

## AgInSbTe 相变薄膜的热刻蚀腐蚀特性

李 豪<sup>1,2</sup>, 耿永友<sup>1</sup>, 吴谊群<sup>1,3</sup>

(1. 中国科学院 上海光学精密机械研究所, 上海 201800; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039; 3. 黑龙江大学 教育部无机功能材料化学重点实验室, 哈尔滨 150080)

**摘 要:** 研究了 AgInSbTe 相变薄膜作为一种新的热刻蚀材料的腐蚀特性。采用射频磁控溅射的方法在室温下制备了非晶态 AgInSbTe 薄膜, 经真空加热退火晶化。以氢氧化钠溶液作为腐蚀剂, 研究了退火温度、腐蚀剂浓度、腐蚀时间对晶态、非晶态 AgInSbTe 薄膜腐蚀特性的影响。结果表明: 以非晶态形式存在的沉积态 AgInSbTe 薄膜在 0.001 mol/L 氢氧化钠溶液中腐蚀速度小于 0.04 nm/min, 退火晶化后, 薄膜的腐蚀速度大幅度提高, 晶态和非晶态薄膜的腐蚀选择比随退火温度的升高而增大。当腐蚀时间为 20 min 时, 经 300℃ 真空退火的晶态 AgInSbTe 薄膜比相应非晶态的腐蚀速度高 45 倍以上。腐蚀后薄膜表面质量良好(粗糙度 < 1 nm, 10 μm × 10 μm 区域)。并对 AgInSbTe 相变薄膜的腐蚀机理进行了讨论。

**关 键 词:** AgInSbTe 相变薄膜; 无机热刻蚀材料; 腐蚀特性

中图分类号: O439; TB34; TB43

文献标识码: A

## Thermal Etching Characteristics of AgInSbTe Phase Change Film

LI Hao<sup>1,2</sup>, GENG Yong-You<sup>1</sup>, WU Yi-Qun<sup>1,3</sup>

(1. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China; 3. Key Lab of Functional Inorganic Material Chemistry (Heilongjiang University), Ministry of Education, Harbin 150080, China)

**Abstract:** The etching characteristics of the AgInSbTe phase change film as a new thermal lithography material were studied. The amorphous AgInSbTe film was deposited by using radio frequency magnetron sputtering method at room temperature, and then crystallized by vacuum-annealing. Using sodium hydroxide aqueous solution as etchant, influences of annealing temperature, etchant concentration and etching time on etching properties of the amorphous and crystalline AgInSbTe films were investigated. Experimental results indicate that the etching rate of the amorphous AgInSbTe film is lower than 0.04 nm/s in 0.001 mol/L sodium hydroxide solution. After vacuum-annealing, the etching rate of the film increases markedly and the etching selectivity between the crystalline and amorphous films increases with the increase of the annealing temperature. At the etching time of 20 min, the etching rate of the crystalline AgInSbTe film annealed at 300℃ is 45 times higher than that of the amorphous film. The surface quality of the AgInSbTe film after etching is good, and the surface roughness is less than 1nm in the area of 10 μm × 10 μm. The wet-etching mechanism of the AgInSbTe film in sodium hydroxide solution is discussed.

**Key words:** AgInSbTe phase change film; inorganic thermal lithography material; etching properties

收稿日期: 2011-07-07; 收到修改稿日期: 2011-08-19

基金项目: 中国科学院院地合作项目; 国家 973 项目(2007CB935402); 国家自然科学基金(50872139; 60977004)  
Research Fund of Cooperation between Academy and Region; 973 Program (2007CB935402); National Natural Science Foundation of China (50872139; 60977004)

作者简介: 李 豪(1984-), 男, 博士研究生. E-mail: lihao84@siom.ac.cn

通讯作者: 吴谊群, 研究员. E-mail: yqw@siom.ac.cn

21 世纪是数字化的信息时代, 爆炸式的信息增长要求存储器件的存储容量越来越大, 高速的信息传输和数据处理速度要求集成电路的集成度越来越高, 而要求信息存储的光盘母盘刻录和半导体加工等产业的刻录结构尺寸越来越小. 采用传统的光刻技术制备微纳结构器件成本一般较高, 2002 年日本的 Kuwahara 等<sup>[1]</sup>提出的激光热刻蚀技术工艺简单, 不需要复杂且昂贵的设备便可制备纳米尺度的结构, 大大降低了纳米结构器件的制造成本.

