

文章编号 1004-924X(2004)05-0454-05

HfO₂ 薄膜的离子束刻蚀特性研究

王旭迪^{1,2}, 徐向东¹, 刘颖¹, 洪义麟¹, 付绍军¹

- (1. 中国科学技术大学 国家同步辐射实验室, 安徽 合肥 230026;
2. 合肥工业大学 机械与汽车工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 实验研究了 HfO₂ 薄膜特性以及掩模材料 AZ1350 以 Ar 为工作气体下的离子束的刻蚀特性。给出了离子能量、离子束流密度和离子束入射角等因素与刻蚀速率的关系曲线, 用最小二乘法拟合了上述因素与刻蚀斜率的函数关系方程; 分析了光刻胶和基片在刻蚀过程中随刻蚀深度的变化对图形转移精度的影响, 用 AFM 的 Tapping 模式测量了刻蚀前后 HfO₂ 薄膜表面质量的变化。结果表明刻蚀速率与离子能量的平方根, 及速流密度成正比, 并随离子束入射角变化而变化; 与刻蚀前相比, 刻蚀工艺降低了因 HfO₂ 薄膜刻蚀深度的增加引起图形转移精度下降, 因此提高刻蚀选择比是获得高分辨率图形的前提。研究结果已应用到了在 HfO₂/SiO₂ 多层膜衍射光栅的制作中。

关键词: HfO₂ 薄膜; 离子束刻蚀; 刻蚀速率; 图形转移; 表面质量

中图分类号: O463.2 **文献标识码:** A

Ion beam etching of HfO₂ film

WANG Xu-di^{1,2}, XU Xiang-dong¹, LIU Ying¹, HONG Yi-lin¹, FU Shao-jun¹

- (1. National Synchrotron Radiation Lab, USTC, Hefei 230026, China;
2. Faculty of Mechanical and Automobile Engineering, HFUT, Hefei 230009, China)

Abstract: The ion beam etching of HfO₂ film and AZ1350 photoresist mask were investigated in argon. The etch rate and mechanisms were measured and analyzed as a function of ion energy, ion beam density and ion incidence angle. The equations of etch rate versus such parameters were developed by the least-square-fit. The fidelity pattern transfer of mask and substrate were analyzed with the etching depth. The surface quality before and after etching were examined with AFM tapping mode. The details of etch rate have been interpreted in terms of mechanism of etching. The results show that etch rate has linear dependence on square root ion energy and ion density and varies versus incidence angle. Compared with the unetched substrate the etching process slightly lowers RMS roughness and the fidelity pattern transfer degrades with the etched depth on HfO₂ film as a result of poor selectivity towards photoresist. So it is necessary to improve the selectivity to achieve high fidelity pattern transfer. These results have been applied in the fabrication of HfO₂/SiO₂ multilayer diffractive grating patterns.

Key words: HfO₂ film; ion beam etching; etch rate; pattern transfer; surface morphology

收稿日期: 2004-07-12; 修订日期: 2004-08-09.

基金项目: 国家 863-804 主题专项资助项目 (No. 863-804-9-2)

1 引言

HfO₂ 是常用的光学材料和半导体材料,具有高介电常数,可替代 SiO₂ 用于制作下一代互补性金属氧化物半导体器件(CMOS)^[1-2],亦可制作纳米叠层结构^[3],隧道结^[4],气体传感器^[5]及其他 MEMS 器件^[6]。除此之外,由于 HfO₂ 在近红外区域反射系数高,和 SiO₂ 组成具有高激光损伤阈值的多层膜可制做成衍射光学元件(DOE)应用于惯性约束聚变(ICF)的研究。

国内近几年已经开始在 HfO₂ 薄膜上制作微细结构如脉宽压缩光栅等,但在此之前对 HfO₂ 薄膜的刻蚀特性研究很少,有必要开展这方面的研究工作。离子束刻蚀是常用的干法刻蚀工艺,主要利用了携带能量的离子轰击靶材料所产生的物理溅射刻蚀效应,具有高刻蚀分辨率和刻蚀速率、无侧向钻蚀、图形边缘清晰、工艺参数可控等优点^[7-8],是制作微纳米器件的理想手段。用 Ar 作为工作气体对 HfO₂ 薄膜的离子束刻蚀特性进行了研究,分析了几种因素对刻蚀速率的影响,得到了对应的刻蚀速率方程,并研究了刻蚀工艺对图形转移和表面粗糙度的影响。

