

# 铁电 $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ 薄膜的 磁增强反应离子刻蚀\*

刘 秦 林殷茵 吴小清 张良莹 姚 熹

(西安交通大学电子材料实验室 西安 710049)

**摘要** 采用磁增强反应离子刻蚀(MERIE)工艺获得了铁电  $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$  (PZT) 薄膜的微细图形。研究了用  $\text{CHF}_3$  气体在不同射频功率和气体流量下 PZT 薄膜、Pt 和 AZ1450J 光刻胶的刻蚀速率以及刻蚀选择性的实验规律。原子力显微镜(AFM)结果表明,获得的 PZT 薄膜图形具有较高的各向异性。化学分析电子能谱(ESCA)结果表明,在  $\text{CHF}_3$  等离子体中 Pt 表面形成了一层碳氟聚合物薄膜,它对 Pt 的刻蚀起到钝化和保护的作用,并且最后可以在 300 °C 热处理 30min 被消除。

PACC: 5290, 7755

## 1 引言

由于锆钛酸铅镧系材料(包括  $\text{PbTiO}_3$  和  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  [PZT]) 具有优异的电子机械、介电和热释电性能而在微电子机械系统器件中得到应用<sup>[1]</sup>。典型的微电子机械系统器件的基本结构是包括一层柔性的结构薄膜材料以及一层具有上下铂电极的铁电薄膜。这种复合结构可以用表面微细加工技术制作,其中 PZT 薄膜图形可以用湿法化学刻蚀或干法刻蚀技术制作。到目前为止,国外对用离子束刻蚀法、等离子刻蚀法<sup>[2]</sup>和反应离子刻蚀法<sup>[3,4]</sup>刻蚀 PZT 薄膜已有报道。但是,采用低压强和在小功率条件下就能产生高密度等离子体的刻蚀技术以提高刻蚀速率和各向异性,改善刻蚀的选择性以及降低刻蚀对电路的损伤,仍是解决铁电薄膜工艺与硅集成电路工艺互相兼容的研究课题之一。在通常的干法刻蚀工艺中,一般采用较低压强来减弱微负载效应,从而达到提高刻蚀介质薄膜的各向异性程度的目的,然而等离子体密度随气体压强降低而降低,从而导致刻蚀速率下降。在磁增强反应离子刻蚀(MERIE)工艺中,由于磁场的存在电子被限制在等离子体区域和阴极区域,从而提高了气体被电离的程度,增加了低压强下的等离子体密度,结果是提高了刻蚀速率;另一方面,降低了离子的能量,从而减小了等离子体对基片的损伤<sup>[5]</sup>。正是MERIE工艺具有这些优点而成为刻蚀介质薄膜材料和制造小尺寸器件的理想的候选新技术之一<sup>[6]</sup>。本文报道了我们在研

\* 国家自然科学基金支持项目(批准号: 69574024)

刘 秦 1970 年生, 博士生, 现主要从事微型传感器和执行器、硅基铁电微电子机械系统器件的研究  
1998-05-16 收到, 1998-11-28 定稿

制硅基铁电微电子机械系统器件时用MERIE工艺刻蚀PZT铁电薄膜、Pt薄膜和AZ1450J光刻胶的实验规律,研究了采用 $\text{CHF}_3$ 气体在不同的射频功率和气体流量下刻蚀PZT薄膜、Pt薄膜和AZ1450J光刻胶的速率和刻蚀选择性,用原子力显微镜观察了刻蚀的图形,用化学分析电子能谱分析了刻蚀PZT前后薄膜表面的化学成分。

## 2 实验

实验中PZT薄膜的衬底采用Pt(200nm)/Ti(3nm)/ $\text{SiO}_2$ (300nm)/Si 100基片,用金属有机物热分解法(MOD)和多次旋涂工艺制备了具有纯钙钛矿相的 $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ (PZT)薄膜,详细的薄膜制备方法参见文献[7]。光刻胶采用AZ1450J,经过标准的匀胶、前烘、曝光、显影和后烘等光刻工序后,用磁增强反应离子刻蚀机(ME-3A型,中国科学院微电子中心制造)进行干法刻蚀。PZT薄膜、Pt薄膜和光刻胶的厚度变化用6JA型多光束干涉显微镜测量,薄膜表面的化学成份用PHI5400ESCA系统(PERKINELMER<sup>®</sup>公司制造)检测,用原子力显微镜AFM(Dimension<sup>™</sup> Series 3100 of Digital Instruments NanoScope<sup>®</sup>)观察PZT薄膜微图形。

