

研究论文

氮化钛电极的化学机械抛光工艺优化研究

冷鹏程^{1,2}, 王若冰³, 刘卫丽^{1,*}, 宋志棠^{1,*}

(1. 中国科学院上海微系统与信息研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 浙江新创纳电子科技有限公司, 海宁 314406)

摘要: 针对相变存储器(phase-change memory, PCM)氮化钛(TiN)刀片电极在化学机械抛光(chemical mechanical polishing, CMP)过程中, 因采用氧化硅抛光液去除多余介质层而导致TiN表面氧化生成高阻层、进而影响器件性能的问题, 本研究旨在不改变抛光液配方的前提下, 通过工艺优化解决TiN抛光后的表面氧化问题。通过系列抛光实验, 探究了机械作用对氧化层的调控效果。实验证实, TiN的CMP去除遵循“氧化-去除”循环反应机制, 其中机械去除对氧化层调控起决定性作用。经工艺优化后, TiN薄膜电阻率从优化前的 $2510.3\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 降至 $238.0\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$, 降幅达90.5%。图形片抛光验证表明, 优化工艺使TiN图形电极表面氧化层厚度从2.17 nm降至1.09 nm, 降幅为49.8%。在相同工艺条件下, 抛光后TiN刀片电极图形片的表面氧化层厚度(1.09 nm)较TiN薄膜片(1.32 nm)降低了17.4%。据此推测, 抛光后TiN刀片电极图形片的电阻率降幅亦可超过90.5%。该研究为相变存储器刀片电极的CMP工艺提供了可行的优化方案, 为提升良率提供了参考依据。

关键词: 相变存储器; 化学机械抛光; 氮化钛; 工艺优化

中图分类号: TG58

文献标志码: A

DOI: 10.3724/jfmd.2605064

CSTR: 32180.14.jfmd.2605064

Research on optimization of chemical mechanical polishing process for titanium nitride electrodes

LENG Pengcheng^{1,2}, WANG Ruobing³, LIU Weili^{1,*}, SONG Zhitang^{1,*}

(1. Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Shanghai 200050, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Zhejiang Xinchuangna Electronic Technology Co., Ltd., Haining 314406, China)

Abstract: During the CMP of titanium nitride (TiN) blade electrodes for phase-change memory (PCM), silica-based slurries are employed to remove excess dielectric layers. However, the TiN surface is susceptible to oxidation, forming a high-resistance oxide layer that adversely affects device performance. This study addresses post-polishing surface oxidation through process optimization, without modifying

收稿日期: 2026-05-20; 修订日期: 2026-06-15

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(No. XDB0670401)

作者简介: 冷鹏程, 男, 硕士研究生, 研究方向为新型相变存储结构的化学机械抛光(E-mail: pcleng@mail.sim.ac.cn)

通信作者: 刘卫丽, 女, 研究员, 研究方向为硅基集成光子学器件及其传感应用(E-mail: rabbitlw@mail.sim.ac.cn)

宋志棠, 男, 研究员, 研究方向为相变存储器材料与器件、纳米抛光液(E-mail: ztsong@mail.sim.ac.cn)

the slurry formulation. Polishing experiments were conducted to investigate the influence of mechanical action on the oxide layer. The results confirm that TiN removal during CMP follows an oxidation-removal cyclic mechanism, wherein mechanical removal critically controls the oxide layer. Following optimization, the resistivity of the TiN thin film decreased from 2510.3 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ to 238.0 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, representing a 90.5% reduction. The optimized process was further validated on patterned wafers. The surface oxide layer thickness on TiN patterned-wafer electrodes decreased from 2.17 nm to 1.09 nm, a 49.8% reduction. Under identical optimized conditions, the oxide layer thickness on polished TiN blade electrode patterned wafers was 1.09 nm, which is 17.4% lower than the 1.32 nm observed on TiN thin film wafers. Consequently, it is inferred that the resistivity reduction for the polished TiN blade electrode patterned wafers also exceeds 90.5%. This study provides a viable optimization strategy for the CMP of blade electrodes in phase-change memory, offering a reference for improving device yield.

Key words: phase-change memory; chemical mechanical polishing; titanium nitride; process optimization