激光热刻蚀技术是通过激光直接辐照热刻蚀薄膜, 热刻蚀薄膜吸收光子产生热效应引起热刻蚀薄膜的物理化学性质发生变化, 如沉积态到晶态的转变等, 利用激光辐照前和辐照后的热刻蚀薄膜的腐蚀特性不同而制备得到纳米尺度的结构单元. 与有机热刻蚀材料相比, 无机激光热刻蚀材料分子量小、颗粒尺寸小, 激光热刻蚀后可以获得界面陡峭、平滑的微细结构, 且过渡区域窄、刻蚀分辨率高<sup>[2-3]</sup>. 近几年已经发展了多种具有应用价值的新型激光热刻蚀材料, 如相变薄膜( $\text{TeO}_x$ 、 $\text{ZnS-SiO}_2$ 、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 、 $\text{GeSbSnO}$ 、 $\text{GeSbCrO}$ )、金属亚氧化物薄膜( $\text{W-O}$ 、 $\text{Pt-O}$ )等<sup>[3-9]</sup>. Shintani 等<sup>[6]</sup>研究发现  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  相变薄膜作为新型的激光热刻蚀材料可以制备出刻蚀点为 40 nm 的点阵结构.  $\text{AgInSbTe}$  合金膜是一种典型的相变材料<sup>[10-11]</sup>, 由于相变前后晶态与非晶态之间的光学、电学性质的显著差别<sup>[12-14]</sup>, 而被广泛地应用于光、电信息储存<sup>[11,15-17]</sup>. 大量的研究表明:  $\text{AgInSbTe}$  薄膜具有相变速度快<sup>[15,18]</sup>, 相变前后薄膜晶态与非晶态性质差异大的特点<sup>[13,19-22]</sup>.  $\text{AgInSbTe}$  薄膜的这些特性对于其作为热刻蚀材料十分有利, 但是迄今尚未见相关的研究报道. 本工作采用射频磁控溅射的方法, 在室温下制备了非晶态  $\text{AgInSbTe}$  薄膜, 经真空加热退火使之转化为晶态, 以氢氧化钠溶液作为腐蚀剂研究了真空退火温度、腐蚀剂浓度、腐蚀时间对晶态、非晶态  $\text{AgInSbTe}$  薄膜腐蚀特性的影响, 并对腐蚀机制进行了分析. 探索  $\text{AgInSbTe}$  相变薄膜作为热刻蚀材料的可能性, 从而发展无机热刻蚀新材料.

## 1 实验

### 1.1 薄膜的制备

采用射频磁控溅射法在室温下制备非晶态  $\text{AgInSbTe}$  薄膜. 镀膜设备为沈科仪生产的 JPG560 型镀膜机, 基片为双面抛光的 K9 玻璃和单面抛光  $\text{Si}_{100}$  基片, 靶材是日本生产的纯度 99.999% 的四元

合金靶材( $\phi 60$  mm), 工作气体是纯度为 99.999% 的氩气. 本底真空度小于  $2 \times 10^{-4}$  Pa, 溅射开始时氩气流量为 80 sccm, 工作气压 0.85 Pa,  $\text{AgInSbTe}$  靶的溅射功率为 70 W. 薄膜的溅射速度为 0.37 nm/s.  $\text{AgInSbTe}$  薄膜的真空退火的真空度优于  $5 \times 10^{-3}$  Pa, 升降温速度均为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , 真空退火温度分别为  $200^\circ\text{C}$ 、 $250^\circ\text{C}$  和  $300^\circ\text{C}$ , 真空退火时间为 30 min.

### 1.2 薄膜的腐蚀和测量

以氢氧化钠溶液作为腐蚀剂, 浓度分别为 1、0.1、0.01 和 0.001 mol/L. 薄膜在腐蚀过程中的厚度通过原位测定腐蚀过程中薄膜透过率, 由透过率与薄膜厚度的关系曲线得到. 透过率测定采用 723 型棱光可见分光光度计(上海精密科学仪器, 测定波长为 650 nm). 薄膜厚度采用 XP-200 型台阶仪(AMBIOS, 测试精度 0.1 nm)测定. 真空退火前后的薄膜结构采用 D/max-2550V 型 X 射线衍射仪测定. 晶态、非晶态  $\text{AgInSbTe}$  薄膜腐蚀前后表面形貌采用 Multimode V 型原子力显微镜(Veeco)测量.

## 2 结果和讨论

### 2.1 薄膜结构及薄膜厚度与透过率的关系

室温下制备的沉积态  $\text{AgInSbTe}$  薄膜以及经 200、250 和  $300^\circ\text{C}$  真空退火后薄膜的 XRD 图谱如图 1 所示. 沉积态薄膜的 XRD 图谱(见图 1(a))在  $2\theta=28.7^\circ$  出现一个包峰, 没有尖锐的衍射峰, 表明沉积态薄膜主要以非晶态形式存在. 经过 200、250 和  $300^\circ\text{C}$  真空退火后, 薄膜的 XRD 图谱都出现尖锐的衍射峰, 说明薄膜发生了晶化. 随着真空退火温度的升高, 薄膜的晶化程度提高.  $300^\circ\text{C}$  真空退火后, 薄膜主要以晶态形式存在(见图 1(d)).

