

CHF₃/Ar 等离子体刻蚀 BST 薄膜的机理研究

戴丽萍, 王姝娅, 束平, 钟志亲, 王刚, 张国俊

电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054

E-mail: dlp@uestc.edu.cn

2011-02-22 收稿, 2011-04-08 接受

电子科技大学基础研究项目(Y02002010301045)和电子薄膜与集成器件国家重点实验室基金(KFJJ200909)资助

摘要 采用 XPS 方法, 通过对刻蚀前后 BST(钛酸锶钡)薄膜表面成分、元素化合态以及原子相对百分含量分析, 探讨了 CHF₃/Ar 等离子体刻蚀 BST 薄膜的 RIE(反应离子刻蚀)机理. 研究结果表明, 在刻蚀过程中, 金属 Ba, Sr, Ti 和 F 等离子体发生化学反应并生成相应的氟化物且部分残余在薄膜表面, 因为 TiF₄ 具有高挥发特性, 残余物几乎没有钛氟化物. 然而, XPS 表明 Ti-F 仍然少量存在, 认为是存在于 Metal-O-F 这种结构中, 而 O_{1s} 进一步证实了 Metal-O-F 的存在. 基于原子的相对百分含量, 我们发现刻蚀后薄膜表面富集氟, 源于高沸点的氟化物 BaF₂ 和 SrF₂ 沉积, 导致刻蚀速度仅达 12.86 nm/min. 同时并没有发现 C-F 多聚物的形成, 因此去除残余物 BaF₂ 和 SrF₂ 有利于进一步刻蚀. 针对这种分析结果, 本文提出对 BST 薄膜每 4 min 刻蚀后进行 1 min Ar 等离子体物理轰击方案, 发现残余物得以去除.

关键词

钛酸锶钡
反应离子刻蚀
光电子能谱
等离子体

随着电子信息技术的迅速发展, 对高 K 材料的需求表现得越来越迫切, 如铁电高 K 材料^[1-4], 正被广泛应用于微波器件^[5]. 尤其是随着存贮器件的高密度集成化, 具有高介电常数的铁电薄膜材料在动态存贮器件方面的应用越来越表现出它极大的优势. 针对未来动态随机存贮器件高密度集成, BST(钛酸锶钡)铁电薄膜被认为是一种最有希望和前途的可应用的电容介电材料, 因为它具有高介电常数、低漏电流以及不易疲劳等优良特性^[6-8]. 然而, BST 铁电薄膜尽管在理论上能提供有利于提高器件性能的诸多优异特性, 但是在实际铁电器件硅基集成过程中, 仍然存在一些迫切需要解决的问题, 即如何实现薄膜的微图形化. 而刻蚀技术作为微图形化的一种关键技术之一尤显重要. 探讨刻蚀机理主要包括两方面内容: (1) 确定离子辅助的刻蚀化学反应; (2) 去除刻蚀反应的表面残余副产物. 因此确定刻蚀反应副产物的化学成分对刻蚀实验来说至关重要. 至今, 虽有一些基于氯基和氟基等离子体刻蚀 BST 薄膜的文献

报道^[9-17], 然而基本上是有有关刻蚀参数对刻蚀的影响, 即研究报道一般集中于技术参数的探讨, 而有关 BST 刻蚀机理的报道很少. BST 薄膜作为一种应用于铁电集成器件的新材料, 其微图形技术有待于进一步发展, 刻蚀机理的研究对于进一步优化刻蚀工艺具有重要意义.

本研究采用 CHF₃/Ar 作为刻蚀气体, 基于 RIE(反应离子刻蚀)技术探讨 BST 薄膜刻蚀机理. 采用 XPS 等分析手段确定刻蚀前后表面成分以及元素的化学态, 根据各元素 XPS 谱峰的积分强度和灵敏度因子, 确定各原子的相对百分含量, 同时测定其刻蚀速率. 根据此实验结果的分析, 进一步确定 BST 薄膜与氟等离子体发生的刻蚀化学反应, 确定其刻蚀机理. 并根据刻蚀机理, 探寻最优化的刻蚀方案.

