

# 磁控溅射纳米 PtSi 薄膜表面和界面特征

殷景华<sup>1</sup> 蔡 伟<sup>2</sup> 王明光<sup>3</sup> 郑玉峰<sup>2</sup> 李美成<sup>2</sup> 王培林<sup>2</sup> 赵连城<sup>2</sup>

(1 哈尔滨理工大学应用科学学院, 哈尔滨 150080)

(2 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

(3 中国科学院沈阳金属研究所 固体原子像实验室, 沈阳 110015)

**摘要:** 采用磁控溅射方法在 p-Si (111) 衬底上淀积 5nm Pt 膜, 退火后形成 PtSi 薄膜, 利用原子力显微镜和高分辨电子显微镜观察了 PtSi 薄膜的表面和界面特征. 实验结果表明, 工艺条件影响 PtSi 薄膜的微观组织结构和表面形貌. 随着衬底温度增加, 薄膜表面由柱晶状团簇变为扁平状团簇, 薄膜显微结构由多层变为单层. 衬底加热有利于形成界面清晰、结构完整、成分单一的 PtSi 薄膜.

**关键词:** PtSi 薄膜; 表面形貌; 界面结构

**PACC:** 6855; 7560; 8115

**中图分类号:** TN304.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2003)S0-0074-04

## 1 引言

硅基光电子材料与器件一直是国内外研究的热点之一. 金属硅化物/硅材料由于具有低电阻率、高稳定性、高可靠性、可重复性及硅化物-硅界面不易受污染等特点, 广泛地用于大规模集成电路中的互连、欧姆接触和红外探测器的肖特基势垒接触等方面. PtSi/p-Si 肖特基势垒红外探测器制备工艺简单、响应均匀性好并且与大规模集成电路高度兼容, 在长线阵和大面阵中迅速发展<sup>[1,2]</sup>.

PtSi 薄膜的研究主要集中在硅化物形成过程中的动力学、化学计量比、稳定性及工艺对薄膜质量影响等问题上<sup>[3~6]</sup>, 而硅化物薄膜的表面和界面结构对光电性能有重要的影响, 但该方面的研究还不够深入, 需要研究薄膜的立体特征. 本文采用原子力显微镜和高分辨电子显微镜对纳米 PtSi 薄膜的表面形貌和界面结构进行研究, 确定其特征及规律.

## 2 实验

衬底采用电阻率为  $30\Omega \cdot \text{cm}$  的 p 型 Si(111) 单

晶片, 常规清洗后, 在超净台内用高纯氮气吹干, 放入 V5-24-C 型磁控溅射室, 溅射室内的压力为  $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{Pa}$ . 在硅衬底上沉积 5nm Pt 膜, 衬底分别不加热、加热 150 C 和 300 C; 退火条件为 350 C (30min)、500 C (30min) 和 600 C (3min), 高纯氮气保护; 30min 退火在普通炉中进行, 3min 退火在光照炉中进行.

采用 NanoScope III a Scanning Probe Microscope 原子力显微镜 (atomic force microscopy, AFM) 考察纳米薄膜退火前后表面形貌; 界面结构观察在 JEM-2010 型高分辨电镜上进行, 工作电压 200kV.

## 3 结果与讨论

### 3.1 表面形貌

图 1 为溅射方法制备 PtSi 薄膜典型的表面形貌, 样品为在不加热衬底和加热 300 C 的衬底上分别淀积 5nm Pt 膜, 500 C 退火. 由图 1(a) 可以看出, 表面出现大量凸起的物质, 本文称其为团簇, 该表面团簇为柱晶状, 尺寸均匀, 表征薄膜表面粗糙程度的

均方根值(root mean square,RMS)为 2.444nm. 图 1(b)薄膜表面呈现横向尺寸较大、纵向尺寸较小扁平状的团簇,表面较平坦、光滑,其 RMS 值为 0.472nm.

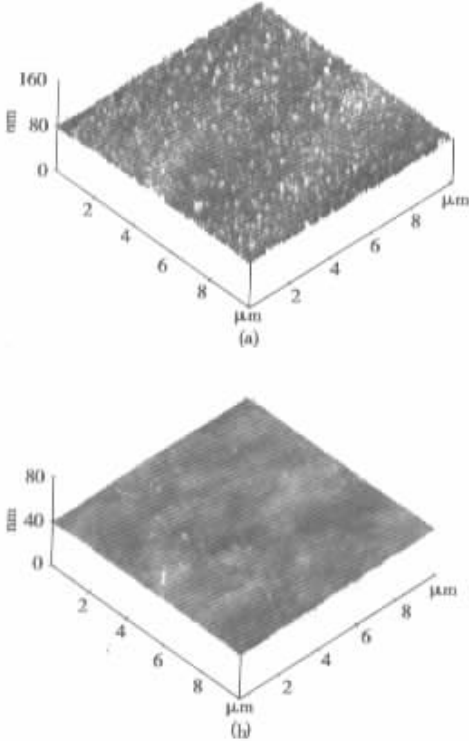


图 1 不同衬底温度薄膜的 AFM 像 (a) 衬底不加热;(b) 衬底加热 300 C

Fig. 1 AFM images of the films with the different substrate temperature (a)  $T_s$ :RT;(b)  $T_s$ :300 C

