的配置电脑等。刻蚀工艺主要在反应腔中完成,腔壁及顶部是用铝合金制作,而载片台是用石墨制作,最大容量可以放置 4 英寸硅片,并连接一个最大输出功率为 600 W 的 RF 电源,它是用 He 恒温控制冷却。刻蚀气体是通过反应腔顶部的喷洒头进入,流量是由流量控制阀设定,其最大流量为 100 sccm,并且有 4 个管道。反应腔的真空度是由分子泵控制,其最小气压可以达到 $1 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 。反

应离子刻蚀一起主要配置的刻蚀气体有： CF_4 、 CHF_3 、 SF_6 、Ar、 O_2 等。

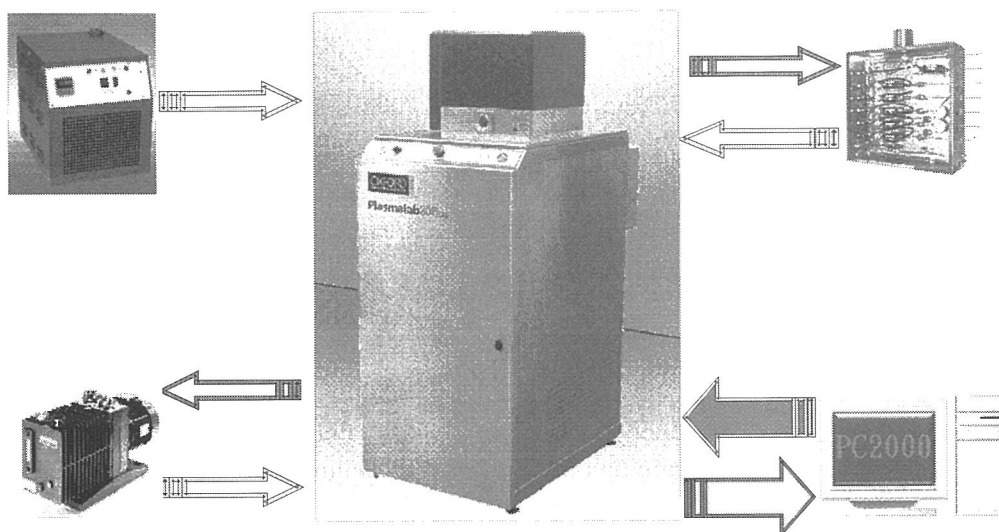
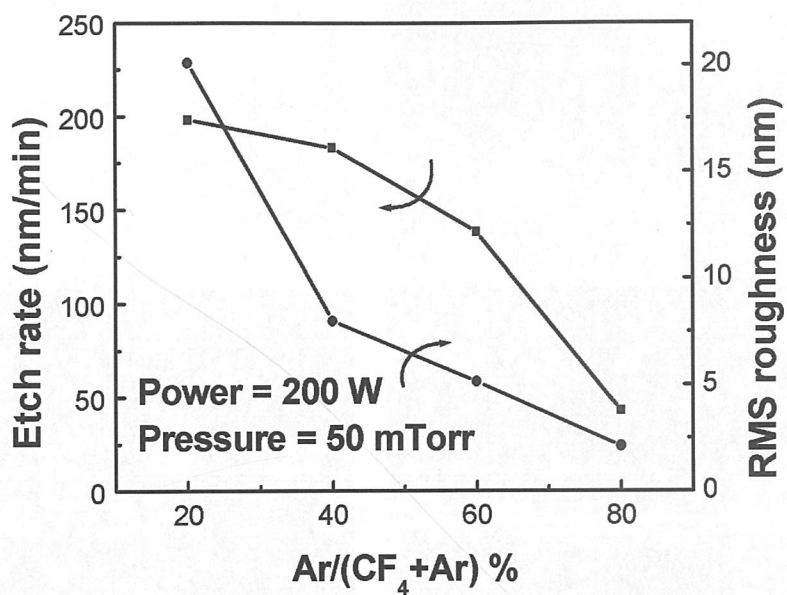
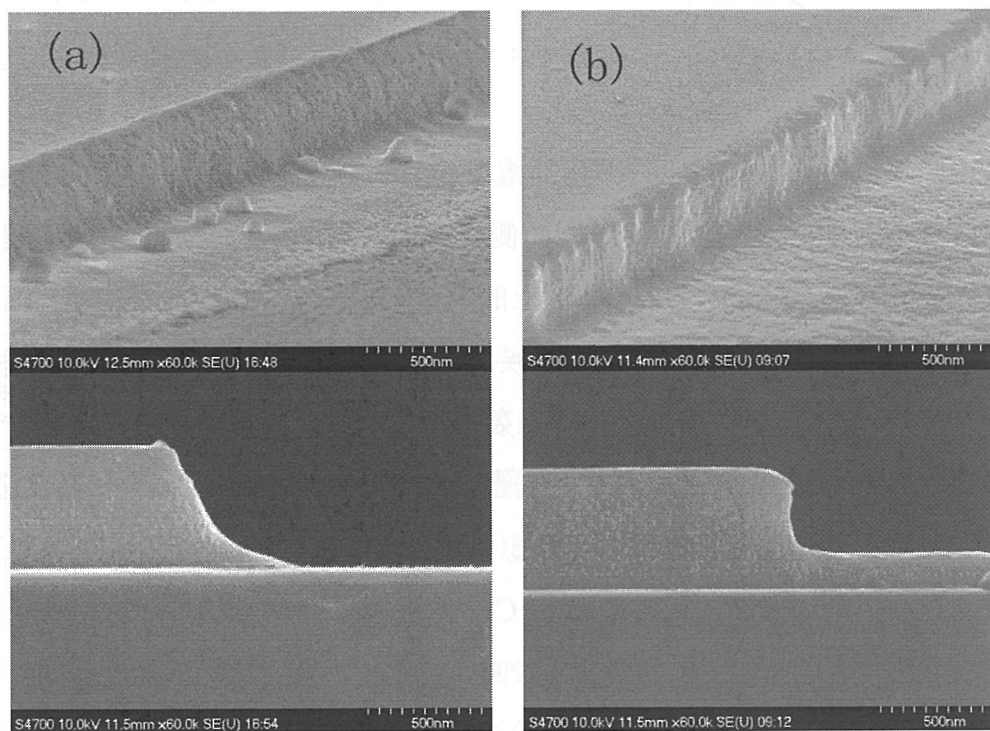


