

# Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 的电化学特性及化学机械抛光\*

刘奇斌<sup>1,2,†</sup> 张楷亮<sup>1</sup> 王良咏<sup>1</sup> 宋志棠<sup>1</sup> 封松林<sup>1</sup>

(1 中国科学院上海微系统与信息技术研究所 纳米技术研究室, 半导体功能薄膜工程技术研究中心, 上海 200050)

(2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 从电化学角度研究了 Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 薄膜在化学机械抛光液中的作用, 以及不同的 pH 值和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度下的电化学特性. 采用 Solartron SI1287 电化学设备测试了 Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 薄膜在溶液中的开路电位和动电位扫描. 开路电位结果表明: Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 在 pH 值为 10 的抛光液中表现出钝化行为; 而抛光液的 pH 值为 11 时, 开始向活化转变; 当 pH 值为 12 时, 薄膜处于活化状态. 在动电位扫描过程中, 不同的 pH 值和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度下, 薄膜的扫描曲线形状相似, 表明薄膜腐蚀具有相同的反应机理. 自制碱性抛光液, 对 Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 薄膜进行化学机械抛光, 用 SEM 和 EDS 对抛光后的结构进行分析. 结果表明, 通过 CMP 实现了 Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 填充结构.

**关键词:** Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>; 相变存储器; 化学机械抛光; 电化学

EEACC: 2220; 2550N; 8620

中图分类号: TN305.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)S0-0161-04

## 1 引言

早在 1968 年, Ovshinsky<sup>[1]</sup> 就观察到了硫系合金的相变现象, 通过控制所加的温度和时间, 就可以实现合金的相变<sup>[2]</sup>. 合金发生相变, 其电阻也随之变化, 于是提出了相变存储器 (PCRAM) 概念<sup>[3]</sup>. 由于相变过程有大量的热量交换, 在大尺寸器件中, 通过电流的方法来实现可逆相变是比较困难的<sup>[4]</sup>. 随着集成电路制造工艺的发展, 器件尺寸变得越来越小, 目前的工艺可以完全满足相变存储器尺寸的要求<sup>[5]</sup>. 在深亚微米的工艺条件下, 相变存储器显示了更好的优越性, 所以被认为是比较理想的下一代非易失性存储器之一<sup>[6]</sup>.

相变存储器的关键材料是 Ge-Sb-Te 合金系列, 目前公认最好的材料是 Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>, 简称 GST<sup>[7]</sup>. 由于 GST 在 DVD 等光存储中的大量应用, 有关 GST 的材料和物理性质, 文献上已有大量的实验和模拟计算结果<sup>[8]</sup>. 然而关于相变存储器的制造工艺和化学性质文献很少报道<sup>[9,10]</sup>, 有人曾经用干法和湿法刻蚀 GST 来制作 PCRAM<sup>[11,12]</sup>. 但是这种工艺跟标准的 CMOS 工艺并不兼容, 而且尺寸太大, 很难用电流的方法实现可逆相变. 因此, 在本文中, 利用了镶嵌工艺来实现相变存储器的器件结构, 而 CMP 也就成为其制造过程中的关键工艺. 目

前, CMP 广泛地用于多层铜互连<sup>[13,14]</sup> 和光刻工艺中<sup>[15]</sup>. 所以研究 GST 的化学机械抛光对于制造 PCRAM 器件来说具有重要的意义. 因为在 CMP 中, 化学作用是微弱的腐蚀, 化学成分的影响也用电化学的实验方法考察<sup>[16]</sup>. 本文主要用电化学的方法来研究 GST 薄膜在抛光液中的各种成分对 GST 作用的影响, 然后在此实验基础上配制抛光液. 用配置的 GST 抛光液, 对其进行了化学机械抛光, 成功制作了相变存储器器件结构.

## 2 实验

首先用磁控射频溅射方法在室温下将 Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 薄膜沉积在 Si(100) 衬底上, Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 薄膜厚度大约是 200nm.