2 实验

HfO₂ 薄膜沉积厚度为 450 nm,基底材料为 K9 玻璃,由上海光机所提供,采用离子辅助电子束蒸发镀制而成。刻蚀实验在航天部 23 所生产的 LKJ-150 的离子束刻蚀机上进行。采用 Ar 作为工作气体,本底真空为 6×10^{-4} Pa,通过质量流量计控制气体流量使工作真空保持在 2.2×10^{-2} Pa,采用厚度为 750 ~ 800 nm 的 AZ1350 正胶为掩模。刻蚀速率通过 Tencor 公司的 Alpha step 500 台阶仪测量,刻蚀前后的粗糙度变化由日本精工仪器公司 SPA-300HV & SPI3800N 高真空扫描探针显微镜系统的 Tapping 模式测量。刻蚀的槽形由日本电子公司 JSM-6700F 扫描电子显微镜观察。

3 结果与讨论

3.1 刻蚀速率与离子能量和束流密度的关系

图 1 所示为 AZ1350 光刻胶(▼)和 HfO₂(▲)

根据实验数据得到的刻蚀速率关于离子能量均方根的函数关系曲线。上述数据点对应的束流密度(0.7 mA/cm^2)、加速电压(280 V)、入射角度(0°)和工作压强(2.2×10^{-2} Pa)均相同。图中直线根据 Steinbruchel 关于物理溅射和离子辅助反应刻蚀的表达式^[9]

$$ER(E_i) = A(E_i^{1/2} - E_{th}^{1/2}), \quad (1)$$

用最小二乘法拟合实验数据而成,式中斜率 A 和溅射阈值 E_{th} 都是和离子与基片分子的之间结合能相关的常数, E_i 是入射离子能量。

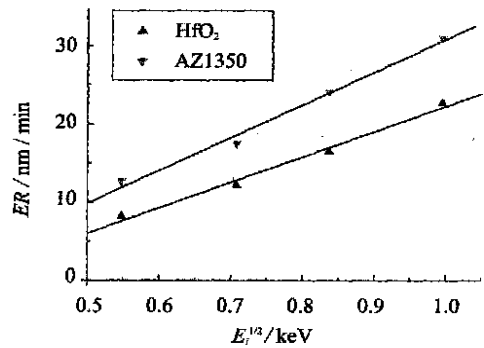


图 1 刻蚀速率与离子能量的关系
Fig. 1 Etch rate as a function of the ion energy

图 2 是根据实验数据得到的 AZ1350 光刻胶和 HfO₂ 的刻蚀速率关于离子束流密度的函数关

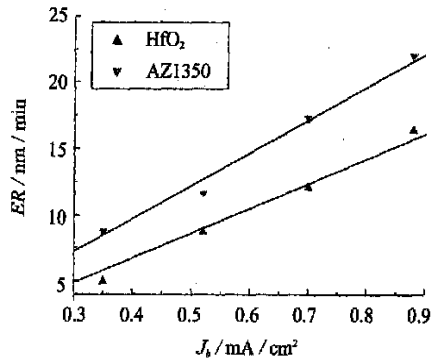


图 2 刻蚀速率与离子束流密度的关系
Fig. 2 Etch rate as a function of the ion beam

系曲线。上述数据点对应的入射离子能量(500 eV)、加速电压(280 V)、入射角度(0°)和工作压强(2.2×10^{-2} Pa)均相同。由于刻蚀速率 ER J_b ^[10],即:

$$ER(J_b) = BJ_b, \quad (2)$$

式中 J_b 表示离子束流密度, B 表示斜率。图中的直线同样是根据最小二乘法拟合而成。

通过上述的曲线可以看出,刻蚀速率与 $E_i^{1/2}$ 、 J_b 呈线性增加的关系。为了了解数据和方程之间的拟合质量,在表 1 中给出了每一条曲线相关系数平方的修正值(即 $adj. r^2$)。这些数据对应的 r^2 的大小均在 0.98~1.0 之间,显示了很好地拟合效果。表 1 给出了 AZ1350 光刻胶和 HfO_2 斜率 A 、 B 和溅射阈值 E_{th} 的值。可知

AZ1350 光刻胶的斜率稍高于 HfO_2 ,说明 AZ1350 光刻胶的刻蚀速率更易随着离子束流密度和离子能量的增加而增加,二者的选择比随之变大。同时 HfO_2 溅射阈值高于 AZ1350 光刻胶,这表明 HfO_2 分子之间的结合能高于光刻胶这样的大分子聚合物。