图 3.2 Oxford 80plus 反应刻蚀仪器

反应离子刻蚀最关键的一步是反应生成物的脱附问题，即：生成物呈气态被真空泵带出。而相变材料是 Ge, Sb, Te 不同成分组成的合金材料，这些组分对应氟化物的饱和蒸汽压分别为： GeF_4 (130 °C)、 SbF_3 (345 °C) 和 TeF_4 (195 °C)，这些非挥发性生成物需要借助物理轰击来去除。这就需要研究相变材料的不同混合气体的刻蚀，以满足 PCRAM 器件的制备需要。^[76]

首先研究最常用的 $\text{CF}_4 + \text{Ar}$ 不同组分对刻蚀速度以及刻蚀表面的影响， CF_4 主要起到化学反应的作用，而 Ar 起到稀释 F 离子浓度以及物理轰击的作用。如图 3.3 所示，在功率为 200 W，气压为 80 mTorr 的情况下，刻蚀速率与不同组分之间的关系图。在一定气压一定功率下，随着 Ar 含量的增加，GST 的刻蚀速率越来越小，只是由于起主要化学反应作用的 F 离子的浓度降低，化学反应减小，物理轰击的成分越来越多，从而导致 GST 的刻蚀速度越来越慢。

图3.3 刻蚀速率和刻蚀面粗糙度与CF₄+Ar气体比例的关系图

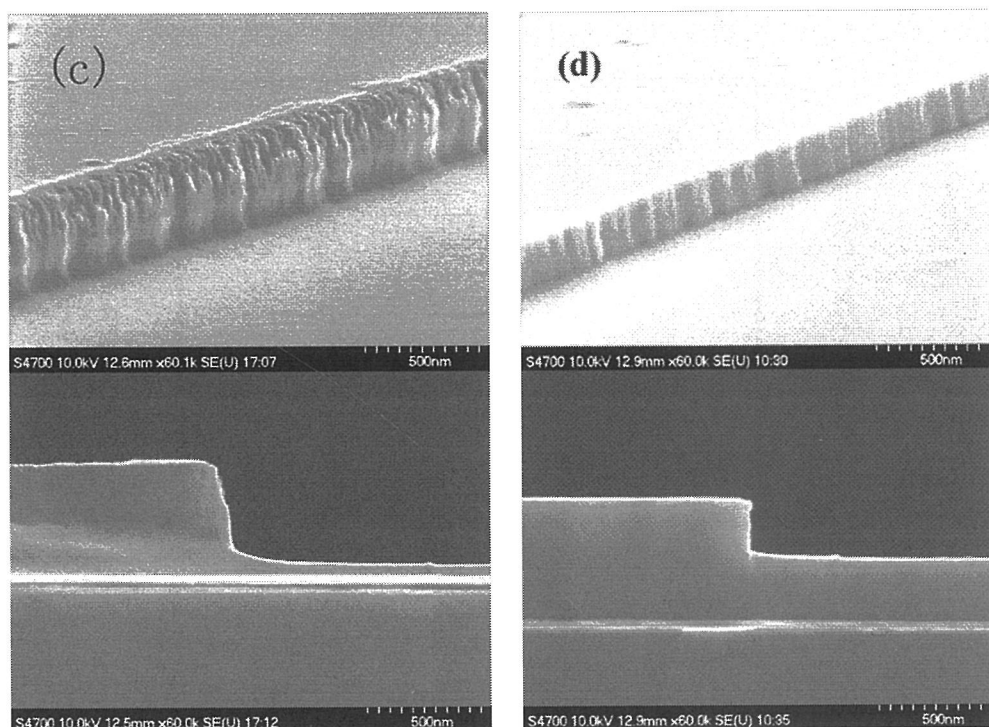


图 3.4 CF_4/Ar 不同比例下 GST 刻蚀面的扫描电子显微镜图(a)20%；(b)40%；
(c)60%；(d)80%。

由图 3.4 可见，随着 Ar 的流量的增加，GST 刻蚀面的侧壁垂直度越来越高。当 CF_4 比例为 80% 的时候，刻蚀面的侧壁比较斜，这是由于 F 的浓度比较高的时候，残留的聚合物比较多，在侧壁上的聚合物刻蚀速率小于沉积速率，因而侧壁比较倾斜；当 CF_4 比例为 20% 的时候，F 离子浓度减小，聚合物的产生速率比较慢，另外，Ar 流量的增加使得物理轰击作用增大，使得侧壁上聚合物的沉积和刻蚀速率相当，因此侧壁变得比较垂直且光滑。图 3.5 显示了不同气体组分下，GST 刻蚀面的原子力显微镜图，与沉积态相比，Ar 流量越大，GST 刻蚀面的粗糙度越小。刻蚀表面的粗糙度随着 CF_4 浓度降低而越来越小，这是由于在 F 离子浓度比较多的情况下，化学反应较重，产生的聚合物比较多，这些聚合物残留在刻蚀的表面，就相当于一个一个的微掩膜，阻碍了化学反应的正常进行，使得聚合物残留的地方形成柱状的颗粒，导致了刻蚀表面的粗糙度增加。从另一个方面讲，Ar 流量的增加使得物理轰击作用增强，对那些聚合物的物理轰击作用增大，减少了聚合物的残留，使得表面的粗糙度减小。[77-78]

