

Al-Mo-Ti-PtSi-Si 金属化系统特性研究

陈正明 徐建良 罗晋生
(西安交通大学半导体教研室)

沈文正
(骊山微电子研究所)
1986年9月15日收到

本文用 AES 法结合 $I-V$ 、 $C-V$ 等测量研究了 Al-Mo-Ti-PtSi-Si 金属化系统的特性，结果表明：该系统的钛层中有部分钛在溅射过程中被氧化；在热处理过程中，Ti 及其氧化物作为阻挡层较 Mo 更稳定。Ti、Mo 作为阻挡层经 500°C 以及 500°C 以下温度的退火时，PtSi-Si 肖特基结的特性可保持稳定，退火温度到 600°C 时，Al 开始在阻挡层比较薄弱的地方通过阻挡层到达 Si 界面，使阻挡层破裂并失效。

此外还用 AES 法分析了 PtSi-Si 结构的样品，结果表明：原 Si 片表面的天然氧化层最终分散在形成的硅化铂内，Si 可能是形成大部分 PtSi 的扩散元。

一、引言

肖特基势垒结构在大规模和超大规模集成电路以及其他半导体器件中起着重要的作用，因此，对肖特基势垒的形成机理、以及在实用中如何得到性能稳定、势垒高度合适的肖特基接触已越来越为人们所关心。

常规 Al-Si 肖特基接触，经热处理后，易造成低击穿，Al 的电迁移会影响器件的稳定性，Al 易于对 Si 衬底产生“钻蚀”现象，对于亚微米浅结工艺会造成器件短路。因此，目前在大规模集成电路中多采用硅化物来制备性能稳定的肖特基接触。在 Al-PtSi-Si 系统中，Al 在热处理过程中对硅化物有破坏作用，结果使 Al 钻过硅化物而到达硅中，这对浅结是十分有害的。

由于 Al-PtSi 直接接触可靠性差，就需要在 Al 与 PtSi 之间加一层金属或其化合物的阻挡层，以阻挡 Al 向 PtSi 中扩散。对该阻挡层要求是导电性能好，应力匹配合适，具有双向阻挡性能和热稳定性好等。因此，寻求理想的阻挡层是目前十分活跃的课题。目前国外产品多采用 TiW 和 TiN^[1,2] 做为阻挡层，在本文实验中采用 Ti 和 Mo 双阻挡层。本文用 AES 结合 $C-V$ 、 $I-V$ 等法研究了这一金属化系统的界面特性以及其随热处理温度的变化情况。

二、实验过程与结果

(1) 样品制备

将电阻率 $\rho = 0.2-0.3 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 $n\text{-Si}(111)$ 外延片，经常规清洗后，在表面氧化一层厚度为 $4000-5000 \text{\AA}$ 的 SiO_2 膜，并光刻出接触窗口，然后在室温下，用磁控溅射法，溅射一层 Pt 膜（约 500\AA ，工作真空为 3×10^{-6} 托），并将这些样品置于通有 N_2 气的合金炉中在 530°C 温度下合金形成 PtSi 。用王水腐蚀掉尚未反应掉的 Pt，并在其上溅射阻挡层金属 Ti 和 Mo（条件与溅射 Pt 同），最后蒸 Al。这些样品分别在 400°C 、 450°C 、 500°C 、 550°C 、 600°C 温度下退火 20 分钟后待用。

(2) PtSi 的形成

H. Muta 和 D. Shinoda^[4] 曾用背散射法发现， PtSi 的生长过程是经过 $\text{Pt}-\text{Pt}_2\text{Si}-\text{Si}$ 和 $\text{Pt}-\text{Pt}_2\text{Si}-\text{PtSi}-\text{Si}$ 到 $\text{Pt}_2\text{Si}-\text{PtSi}-\text{Si}$ ，最后形成 $\text{PtSi}-\text{Si}$ 。J. M. Poate 和 T. C. Tisone^[5] 用背散射法研究 PtSi 的形成过程，发现当 PtSi 开始形成时 $\text{Pt}-\text{Pt}_2\text{Si}$ 界面移动较慢，而 $\text{Pt}_2\text{Si}-\text{PtSi}$ 界面移动很快。这表明在反应过程中，Si 是扩散元。R. Pretorius, A. P. Botha 和 J. C. Lombaard^[6] 用放射性示踪原子技术研究了 PtSi 的形成过程，证明 Si 原子在 PtSi 中的迁移率很小，要比形成 PtSi 的速度低 4 个数量级，因此得出结论：Si 不可能是生成 PtSi 的扩散体，可能是 Pt 作为扩散体来形成 PtSi 的。这与上述作者的结论似乎是矛盾的。