在做电化学测试之前, 将硅片分割成 1cm×1cm 大小的样品. 首先将样品放在酒精和丙酮中去除污渍, 然后在超净水中清洗干净, 再用氮气吹干. 电化学测试是在 KOH 抛光液中进行的, 并且使用了常规的三电极电位仪. 电化学测试电池也是三电极系统: Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 薄膜是工作电极, 铂电极为对电极和通过 Luggin 毛细管连接的 Ag/AgCl 参比电极. 开路电位 (OCP) 和动电位扫描是用电化学工作站 (Solartron, model 1287A) 通过微机控制测量的. 在进行极化扫描之前, 工作电极在抛光液中浸泡将近 3h, 以保证测量

\* 国家重点基础研究发展规划 (批准号: 2006CB302700), 中国科学院 (批准号: Y2005027), 上海-应用材料科技合作共同计划 (批准号: AM 基金 0414), 中国博士后科学基金 (批准号: 2005037522), 上海市科委项目 (批准号: 0552nm043, 05JC14076, 05R214156, AM0517, 06QA14060, 06XD14025, 0652nm003, 06DZ22017) 和美国 SST 公司资助项目

† 通信作者. Email: qbliu@mail.sim.ac.cn, puma\_sh@hotmail.com  
2005-12-27 收到

开路电位的稳定性. 从开始浸泡时计算时间, 测定工作电极的开路电位, 观察开路电位随着时间的变化. 动电位扫描的速率是  $1\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

根据电化学实验的结果, 配制适合 GST 抛光的抛光液, 制作相变存储器器件结构. 抛光液的 pH 值为 10,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度为 1%, 所用的抛光磨料是  $\text{SiO}_2$ . 抛光片是在 75mm 的氧化片上制作版图后沉积的 GST 薄膜, 化学机械抛光是在 CETR 公司型号为 CP-4 的抛光机上进行的.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 开路电位 (OCP)

图 1(a) 表示  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  在室温条件下 KOH 溶液中, 不同 pH 值 (10~12) 与开路电位的变化情况. 从图中可以看出, 当 pH 值等于 10 时, OCP 值随着时间的增加, 向正电位方向漂移. 这种电位的升高表明, 薄膜在这种溶液中表面氧化层的厚度在增加, 从而阻止了  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜进一步溶解, 所以薄膜在此溶液中有被钝化的趋势. 当溶液的 pH 值为 11 时, OCP 曲线在放入溶液初期是往上漂移的, 随着时间的变化, 曲线往正方向漂移到一定程度的时候, 接着往负电位的方向漂移. 在此 pH 值条件下, 薄膜很难形成比较稳定的双电层, 说明薄膜在碱

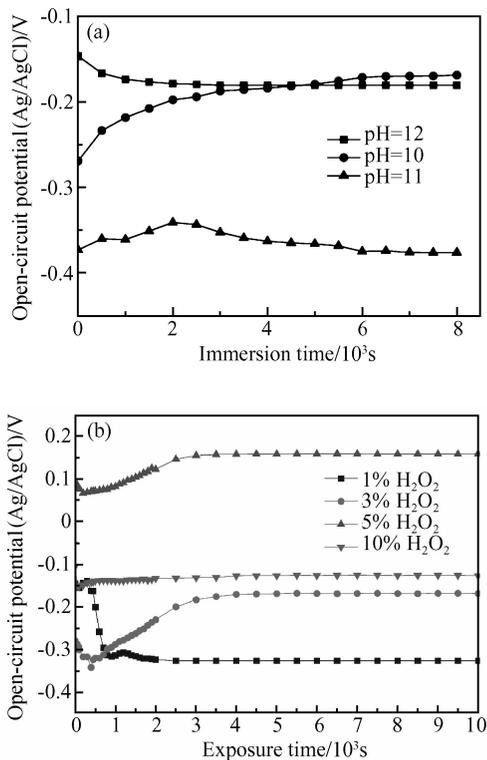


图 1 开路电位随着 pH 值 (a) 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  (b) 的变化曲线  
Fig.1 Variation of OCP of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  in different KOH slurries as a function of exposure time

性溶液中形成的表面氧化膜溶液被破坏, 从而加速薄膜的溶解. 当溶液的 pH 值为 12 时, OCP 曲线朝负电位方向漂移, 说明表面的氧化层放入溶液中就遭到破坏, 薄膜在溶液中不稳定. 从开路电位与 pH 值关系可知, 随着 pH 值的升高, 碱性增强, 薄膜容易被溶液腐蚀.