表 1 方程 1 和 2 中对应的各系数的值

Tab. 1 Values obtained from the equations 1 and 2

	$A(\text{nm}/\text{min}/E_i^{1/2})$	$E_{th}(\text{eV})$	$adj. r^2 ER \text{ versus } E_i$	$B(\text{nm}/\text{min}/J_b)$	$adj. r^2 ER \text{ versus } J_b$
HfO_2	32.5	99.6	0.981	18.6	0.985
AZ1350	41.9	70.1	0.984	24.8	0.993

3.2 刻蚀速率与离子入射角度的关系

图 3 是根据实验数据得到的 AZ1350 光刻胶和 HfO_2 刻蚀速率关于离子束入射角度的函数关系曲线。上述数据点对应的离子能量(500 eV)、束流密度($0.7 \text{ mA}/\text{cm}^2$)、加速电压(280 V)和工作压强($2.2 \times 10^{-2} \text{ Pa}$)均相同。可以看出,AZ1350 光刻胶和 HfO_2 两种材料的刻蚀速率随着入射角度改变而有明显变化,在 $40^\circ \sim 65^\circ$ 之间有最大值出现。在溅射刻蚀过程中,离子轰击并穿入基片与基片原子发生级联碰撞,随着入射角度的增加,级联碰撞越来越接近基片表面,刻蚀速率亦增大。但当入射角度过大时,大部分的碰撞离子被反射,只有小部分离子进入基片发生级联碰撞。在接近 90° 时,离子束几乎平行于基片表面,没有能量的传递,也就没有刻蚀的发生^[11]。

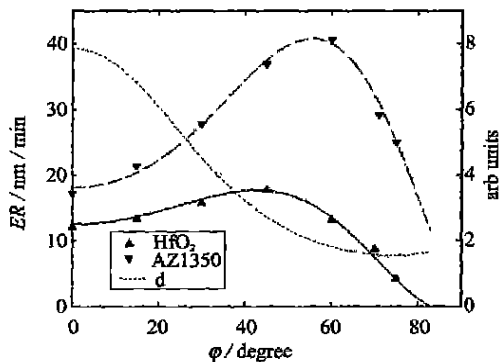


图 3 刻蚀速率和光刻胶相对厚度与离子束入射角度的关系

Fig. 3 Etch rate and relative thickness of photoresist as a function of the incidence angle

图 3 中 HfO_2 和 AZ1350 曲线是根据 Ducommun 等^[12]关于刻蚀速率与入射角度关系的经验公式

$$ER(\theta) = \sum_{n=1}^4 a_n \cos^n(\theta), \quad (3)$$

拟合而成,式中 a_n 是用最小二乘法对实验数据回归处理过程中的得到的多项式系数。表 2 给出了刻蚀速率函数 $ER(\theta)$ 的多项式系数和相关系数。

表 2 $ER(\theta)$ 函数的多项式系数

Tab. 2 Etch rate function parameters as a function of the incidence angle

	HfO_2	AZ1350
a_1	- 2.05E+01	7.91E+01
a_2	2.01E+02	1.69E+02
a_3	- 2.55E+02	- 4.39E+02
a_4	8.70E+01	2.09E+02
$adj. r^2$	0.9917	0.9839

3.3 HfO_2 刻蚀深度对图形转移精度的影响

光刻胶厚度和槽形在刻蚀过程中的变化是影响图形转移到基片的精度的首要因素,图 4 给出了掩模和基片随时间的演化过程^[13],由于刻蚀速率随角度改变产生的“刻面效应”^[14](Faceting),光刻胶在减薄的同时其侧面从初始点 O_1 以速度 $ER(\theta_m)/\cos(\theta_m)$ 向交界面 O 移动(θ_m 为掩模材料溅射产额最大值对应的角度),在此期间较好的保持了图形转移到基片的精度。在光刻胶侧面与交界面相交后,将沿交界面收缩导致图形转移精度下降,因此要保证图形转移的精度,必须要使刻蚀基片的时间小于光刻胶从初始点 O_1 到达交

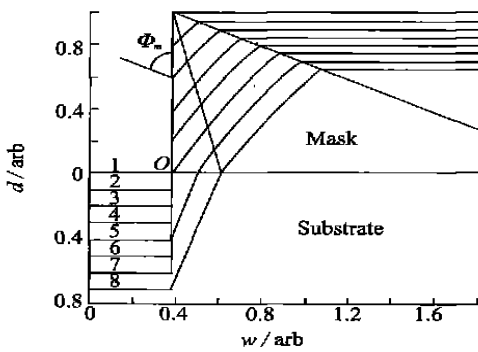


图 4 掩模-基片的时间演化过程
Fig. 4 Time evolution of a mask-substrate system

界面 O 的时间,或相对于基片刻蚀深度所需的最小的光刻胶厚度,即光刻胶相对厚度 d 应为:

$$d = \frac{ER_m(\theta_m) \cos(\theta)}{\cos(\theta_m) ER_s(\theta)} \quad (4)$$