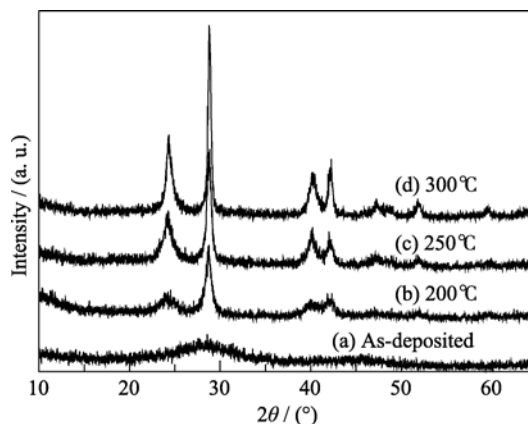


图 1  $\text{AgInSbTe}$  薄膜(200 nm)的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the  $\text{AgInSbTe}$  films (200 nm)

(a) As-deposited, After annealed at (b)  $200^\circ\text{C}$ , (c)  $250^\circ\text{C}$  and (d)  $300^\circ\text{C}$

图 2 为沉积态 AgInSbTe 薄膜(a)以及经 200℃(b)、250℃(c)和 300℃(d)真空退火后薄膜厚度与透过率之间的关系曲线,从图中可以看出薄膜厚度与透过率呈指数关系,随着真空退火温度的升高,薄膜的晶化程度提高.由此,可以根据腐蚀过程中原位测定的透过率得到相应的厚度.

## 2.2 退火温度对薄膜腐蚀特性的影响

以 0.001 mol/L 氢氧化钠溶液为腐蚀剂时,沉积态及不同温度退火后 AgInSbTe 薄膜在腐蚀过程中薄膜厚度随腐蚀时间的变化如图 3 所示.从图 3 可以看到,以非晶态形式存在的沉积态薄膜在腐蚀过程中厚度没有明显变化(见图 3(a)),即非晶态 AgInSbTe 薄膜在 0.001 mol/L 的氢氧化钠溶液中腐蚀速度较慢.薄膜经不同温度退火后,在腐蚀过程中薄膜厚度变化明显增大.随着退火温度的升高,薄膜晶化程度提高,薄膜厚度变化的幅度增大.当

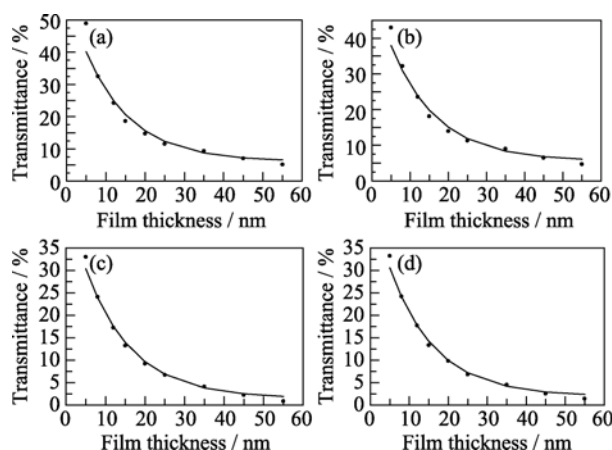


图 2 退火前后 AgInSbTe 薄膜的厚度与透过率之间的关系,测量波长 650 nm

Fig. 2 Relationship between transmittance and thickness of AgInSbTe films at the wavelength of 650 nm

(a) as-deposited after annealed at (b) 200°C, (c) 250°C and (d) 300°C

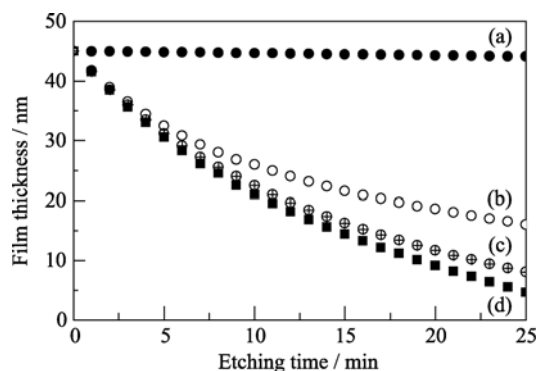


图 3 退火前后 AgInSbTe 薄膜的厚度随腐蚀时间的变化曲线(腐蚀剂为 0.001 mol/L 的 NaOH 溶液)

Fig. 3 Thicknesses of the films before and after annealing as function of etching time in 0.001 mol/L NaOH solution

