

Sol-Gel 法制备的铁电薄膜和 Pt/Ti 下电极的反应离子刻蚀技术*

陈 峥 汤庭鳌 邹斯洵

(复旦大学电子工程系 上海 200433)
(ASIC 和系统国家重点实验室 上海 200433)

摘要 为制备 Al/PZT/Pt/Ti 电容, 研究了采用 SF₆/Ar 等离子体对 Pb(Zr, Ti)O₃ 及 Pt/Ti 底电极进行反应离子刻蚀 (RIE) 的技术。较系统地研究了 RF 功率, SF₆/Ar 流量比及气压对刻蚀速率的影响, 找到了对 PZT 及 Ti 进行 RIE 的优化工艺条件。在不同的条件下得到对 PZT 的刻蚀速率为 2~7 nm/min; 采用纯 Ar 气体时 Pt 的刻蚀速率为 2~6 nm/min; 对于 Ti 可用 HCl 及 H₂O₂ 溶液进行腐蚀。

EEACC: 2860, 2610F

1 引言

铁电不挥发存储器 (FRAM) 与 E²PROM 相比具有速度快, 功耗低, 可读写次数多等优异的特性, 因此受到人们广泛的重视。国际不少著名的大学和公司对其开展了深入的研究工作, 并取得了较大的进展^[1,2]。通常用两个 MOS 晶体管和两个铁电薄膜电容作为存储器的一个单元。故而设计和制备优质的铁电薄膜电容成为制造 FRAM 的关键技术。为了制备性能优良的铁电电容, 除了薄膜本身的淀积技术外, 刻蚀出具有一定大小的电容以及上下电极也是非常关键的工艺。如果采用基于稀释 HF 溶液的湿法工艺, 由于边缘的粗糙以及腐蚀速率的不规则性, 很难得到边长为微米级的优良的电容图形。用 RIE 方法可以克服湿法腐蚀所遇到的困难。

本文用 Sol-Gel 方法制备 PZT 铁电薄膜^[3], 以 Pt/Ti 作为下电极。为了用 RIE 法刻蚀 PZT, 人们曾用过各种气体, 例如 CF₄/HCl^[4], CCl₄^[5], CCl₂F₂/O₂^[6], 以及 CF₄/Ar^[7]。本文用 SF₆/Ar 作为对 PZT 进行反应离子刻蚀的腐蚀气体, SF₆ 等离子体与 Pb(Zr, Ti)O₃ 进行反

* 本课题由国家自然科学基金, 上海市应用物理中心, AM 公司基金, “863”项目资助

陈 峥 1972 年出生, 硕士, 主要研究领域为铁电薄膜的制备工艺及理论模型, 铁电挥发存储器的设计和制造, 现为美国 University of Colorado, Colorado Springs, 电机工程系博士生

汤庭鳌 1939 年出生, 复旦大学电子工程系教授, 博士生导师, 中国电子学会高级会员, 《半导体技术》编委, 长期从事半导体器件和集成电路工艺以及铁电薄膜技术的研究工作

邹斯洵 1937 年出生, 复旦大学电子工程系副教授, 长期从事反应离子刻蚀能技术的研究工作
1997-07-23 收到, 1997-11-01 定稿

应,而 A_r 同时进行离子轰击 实验发现用 SOL-GEL 法制备的 PZT 膜被腐蚀的速率是 RIE 工艺参数例如 RF 功率, SF_6/A_r 流量比, 气压等的函数 从而找到对 PZT 及 Pt 进行反应离子刻蚀最佳工艺条件 还研究了用纯 A_r 作为腐蚀气体对 Pt 进行腐蚀时, 腐蚀速率与功率和气压的关系

2 样品制备

以电阻率为 $8 \sim 13 \Omega \cdot \text{cm}$ (100) 晶向的硅作为衬底材料, 首先生长一层厚度为 200nm 的 SiO_2 , 再在其上用磁控溅射法定积一层厚度为 20nm 的 Ti 和厚度为 100nm 的 Pt 前者作为阻挡层, 后者作为铁电电容的底电极 然后用 Sol-Gel 法^[3]生长 PZT 薄膜 所选基质材料为醋酸铅 ($Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$), 异丙醇钛 ($Ti(C_3H_7O)_4$) 以及丙醇锆 ($Zr((CH_2)_2CH_3O)_4$), 并以 15 倍的二甲氧基乙醇 ($CH_3OC_2H_4OH$) 作为溶剂分别进行精馏, 均匀混合并过滤去除杂质后放入冰箱内保存 旋涂前加入水和醋酸作为水解物, 以二甲氧基乙醇作为缓冲剂均匀混合后得到包含铅、锆、钛有机化合物的胶体 将胶体用涂胶机旋涂于淀积了 SiO_2 , Ti, Pt 的硅片表面, 经在 200 下预烘 20 分钟, 650 下烧结 5 分钟和在 650 下进行 30 分钟热退火, 并重复上述步骤就能得到所需厚度的 PZT 铁电薄膜 由 X 射线衍射 (XRD) 测试可得其为 perovskite 铁电结构 用 RT-66A 铁电测试仪可以得到它的电滞回线和 C-V 曲线