0 引言

相变存储器(phase-change memory, PCM)是一种利用硫族化合物相变材料在晶态与非晶态之间的可逆转变,借助两者显著的电阻差异实现数据存储的非易失性存储器。其基本工作原理为:通过底部电极施加电脉冲产生焦耳热,对相变材料进行局部加热,从而实现晶态与非晶态之间的转变^[1-8]。氮化钛(TiN)因其适宜的导电性、较低的热导率及良好的附着力,成为PCM底部加热电极的优选材料^[9-13]。化学机械抛光(chemical mechanical polishing, CMP)是相变存储器刀片电极结构制造中的关键工艺之一。TiN电极的CMP工艺通常在正硅酸乙酯(tetraethyl orthosilicate, TEOS)氧化硅填孔后进行,旨在去除多余的氧化硅介质层,直至TiN顶部完全暴露。目前,国内外针对TiN电极CMP的研究较少,主要集中于TiN抛光液的配方优化。Gao等^[14]指出,CMP处理能有效去除等离子去胶后产生的氧化层,使TiN电极电阻恢复至正常水平,并获得均匀的电阻分布。Ma等^[15]通过制备富氮的惰性TiN,在不改变器件结构的前提下提高了存储器件的可靠性。Chathapuram等^[16]阐明了H₂O₂氧化剂对钛(Ti)与TiN阻挡层CMP的差异化调控机制:添加H₂O₂后,Ti的去除转变为快速氧化生成TiO₂钝化膜并通过机械磨除的模式,而TiN则通过生成可溶性过氧化物络合物实现以化学溶解为主导的高效去除,最终使TiN的去除率反超Ti。Feng等^[17]选用次氯酸钠作为氧化剂、硅溶胶作为

磨料,在pH 5~6的条件下实现了76 nm·min⁻¹的TiN去除率,TiN/氧化硅选择比为128:1。Li等^[18]使用高锰酸钾作为氧化剂、氧化铝(Al₂O₃)作为磨料,并加入L-天冬氨酸作为螯合剂,在pH 10.5的条件下实现了最高237 nm·min⁻¹的TiN去除率,TiN/Si₃N₄选择比为103.5:1,且表面粗糙度低至0.657 nm。

在实际工艺流程中,基于TiN刀片电极结构的相变存储器出现电学性能下降,主要表现为开关特性劣化为缓变的模拟式阻变、氧化层带来的额外焦耳热功耗显著增加、Reset/Set电流窗口缩小以及器件寿命缩短,严重影响了芯片良率。分析表明,这主要归因于TiN电极在抛光后发生的表面氧化。研究^[11, 19-20]显示,仅4~5 nm厚的TiO₂层便可使接触电阻飙升近3个数量级,直接导致器件失效。

此前关于TiN的研究主要集中于抛光液成分对TiN抛光行为的影响。由于TiN刀片电极结构的CMP主要针对氧化硅介质层,通常采用氧化硅抛光液进行抛光。然而,抛光液中的化学成分会导致TiN在抛光过程中不可避免地发生氧化,进而影响器件性能并降低良率。鉴于所用氧化硅抛光液配方固定且不可随意改动,本研究旨在通过优化氮化钛电极的化学机械抛光工艺,在不改变抛光液配方的条件下解决抛光后TiN的氧化问题,从而提升器件良率。

本研究使用氧化硅抛光液对TiN薄膜进行化学机械抛光,利用高分辨透射电子显微镜(high-resolution transmission electron microscope, HRTEM)

和电子能量损失谱(electron energy loss spectroscopy, EELS)直接测量 TiN 抛光后的表面氧化层厚度。随后,通过工艺参数优化逐步降低 TiN 抛光后的表面氧化层厚度,并通过 TiN 薄膜电阻测试验证实验效果。结果表明,优化后的抛光工艺有效改善了 TiN 表面的氧化问题, TiN 薄膜电阻显著下降,为提升相变存储器量产良率提供了参考依据。

1 实验细节

本研究采用的 TiN 材料为在 300 mm Si 衬底上室温沉积的 TiN 薄膜,厚度为 500 nm。实验时将 300 mm TiN/Si 晶圆分割成 $3.5\text{ cm} \times 3.5\text{ cm}$ 的小片,并在 CETR CP-4 抛光台上完成 CMP。抛光时, TiN 样品通过黏附方式装载于抛光头,抛光垫固定在抛光盘表面。抛光开始后,对样品施加一定的下压力,并使其与抛光盘形成反向旋转运动,以实现机械磨削。此外,由外接蠕动泵持续将抛光液输送至样品与抛光垫之间,从而引入化学试剂与磨料颗粒。

实验所用氧化硅抛光液来自浙江新创纳电子科技有限公司,包括碱性氧化硅抛光液 DI-107(pH 值为 10~11,磨料固体质量分数为 30%~40%)和酸性氧化硅抛光液 DI-109(pH 值为 4~5,磨料固体质量分数为 10%~20%)。根据技术说明,DI-107 直接使用原液进行抛光,DI-109 需按体积稀释 5 倍后使用。

透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)样品制备采用聚焦离子束(focused ion beam, FIB)系统完成,并在 TiN 表面沉积两层铂保护层以防止离子束损伤。HRTEM 成像及元素分析使用 JEOL JEM-ARM300F 双球差校正透射电子显微镜在 HRTEM 模式下进行。采用 EELS 和 HRTEM 分别测定 TiN 表面的氧化层厚度,并以两者测量结果的平均值作为 TiN 氧化层厚度的最终评定标准。首先开展 TiN 的化学机械抛光实验,探究不同工艺参数对 TiN 抛光后表面氧化及电阻的影响,并通过工艺参数优化逐步解决 TiN 电极的表面氧化问题。