(a) as-deposited after annealed at (b) 200°C, (c) 250°C and (d) 300°C

腐蚀时间为 10 min 时,沉积态非晶 AgInSbTe 薄膜的膜厚减少仅为 0.36 nm,而经 200、250 和 300℃真空退火晶化后薄膜厚度减薄则分别为 19、22.5 和 24 nm,腐蚀速度分别提高了 53 倍、63 倍和 67 倍,即晶化程度越高,腐蚀的速度越大.这是因为在较高温度退火,薄膜的晶化程度提高,薄膜内晶态颗粒长大形成的颗粒边界、元素偏析形成的空位和孔洞、体积收缩产生的位错和微裂缝等缺陷也随之增加<sup>[6]</sup>,使得较高温度退火得到晶态薄膜更加容易被腐蚀.当退火温度为 300℃,薄膜主要以晶态形式存在,在腐蚀过程中薄膜厚度减薄的幅度最大(见图 3(d)).

图 4 为沉积态及不同温度退火的 AgInSbTe 薄膜在 0.001 mol/L NaOH 溶液中腐蚀速度随腐蚀时间的变化.从图中可以看出,非晶态薄膜的腐蚀速度很低( $<0.04$  nm/s),随腐蚀时间的变化非晶态薄膜的腐蚀速度的变化也很小,在 0.01 nm/min 以内.而晶态薄膜的腐蚀速度随着腐蚀时间的变化较大,尤其是在腐蚀开始阶段(以经 300℃退火的晶态膜为例):当腐蚀时间为 1~10 min 时,腐蚀速度由 3.49 nm/min 迅速降低至 2.4 nm/min,腐蚀速度降低了约 31%;当腐蚀时间继续延长,腐蚀速度进一步下降,但下降幅度减小,当腐蚀时间延长至 20 min 时,腐蚀速度降低至 1.8 nm/min,降低幅度约为 25%;当腐蚀时间进一步延长时,腐蚀速度渐渐趋于稳定,当腐蚀时间从 20 min 延长至 25 min 时,腐蚀速度稳定在 1.8~1.6 nm/min,此时薄膜减薄的厚度约为 35~40 nm.这种随腐蚀时间变化的腐蚀特性与薄膜的表面和内部的物理化学性质差异密切相关.通常情况下,薄膜的晶体点阵结构在表面上突然被切断,造成表面电子分布的特殊性,表面电子的结构影响了表面原子的电离、吸附以及在表面上形成

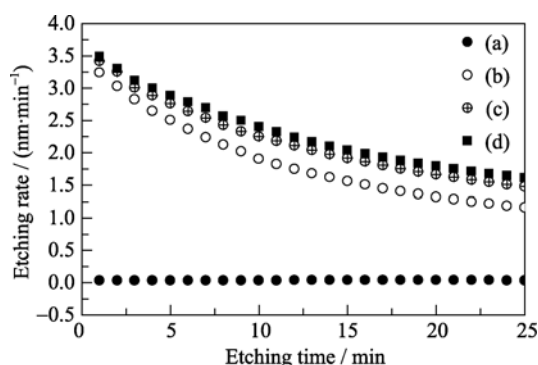


图 4 退火前后 AgInSbTe 薄膜的腐蚀速度随腐蚀时间的变化(腐蚀剂为 0.001 mol/L 的 NaOH 溶液)

Fig. 4 Etching rates of the films before and after annealing as function of etching time in 0.001 mol/L NaOH solution

(a) as-deposited after annealed at (b) 200°C, (c) 250°C and (d) 300°C

大量的悬空键等,使得薄膜表面的活化能低于薄膜内部的活化能,薄膜表面更容易被腐蚀.因此,AgInSbTe 晶态膜在腐蚀的起始阶段腐蚀速度比较快,而随着腐蚀的进行,薄膜表面态的影响逐渐减小,薄膜的腐蚀速度也逐渐减小.腐蚀一段时间后,进入薄膜内部,基本不再受到薄膜表面态的影响,腐蚀速度也渐渐趋于稳定.

表 1 列出了不同腐蚀时间,退火温度对 AgInSbTe 薄膜的腐蚀选择比的影响(腐蚀选择比用退火前后样品在腐蚀过程中膜厚变化的比值表示),从表中可以看出:腐蚀时间相同时,晶态、非晶态薄膜的腐蚀选择比随着真空退火温度的升高而增加.例如当腐蚀时间为 5 min 时,经 200、250 和 300℃ 真空退火晶化后薄膜的腐蚀选择比分别为 70.4、77.6 和 81,真空退火温度为 300℃ 时,薄膜的腐蚀选择比最高.薄膜腐蚀选择比随腐蚀时间的变化与晶态薄膜的腐蚀速度随腐蚀时间的变化规律一致.当腐蚀时间达到 20 min 后,薄膜的腐蚀选择比也基本趋于稳定.经 300℃ 真空退火的晶态 AgInSbTe 薄膜的腐蚀选择比达到 40 以上.这一数值远优于已报道的几种无机热刻蚀材料的腐蚀选择比(见表 2)<sup>[23]</sup>.