图 1(b) 表示  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  薄膜在室温条件下 pH 为 10 时, 不同  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度与开路电位的变化情况. 从图中可以看出, 在  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为 1% 时, 由于  $\text{H}_2\text{O}_2$  的氧化作用, 氧化层来不及形成就被溶液腐蚀, 所以 OCP 值向负电位方向漂移, 表现越来越容易被腐蚀. 在浓度为 3%, 5% 和 10% 溶液中, 虽然薄膜浸泡溶液之初, 由于溶液的氧化作用, 开路电位往负电位方向漂移. 但是随着时间的增加, 氧化层的增厚, 降低了薄膜与溶液的反应速率, 所以开路电位向正的电位方向漂移, 最后形成稳定电位, 说明薄膜在这些溶液中越来越呈现被钝化的趋势. 而且, 随着氧化剂浓度的增加, 到达稳定所用的时间越短. 但是由于 10% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度太高, 从而有破坏氧化层的趋势, 使开路电位降低.

#### 3.2 线性极化扫描

线性极化扫描是在室温条件下测定的. 当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为 5% 时, 极化曲线随 pH 值的变化关系如图 2(a) 所示. 从图中可以看出, pH 值从 10 到 12,

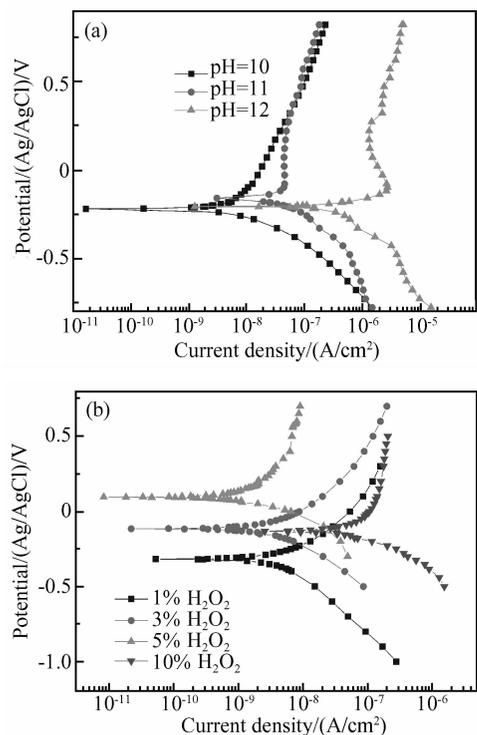


图 2 GST 在不同 pH 值 (a) 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度 (b) 下极化扫描曲线  
Fig.2 Polarization curves of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  in different pH values (a) and  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration slurry (b)

电流密度是逐渐增大的,说明腐蚀速率也是增加的.从阴极曲线上看,阴极曲线形状是相似的,说明化学反应也是相同的.但是在阳极曲线上,当  $\text{pH} = 11$  和  $12$  时,出现了明显的钝化现象.

图 2(b) 为  $\text{pH} = 10$  时,不同浓度的  $\text{H}_2\text{O}_2$  的极化曲线.随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度从 1% 增加到 5%,电流密度降低,说明腐蚀速率是下降的.这是由于氧化剂的增加,在表面形成了氧化膜,阻止了反应的进一步进行.从曲线上来看,曲线的形状也是相似的,说明反应也是相同的,没有出现钝化现象.但是当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度达到 10% 时,由于氧化剂浓度高,破坏了氧化层,从而反应加快,电位降低,在其阳极反应出现了钝化现象.

### 3.3 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的化学机械抛光

通过电化学实验,配制了用于 GST 化学机械抛光的抛光液,并对带有一定版图结构的 GST 进行化学机械抛光.图 3(a) 是化学机械抛光之后的单元器

件 SEM 图片,(b) 和 (c) 是对结构内外进行的能谱 EDS 分析.从图 (b) 中看出,结构内被填进了 GST 材料,从元素分析可知,仍然是  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ,并未因为化学机械抛光过程而产生成分偏析.从图 (c) 中看出,结构外的  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  被完全去除,剩下的是  $\text{SiO}_2$  材料.