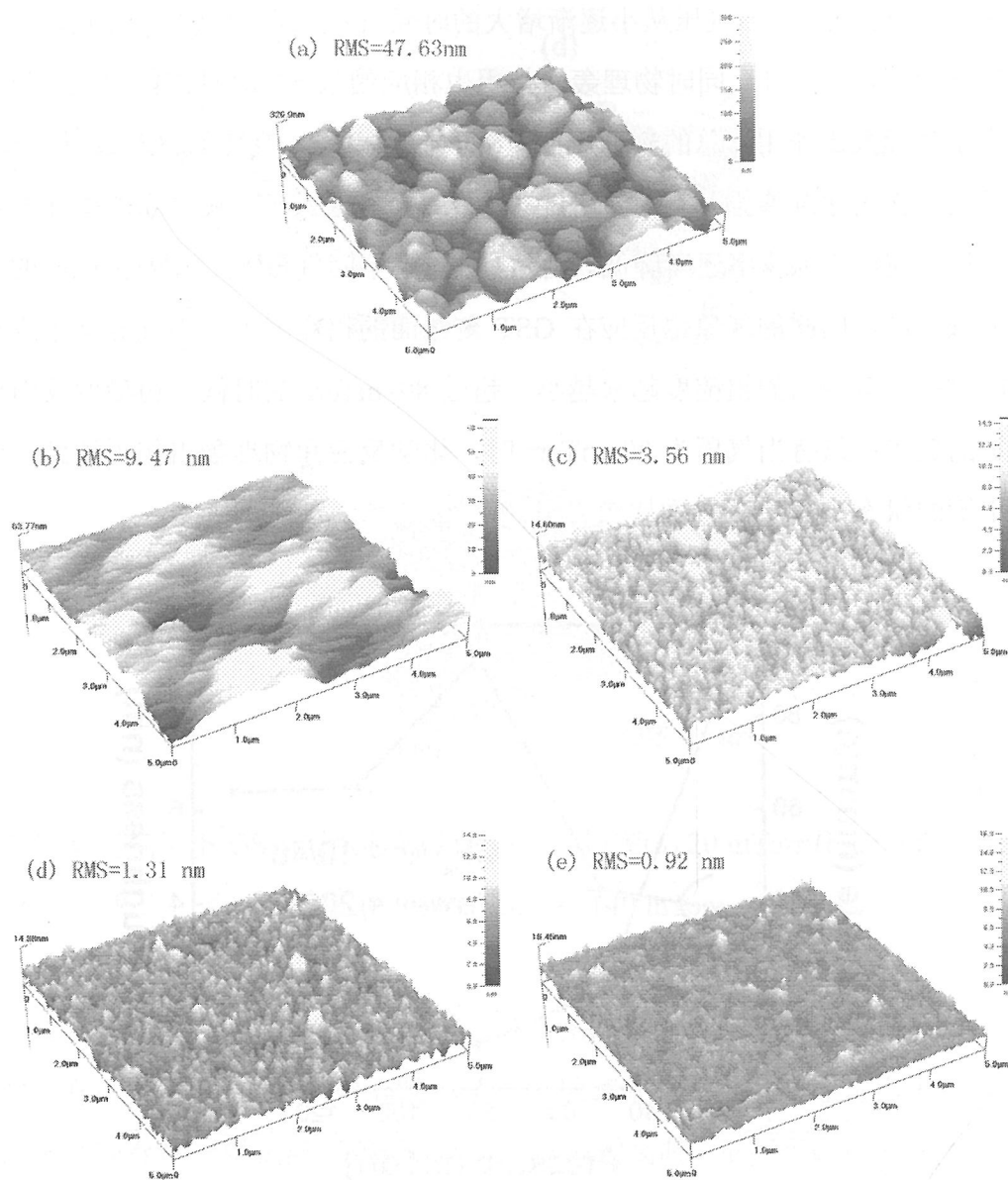


图 3.5 不同气体组分下 GST 刻蚀面的原子力显微镜图 $\text{Ar}/(\text{CF}_4+\text{Ar})$ 比例分别为 (a)20%; (b)40%; (c)60%; (d)80%。(e)为沉积态薄膜。

另外, 气压也是影响刻蚀条件的一个重要因数, 理论上对于生成物是气态物质时气压越小, 就越有利于脱附作用, 速率也越快。而对于反应生成物是固体时, 气压减小使得分子平均自由程增大, 从而到达刻蚀表面的物理轰击的能量增大, 可以增加物理轰击作用。但是相变材料的反应生成物是非挥发性的, 这就需要物理和化学反应达到一个平衡才能使刻蚀速率加快。由图 3.6 可知, 在气压小于 80 mTorr 时, 刻蚀速率越来越快, 而气压超过 80 mTorr 时, GST 刻蚀速率反