3 PZT 薄膜的刻蚀

RIE 工艺条件, 即不同的 RF 功率, SF_6/A_r 流量比, 以及气压对 PZT 薄膜的刻蚀速率有显著的影响

3.1 RF 功率的影响

当射频功率增加时, 馈给衬底的离子流量及其能量均增加 图 1 给出在各种不同 SF_6/A_r 流量比时, RF 功率对刻蚀速率的影响; 图 2 给出在不同气压下, RF 功率对 PZT 腐蚀速率的影响 实验表明 PZT 薄膜的刻蚀速率与功率并不是线性关系 当功率大于 100W 时, 刻

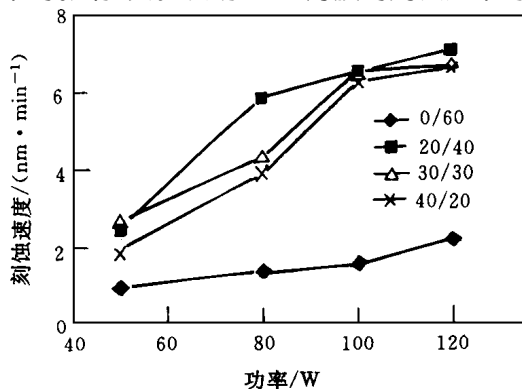


图 1 在不同 SF_6/A_r 流量比下 PZT 刻蚀速率与 RF 功率的关系
气压为 6Pa

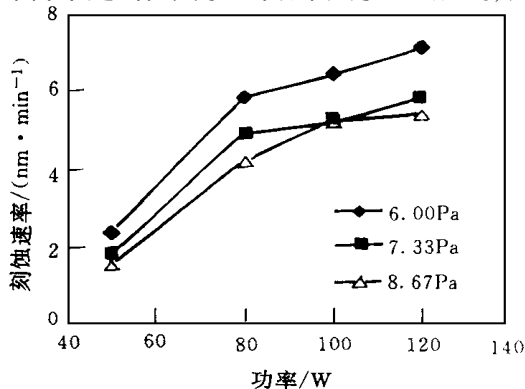


图 2 在不同气压下 PZT 刻蚀速率与 RF 功率的关系
 SF_6/A_r 流量比为 20sccm/40sccm.

蚀速率的增加减慢 这表明对 PZT 的刻蚀速率不仅与 Ar 离子的轰击而且和 F⁻ 离子与 PZT 的化学反应有关

3.2 SF₆/Ar 气体流量比的影响

为了研究 SF₆/Ar 气体流量比对 PZT 刻蚀速率的影响, 设置 SF₆ 和 Ar 的总流量为

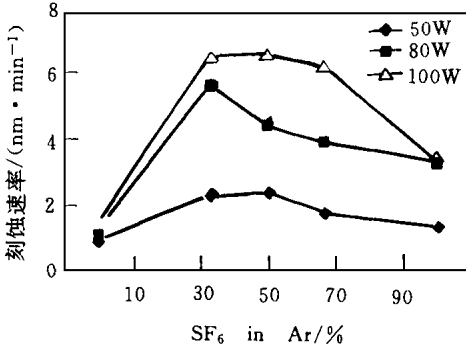


图3 在不同RF功率时PZT刻蚀速率与SF₆/Ar流量比的关系
气压为6Pa

60sccm. 图3给出当气体流量比在20/40和30/30之间时PZT的刻蚀速率达到极大值. 在用纯Ar刻蚀时, 刻蚀速率很慢. 当加进少量SF₆时, 对PZT的刻蚀速率显著增大. 这是由于离子轰击引起的损伤增大了PZT与其上方的氟离子进行反应的几率. Ar中过量的SF₆含量并不会增大对PZT的刻蚀速率而只会减小它, 这是由于离子的减少而引起的, 因为SF₆与Ar的总量是常数.

图4和图5表明当功率从80变到100W时, 对PZT的刻蚀速率的峰值是不同的, 这意味着较高的功率或较高的刻蚀速率要求消耗更多的氟离子.