## 4 结论

本文从抛光液的不同组分对  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  腐蚀的电化学实验,到配制的抛光液对 GST 进行化学机械抛光的现象,可以得出以下结论:

(1) 随着  $\text{pH}$  值的增加,腐蚀速率也是增加的.从而表明, $\text{pH}$  值是影响 GST 抛光液的重要因素.

(2)  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度变化对 GST 的腐蚀速率影响很大,且反应机理比较复杂.起初随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的增加,反应速率不断降低,但是当浓度达到 10% 时,腐蚀速率反而增加了.

(3) 从抛光液的电化学性质出发,配制出适合 GST 的抛光液.从实验结果上看,这种抛光工艺能够成功地制作出相变存储器结构.

## 参考文献

- [1] Ovshinsky S R. Reversible electrical switching phenomena in disordered structures. *Phys Rev Lett*, 1968, 21: 1450
- [2] Neale R, Nelson D, Moore G. Nonvolatile and reprogrammable, the read-mostly memory is here. *Electronics*, 1970, 28: 56
- [3] Neale R. Amorphous nonvolatile memory: the past and the future. *Electronic Engineering*, 2001, 4: 67
- [4] Pirovano A, Lacaíta A L, Benvenuti A, et al. Scaling analysis of phase-change memory technology. *IEDM Tech Dig*, 2003: 699
- [5] Bedeschi F, Resta C, Khouri O, et al. An 8Mb demonstrator for high-density 1.8V phase-change memories. *Symp on VLSI Circuits*, 2004, 6: 442
- [6] Hwang Y N, Hong J S, Lee S H, et al. Full integration and reliability evaluation of phase-change RAM based on  $0.24\mu\text{m}$ -CMOS technologies. *Proceeding of VLSI Technology*, 2003
- [7] Gan F X. Crystallization dynamics of chalcogenide glass films under non-equilibrium conditions. *J Non-Crystalline Solids*, 1999, 256: 176
- [8] Privitera S, Bongiorno C, Rimini E, et al. Crystal nucleation and growth processes in  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 4448
- [9] Liu Qibin, Zhang Kailiang, Liu Weili. Electrochemical characterization of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films in potassium hydroxide chemical mechanical polishing slurry. *SEMI-ECS International Semiconductor Technology Conference*, Shanghai, 2005: 639
- [10] Zhang Kailiang, Song Zhitang, Feng Songlin, et al. Chemical mechanical polishing of Ge-Sb-Te thin film for chalcogenide

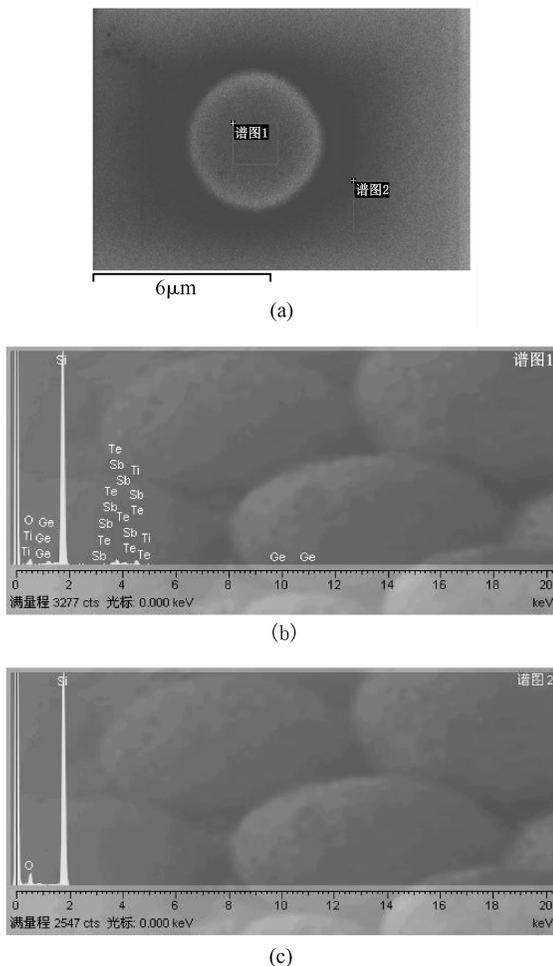


图 3 (a) C-RAM 单元器件 SEM 图; (b) 器件中心区域的 EDS 图; (c) 器件外的 EDS 图

Fig.3 (a) SEM image of C-RAM cell; (b) EDS image of center area; (c) EDS image of outside cell