而又有降低的趋势。当气压从小逐渐增大的时候,由于分子的平均自由层的减小,使得 F 离子浓度减小,同时物理轰击作用也相应的减小,此时的化学反应作用仍然大于物理轰击作用,总的刻蚀速率呈现增加的趋势。当气压超过 80 mTorr 时,物理轰击作用逐渐增强,使得物理轰击作用大于化学反应,相对削弱了化学反应的作用,使得刻蚀速率逐渐降低。图 3.7 给出了不同气压下, GST 刻蚀面的原子力显微镜图,同样的现象也反应在 GST 刻蚀面的粗糙度上。当气压从小逐渐增加的时候,刻蚀面的粗糙度越来越小;超过 80 mTorr 的时候,粗糙度反而出现增加的趋势;只有当气压为 80 mTorr 时,化学反应和物理轰击作用达到一个相对平衡的状态, GST 刻蚀面比较光滑。[79-83]

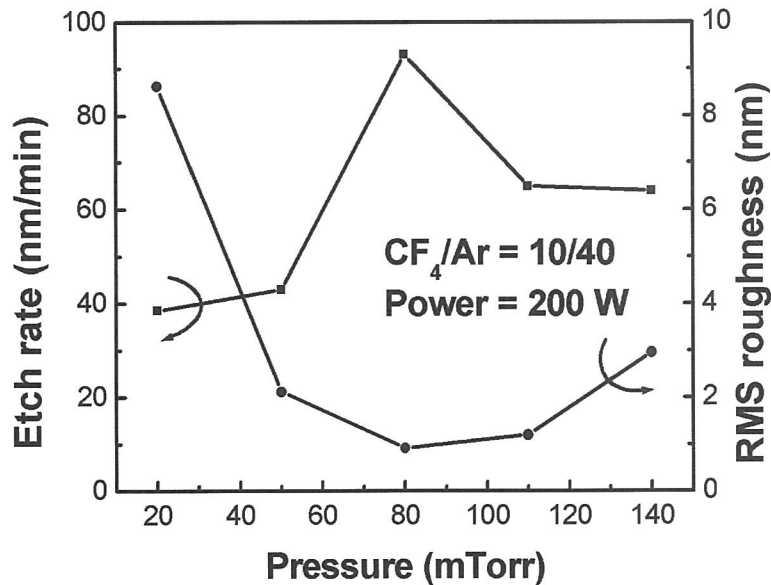
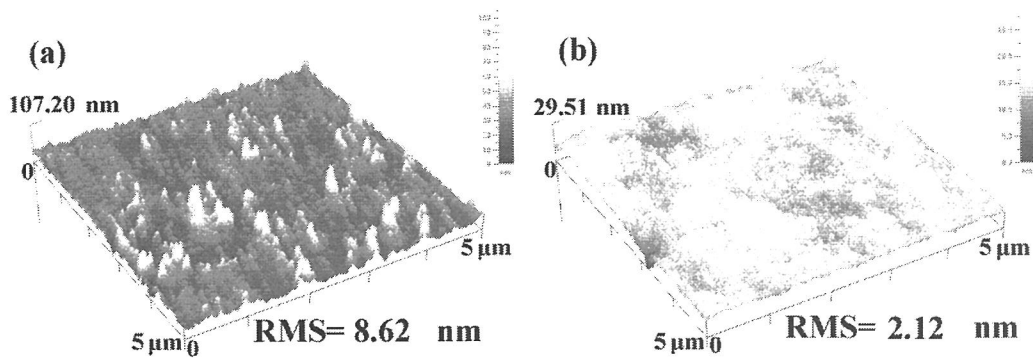