2 实验结果与分析

TiN 刀片电极的 CMP 在 TEOS 氧化硅沉积后进行,如图 1 所示,在 TiN 沉积、刻蚀完成之后,通过 TEOS 氧化硅工艺完成填充,然后通过 CMP 去

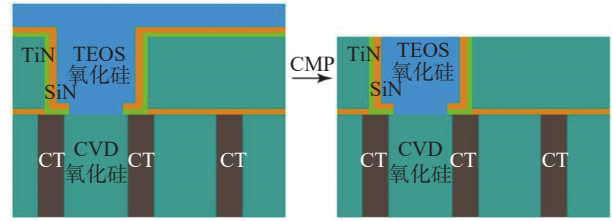


图 1 TiN 刀片电极结构 CMP 示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the CMP process for the TiN blade electrode structure

除掉多余的介质层,使得 TiN 电极顶端露出。抛光的对象为氧化硅,氮化硅和 TiN,其中氮化硅和氮化钛厚度仅有几个纳米。由于抛光的对象主要是氧化硅,所以一般使用氧化硅抛光液来进行 CMP。

为研究 TiN 抛光后的表面氧化行为,采用 DI-107 碱性抛光液对 TiN 薄膜样品进行 CMP 实验,具体工艺参数如表 1 所示。

表 1 抛光工艺参数表

Table 1 Polishing process parameters

抛光参数类型	参数
抛光垫	SUBA 800
抛光头/抛光头转速	90/90 rpm
抛光压力	2.0 psi
抛光液流量	100 mL/min
抛光时长	1 min

CMP 结束后,对抛光前后 TiN 样品的电阻率进行了测试,结果如图 2 所示。TiN 薄膜的电阻率从抛光前的 $104.5\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 上升至抛光后的 $2510.3\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$,表明抛光后 TiN 表面可能生成了氧

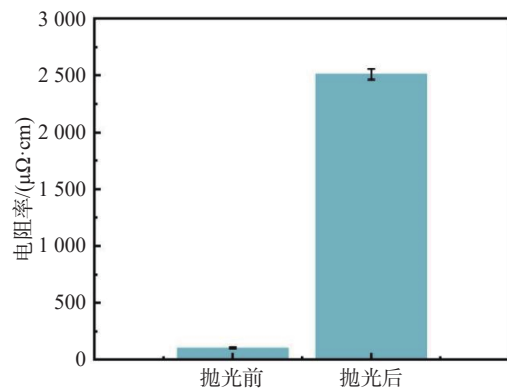


图 2 TiN 抛光前后电阻率

Fig. 2 Resistivity of TiN before and after polishing

化层。随后,分别使用 DI-107 和 DI-109 抛光液进行 CMP 实验。抛光完成后,利用聚焦离子束将样品切割成截面朝上的薄片,并采用 HRTEM 和 EELS 对 TiN 表面氧化层进行直接观察与成分分析。该方法能够精确获取氧化层的厚度及形貌信息,为阐明 TiN 在 CMP 过程中的氧化机制及优化工艺参数提供直接的实验依据。HRTEM 测量氧化层厚度的原理如下:沉积后的 TiN 呈晶态,氧化生成的 TiO_xN_y 转变为非晶态,而其上方的 Pt 保护层仍为晶态,利用 HRTEM 的高分辨率可直接测量非晶氧化层的厚度。EELS 测量氧化层厚度的原理为:当 TiN 表层氮原子被氧原子取代时,EELS 检测到氧元素在表层富集,通过测定氧元素的分布厚度,即可获得 TiN 表面氧化层的厚度。最终取两种方法测量结果的平均值作为氧化层厚度的评价标准。

图 3 展示了 TiN 经 DI-107 和 DI-109 抛光液 CMP 后的截面分析结果。其中,图 3(a)~(b)分别为使用 DI-107 和 DI-109 抛光后 TiN 截面的 HRTEM 图像,显示 TiN 表面形成的氧化层厚度分别为 2.27 nm 和 2.25 nm。图 3(c)~(d)为对应样品的 EELS 面分布图,测得氧化层厚度均为 2.20 nm。综合 HRTEM 与 EELS 数据,经 DI-107 和 DI-109 抛光后