2.3 NaOH 溶液浓度对薄膜腐蚀特性的影响

图 5 为非晶态和晶态 AgInSbTe 薄膜(300℃ 真空退火)在不同浓度的 NaOH 溶液中腐蚀时薄膜厚度随腐蚀时间的变化.从图 5 可以看出,当腐蚀剂 NaOH 溶液的浓度较高(1 和 0.1 mol/L)时,非晶态和晶态 AgInSbTe 薄膜的厚度均随着腐蚀时间的增加而逐渐减小,且在整个腐蚀过程(腐蚀时间 1~25 min)中,两者的腐蚀速度相近(见图 5(a)和(b)),即在腐蚀剂 NaOH 溶液浓度较高时,AgInSbTe 相变薄膜的腐蚀选择性较低,选择比小于 1.5.而当腐蚀剂 NaOH 溶液的浓度较稀(0.01 和 0.001 mol/L)时,非晶态薄膜的厚度随腐蚀时间的增加变化不大,晶态薄膜的厚度则变化显著;即在腐蚀剂 NaOH 溶液浓

度较低(0.01 和 0.001 mol/L)时,AgInSbTe 相变薄膜的腐蚀选择性较高,选择比大于 15.

上述实验结果表明:腐蚀剂 NaOH 溶液的浓度对非晶态薄膜的腐蚀性质产生较大的影响,而对晶态薄膜腐蚀性质的影响较小,这是两者的薄膜结构不同所致.一般来讲,半导体薄膜的腐蚀机制可以分为两种:电化学腐蚀和化学腐蚀<sup>[26]</sup>.单层 AgInSbTe 相变半导体薄膜在 NaOH 溶液中的腐蚀可以认为是一种化学腐蚀过程,其腐蚀速度可以表示为<sup>[27-28]</sup>:

$$v = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot C_A^m \cdot C_B^n \tag{1}$$

其中, A 为有效分子的碰撞系数,  $E_a$  是活化能, R 为波尔兹曼常数,  $T$  为反应温度,  $C_A$  和  $C_B$  分别为反应物 A 和 B 的初始浓度.具体到本实验中,  $E_a$  为 AgInSbTe 薄膜的表面反应活化能;  $C_A$  为氢氧化钠溶液的初始浓度;  $C_B$  为 AgInSbTe 薄膜表面的物质浓度,可以认为是一个常数;有效分子的碰撞系数

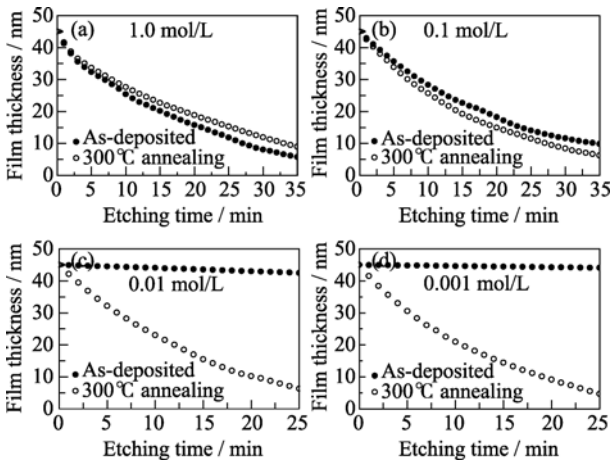


图 5 非晶态和晶态 AgInSbTe 薄膜在不同浓度 NaOH 溶液中腐蚀时薄膜厚度随腐蚀时间的变化  
Fig. 5 Film thickness vs etching time for the amorphous and crystalline phases of the AgInSbTe films in NaOH solution with different concentrations

表 1 退火温度对 AgInSbTe 相变薄膜腐蚀选择比的影响(腐蚀剂: 0.001 mol/L NaOH 溶液)  
Table 1 Influence of annealing temperature on the etching selectivity of the AgInSbTe phase change film in 0.001 mol/L NaOH solution

Etching time/min	Amorphous	200℃		250℃		300℃	
	Thickness change /nm	Thickness change /nm	Selectivity	Thickness change /nm	Selectivity	Thickness change /nm	Selectivity
1	0.0350	3.24	92.0	3.42	97.7	3.49	99.7
5	0.1780	12.53	70.4	13.81	77.6	14.42	81.0
10	0.3570	19.05	53.4	22.50	63.0	24.02	67.3
15	0.5500	23.42	42.6	28.77	52.3	30.59	55.6
20	0.7400	26.40	35.7	33.30	45.0	35.88	48.5
25	0.9100	28.99	31.9	36.95	40.6	40.34	44.3