图 3.6 刻蚀速率和刻蚀面的粗糙度与偏压的关系图



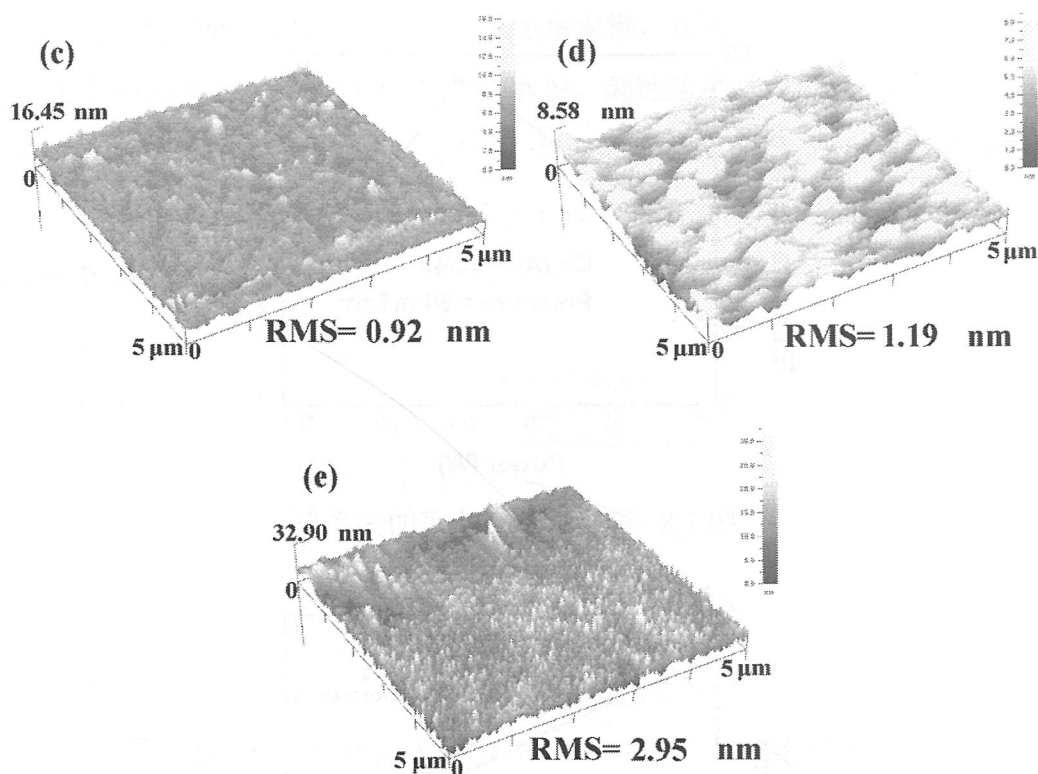


图 3.7 不同气压下 GST 刻蚀面的原子力显微镜图(a) 20 mTorr;(b) 50 mTorr;(c) 80 mTorr;(d) 110 mTorr;(e) 140 mTorr。

图 3.8 给出了功率对刻蚀速率的影响。在低于 200 W 功率下,刻蚀速率基本直线上升;大于 200 W 的较高功率下,刻蚀速率反而减小。这是由于芯片和等离子体之间存在一层正离子鞘层,当刻蚀功率增高时,正离子鞘层的斥力也在增加。虽然刻蚀功率在增加,但是由于正离子鞘层的存在,使得到达芯片表面的 F 离子并没有实质性的增加,在一定程度上趋近于饱和。另外相变材料的生成物具有非挥发性,需要利用物理轰击来清除,化学反应削弱了,物理轰击作用增加了,导致了高功率下的刻蚀速率反而下降。[84]

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 3.9 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 2,与光刻胶的选择比达到 1。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 3.10 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。[85]