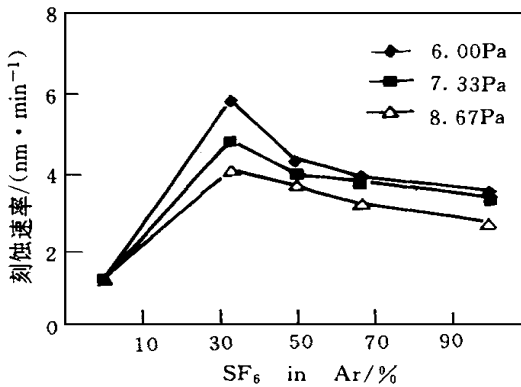


图4 在不同气压下PZT刻蚀速率与SF₆/Ar流量比的关系
RF功率为80W.

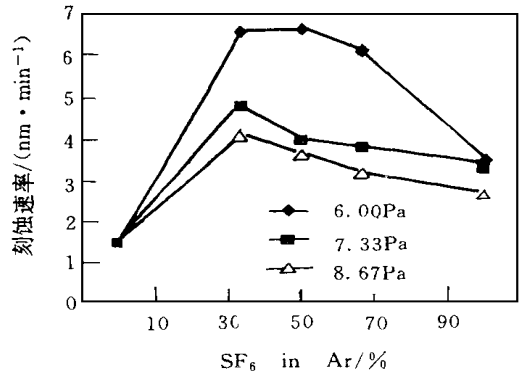


图5 在不同气压下PZT刻蚀速率与SF₆/Ar流量比的关系
RF功率为100W.

3.3 气压的影响

由图6和图7可以看出PZT的刻蚀速率随着气压的增加而降低. 这是因为气压的增加会减小离子轰击的能量. 比较图4和图6可以发现由于气压变化引起的PZT刻蚀速率的改变比由于SF₆/Ar流量比的变化引起PZT刻蚀速率的变化要小得多.

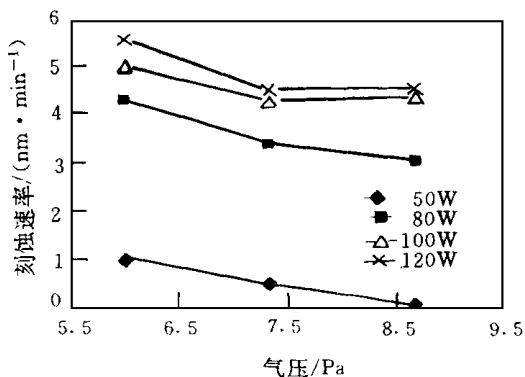


图 6 在不同 RF 功率下 PZT 刻蚀速率与气压的关系
SF₆/Ar 流量比为 20/40

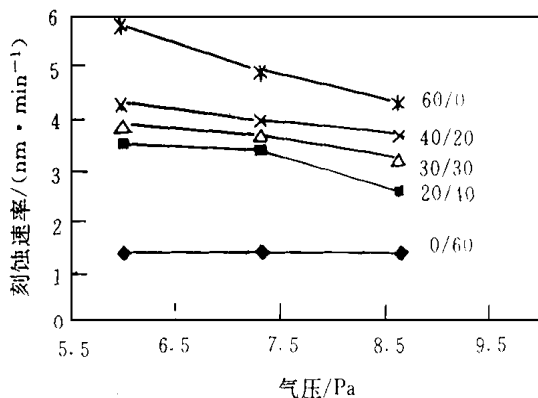


图 7 在不同 SF₆/Ar 流量比下 PZT 刻蚀速率与气压的关系
RF 功率为 80W.

4 Pt/Ti 底电极的刻蚀

由于氟离子与 Pt 不发生反应, 我们用纯氩对 Pt 电极进行刻蚀 图 8 表明对 Pt 的刻蚀速率随 RF 功率的增加而线性地增加, 这说明对 Pt 的刻蚀主要是离子轰击 图 9 说明 Pt 的刻蚀速率随着气压的增加而减小