表 2 几种无机热刻蚀材料的腐蚀选择比

Table 2 Etching selectivity of several inorganic thermal lithography materials

Inorganic thermal lithography material	Etching selectivity
As-S-Se [23]	<1.6
Ag-As-S-Se [24]	<2.5
GeSbTe [25]	<6.0
AgInSbTe (present work)	>40

A 由氢氧化钠溶液的浓度和薄膜反应表面的缺陷密度共同决定, 并与氢氧化钠溶液的浓度和薄膜反应表面的缺陷密度成正比. 因此, AgInSbTe 薄膜在氢氧化钠溶液中的腐蚀速度可以简化表示为:

$$v \propto A \cdot C_A \cdot \exp(-E_a) \quad (2)$$

晶态的金属薄膜由于在热退火晶化过程中容易产生大量缺陷, 比如颗粒长大形成的颗粒边界、元素偏析形成的空位和孔洞、体积收缩产生的位错和微裂缝等, 使得晶态金属薄膜的表面和内部的反应活化能远小于非晶态薄膜<sup>[6]</sup>. 因此, 晶态 AgInSbTe 薄膜腐蚀速度的主要影响因素是薄膜表面缺陷的密度, 即反应活化能  $E_a$ . 而非晶

态合金薄膜的腐蚀速度指数远远小于晶态合金薄膜, 对腐蚀速度的影响可以忽略不计. 因此非晶态金属薄膜的腐蚀速度主要由腐蚀溶液的浓度决定. 因此, 腐蚀剂氢氧化钠溶液的浓度对 AgInSbTe 非晶态薄膜的腐蚀性质的影响远大于对晶态薄膜腐蚀性质的影响, 而使 AgInSbTe 相变薄膜在较稀的氢氧化钠溶液中具有较高的腐蚀选择性.

2.4 腐蚀前后薄膜表面质量

在激光热刻蚀制造纳米结构的实际应用中, 对腐蚀之后薄膜表面质量要求较高. 实验采用 AFM 测试了在优化条件(氢氧化钠腐蚀液浓度 0.001 mol/L, 腐蚀时间 20 min)下的非晶态(沉积态)和晶态(300℃真空退火)的 AgInSbTe 薄膜腐蚀前后的表面质量(见图 6). 腐蚀前非晶态和晶态 AgInSbTe 薄膜(图 6(a)和(b))的表面粗糙度分别为 0.734 和 0.8 nm, 腐蚀后非晶态和晶态 AgInSbTe 薄膜(图 6(c)和(d))的表面粗糙度分别为 0.729 和 0.434 nm, 腐蚀之后非晶态和晶态 AgInSbTe 薄膜的表面形貌均比较平整, 均小于已报道的 Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 和 GeSbSnO 两种无机热刻蚀薄膜腐蚀之后得到的表面粗糙度(如表 3 所示).