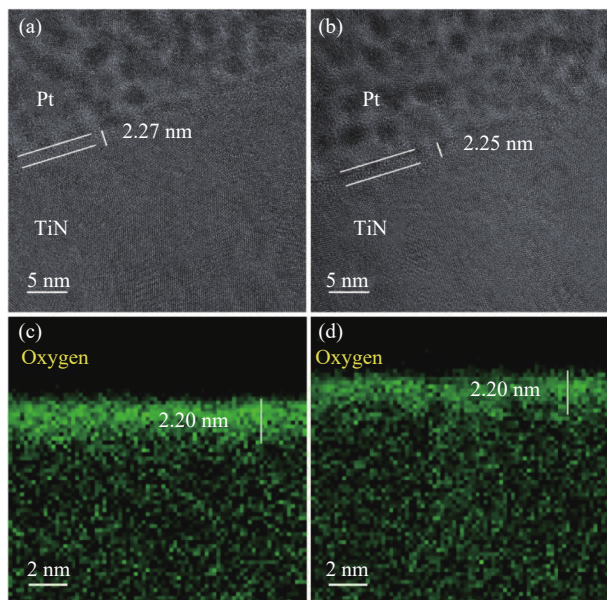
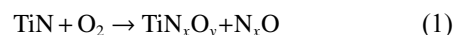


图 3 TiN 经不同抛光液抛光后的截面形貌。(a) DI-107, HRTEM 图; (b) DI-109, HRTEM 图; (c) DI-107, EELS 图; (d) DI-109, EELS 图

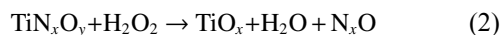
Fig. 3 Cross-sections of TiN after polishing with different slurries. (a) DI-107, HRTEM image; (b) DI-109, HRTEM image; (c) DI-107, EELS map; (d) DI-109, EELS map

TiN 表面的氧化层厚度分别为 2.24 nm 和 2.23 nm,两者数值接近。鉴于不同抛光液处理后 TiN 表面均存在氧化层,为探究其成因,需对 TiN 的 CMP 机理进行深入分析。

TiN 作为一种金属氮化物,兼具高硬度与金属材料的优良导电性。其莫氏硬度高达 8~9,电阻率较低,典型值约为 $20\sim 200 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。这一特性使其在半导体器件中既能作为可靠的扩散阻挡层,又能胜任电极材料。TiN 的化学稳定性适中,在室温空气中会缓慢发生表面氧化反应,生成一层非化学计量比的氮氧化钛(TiN_xO_y)。反应方程式:



随着氧化程度的加深,氧原子逐渐取代晶格中的氮原子,导致材料性质发生连续演变。 TiN_xO_y 的莫氏硬度和电阻率均介于 TiN 与 TiO_2 之间,且随 O/N 比升高,电阻率呈上升趋势。当 TiN 完全氧化为 TiO_2 时,其莫氏硬度降至 6~7,电阻率则发生显著跃升。鉴于氧化硅抛光液中均含有氧化剂,当抛光进行至 TiN 电极表面时,氧化剂会与界面发生反应。该过程首先引发 TiN 表面氮元素的脱出与氧元素的渗入,生成非化学计量比的氮氧化钛过渡层;随着抛光时间的延长或氧化剂浓度的累积,该过渡层最终转变为高阻态的二氧化钛。因此,需在保持介质层平坦化效果的前提下,通过优化抛光工艺参数精准控制 TiN 表面的氧化程度,从而在去除介质层的同时,最大限度保留 TiN 电极的导电性,确保器件的高可靠性。在化学机械抛光过程中,已形成的氮氧化钛层与 H_2O_2 的反应式如下:



此外, TiN 亦可直接与 H_2O_2 发生反应,反应式如下:

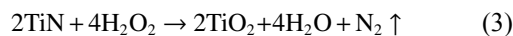


图 4 展示了 TiN 的去除机制示意图。由图可知, TiN 在化学机械抛光过程中的去除遵循典型的“氧化-去除”循环模型。首先,在抛光液中氧化剂



图 4 TiN 刀片电极结构 CMP 去除原理图

Fig. 4 Schematic diagram of the CMP removal principle for the TiN blade electrode structure

的作用下, TiN 表面发生化学氧化反应, 氮元素逐渐脱出, 氧原子渗入晶格, 形成一层由 TiN_xO_y 向富氧态过渡的氧化层, 该过程改变了 TiN 表面的化学键合状态与机械性质。随后, 抛光液中的二氧化硅磨料在压力与相对运动作用下, 对这层经化学软化或脆化的氧化层进行选择性的机械去除, 暴露出新鲜的 TiN 基底; 新鲜表面随即再次接触氧化剂, 开启下一轮氧化-去除循环。

CMP 实验证实, 氧化层的生成是导致 TiN 抛光后电阻率升高的直接原因, 且 TiN 氧化层的形成是其抛光过程中的必然现象。在 CMP 过程中, 需平衡化学与机械作用; 当前机械作用不足是导致 TiN 抛光后表面氧化的主要原因。因此, 需通过优化工艺参数以增强机械作用力, 从而解决因 TiN 电极表面氧化引起的电阻率升高问题。

为进一步探究工艺参数对 TiN 抛光后表面氧化的影响, 本研究将抛光垫更换为硬度更高的 IC1000 系列, 并将抛光压力提升至 3.5 psi, 以强化机械作用。实验工艺参数如表 2 所示:

表 2 优化后抛光工艺参数表
Table 2 Optimized polishing process parameters

抛光参数类型	参数
抛光垫	IC 1010
抛光头/抛光头转速	90/90 rpm
抛光压力	3.5 psi
抛光液流量	100 mL/min
抛光时长	1 min

图 5 展示了优化工艺参数条件下, TiN 薄膜分别经 DI-107 和 DI-109 抛光液抛光后的截面分析结果。其中, 图 5(a)~(b)分别为使用 DI-107 和 DI-109 抛光后 TiN 截面的 HRTEM 图像, 显示 TiN 表面形成的氧化层厚度分别为 1.54 nm 和 2.01 nm。图 5(c)~(d)为对应样品的 EELS 面分布图, 测得氧化层厚度分别为 1.50 nm 和 1.95 nm。综合 HRTEM 与 EELS 数据, 经 DI-107 和 DI-109 抛光后, TiN 表面氧化层厚度分别为 1.52 nm 和 1.98 nm。与工艺参数调整前相比, DI-107 和 DI-109 抛光后的氧化层厚度分别减小 0.72 nm 和 0.25 nm, 表明工艺参数的改变增强了机械作用。相较于 DI-109, DI-107 抛光后氧化层厚度降幅更大, 这归因于其较高的磨料

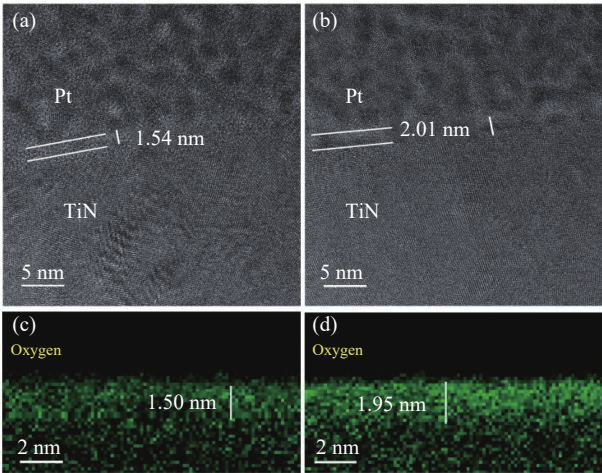


图 5 TiN 在不同抛光液优化工艺参数抛光后截面。(a)DI-107, HRTEM 图; (b)DI-109, HRTEM 图; (c)DI-107, EELS 图; (d)DI-109, EELS 图

Fig. 5 Cross-sections of TiN polished using optimized process parameters with different slurries. (a) DI-107, HRTEM image; (b) DI-109, HRTEM image; (c) DI-107, EELS map; (d) DI-109, EELS map

固体质量分数。

为进一步去除 TiN 氧化层, 在抛光工艺后增加水抛环节。具体抛光参数如表 3 所示, TiN 在不同抛光液中抛光 1 min 后, 继续使用去离子水抛光 1 min。

表 3 加入水抛的抛光工艺参数
Table 3 Process parameters for the added water-only polishing step

抛光参数类型	参数
抛光垫	IC 1010
抛光头/抛光头转速	90/90 rpm
抛光压力	3.5 psi
抛光液流量	100 mL/min
抛光时长	1 min + 1 min (水抛)

图 6 展示了 TiN 在 DI-107 和 DI-109 抛光液中抛光并经后续水抛处理后的截面分析结果。其中, 图 6(a)~(b)分别为使用 DI-107 和 DI-109 抛光后 TiN 截面的 HRTEM 图像, 显示 TiN 表面形成的氧化层厚度分别为 1.29 nm 和 1.70 nm。图 6(c)~(d)为对应样品的 EELS 面分布图, 测得氧化层厚度分别为 1.35 nm 和 1.65 nm。综合 HRTEM 与 EELS 数据, 经 DI-107 和 DI-109 抛光及水抛后, TiN 表面的

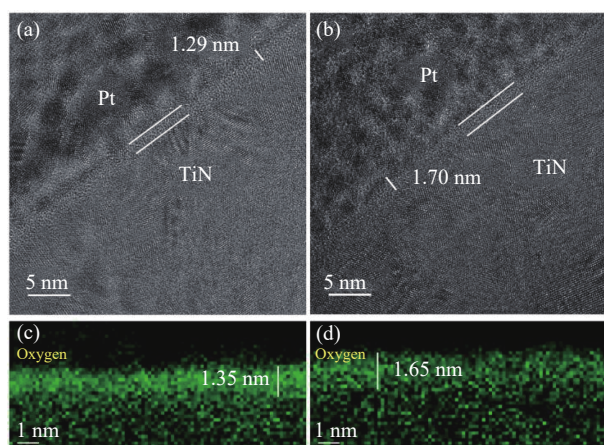


图6 增加水抛环节抛光后 TiN 的截面形貌。(a)DI-107 的 HRTEM 图; (b)DI-109 的 HRTEM 图; (c)DI-107 的 EELS 图; (d)DI-109 的 EELS 图

Fig. 6 Cross-sections of TiN after polishing with an additional water polishing step. (a) DI-107, HRTEM image; (b) DI-109, HRTEM image; (c) DI-107, EELS map; (d) DI-109, EELS map.