1 实验

实验采用射频磁控溅射技术在硅基衬底上制备 BST 薄膜, 原材料采用 BST 陶瓷基靶. 实验过程中,

RF 功率设置为 100 W, 衬底温度为 500℃, 腔室压力为 4 Pa, 沉积时间为 3 h, 然后在 600℃ 条件下退火 30 min. 刻蚀过程中, 一片 BST 薄膜带有光刻胶掩膜, 用于测定刻蚀速率; 另外一片不带光刻胶, 用于 XPS 测试分析. RIE 功率设为 200 W, CHF₃/Ar 的气流量为 50/10 sccm, 反应腔室压力为 20 mTorr, 氩等离子体后烘处理的 RIE 功率仍为 200 W.

刻蚀速率采用美国 Veeco 公司的 DEKTAK150 测定, XPS 实验使用英国 Kratos 公司的 XSAM800 多功能表面分析电子能谱仪, Mg 靶(1253.6 eV) X 光枪工作在 12 kV×15 mA 功率下, 分析室本底真空 2×10⁻⁷ Pa. 数据采用污染碳 C_{1s} (284.8 eV)校正.

2 结果和分析

图 1 为 BST 薄膜表面刻蚀后的 XPS 宽扫描谱. 由图可知, 薄膜刻蚀后, 其表面成分由 Ba, Sr, Ti, O 和 F 等元素组成, 且同时检测到有 C 元素的存在. 该 C 确定是仪器设备本身产生的污染, 而不是 CHF₃ 解离后形成的 C-F 多聚物, 此 C_{1s} 峰位于 284.7 eV, 对应为典型的 C-C/C-H 的键能, 如果有 C-F 多聚物的存在, 则必然在其高能端出现 C_{1s}-F 的肩峰, 然而这个峰并没有出现, 因此该 C 元素的存在来源于设备自带的碳污染, 且在以下的 F_{1s} 峰的分析中进一步被证实. CHF₃ 解离后, 其中的 C 与薄膜中的 O 发生化学反应、生成挥发性气体, 从而解吸于薄膜表面. 相对薄膜刻蚀前表面原子种类的变化, 刻蚀后薄膜表面成分中仅有 F 元素增加, 这表明薄膜刻蚀后表面残存有氟化物.