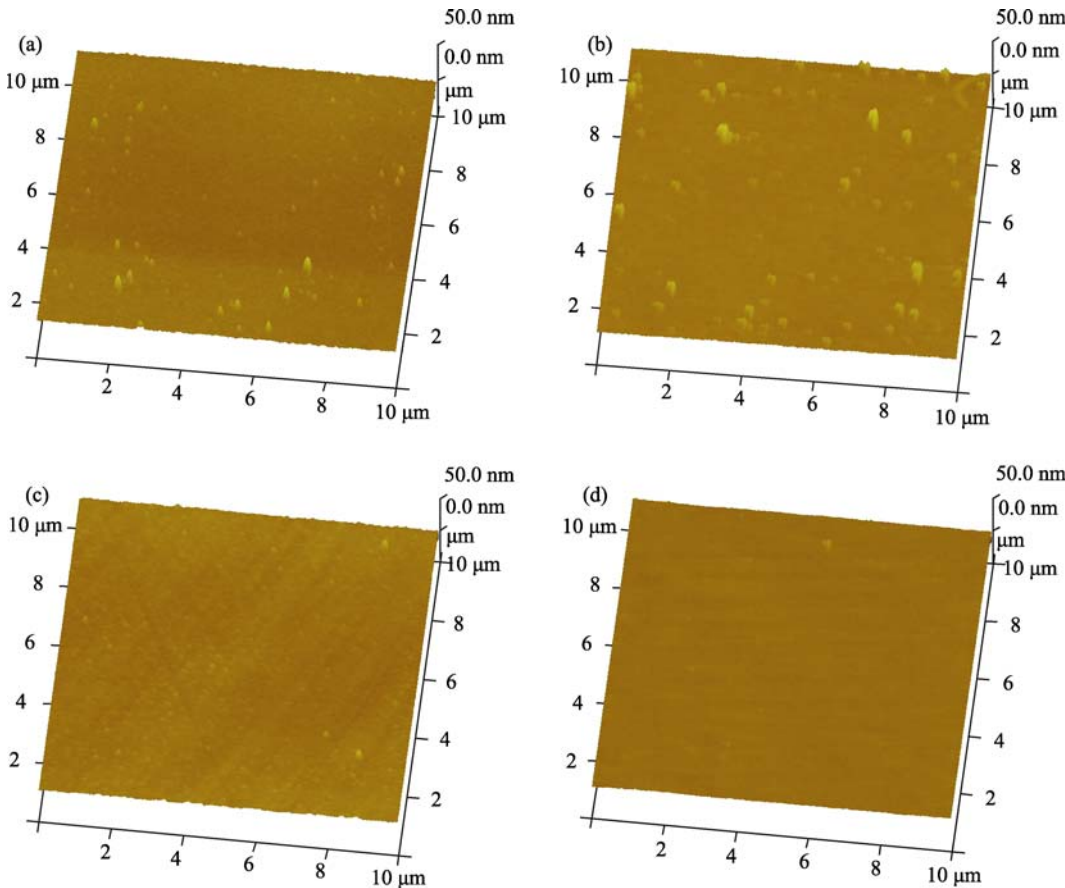


图 6 AgInSbTe 薄膜在 0.001 mol/L NaOH 溶液中腐蚀 20 min 前后的 AFM 照片

Fig. 6 AFM images of the AgInSbTe film before and after etched in 0.001 mol/L NaOH solution for 20 min

(a) Amorphous phase before etched; (b) Amorphous phase after etched; (c) Crystalline phase before etched; (d) Crystalline phase after etched

表 3 几种无机热刻蚀薄膜腐蚀之后的表面粗糙度  
Table 3 Surface roughness of several inorganic thermal lithography films after being wet-etching

Inorganic thermal lithography film	Surface roughness /nm
Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>5</sub> [6, 29]	> 10
GeSbSnO [7]	7–9
AgInSbTe (present work)	< 1

3 结论

以氢氧化钠溶液为腐蚀剂, 研究了真空退火温度、腐蚀剂浓度和腐蚀时间对晶态和非晶态 AgInSbTe 薄膜湿法腐蚀特性的影响. 薄膜在氢氧化钠溶液中的腐蚀速度随着真空退火温度的升高逐渐增大. 非晶态薄膜的腐蚀速度随着氢氧化钠溶液浓度的降低逐渐减小, 而晶态薄膜的腐蚀速度基本保持不变. 分析表明: 非晶态的 AgInSbTe 薄膜在 NaOH 溶液中的腐蚀速度受腐蚀液浓度主导, 而晶态的 AgInSbTe 薄膜在 NaOH 溶液中的腐蚀速度受薄膜内部缺陷密度主导. NaOH 溶液浓度≤0.01 mol/L 时, 晶态的 AgInSbTe 薄膜的腐蚀速度远大于非晶态 AgInSbTe 薄膜的腐蚀速度. 非晶态薄膜在 300℃ 真空退火前后在浓度为 0.001 mol/L NaOH 中腐蚀 20 min 时, 腐蚀选择比大于 45. 腐蚀后的非晶态和晶态 AgInSbTe 薄膜的表面平整, 粗糙度小于 1 nm. 上述实验结果表明 AgInSbTe 相变薄膜的腐蚀特性优于已报道的几种无机热刻蚀薄膜, 有可能成为新的热刻蚀材料.

参考文献:

[1] Kuwahara M, Li J M, Mihalcea C, *et al.* Thermal lithography for 100nm dimensions using a nano-heat spot of a visible laser beam. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, **41(9A/B)**: L1022–L1024.

[2] Kouchiyama A, Aratani K, Takemotoi Y, *et al.* High-resolution blue-laser mastering using an inorganic photoresist. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, **42(2B)**: 769–771.

[3] Liu C P, Huang Y X, Hsu C C, *et al.* Nanoscale fabrication using thermal lithography technique with blue laser. *IEEE Trans. Magn.*, 2009, **45(5)**: 2206–2208.

[4] Ito E, Kawaguchi Y, Tomiyama M, *et al.* TeO<sub>x</sub>-based film for heat-mode inorganic photoresist mastering. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, **44(5B)**: 3574–3577.

[5] Miura H, Toyoshima N, Hayashi Y, *et al.* Patterning of ZnS-SiO<sub>2</sub> by laser irradiation and wet etching. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, **45(2B)**: 1410–1413.

[6] Shintani T, Anzai Y, Minemura H, *et al.* Nanosize fabrication using etching of phase-change recording films. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85(4)**: 639–641.

[7] Liu C P, Hsu C C, Jeng T R, *et al.* Enhancing nanoscale patterning on Ge-Sb-Sn-O inorganic resist film by introducing oxygen during blue laser-induced thermal lithography. *J. Alloys Compd.*, 2009, **488(1)**: 190–194.