式中 ER_m 和 ER_s 分别表示掩模和基片的刻蚀速率,图 3 给出了光刻胶相对厚度 d 随离子束入射角度变化的关系曲线,可以看出在入射角度 0° 时,光刻胶的相对厚度接近于 8。图 5 给出了 SEM 观测的 HfO₂ 槽形随刻蚀深度的变化情况。刻蚀参数为的离子能量 (500 eV)、束流密度 (0.7 mA/cm²)、加速电压 (280 V)、垂直入射和工作压强 (2.2 × 10⁻² Pa),光刻胶初始厚度约为 1 μm。可以看出,当刻蚀深度较浅不足 100 nm 时,

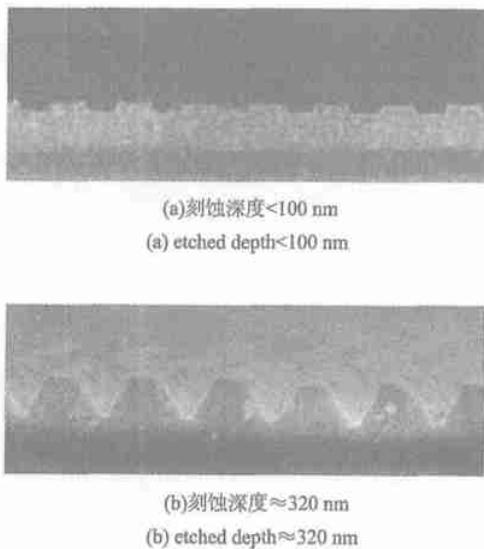


图 5 HfO₂ 薄膜槽形随刻蚀深度的变化

Fig. 5 HfO₂ film profile evolution with the etched depth

刻蚀深度与光刻胶厚度比值满足光刻胶相对厚度 d 的要求(图 5-a),槽形保持了较好的转移精度,随着刻蚀深度的增加超出光刻胶相对厚度 d 的要求时(图 5-b,刻蚀深度 320 nm),槽形顶部由于光刻胶的收缩而变窄,精度也随之下落。至于槽形中形成的倾斜侧壁,则是由于再沉积等二次效应产生的。

3.4 刻蚀工艺对表面粗糙度的影响

对于光学和微波器件而言,表面粗糙度可以引起光散射和信号损失,从而降低器件性能,因此表面粗糙度的变化是评价工艺的重要指标。图 6 给出了用 AFM 对刻蚀前后的 HfO₂ 薄膜扫描 3 × 3 μm² 面积的结果。与其他离子束刻蚀实验相同,刻蚀后测得的均方根粗糙度 (RMS Roughness) 都低于未刻蚀的表面,表明刻蚀提高了表面质量。这是由于在离子刻蚀过程中,刻蚀速率随离子入射角度变化,表面粗糙度越高,离子入射与表面的角度较大,刻蚀速率较快所致^[15]。