- phase change memory. SEMI-ECS International Semiconductor Technology Conference, Shanghai, 2005; 630
- [11] Yoon S M, Lee N Y, Ryu S O. Etching characteristics of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  using high-density helicon plasma for the nonvolatile phase-change memory applications. *Jpn J Appl Phys*, 2005, 44(27): L869
- [12] Cheng Huaiyu, Jong Chaoan, Chung Renjei, et al. Wet etching of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films and switching properties of resultant phase change memory cells. *Semicond Sci Technol*, 2005, 20: 111
- [13] Zhang Kailiang, Liu Yuling, Wang Fang, et al. Chemical-mechanical polishing of silicon wafer in ULSI. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2004, 25(1): 115 (in Chinese) [张楷亮, 刘玉岭, 王芳, 等. ULSI 硅衬底的化学机械抛光. *半导体学报*, 2004, 25(1): 115]
- [14] Wang Hongying, Liu Yuling, Hao Jingchen, et al. Technology of two steps CMP in ULSI multilevel. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24(4): 433 (in Chinese) [王弘英, 刘玉岭, 郝景晨, 等. ULSI 制备中铜布线的两步抛光技术. *半导体学报*, 2003, 24(4): 433]
- [15] Edelstein D, Heidenreich J, Goldblatt R, et al. Full copper wiring in a sub-0.25  $\mu\text{m}$  CMOS ULSI technology. *Proceedings of the International Conference IEEE International on Electron Devices Meeting, Washington*, 1997; 773
- [16] Tsai T H, Yen S C. A study of copper chemical mechanical polishing in urea-hydrogen peroxide slurry by electrochemical impedance spectroscopy. *Appl Surf Sci*, 2003, 214: 120

## CMP and Electrochemical Characterization of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Film in Polishing Slurry\*

Liu Qibin<sup>1,2,†</sup>, Zhang Kailiang<sup>1</sup>, Wang Liangyong<sup>1</sup>, Song Zhitang<sup>1</sup>, and Feng Songlin<sup>1</sup>

(1 *Research Center of Functional Semiconductor Film Engineering & Technology, Laboratory of Nanotechnology, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China*)

(2 *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

**Abstract:** Electrochemical behavior of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films has been investigated in CMP slurry at different pH value and  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration. Electrochemical measurements were performed with Solartron SI1287, including open circuit potential (OCP), potentiodynamic polarization sweep. OCP results indicate that  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  alloy films show a passive behavior when pH value is 10, present a passive-active transition when pH value is 11, and present a active behavior when pH value is 12. For potentiodynamic polarization sweep measurements, the shape of the curves changes little with different pH value and  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration, suggesting that the reactions at the alloy-slurry interface are the same. CMP of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films was investigated using self-made slurry, and polished surface of wafer with GST film is analyzed by SEM and EDS. Results show that the fill structure of GST for phase change memory is formed by CMP process.

**Key words:**  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ; phase change memory; CMP; electrochemistry

**EEACC:** 2220; 2550N; 8620

**Article ID:** 0253-4177(2006)S0-0161-04

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (No. 2006CB302700), the Chinese Academy of Sciences (No. Y2005027), the Shanghai-Applied Materials Foundation (AM-Foundation No. 0414), the China Postdoctoral Science Foundation (No. 2005037522), and the Science and Technology Council of Shanghai (Nos. 0552nm043, 05JC14076, 05R214156, AM0517, 06QA14060, 06XD14025, 0652nm003, 06DZ22017)

† Corresponding author. Email: qbliu@mail.sim.ac.cn, puma\_sh@hotmail.com

Received 27 December 2005