[8] Yusu K, Yamamoto R, Matsumaru M, *et al.* Transition mechanism of WO<sub>x</sub> available for optical disc by laser irradiation. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2009, **48(3)**: 03A068.

[9] Kurihara K, Yamakawa Y, Nakano T, *et al.* High-speed optical nanofabrication by platinum oxide nano-explosion. *J. Optics A*, 2006, **8(4)**: S139–S143.

[10] Shinotsuka M, Shibaguchi T, Abe M, *et al.* Potentiality of the Ag-In-Sb-Te phase change recording material for high density erasable optical discs. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36(1B)**: 536–538.

[11] Shinotsuka M, Onagi N, Harigaya. High-density and high-data-transfer-rate optical disk with blue laser diode and Ag-In-Sb-Te phase-change material. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39(2B)**: 976–977.

[12] Li J Y, Gan F X. Optical properties of Ag<sub>8</sub>In<sub>14</sub>Sb<sub>55</sub>Te<sub>23</sub> phase-change films. *Thin Solid Films*, 2002, **402(1/2)**: 232–236.

[13] Yin Y, Sone H, Hosaka S. Dependences of electrical properties of thin GeSbTe and AgInSbTe films on annealing. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, **44(8)**: 6208–6212.

[14] Zhai F X, Zuo F Y, Huang H, *et al.* Optical-electrical properties of AgInSbTe phase change thin films under single picosecond laser pulse irradiation. *J. Non-Crystalline Solids*, 2010, **356(18/19)**: 889–892.

[15] Borg H J, Blom P W M, Jacobs B A J, *et al.* AgInSbTe materials for high-speed phase change recording. *Joint International Symposium on Optical Memory and Optical Data Storage*, 1999, **3864**: 191–193.

[16] Lankhorst M, Ketelaars H R, Wolters R A M. Low-cost and nanoscale non-volatile memory concept for future silicon chips. *Nature Materials*, 2005, **4(4)**: 347–352.

[17] Wuttig M, Yamada N. Phase-change materials for rewriteable data storage. *Nature Materials*, 2007, **6(12)**: 824–832.

[18] Kalb J, Spaepen F, Wuttig M. Atomic force microscopy measurements of crystal nucleation and growth rates in thin films of amorphous Te alloys. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84(25)**: 5240–5242.

[19] Iwasaki H, Harigaya M, Nonoyama O, *et al.* Completely erasable phase-change optical disc II: application of Ag-in-Sb-Te mixed-phase system for rewritable compact disc compatible with

- CD-velocity and double CD-velocity. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, **32(11B)**: 5241–5247.
- [20] Matsunaga T, Umetani Y, Yamada N. Structural study of a  $\text{Ag}_{3.4}\text{In}_{3.7}\text{Sb}_{76.4}\text{Te}_{16.5}$  quadruple compound utilized for phase-change optical disks. *Physical Review B*, 2001, **64(18)**: 184116.
- [21] Gan F X, Hou L S, Wang G B, *et al.* Optical and recording properties of short wavelength optical storage materials. *Mater. Sci. Eng. B*, 2000, **76(1)**: 63–68.
- [22] Jiao X B, Wei J S, Gan F X, *et al.* Temperature dependence of thermal properties of  $\text{Ag}_8\text{In}_{14}\text{Sb}_{55}\text{Te}_{23}$  phase-change memory materials. *Appl. Phys. A*, 2009, **94(3)**: 627–631.
- [23] Orava J, Wagner T, Krbal A, *et al.* Selective wet-etching and characterization of chalcogenide thin films in inorganic alkaline solutions. *J. Non-Crystalline Solids*, 2007, **353(13/14/15)**: 1441–1445.
- [24] Orava J, Wagner T, Krbal M, *et al.* Selective wet-etching of undoped and silver photodoped amorphous thin films of chalcogenide glasses in inorganic alkaline solutions. *J. Non-Crystalline Solids*, 2006, **352(9-20)**: 1637–1640.
- [25] Anzai Y, Shintani T, Minemura H, *et al.* Macroscopic study on etching characteristics of phase-change recording films. [http://www.epcos.org/library/papers/pdf\\_2004/20paper\\_anzai.pdf](http://www.epcos.org/library/papers/pdf_2004/20paper_anzai.pdf), 6 (2004).
- [26] Cheng H Y, Jong C A, Chung R J, *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(11)**: 1111–1115.
- [27] 杨宏孝, 凌 芝, 颜秀茹. 无机化学, 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2000: 38.
- [28] 杨久俊. 无机材料科学. 郑州: 河南科学出版社, 1997: 299.
- [29] Cheng H Y, Jong C A, Lee C M, *et al.* Wet-etching characteristics of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  thin films for phase-change memory. *IEEE Trans. Magn.*, 2005, **41(2)**: 1031–1033.