本文用 AES 法对 $\text{PtSi}-\text{Si}$ 结构进行了深度剖析，得出结果见图 1，氧峰的位置恰好与原表面的天然薄氧化硅膜对应，由于氧化硅结构稳定，不会有可观的氧化硅层进到 Pt 或 Si 内，且氧化硅的化学状态比较稳定，在 800°C 以下不会与金属 Pt 发生化学反应^[3]，所以在氧峰外侧形成的 Pt_2Si 只能是由 Si 透过氧化层到达 $\text{Pt}-\text{Pt}_2\text{Si}$ 界面与 Pt 反应而生成的，即氧化硅膜外侧 Si 的确是形成 Pt_2Si 的扩散体。而氧峰内侧形成的 Pt_2Si ，只能是 Pt 扩散越过氧化层到达 Si 区形成的，即氧化硅膜内侧，Pt 是形成 Pt_2Si 的扩散体，由放射性示踪原子技术测定知，在 800°C 以下 Si 是不会穿过氧化硅层到达表面的^[6]。因此，Si 之所以能大量向外扩散，主要是在最初过程中，Pt 在各薄弱点先扩散穿过了天然薄氧化膜层，与硅形成 Pt_2Si ，然后由于形成的硅化物必然厚度不均匀而使氧化硅膜被挤破，失去了阻挡作用，因而使 Si 能不被阻挡而向外扩散。同时 Pt 原子也透过破碎氧化膜层向 Si 扩散，在过程中形成了 $\text{Pt}-\text{Pt}_2\text{Si}-\text{SiO}_x-\text{Pt}_2\text{Si}-\text{PtSi}-\text{Si}$ ，破碎的氧化硅 SiO_x ($x = 0-1$)