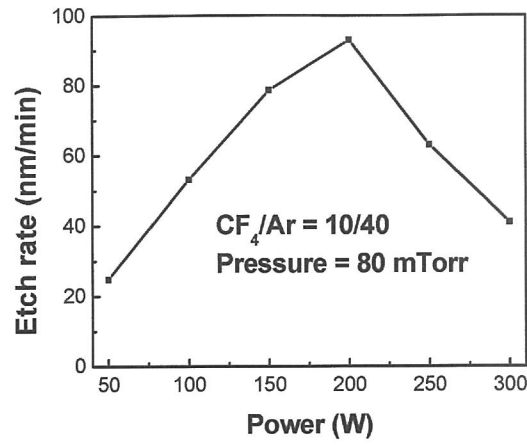


图 3.8 刻蚀速率与功率的关系图

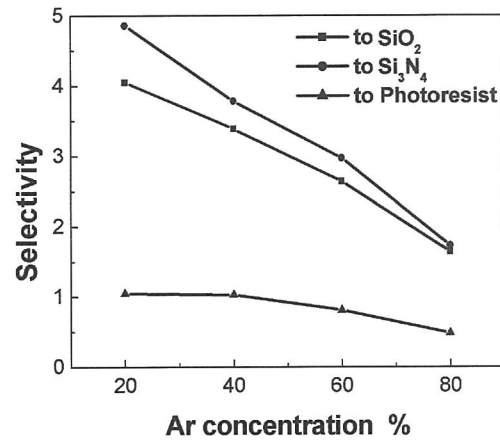


图 3.9 不同气体组分下，几种材料与 GST 的刻蚀选择比

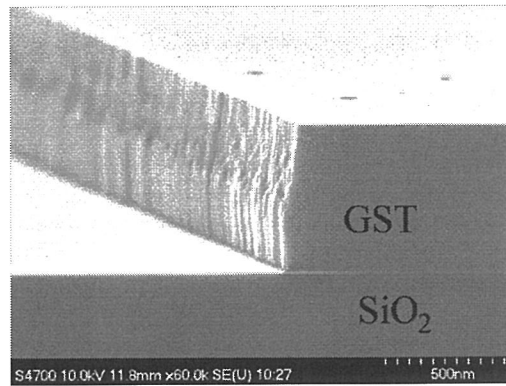


图 3.10 控制 GST 刻蚀后停止在介质层上的扫描电子显微镜图

3.3.2 CHF₃+O₂ 刻蚀结果

图 3.11 给出了不同 CHF₃+O₂ 气体组分与 GST 刻蚀速率的关系图。在一定功

率一定气压下, 纯的 CHF_3 氛围下刻蚀速率很慢, 仅仅 17 nm/min; 掺入少许的 O_2 将速率增加 4 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。