为了进一步分析薄膜刻蚀前后表面化学成分和

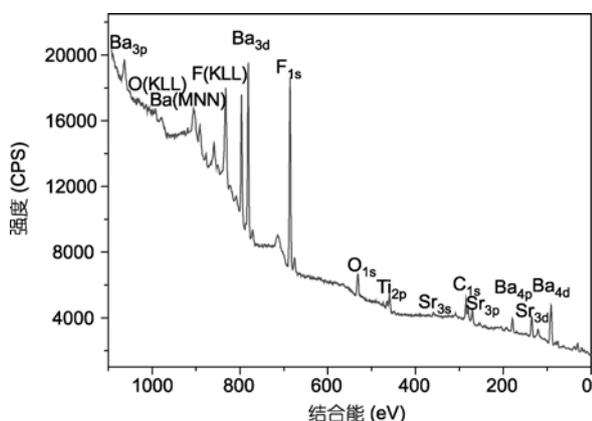


图 1 BST 薄膜刻蚀后的 XPS 宽扫描图谱

元素化学态、确定刻蚀反应, 我们对 Ba_{3d}, Sr_{3d}, Ti_{2p}, O_{1s}, F_{1s} 窄谱图进行解析, 各谱峰如图 2(a)~(e)所示, 从图中可观察到薄膜刻蚀前后各原子谱峰的强度及位移的变化. 图 2(a)为 Ba_{3d} 峰, 可分辨为 Ba_{3d}-O 和 Ba_{3d}-F 峰, 中心位于 796.14 和 794.3 eV 为 Ba-F 和 Ba-O 的 Ba_{3d/3/2} 峰, 而位于 781.07 和 778.88 eV 为 Ba-F 和 Ba-O 的 Ba_{3d/5/2} 峰, 根据结合能的变化, 我们发现 BST 薄膜刻蚀后, Ba_{3d} 峰的中心峰位向高能端移动, 这是因为部分 Ba-O 键在刻蚀过程中被断开, 其中 Ba 和 F 发生反应生成 Ba-F 化合物. 图 2(b)为 Sr_{3d} 窄谱图, 其谱峰可归属于 Sr-O 和 Sr-F 的 Sr_{3d} 峰, 135.96 和 134.4 eV 分别为 Sr_{3d3/2}-F 和 Sr_{3d5/2}-F 的结合能, 而 Sr_{3d3/2}-O 和 Sr_{3d5/2}-O 的峰位则位于 134.62 和 133.09 eV, 与 Ba_{3d} 峰的变化类似, 薄膜刻蚀后的 Sr_{3d} 峰向高能端移动. 如图 2(c)所示, Ti_{2p} 由 Ti_{2p}-F 和 Ti_{2p}-O 两种谱峰构成, 结合能 464.60 和 458.87 eV 为 Ti_{2p1/2}-F 和 Ti_{2p3/2}-F 的中心峰位, 这表明即使大多 Ti-F 化合物具有易挥发性, 在刻蚀表面仍然有 Ti-F 残存. 由 Ti_{2p} 峰降至微弱强度的变化可知, 刻蚀后 Ti 元素的含量大幅降低. O_{1s} 谱峰如图 2(d)所示, 图中谱线是 O_{1s}-Ba, O_{1s}-Sr, O_{1s}-Ti 等多重峰的叠加, 刻蚀前后, O_{1s} 的中心峰位分别位于 529.45 和 531.73 eV, 其间存在 2.28 eV 的化学位移, 此化学位移可归属于以下两种情况: (1) 由于刻蚀引起薄膜 Ba-O, Sr-O, Ti-O 相对百分含量的变化; (2) 归属于 M-O-F 结构的形成, 由于 F 替代了 O 的位置, 形成 M-O-F 结构, 导致 O 周围的电子束缚能增大, 从而 O_{1s} 的中心峰位向高能端移动. 正是因为这种 M-O-F 结构的存在, Ti_{2p}-F 峰仍然存在. 此外, O_{1s} 峰强度急剧降低, 这是在刻蚀过程中 O 原子的相对百分含量降低的结果. 图 2(e)为 F_{1s} 谱线, 中心位于 694.62 eV 为 CHF₃ 的 F_{1s}-C 峰, 而 685.56 eV 则为 F_{1s}-Ba, F_{1s}-Sr, F_{1s}-Ti 等多重峰叠加的中心峰位, 在其高能端约 686.21~689.08 eV 处, 没有发现肩峰的存在, 即没有 F_{1s}-C 峰的存在, 表明薄膜刻蚀后表面无 C-F 多聚物残余. 基于以上的分析, BST 刻蚀反应可以概括如下: 部分 Ba-O, Sr-O 及 Ti-O 在 CHF₃/Ar 等离子体的轰击下断键, 随之 Ba, Sr 和 Ti 则与 F 发生化学反应生成相应的氟化物, 其中一些高挥发性产物随真空抽走, 而那些非挥发性产物则残存于刻蚀薄膜表面, 同时 H-C-F 键同样被断开, 其中 C 和 H 则分别与 O 反应生成 CO₂ 和 H₂O, 或 H 与 F 生成 HF, 从而解吸于表面.