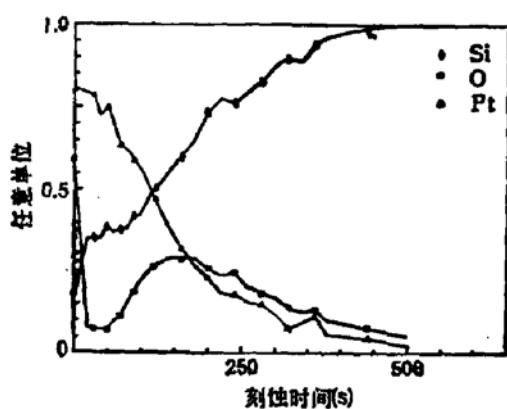


图 1 $\text{PtSi}-\text{Si}$ 系统的俄歇深度分析

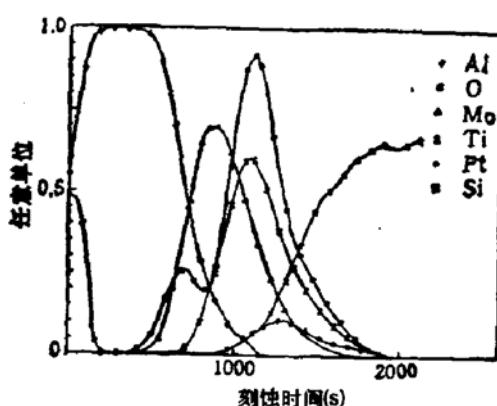


图 2 $\text{Al}-\text{Mo}-\text{Ti}-\text{PtSi}-\text{Si}$ 系统未退火 AES 深度分析透射图

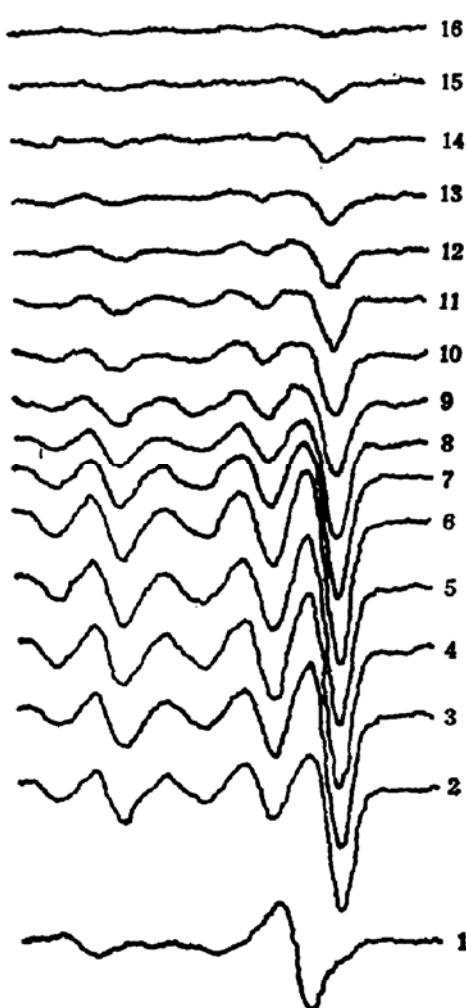


图3 Al-Mo-Ti-PtSi-Si 系统 Al 的 AES 微分谱
随深度的变化

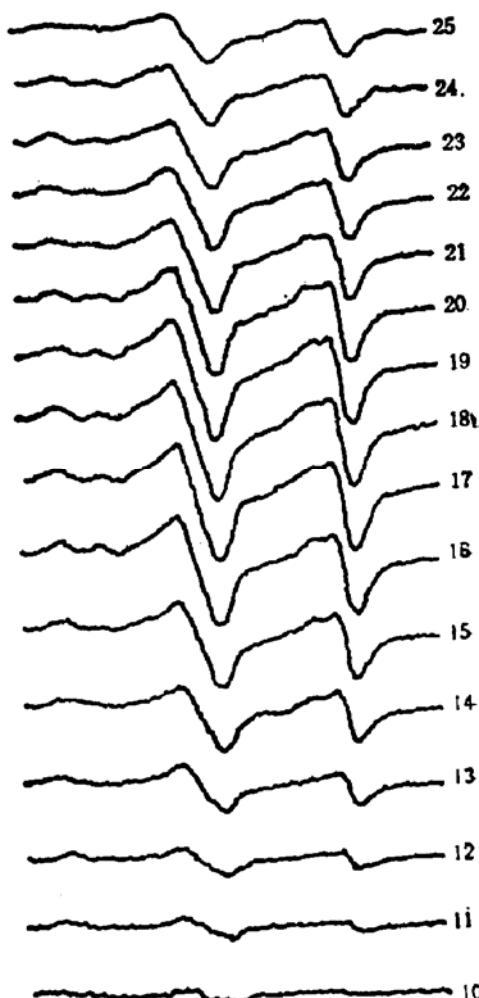


图4 Al-Mo-Ti-PtSi 系统 Ti 的 AES 微分谱
随深度的变化

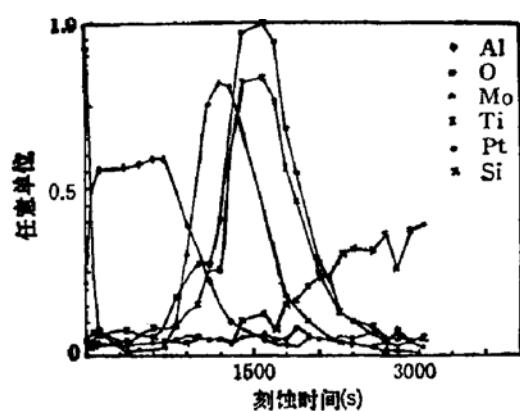


图5 Al-Mo-Ti-PtSi-Si 系统经 500℃, 20 分钟
退火后 AES 深度分析

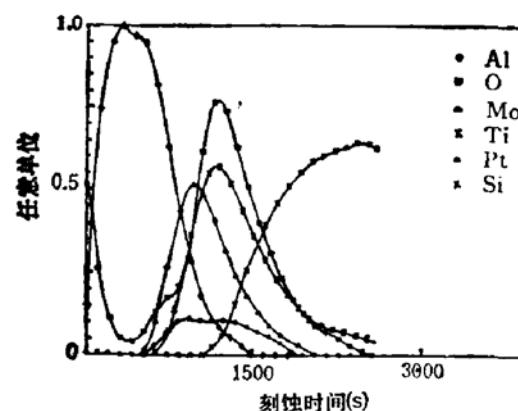


图6 Al-Mo-Ti-PtSi-Si 系统经 550℃, 20 分钟
退火后 AES 深度分析

2) 遗留在了 Pt_3Si 内, 最后在接近 Si 衬底处形成的 PtSi 慢慢向表面外延伸而形成 $\text{PtSi}-\text{Si}$ 结构, 对应的 Auger 深度剖析如图 1.