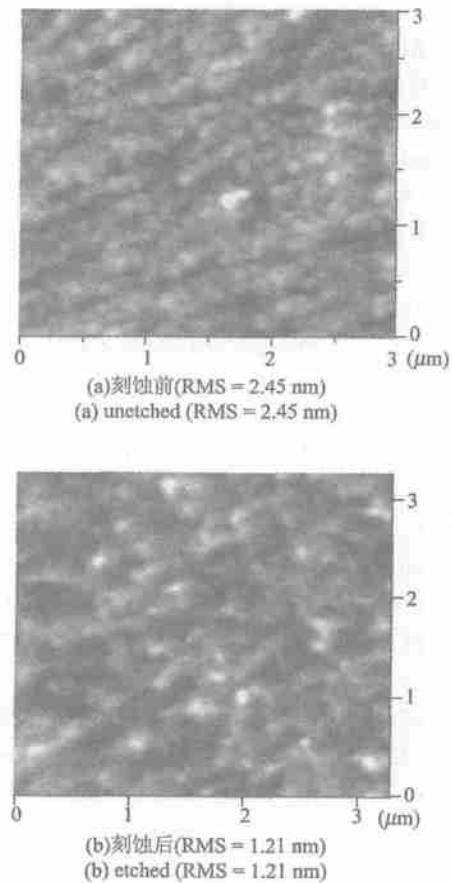


图 6 AFM 测得刻蚀前后的 HfO₂ 表面形貌

Fig. 6 AFM Scans of HfO₂ before and a fter etched

4 结 论

通过实验研究了 HfO_2 及其掩模材料 AZ1350 光刻胶刻蚀速率随离子能量、束流密度和入射角度的变化规律,得到了刻蚀速率与影响因素的拟合方程,这为合理设计掩模,在没有在线终点检测系统应用的情况下模拟槽型的演化,掌控工艺过程提供了理论依据。这些结果已应用到了 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜衍射光栅的制作中。

研究表明虽然刻蚀工艺提高了 HfO_2 薄膜的表面质量,但随着基片刻蚀深度的增加图形转移精度下降。这是由于 HfO_2 薄膜致密坚硬不易刻蚀,它与 AZ1350 光刻胶掩模的刻蚀速率比小于 1,这无疑增加了高线密度、高深宽比掩模的制作难度,同时由于掩模高度较刻蚀深度大,产生的刻面和再沉积效应会严重影响图形转移的分辨率。因此,应该通过加入适当的反应气体,提高 HfO_2 的刻蚀速率,同时降低掩模材料的刻蚀速率,以此来改善二者的选择比。

参考文献:

- [1] WILK G D, WALLACE R M. Electrical properties of hafnium silicate gate dielectrics deposited directly on silicon[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74(16):2854-2856.
- [2] LEE B H, KANGL NIEH R, *et al.* Thermal stability and electrical characteristics of ultrathin hafnium oxide gate dielectric reoxidized with rapid thermal annealing[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76(11):1926-1928.
- [3] KUKLI K, IHANUS J, RITALER M, *et al.* Tailoring the dielectric properties of $\text{HfO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ nanolaminates[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 68(21):3737-3739.
- [4] PLATT C L, DIENY B, BERKOWITZ A E. Spin-dependent tunneling in HfO_2 tunnel junctions[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69(13):2291-2293.
- [5] LAPORE S, LEO G, RELLA R, *et al.* Characteristics of reactively sputtered Pt-SnO₂ thin films for CO gas sensors[J]. *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 1998, 16(9):3564.
- [6] FARRIES M C, BUUS J, KEARLEY M, *et al.* Design and fabrication of two layer anti-reflection coatings for optical amplifiers[J]. *IEEE Electron Lett.*, 1990, 26(19):1626-1627.
- [7] 张新宇, 易新建, 赵兴荣. 微透镜阵列的离子束溅射刻蚀研究[J]. *光学精密工程*, 1997, 5(5):63-68.
ZHANG X Y, YI X J, ZHAO X R. Study on ion beam etching fabrication for SiO_2 microlens array[J]. *Optics and Precision Engineering*, 1997, 5(5):63-68. (in Chinese)
- [8] 任延同. 离子刻蚀技术现状与未来发展[J]. *光学精密工程*, 1998, 2(6):7-15.
REN Y T. Presence and future developing tendency of ion-etching technology[J]. *Optics and Precision Engineering*, 1998, 2(6):7-15. (in Chinese)
- [9] STEINBRUCHEL C. Universal energy dependence of physical and ion-enhanced chemical etch yields at low ion energy[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, 55(11):1960-1962.
- [10] KATARDJIEV I V. A kinematic model of surface evolution during growth and erosion Numerical analysis[J]. *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 1989, 7(6):3222-3232.
- [11] SIGMUND P. Theory of Sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets[J]. *Phys. Rev.*, 1969, 184(2):383-416.
- [12] DUCOMMUN J P, CANTAGREL M, MOULIN M. Evolution of well-defined surface contour submitted to ion bombardment: computer simulation and experimental investigation[J]. *J. Mater. Sci.*, 1975, 10(1):52-62.
- [13] JOHNSON L F. Evolution of grating profiles under ion-beam erosion[J]. *Appl. Opt.*, 1979, 18(15):2559-2574.
- [14] LEHNMANN H W, WIDMER R. Dry etching for pattern transfer [J]. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1980, 17(5):1177-1183.
- [15] PEARTON S. J. Characterization of damage in electron cyclotron resonance plasma etched compound semiconductors [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 1997, 117/118:597-603.

作者简介:王旭迪(1974-),男,河南南阳人,在读博士研究生,讲师,主要研究方向为衍射光学和超微细加工技术。E-mail: wxudi@hotmail.com