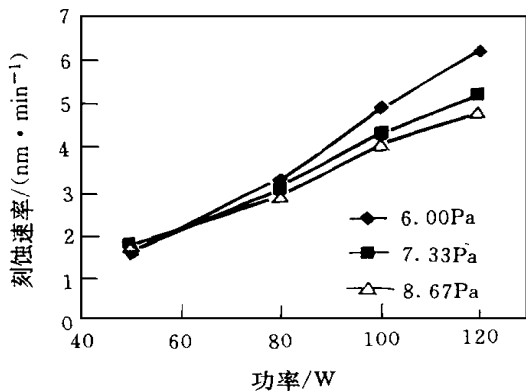


图 8 在不同气压下 Pt 的刻蚀速率与 RF 功率的关系

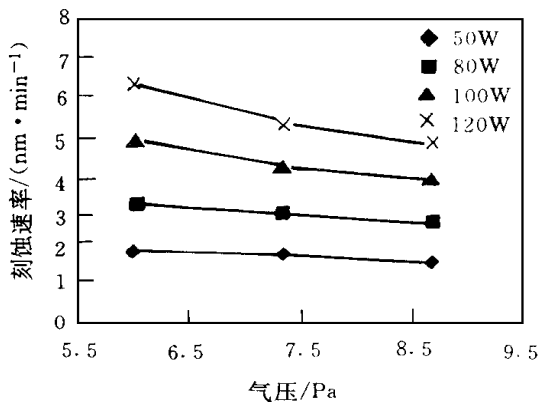


图 9 在不同 RF 功率下 Pt 的刻蚀速率与气压的关系

在实验中我们发现不管用 SF₆ 和 Ar, 或者用纯 Ar 作为反应气体, 都不能对 Ti 进行反应离子刻蚀 其原因主要有两点: 一是由于 Ti 是一种活泼金属, 它会进行再淀积; 二是因为 Ti 会被 Ar 离子轰击赶入 SiO₂ 为了解决此问题, 我们用煮沸的 HCl 和 H₂O₂ 水溶液对 Ti 进行湿法腐蚀, 得到较理想的腐蚀效果

5 结论

本文成功地研究了用 SF₆/Ar 作为腐蚀气体对用 Sol-Gel 法制备的 PZT 铁电薄膜以及

Pt/Ti 底电极进行反应离子刻蚀的技术 研究表明 PZT 和 Pt 的刻蚀速率是 RF 功率, SF_6/Ar 流量比以及气压的函数 实验发现 PZT 的刻蚀速率随 RF 功率非线性地增加, Pt 的刻蚀速率随功率线性地增加 这表明刻蚀 Pt 时, 主要刻蚀机制是离子轰击 当将少量 SF_6 加入腐蚀气体时, 对 PZT 的刻蚀速率便有显著的增加 但用纯 SF_6 或者纯 Ar 时, PZT 的刻蚀速率非常低, 这表明 PZT 的刻蚀速率不仅由离子轰击决定, 而且也与氟离子与 PZT 的反应密切相关 关于刻蚀速率与气压的关系, PZT 及 Pt 两者的刻蚀速率均随着气压的增大而减小 至于 Pt 层下面的 Ti 金属, 可以用煮沸的 HCl 及 H_2O_2 水溶液进行腐蚀

采用本工艺可以制作 PZT 铁电薄膜电容阵列, 从而为制作铁电不挥发存储器 (FRAM) 打好基础 这方面的内容在另外的文章中叙述

参 考 文 献

- [1] C. A. Paz de Araujo, L. D. McMillan, Bradley M. Melnick, *Ferroelectrics*, 1990, **102**: 256
- [2] James F. Scott and C. A. Paz de Araujo, *Science*, 1989, **246**: 1400
- [3] 陈峥, 汤庭鳌, *半导体学报*, 1996, **17**: 780
- [4] M. R. Poor and C. B. Fleddermann, *J. Appl Phys*, 1991, **70**: 3385
- [5] K. Sato, J. H. Choi, T. Fukuda *et al*, *Jpn. J. Appl Phys*, 1992, **31**: 1260
- [6] Dilip P. Vijay, Seshu B. Desu and Wei Pan, *Ferroelectric Thin film III Symp.*, 1993, 133
- [7] J. J. Van Glabbeek, G. A. C. M. M Spierings, M. J. E. U lenaers *et al*, *Ferroelectric Thin Film III Symp.*, 1993, 127.

Reactive Ion Etching of Sol-Gel Derived PZT Ferroelectric Thin Films and Pt/Ti Bottom Electrode

Chen Zheng, Tang Tingao, Zou Sixun

(Department of electronic Engineering, Fudan University, Shanghai 200433)

(ASIC & System State Key Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433)

Received 23 July 1997, revised manuscript received 1 November 1997

Abstract To obtain a Al/PZT/Pt/Ti ferroelectric capacitor, Reactive Ion Etching (RIE) of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ferroelectric thin film and Pt bottom electrode with SF_6/Ar plasmas is processed in this work. Authors did many experiments to study the etch rate for PZT and Pt under different RF power, SF_6/Ar gas flow ratio and gas pressure. It's shown that there exists an optimum power, SF_6/Ar gas flow ratio and pressure to etch PZT and Pt, respectively. Etch rates of the order of 2~7nm/min for PZT are obtained under different conditions. For Pt electrode, etch rates of the order of 2~6nm/min are obtained when pure Ar is used as etch gas. In the case of Ti layer, it could be etched by HCl and H_2O_2 solution easily.

EEACC: 2860, 2610F