氧化层厚度分别为 1.32 nm 和 1.68 nm。与未进行水抛处理的 TiN 表面氧化层厚度相比, DI-107 和 DI-109 抛光后的氧化层厚度分别减小了 0.20 nm 和 0.30 nm, 表明水抛过程中 TiN 与抛光垫之间的机械摩擦进一步降低了表面氧化层厚度。

为评估额外引入的水抛环节对表面质量的影响, 对 TiN 抛光后的表面进行了粗糙度测试。图 7 对比了水抛前后 TiN 表面的原子力显微镜 (AFM) 形貌。其中, 图 7(a)~(b) 分别为 DI-107 水抛前、后的表面, 测得表面粗糙度由 0.569 nm 降至 0.297 nm; 图 7(c)~(d) 分别为 DI-109 水抛前、后的表面, 表面粗糙度由 0.194 nm 降至 0.137 nm。两组结果均表明, 水抛后 TiN 表面粗糙度显著降低。综合来看, 引入水抛环节不仅有利于去除氧化层, 还能有效降低表面粗糙度。

随后, 选用抛光后氧化层厚度更低的 DI-107 抛光液进行抛光, 并对 TiN 样品进行电阻率测试。测试结果如图 8 所示, TiN 薄膜的电阻率从优化前的 $2510.3 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 降至优化后的 $238.0 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。电阻率的显著降低表明, 优化后的抛光工艺能有效改善 CMP 后的表面氧化问题。

上述实验结果表明, TiN 抛光后的表面氧化是导致其电阻率上升的主要原因。通过优化工艺参数, TiN 抛光后的表面氧化层厚度由 2.24 nm 和 2.23 nm 分别降低至 1.32 nm 和 1.68 nm, TiN 电阻率从优

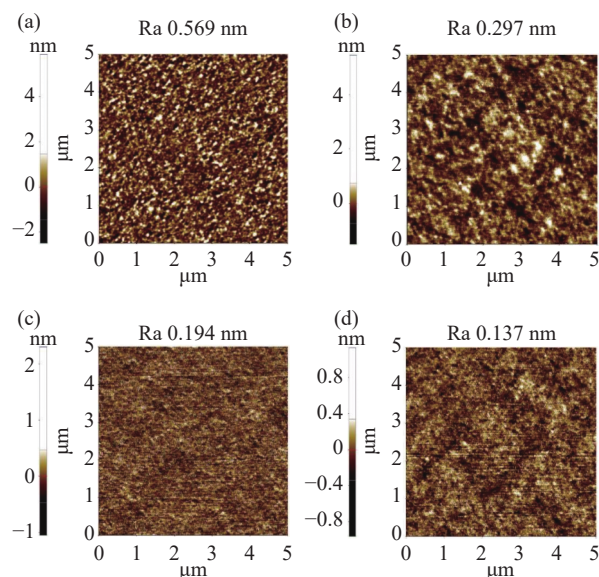


图7 TiN 表面粗糙度。(a)DI-107 水抛前; (b)DI-107 水抛后; (c)DI-109 水抛前; (d)DI-109 水抛后

Fig. 7 Surface roughness of TiN. (a) Before water-only polishing for DI-107; (b) after water-only polishing for DI-107; (c) before water-only polishing for DI-109; (d) after water-only polishing for DI-109

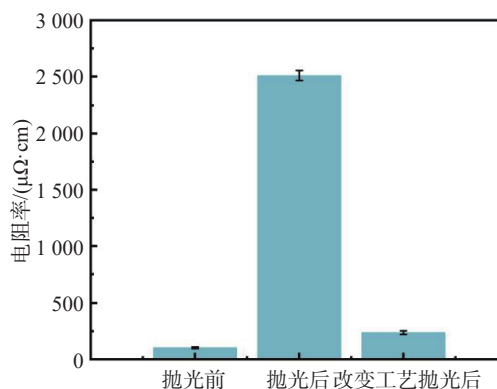


图8 TiN 优化工艺抛光前后电阻率

Fig. 8 Resistivity of TiN before and after polishing with the optimized process

化前的 $2510.3 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 显著下降至优化后的 $238.0 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。这证实了抛光工艺参数优化是解决 TiN 抛光后表面氧化问题的关键, 为后续研究指明了方向。

随后, 采用 DI-107 型抛光液对 TiN 图形片开展了 CMP 实验。实验分别应用优化前与优化后的工艺参数组合, 以系统对比工艺优化对图形片抛光效果的影响。受限于 TiN 电极尺寸, 无法直接进行电学性能测试, 因此仍以 HRTEM 和 EELS 测得的氧化层厚度作为评价 TiN 电极抛光效果的标准。