## 3 结果与讨论

图1(a)和(b)分别是PZT薄膜和AZ1450J光刻胶被刻蚀的速率和选择性与 $\text{CHF}_3$ 流量和射频功率的实验规律。图中未给出Pt的刻蚀速率和PZT对其刻蚀选择比的曲线,原因是在所研究的刻蚀条件下Pt薄膜的厚度未发生变化,这可能是由于Pt薄膜表面被碳氟聚合物钝化从而隔绝了 $\text{CHF}_3$ 等离子体接触所致,碳氟聚合物薄膜的存在由下文中的化学分析电子能谱分析所证实。因此,在MERIE工艺中采用 $\text{CHF}_3$ 气体可以获得极大的PZT对Pt的刻蚀选择比。在刻蚀过程中,气体处于等离子体状态,刻蚀机无法正确显示反应室内的压强值,用气体流量可以间接地表征压强的大小。从图1(a)可以看出,刻蚀功率为100W时,随着流量的增加刻蚀速率逐渐减小,这表明PZT薄膜被刻蚀的机制主要是离子诱导型。当 $\text{CHF}_3$ 流量较小时,磁场的存在使能被电离出的离子的供应就已经比较充足,随着流量的增加,在等离子体鞘层内离子相互间的碰撞几率增大,参与刻蚀的活性离子的有效数量减小,从而导致刻蚀速率下降。

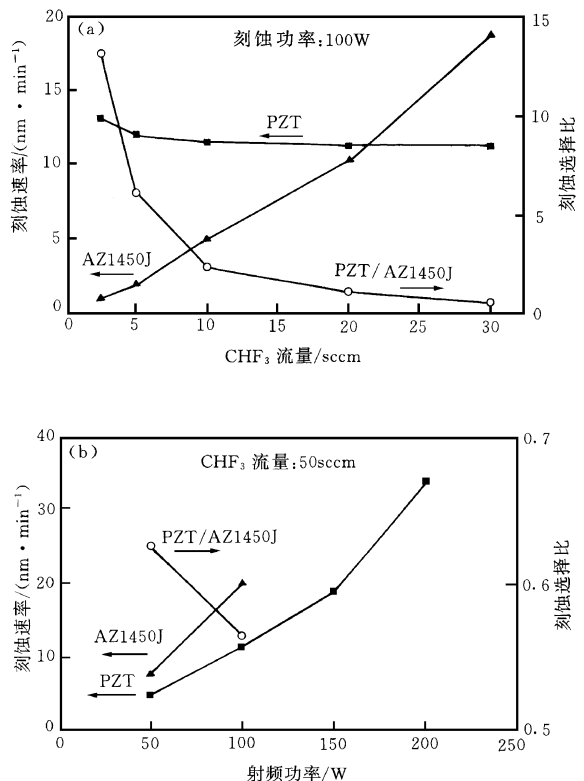


图1 刻蚀速率和选择比与 $\text{CHF}_3$ 流量和射频功率的实验曲线

A Z1450J 的刻蚀速率随  $\text{CHF}_3$  流量的增大而增大, 因此 PZT 对 A Z1450J 的刻蚀选择比随着  $\text{CHF}_3$  流量的增大而减小

从图 1(b) 可以看出, PZT 刻蚀速率随着射频功率的增加而增加。一般地, 随着刻蚀功率的增加, 等离子体鞘层电压降和反应活性离子的浓度增加。图 1(a) 的结果已经表明 PZT 薄膜的刻蚀机制主要是离子诱导型, 因此随着功率的增加, 轰击离子获得更大的动能, PZT 的刻蚀速率提高。当刻蚀功率小于 100W 时, A Z1450J 的刻蚀速率随射频功率增大而增大, PZT 对其刻蚀选择比减小; 当刻蚀功率大小 100W 时, 等离子体将光刻胶灰化, 因此当采用光刻胶作掩蔽层时, MERIE 的刻蚀功率应控制在 100W 以内。