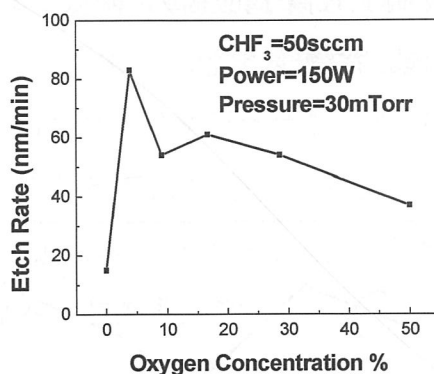


图 3.11 不同 CHF_3+O_2 气体组分与 GST 刻蚀速率的关系图

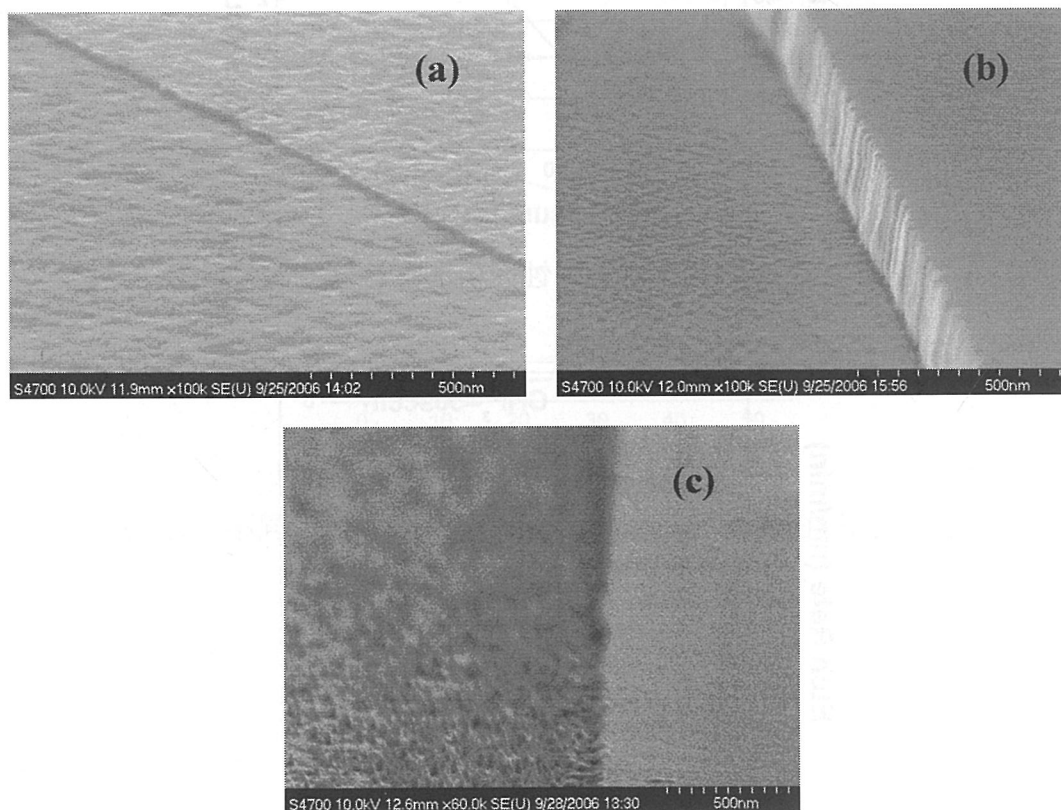


图 3.12 不同 O_2 含量下, GST 刻蚀面的 SEM 图 (a) 0%; (b) 4%; (c) 50%。

图 3.12 给出了不同 O_2 含量下, GST 刻蚀面的扫描电子显微镜图。当用纯的

CHF_3 刻蚀时, 由于刻蚀速率比较慢, 刻蚀侧壁不是很明显; 加入少量 4% 的 O_2 时, 刻蚀速率增加, 刻蚀侧壁比较光滑且垂直度高; 当 O_2 继续增加以后, 刻蚀面变得粗糙, 侧壁也显得倾斜而粗糙。