(3) Al-Mo-Ti-PtSi-Si 金属化系统

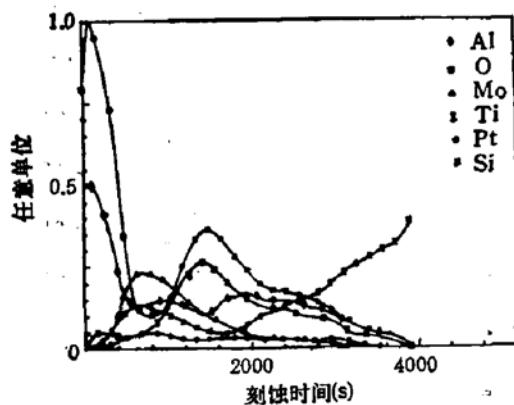


图 7 Al-Mo-Ti-PtSi-Si 系统经 600°C, 20 分钟退火后 AES 深度分析

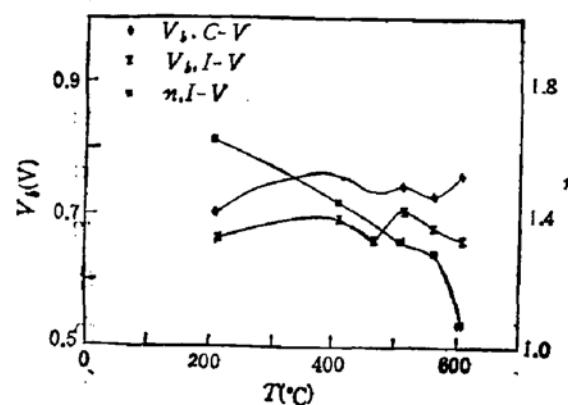


图 8 Al-Mo-Ti-PtSi-Si 系统势垒高度随退火温度的变化关系

将未退火处理的样品用 AES 测量作深度剖析, 其结果经退卷积后如图 2 所示, 由图可看出氧有 3 个峰。靠近表面的两个对应 Al 的 AES 谱峰有畸变, 如图 3 中第 1 层和第 11—13 层所示。说明 Al 膜除表面有一层很薄的氧化铝层(天然氧化层)外在 Al 层与 Mo 层之间也夹有一层薄氧化铝层, 这是因为在蒸铝时, Mo 层表面吸附的氧所引起的。在钛层中的氧峰与 Ti 的峰形相似, 表明有部分 Ti 被氧化。这是因为 Ti 极易俘获氧。在真空中度为 2×10^{-6} 托左右溅射 Ti 时, Ti 的氧化是不可避免的^[7]。纯 Ti 的 AES 微分谱位于 418eV 处的峰值应比位于 383eV 处的要高, 而氧化钛的微分谱峰的峰值则与之相反, 位于 383eV 处的比位于 418eV 处高。在图 4 中, 位于 418eV 处微分谱峰有畸变迹象, 且 383eV 处的峰的峰值比 418eV 处的略高, 表明它是 Ti 和氧化钛的混合物。