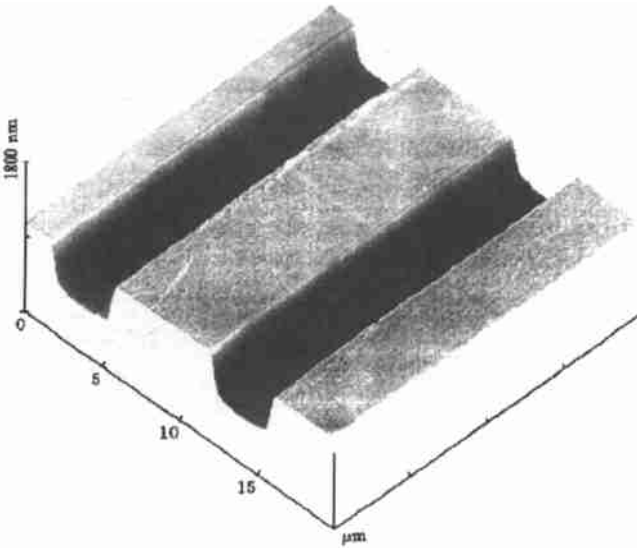


图 2 PZT 薄膜图形的 AFM 图象  
刻蚀条件:  $\text{CHF}_3$  流量为 35sccm, 射频功率为 50W.

PZT 薄膜被刻蚀的各向异性程度与气体流量和刻蚀功率密切相关。实验表明, 刻蚀气体流量越大, 图形的各向异性程度越差。这是因为气体流量越大, 有效轰击离子数减小, 刻蚀的各向异性程度越差。虽然增加刻蚀功率能够提高轰击离子的功能, 但 PZT 薄膜的侧面也遭到严重的损伤。因此, 小流量小功率有利于获得各向异性程度较高的 PZT 薄膜图形。图 2 的 AFM 图片显示的是实验中刻蚀出的具有一定各向异性的  $5\mu\text{m}$  的 PZT 薄膜线条, 目前提高 PZT 刻蚀各向异性的工艺条件正在优化之中。

用化学分析电子能谱 (ESCA) 分析了 PZT 薄膜被刻蚀前后表面的元素成份。采用的 PZT 薄膜样品上无掩蔽层, 刻蚀功率为 50W,  $\text{CHF}_3$  流量为 35sccm。图 3 为刻蚀前、刻蚀后以及进一步热处理后的样品的 ESCA 宽扫描结果。结果表明, PZT 薄膜被刻蚀干净后, Pt 薄膜表面存在 C、F 和 O 元素。进一步的高精度窄谱分析表明在 Pt 表面形成了一层碳氟聚合物薄膜, 正是这层薄膜起到钝化的作用而使 Pt 薄膜未受到  $\text{CHF}_3$  刻蚀, 这也是选用  $\text{CHF}_3$  气体所具有的优点<sup>[6]</sup>。实验表明, 在 300℃ 热处理 30min 后, 碳氟聚合物薄膜消失, 这说明在刻蚀后进行适当的热处理是必要的。

#### 4 结论

采用磁增强反应离子刻蚀工艺和  $\text{CHF}_3$  气体成功地在低压强和小功率刻蚀条件下对 PZT 薄膜进行了各向异性刻蚀, 获得了较高的刻蚀速率以及对 Pt 电极和 A Z1450J 光刻胶较理想的刻蚀选择性, 适合于在铁电微电子机械系统器件制造中对铁电薄膜材料进行微细加工的需要。实验研究表明, 采用磁增强反应离子刻蚀工艺刻蚀 PZT 薄膜的主要机制是离子诱导型, 刻蚀速率随着气体流量的减小或射频功率的增加而增加;  $\text{CHF}_3$  等离子体在 Pt 表面形成一层碳氟聚合物钝化薄膜, 它对于获得极大的 PZT 对 Pt 的刻蚀选择比从而保证在刻蚀 PZT 薄膜时长时间的充分过刻具有重要作用。当 PZT 薄膜被刻蚀干净后应当在