图 9(a)为优化前 TiN 刀片电极的 HRTEM 图像, 表面氧化层厚度为 2.23 nm; 图 9(b)为对应的 EELS 氧元素分布图, 测得氧化层厚度为 2.10 nm, 平均厚度为 2.17 nm, 与 TiN 薄膜片抛光结果接近, 证实了采用 TiN 薄膜片开展实验的可行性。图 9(c)~(d)分别为优化前样品的 EELS 钛元素和氮元素分布图, 可见抛光后钛、氮元素分布较为均匀。图 9(e)为采用优化工艺参数抛光后 TiN 刀片电极的

HRTEM 图像, 氧化层厚度降至 1.13 nm; 图 9(f)的 EELS 氧元素分布图显示氧化层厚度仅为 1.05 nm, 平均厚度为 1.09 nm, 较优化前下降了 49.8%。在同等优化工艺下, TiN 刀片电极图形片的氧化层厚度较 TiN 薄膜片进一步降低 17.4%, 推测其抛光后电阻率下降幅度超过 90.5%。图 9(g)和图 9(h)分别为优化后样品的 EELS 钛元素和氮元素分布图, 同样呈现出均匀的元素分布。

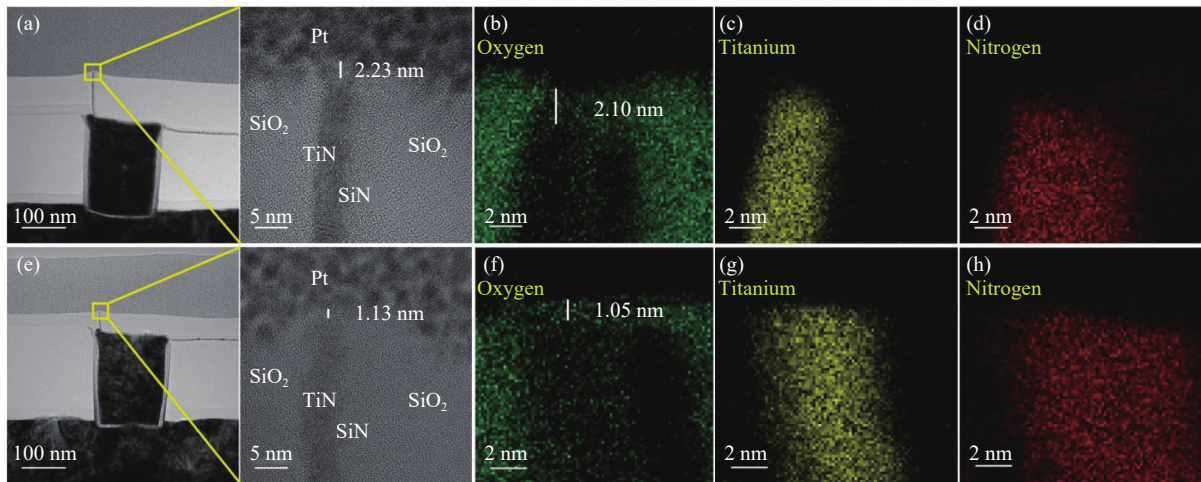


图 9 TiN 刀片电极结构。(a)优化工艺前 HRTEM 图;(b)优化工艺前 EELS 氧元素分布图;(c)优化工艺前 EELS 钛元素分布图;(d)优化工艺前 EELS 氮元素分布图;(e)优化工艺后 HRTEM 图;(f)优化工艺后 EELS 氧元素分布图;(g)优化工艺后 EELS 钛元素分布图;(h)优化工艺后 EELS 氮元素分布图

Fig. 9 TiN blade electrode structure. (a) HRTEM image before process optimization. (b) EELS oxygen elemental map before process optimization. (c) EELS titanium elemental map before process optimization. (d) EELS nitrogen elemental map before process optimization. (e) HRTEM image after process optimization. (f) EELS oxygen elemental map after process optimization. (g) EELS titanium elemental map after process optimization. (h) EELS nitrogen elemental map after process optimization.

4 结论

针对相变存储器中 TiN 电极在化学机械抛光过程中因表面易氧化生成高阻层而导致电学性能下降的问题, 本文在不改变商用氧化硅抛光液配方的前提下, 系统研究了抛光工艺参数对 TiN 表面氧化层厚度的影响。研究证实, TiN 的化学机械抛光去除遵循“氧化-去除”循环反应机制, 其中机械去除对氧化层调控起决定性作用。通过提高抛光垫硬度、增加抛光压力并引入水抛环节以优化工艺参数, TiN 表面氧化层厚度分别由 2.24 nm 和 2.23 nm 降至 1.32 nm 和 1.68 nm; TiN 电阻率从优化前的 $2510.3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 降至优化后的 $238.0 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, 降幅达 90.5%。此外, 图形片抛光验证结果表明: 经优化工艺处理后, TiN 电极表面氧化层厚度从 2.17 nm 降至 1.09 nm, 降幅为 49.8%。在相同优化工艺条件下,