原子力显微镜测试结果表明,工艺条件影响 PtSi/Si 溅射薄膜的表面形貌:随退火温度升高,平坦的薄膜表面变得粗糙,出现柱晶状团簇,RMS 由小变大. 随衬底温度升高,粗糙表面变得平坦,柱晶状团簇尺寸和 RMS 值明显变小;衬底温度达到 300 C,薄膜内的团簇为扁平状.

### 3.2 界面结构

图 2 和图 3 是上述两个样品界面结构的高分辨像和相应的衍射花样. 图 2 中 A、B 和 C 表示三个区域,分别代表表层、中间过渡层和硅衬底,本文将这种薄膜称为多层薄膜. 由图 2(a)可见,表层厚度约为 13nm,过渡层厚度约为 3nm,薄膜内各层界面清

晰、平滑、膜厚均匀,各界面没有共格性. 过渡层没有呈现晶格像,表层薄膜由取向不同、大小不一的团簇构成. 图 2(b)中的 D 代表  $Pt_2Si$  相,其衍射花样分析表明,硅化物薄膜由  $Pt_2Si$  相构成. XPS 测试结果证实,界面存在 PtSi 相及未反应的单质 Pt,多层薄膜中相分布顺序为  $Pt_2Si \rightarrow PtSi + Pt + Si \rightarrow Si$ ,表层以  $Pt_2Si$  相为主,过渡层没有呈现清晰的晶格像,表明 PtSi 相以团簇形式镶嵌于  $Pt_2Si$  层和未反应的 Pt 和 Si 原子的混合体中.

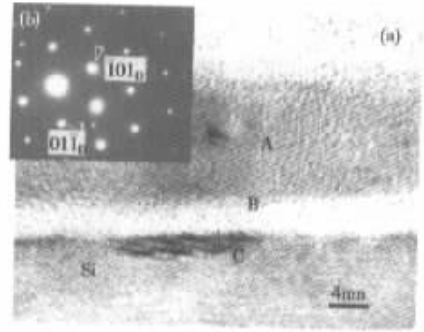


图 2 多层薄膜界面结构的高分辨像及相应的衍射花样  
Fig. 2 HREM image of the interface structure of multi-layer film and its EDPs

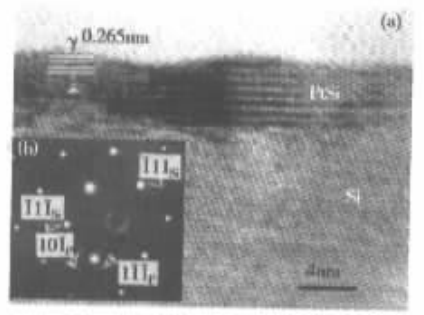


图 3 单层薄膜界面结构的高分辨像及相应的衍射花样  
Fig. 3 HREM image of the interface structure of single-layer film and its EDPs

由图 3(a)可见,薄膜的晶格取向一致,形成完整的薄膜,该种薄膜称为单层薄膜. 薄膜由十个原子层构成,厚度约 4nm. 图 3(b)中 P 代表 PtSi 相,衍射花样分析表明,薄膜由单一 PtSi 相构成,这一结果与 XPS 和 XRD 测试结果一致<sup>[7,8]</sup>,且  $PtSi[101] // Si[110]$ ,单层 PtSi 薄膜界面光滑、清晰且共格性良好,薄膜厚度均匀.

### 3.3 表面与界面结构形成机理

上述观察到的表面和界面形貌,直观地显示出 PtSi 薄膜结构和立体特征.扁平状团簇对应着连续、致密的薄膜,团簇相互接触,取向基本一致.柱晶状团簇对应不连续的薄膜,断续薄膜的大小与柱晶状团簇尺寸一致,小的几十纳米,大的数百纳米.

实验结果表明,工艺条件严重影响 PtSi 薄膜的微观组织结构,随衬底温度升高,薄膜由断续变为连续.退火过程中,界面附近的能量以薄膜应力、界面应力和化学反应等形式积聚,通过团簇尺寸、取向或界面结构的重新调整,降低其体系的能量以达到最低的稳定能量状态.