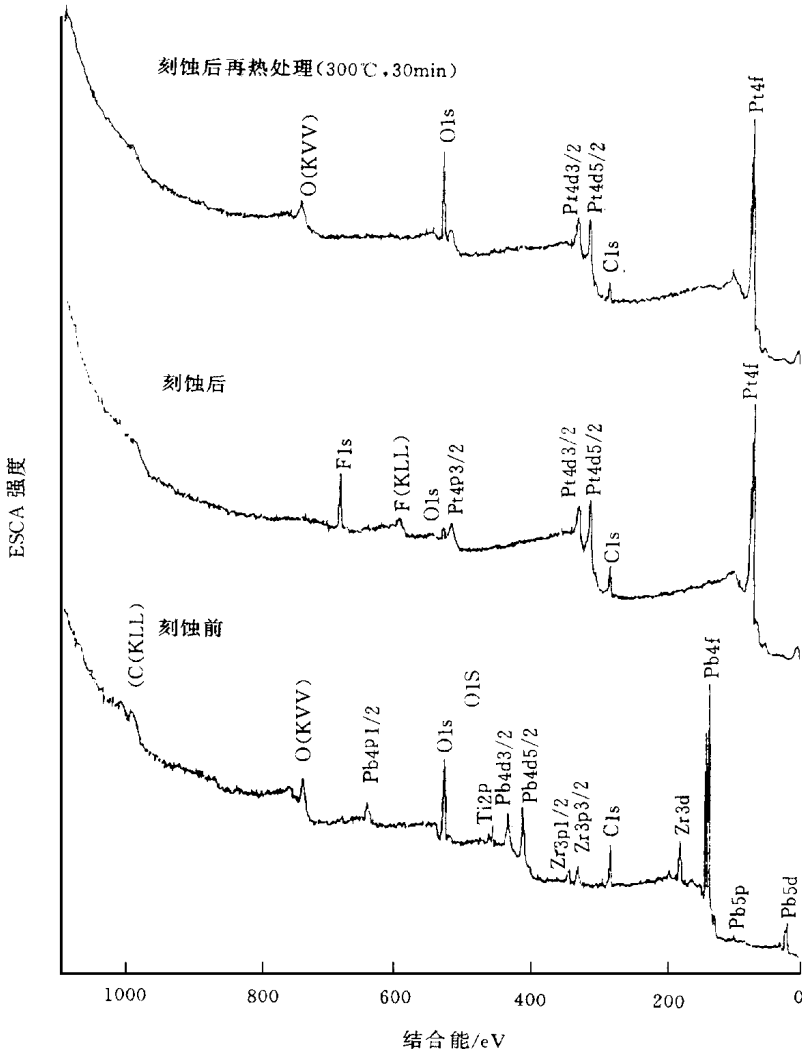


图3 刻蚀PZT前、后和经过热处理后薄膜表面的ESCA宽扫描谱  
刻蚀条件:  $\text{CHF}_3$  流量为 35sccm, 射频功率为 50W.

300 热处理 30min, 以消除表面的碳氟聚合物薄膜

### 参 考 文 献

- [ 1 ] D. L. Polla, L. Francis, MRS Bulletin, 1996: 59~ 65
- [ 2 ] T. Kawaguchi, H. Adachi, K. Setsune K. *et al* , Appl Opt , 1984, **23**: 2187~ 2191
- [ 3 ] K. Saito, J. Choi, T. Fukuda, Jpn J. Appl Phys , 1992, **31**: L 1260~ L 1262
- [ 4 ] D. Vijay, S. Desu, W. Pan, J. Electrochem. Soc , 1993, **140**(9): 2635~ 2639
- [ 5 ] M. Tanabe, A. Matsuda, T. Sunada *et al* , Jpn J. Appl Phys , 1993, **32**: 747~ 752
- [ 6 ] R. Lindley, C. Bjorkman, H. Shan *et al* , Solid State Technol , 1997, (8): 93~ 99
- [ 7 ] 熊四辈, MOD 法制备 PZT 铁电薄膜、薄膜性能及 FRAM 器件设计研究, 1994 年, 西安交通大学博士学位论文

## Magnetically Enhanced Reactive Ion Etching of Ferroelectric $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ Thin Film

Liu Q in, Lin Yinyin, Wu Xiaoqing, Zhang Liangying, Yao Xi

(*Electronic Materials Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049*)

Received 16 May 1998, revised manuscript received 28 November 1998

**Abstract**  $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$  (PZT) thin film are patterned through magnetically enhanced reactive ion etcher technology. The etching rate and selectivity of PZT, Pt and AZ1450J photoresist films are studied at different  $\text{CHF}_3$  flow rate and coil RF power. The atom force microscopy (AFM) observation indicates the high anisotropy of PZT micropattern etched at low  $\text{CHF}_3$  flow rate and RF power. The formed C and F containing polymer film on the surface of Pt subjected to  $\text{CHF}_3$  plasma, revealed by the ESCA, prevents the  $\text{CHF}_3$  plasma from etching the Pt and thus would be beneficial for long time etching of PZT film. The polymer film can be finally removed by thermal annealing at 300 °C for 30 minutes.

**PACC:** 5290, 7755