这是由于少量的氧气可以增加 F 离子的浓度的同时, 剩余的氧气与聚合物反应, 使得残留在刻蚀面的聚合物减少, 并且氧离子也起到物理轰击的作用, 进一步带走残留的聚合物, 使得刻蚀面比较光滑整洁。但是过量的 O_2 反而抑制了 F 离子的生成, 降低了刻蚀速率, 过量的物理轰击也使得刻蚀表面显得粗糙。[86-88]

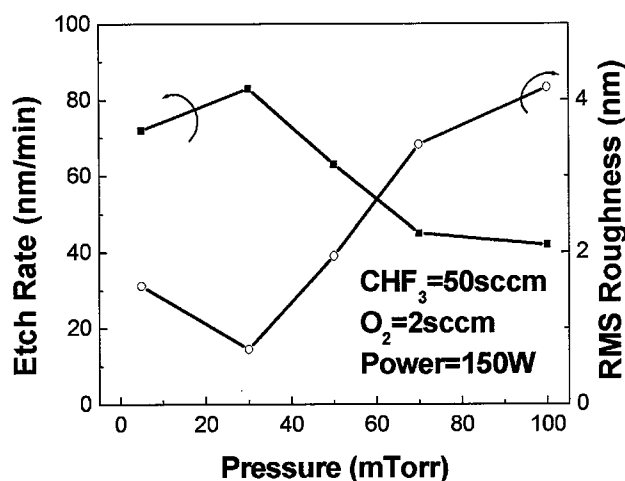


图 3.13 刻蚀速率以及刻蚀面粗糙度与气压的关系图

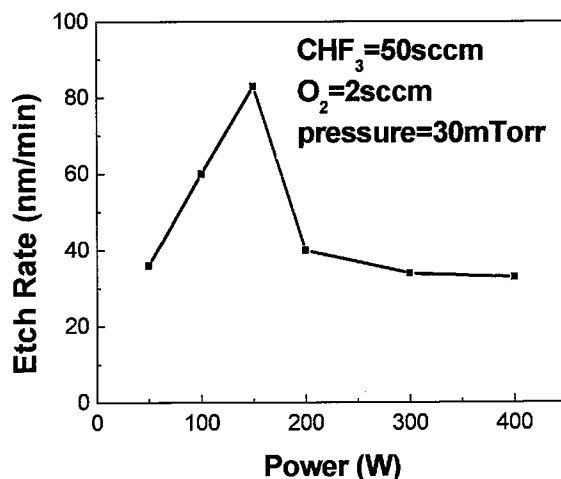


图 3.14 刻蚀速率与功率的关系图

图 3.13 显示了刻蚀速率以及刻蚀面粗糙度与气压的关系图, 刻蚀速率随着