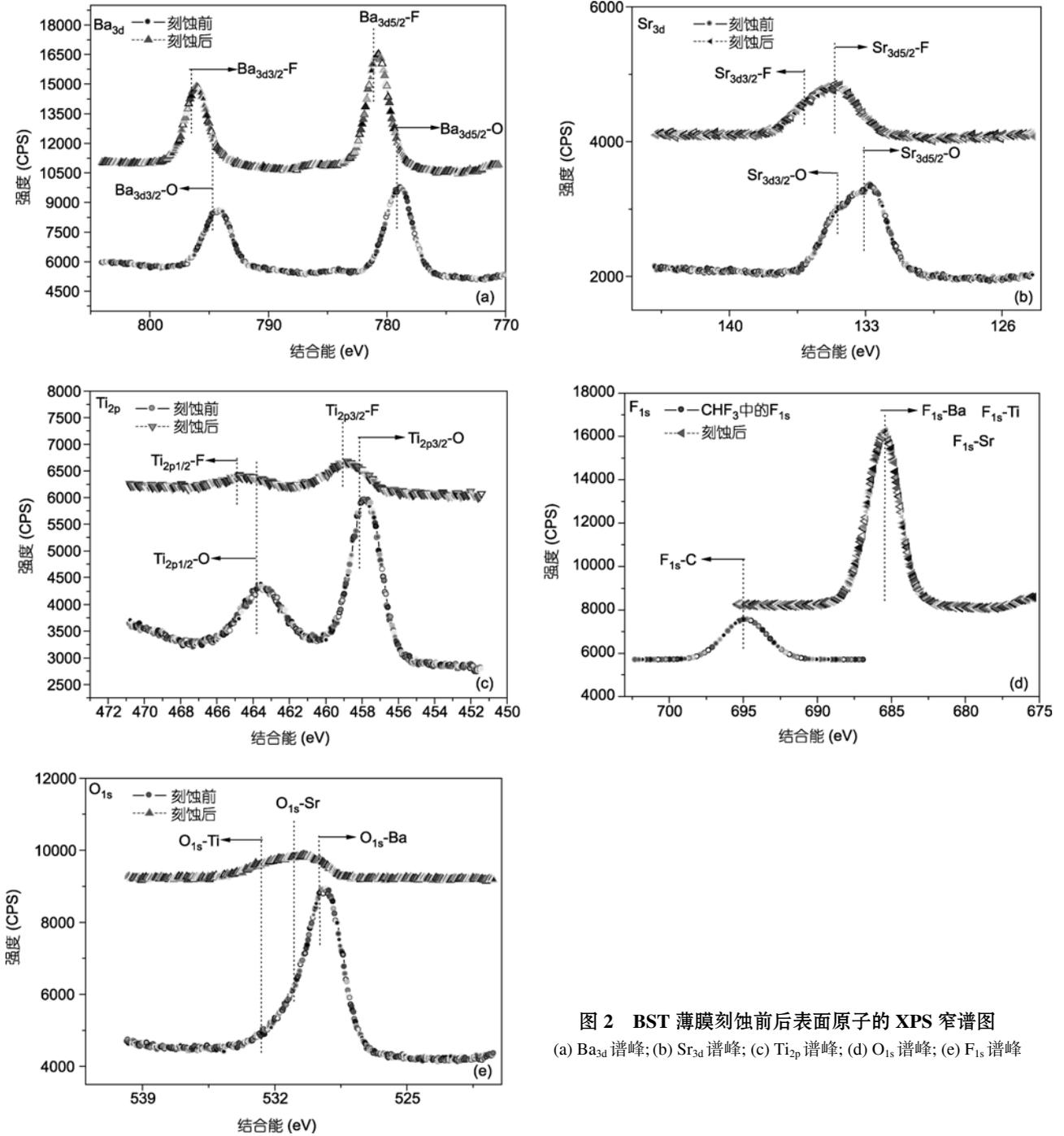


图 2 BST 薄膜刻蚀前后表面原子的 XPS 窄谱图
 (a) Ba_{3d} 谱峰; (b) Sr_{3d} 谱峰; (c) Ti_{2p} 谱峰; (d) O_{1s} 谱峰; (e) F_{1s} 谱峰

BST 是由 3 种氧化物(BaO, SrO, TiO₂)固熔而成, 因此比较薄膜刻蚀后原子的相对百分含量对进一步了解其刻蚀机理具有重要意义. 原子相对百分含量如表 1 所示, 它是由其相应 XPS 窄谱峰的积分强度和原子灵敏度因子计算而得, 由表中数据可知, 薄膜刻蚀后 F 的原子百分含量高达 71.34%, 这标志着富氟刻蚀表面的形成, 因此进一步确定其金属氧化物与

氟等离子体发生反应并生成相应的氟化物, 从而导致 O 的原子百分含量急剧降低. 同样, Ti 原子的相对百分含量也发现大大降低, 认为是生成了 TiF₄ 等易挥发性化合物的结果. 由前面的分析可知, 仍有 Ti-F 存在于薄膜表面, 是因为它以 Ti-O-F 的结构存在. 而 Ba 和 Sr 的原子百分含量则在一个较小的范围内变动, 这是形成了高沸点 BaF₂ 和 SrF₂ 刻蚀副产物的结

表1 BST薄膜刻蚀前后表面原子的相对百分含量

条件	Ba (%)	Sr (%)	Ti (%)	O (%)	F (%)
刻蚀前	8.44	9.16	24.99	57.41	0
刻蚀后	6.02	5.72	4.19	12.72	71.34
Ar后轰处理	8.69	9.23	24.50	50.34	7.24

果,从而导致薄膜的刻蚀速率仅为 12.86 nm/min,因此 BaF₂ 和 SrF₂ 残余物得到有效的去除才有利于进一步刻蚀. 基于以上的刻蚀机理分析,为进一步解决残余物的去除问题提供了明确方向. 针对其高沸点难挥发特性,物理溅射去除被认为是一种有效的方法,因此实验采用 Ar/15 等离子体后轰处理薄膜刻蚀表面,发现其表面原子相对百分含量非常接近于未刻蚀薄

膜,如表 1 所示,这表明 BaF₂ 和 SrF₂ 残余副产物被完全刻蚀掉.