单层薄膜的生长是 Pt 膜淀积在加热 300℃ 的 Si 衬底上,该温度可以形成 PtSi 相,界面附近的原子具有较高的能量,Pt 原子在表面迁移,使衬底表面的晶格发生畸变,并在界面形成具有取向相近的 PtSi 晶核,在随后较高温度退火过程中,界面的原子经过化学反应、相变等过程,晶核变成 PtSi 团簇.随着退火过程的持续,PtSi 团簇逐渐沿界面方向合并,形成扁平状团簇.为了降低体系的能量,各团簇中的晶格取向趋于一致,以保持其晶格与衬底有良好的共格性,Pt 膜晶化完全,形成界面突变的单层 PtSi 薄膜.

对衬底不加热的样品,由于界面能较低,首先形成 Pt<sub>2</sub>Si 亚稳相团簇,随着退火过程的持续,上层未反应的 Pt 原子穿过这些团簇,与界面处的 Si 原子反应,推动富 Pt 相团簇向上移动,表层形成取向各异的团簇.退火结束时,界面处原子大部分只是混合,还没有形成化合物,在衬底和表层薄膜之间出现过渡层.

## 4 结论

(1)磁控溅射制备的 PtSi 薄膜均匀性好,衬底温度、退火温度等工艺条件影响 PtSi 薄膜的微观组织结构和表面形貌.

(2)随着衬底温度增加,薄膜表面由柱晶状团簇变为扁平状团簇,薄膜显微结构由多层变为单层;衬

底加热有利于形成界面清晰、结构完整、成分单一的 PtSi 薄膜.

致谢 感谢国家光电子工艺中心李秉臣老师、中国科学院半导体研究所李远镜老师、陈维德老师在样品制备中给予的帮助;感谢哈尔滨工业大学超精密加工与特种加工实验室、中国科学院沈阳金属研究所固体原子像实验室的老师们在测试分析工作中给予的帮助.

### 参考文献

- [1] Gregoratti L, Gunther S, Kovac J, et al. Reinvestigation of the Ni/Si interface: spectromicroscopic evidence for multiple silicide phase. *Phys Rev*, 1998, B57(12):R6799
- [2] Lin T L, Park J S, George T, et al. Long-wave-length PtSi infrared detectors fabricated by incorporating a p<sup>+</sup> doping spike grown by molecular beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 1993, 62(25):3318
- [3] Horng G J, Chang C Y, Chang T, et al. Microstructure effects on quantum efficiency in PtSi/p-Si(100) Schottky barrier detector. *Mater Chem Phys*, 2001, 68:17
- [4] Kojima D, Makihara K, Shi J, et al. Structure and electrical property of platinum film biased dc-sputter-deposited on silicon. *Appl Surf Sci*, 2001, 169~170:320
- [5] Wang Peilin, Sheng Wenbin, Yang Jingqi, et al. Technological study on formation and continuity of nanometer-level PtSi(111) film. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1998, 19(6):468(in Chinese)[王培林, 盛文斌, 杨晶琦, 等. 纳米级 PtSi/Si(111)膜成形工艺与连续性研究. *半导体学报*, 1998, 19(6):468]
- [6] Ding Sun'an, Xu Zhenjia. Study of deep level centers at Pt/Si and Pt-silicides/Si interfaces. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1994, 15(3):149(in Chinese)[丁孙安, 许振嘉. Pt 及其硅化物/硅界面的深能级研究. *半导体学报*, 1994, 15(3):149]
- [7] Yin Jinghua, Li Meicheng, Cai Wei, et al. Effect of annealing temperature on the formation of silicides and the surface morphologies of PtSi films. *J Mater Sci Technol*, 2001, 17(1):39
- [8] Wang Peilin, Yin Jinghua, Sheng Wenbin, et al. Effect of deposition and treatment condition on growth of nanometer PtSi heterostructure. *J Vac Sci Technol B*, 2000, 18(5):2406

# Surface and Interface Characteristic of Sputtered Nanometer PtSi Film

Yin Jinghua<sup>1</sup>, Cai Wei<sup>2</sup>, Wang Mingguang<sup>3</sup>, Zheng Yufeng<sup>2</sup>, Li Meicheng<sup>2</sup>,  
Wang Peilin<sup>2</sup> and Zhao Liancheng<sup>2</sup>

(1 *School of Applied Science, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China*)

(2 *School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*)

(3 *Laboratory of Atomic Imaging of Solid, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, China*)

**Abstract:** The 5nm Pt films are deposited on p-Si (111) substrate by magnetron sputtering. After annealing, Pt films turn into PtSi. The characteristic of surface and interface of PtSi films are studied by AFM and HRTEM. The results show that the technology conditions influence the interface structure and surface morphology of PtSi films. With an increase of substrate temperature, the columnar clusters on the surface become into the flat ones, and multi-layer films to be the single ones. If the substrate are heated, there are only PtSi phase in the single layer film that is uniform and sound and has a smooth, clear and coherent interface.

**Key words:** PtSi film; surface morphology; interface structure

**PACC:** 6855; 7560; 8115

**Article ID:** 0253-4177(2003)S0-0074-04