TiN 刀片电极图形片表面氧化层厚度 (1.09 nm) 较 TiN 薄膜片 (1.32 nm) 降低 17.4%。据此推测, 抛光后 TiN 刀片电极图形片的电阻率降幅超过 90.5%。研究表明, 优化工艺参数可有效解决 TiN 抛光后表面氧化导致的器件性能下降问题, 为相变存储器刀片电极的化学机械抛光工艺优化及量产良率提升提供了实验依据。

参考文献:

- [1] Boniardi M, Redaelli A. Phase-change memory: a historic perspective[J]. *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 2025, 19(7): 2500052.
- [2] Jiang Kai, Li Shubing, Chen Fangfang, et al. Microstructure characterization, phase transition, and device application of phase-change memory materials[J]. *Science and Technology*

- of *Advanced Materials*, 2023, 24(1): 2252725.
- [3] Le Gallo M, Sebastian A. An overview of phase-change memory device physics[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2020, 53(21): 213002.
- [4] Sun Liang, Zhou Yuxing, Wang Xudong, et al. Ab initio molecular dynamics and materials design for embedded phase-change memory[J]. *npj Computational Materials*, 2021, 7: 29.
- [5] Wang Ruobing, Song Zhitang, Song Wenxiong, et al. Phase-change memory based on matched Ge-Te, Sb-Te, and In-Te octahedrons: improved electrical performances and robust thermal stability[J]. *InfoMat*, 2021, 3(9): 1008-1015.
- [6] Ghazi Sarwat S, Philip T M, Chen C T, et al. Projected mushroom type phase-change memory[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(49): 2106547.
- [7] Qi Ruijuan, Sui Fengrui, Huang Rong, et al. Atomic insight into the BEOL thermal budget on phase transition of phase change memory cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2023, 123(16): 163502.
- [8] Song Zhitang, Wang Ruobing, Xue Yuan, et al. The “gene” of reversible phase transformation of phase change materials: octahedral motif[J]. *Nano Research*, 2022, 15(2): 765-772.
- [9] Jithin M A, Ganapathi K L, Ambresh M, et al. Development of titanium nitride thin film microheaters using laser micromachining[J]. *Vacuum*, 2022, 197: 110795.
- [10] Chen Xingyu, Zhang Jing, Gao Lingshan, et al. The effect of deposition temperature on TiN thin films for the electrode layer of 3D capacitors prepared by atomic layer deposition[J]. *Coatings*, 2024, 14(6): 724.
- [11] Khim Y G, Park B, Heo J E, et al. Electrical conductivity enhancement of epitaxially grown TiN thin films[J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2023, 82(5): 486-490.
- [12] Cui Zijiang, Cai Daolin, Li Yang, et al. WN coating of TiN electrode to improve the reliability of phase change memory[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2022, 138: 106273.
- [13] Song Z T, Cai D L, Li X, et al. High endurance phase change memory chip implemented based on carbon-doped Ge₂Sb₂Te₅ in 40 nm node for embedded application[C]//2018 IEEE International Electron Devices Meeting. San Francisco: IEEE, 2018: 27.5. 1-27.5. 4.
- [14] Gao Dan, Liu Bo, Li Ying, et al. The effect of oxygen plasma ashing on the resistance of TiN bottom electrode for phase change memory[J]. *Journal of Semiconductors*, 2015, 36(5): 056001.
- [15] Ma Chengxiang, Zheng Qianze, Hu Ruofei, et al. Endurance optimization of 40 nm RRAM towards 10⁶ cycles by tuning the stoichiometry of TiN bottom electrode[C]//2025 9th IEEE Electron Devices Technology & Manufacturing Conference. Hong Kong: IEEE, 2025: 1-3.
- [16] Chathapuram V S, Du T, Sundaram K B, et al. Role of oxidizer in the chemical mechanical planarization of the Ti/TiN barrier layer[J]. *Microelectronic Engineering*, 2003, 65(4): 478-488.
- [17] Feng Daohuan, Wang Ruobing, Xu Aoxue, et al. Mechanism of titanium-nitride chemical mechanical polishing[J]. *Chinese Physics B*, 2021, 30(2): 028301.
- [18] Li C, Cai Daolin, Feng Daohuan, et al. Chemical mechanical polishing of TiN film with potassium permanganate and L-aspartic acid in alkaline slurry[J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2021, 10(7): 074009.
- [19] Cheng Yuanshen, Wang Shengli, Wang Chenwei, et al. Glycine as an efficient corrosion inhibitor for TiN oxidation environments[J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2023, 12(2): 023012.
- [20] Lee B J, Kim Y S, Seo D W, et al. The effect of deposition temperature of TiN thin film deposition using thermal atomic layer deposition[J]. *Coatings*, 2023, 13(1): 104.