3 结论

本研究使用 CHF₃/Ar 等离子体基于 RIE 技术刻蚀 BST 薄膜. 采用 XPS 等分析手段探讨薄膜刻蚀前后的表面成分、元素化学态及各原子相对百分含量的变化,从而确定其刻蚀机理. 研究表明,刻蚀会导致富氟表面的形成,是因为高沸点 BaF₂ 和 SrF₂ 刻蚀副产物在薄膜表面的残存. 而去除残余物成为刻蚀的关键,实验随之采用 Ar 后轰处理法有效去除残余物. 因此,本研究提出化学反应和溅射刻蚀交叠法对 BST 薄膜的刻蚀是一种较优化的工艺方案.

参考文献

- Gervais M, Gervais F, Champeaux C, et al. Strongly oriented BST films on La_{0.9}Sr_{0.1}NiO₄ electrodes deposited on various substrates for integration of high capacitances on silicon. *Appl Surf Sci*, 2006, 252: 3085–3091
- Gaillot D P, Zhao Q, Zhang F L, et al. Transparency cloak based on High-κ BST rods. In: *Proceedings of the 38th EuMC*, 2008. 869–872
- Noda M, Inoue K, Zhu H, et al. Chopperless-operated dielectric bolometer mode of infrared image sensor with ferroelectric BST film using improved operation. *IEEE I SAF*, 2000, 2: 783–786
- Belleville P, Bigarre J, Boy P, et al. Stable PZT sol for preparing reproducible high-permittivity perovskite-based thin films. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2007, 43: 213–221
- Ahamed F, Biggers R, Campbell A, et al. New research directions in tunable microwave dielectrics. *Integr Ferroelectr*, 2004, 66: 139–151
- Challali F, Besland M P, Benzeggouta D, et al. Investigation of BST thin films deposited by RF magnetron sputtering in pure Argon. *Thin Solid Films*, 2010, 518: 4619–4622
- Hu W C, Yang C R, Zhang W L, et al. Ferroelectric properties of Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Integr Ferroelectr*, 2006, 79: 131–138
- Palathinkal T J, Cheng H F, Lee Y C, et al. Low loss tunable thick films based on (Ba,Sr)TiO₃ and Ba₄Ti₁₃O₃₀ materials. *Integr Ferroelectr*, 2004, 66: 213–221
- Kim S B, Kim C-II, Chang E G. Study on surface reaction of Ba,Sr.TiO₃ thin films by high density plasma etching. *J Vac Sci Technol A*, 1999, 17: 2156–2161
- Stafford L, Margot J, Langlois O. Barium–strontium–titanate etching characteristics in chlorinated discharges. *J Vac Sci Technol A*, 2003, 21: 1247–1252
- Kim S B, Lee Y H, Kim T H, et al. Etching mechanism of Ba,Sr.TiO₃ films in high density Cl₂/BCl₃/Ar plasma. *J Vac Sci Technol A*, 2000, 18: 1381–1384
- Choi S K, Kim D P, Kim C-II, et al. Damage in etching of Ba,Sr.TiO₃ thin films using inductively coupled plasma. *J Vac Sci Technol A*, 2001, 19: 1063–1067
- Kim G H, Kim K T, Kim C-II. Dry etching of Ba,Sr.TiO₃ thin films using an inductively coupled plasma. *J Vac Sci Technol A*, 2005, 23: 894–897
- Zhang B, Quan Z C, Zhang T J, et al. Effect of oxygen gas and annealing treatment for magnetically enhanced reactive ion etched (Ba_{0.65},Sr_{0.35})TiO₃ thin films. *J Appl Phys*, 2007, 101: 014107
- Shibano T, Takenaga T, Nakamura K, et al. Etching of Ba,Sr.TiO₃ film by chlorine plasma. *J Vac Sci Technol A*, 2000, 18: 2080–2084
- Wu D S, Lin C C, Horng R H, et al. Etching characteristics and plasma-induced damage of high-k Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin-film capacitors. *J Vac Sci Technol B*, 2001, 19: 2231–2236
- Kang P S, Kim K T, Kim D P, et al. Study of damage reduction of Ba_{0.6},Sr_{0.4}.TiO₃ thin films etched in Ar/CF₄ plasmas. *J Vac Sci Technol A*, 2003, 21: 1469–1474