图 2 及图 5 至图 7 是未退火的和不同退火条件下退火的样品的深度分布。由这些曲线可知退火温度的升高, Mo 峰越来越低, 到 500°C 时, 从 AES 深度分布曲线上看, Mo 峰的峰值已与 Ti 峰的峰值等高。当退火条件为 550°C 和 600°C 时, 退火后样品的 Mo 峰值已较 Ti 峰为低, 且较未退火样品的 Mo 峰更宽, 这表明 Mo 峰已经向两边渗透。由此可见, Mo 和 Ti 阻挡层经 500°C 及其以下的温度下退火后, 没有明显地被破坏, 但经 550°C、20 分钟退火后, PtSi 中 Pt 已有向 Ti-Mo 阻挡层中扩散的迹象, 但还没有明显地穿过阻挡层, 这如图 6 所示。当经 600°C、20 分钟的退火后, 样品表面出现不均匀的光泽, 有的较明亮、光滑、有的较暗淡、粗糙。在同一样品上选择不同的两个测试点进行 AES 测量, 得到两种不同结果。一种情况和 550°C 退火的相似, Al 没有明显地穿过阻挡层, 即阻挡层没有被破坏。另一种如图 7 表明 Si 已透过阻挡层到达 Al 和 Mo 层中, 且有 3 个 Al 峰出现。原 Al 层和氧化铝层中的铝在外层形成一个铝峰, Mo 和 Ti 的界面出现一个 Al 峰, Ti 和 Si 的界面即 PtSi 的区域内出现一个 Al 峰。参照 C. Canali, F. Fantini 等人对 Al-W-Ti-PtSi-Si 系统的阻挡层失效实验结果^[8]我们理解我们的 Al-Mo-Ti-PtSi-Si 系统在热处理过程中也类似地发生了如下的变化。

- (a) 退火温度较低时, Ti, Mo 阻挡层没有发生明显的变化(如 400°C, 450°C, 下退火时)。
- (b) 随着退火温度升高, Al 向 Mo 中渗透。Mo 虽然是高熔点金属, 但具有延展性,

所以在温度较高时, Al 就有可能透过 Mo, 如 550°C 退火时。

(c) 当退火温度进一步升高时, Al 自薄弱点处扩散进 PtSi 层中与 Pt 反应形成 Al_2Pt , PtSi 层的体积由于 Al_2Pt 的形成而增加, 从而抬高了覆盖于其上的各金属膜层, 形成圆盖形结构, 最终导致中心破裂而引起 Al 大量向 PtSi 层中扩散, 同时 Si 也向 Al 层内渗透, 从而使阻挡层失效^[4]。

图 8 表示用 $I-V$ 和 $C-V$ 法分别测量势垒高度 φ_b 的结果。与无阻挡层结构相比, 有阻挡层结构的 φ_b 随温度变化幅度较小, 且在 400°C, 450°C, 500°C 温度下退火后, 势垒高度比无阻挡层 Al/PtSi/Si 结构在同样条件下退火后要高。但有阻挡层的 $I-V$ 特性理想因子 n 比较大, 这可能是由于阻挡层中氧化钛的串联电阻引起。当退火条件为 600°C 时, n 接近 1.1。这是因为 Al 和 Si 已互相渗透, 实际形成了 Al-Si 肖特基接触, 钛层已经破裂, 失去串联电阻作用, 故理想因子接近 1。

三、结 论

通过 AES 法研究 PtSi-Si 样品的界面, 得知原 Si 表面的天然氧化层在 Pt 与 Si 的合金过程中, 分散在 PtSi 内部, 这与通常认为的 PtSi 的形成是完全由 Pt 透过氧化硅层到 Si 表面生成 PtSi 的说法是不同的。

用 AES 法结合 $I-V$, $C-V$ 法研究了 Al-Mo-Ti-PtSi-Si, 金属化系统, 结果表明, 在生成该系统的过程中, Ti 层有部分 Ti 被氧化。这是由于 Ti 即使在高真空系统中, 对氧仍很活泼, 极易俘获真空系统中残余气体中氧而使其自身被氧化。另外, 在 Al 和 Mo 界面处有一层薄氧化铝层。

在热处理过程中, Ti 和氧化钛作为阻挡层是很稳定的, 但氧化钛给系统增加了串联电阻。Mo 虽然是难熔金属, 但它具有延展性, 所以随着退火温度的升高 Mo 向两边扩散。AES 深度剖析表明, Mo 峰的峰值随退火温度升高而降低, 而其峰宽则随退火温度升高而展宽。

热处理试验表明: Mo-Ti 阻挡层经 500°C 及其以下的温度下退火后, 没有明显地被破坏; 经 550°C 20 分钟的退火后, PtSi 中的 Pt 已有向 Ti 中扩散的迹象, 但阻挡层仍然存在, 经 600°C 退火后, 阻挡层在比较薄弱的地方被破坏, 从而造成 Al 透过阻挡层向 Si 衬底内扩散。所以, 在集成电路器件生产中, 使用 Al-Mo-Ti-PtSi-Si 金属化系统时, 将热处理温度控制在 500°C 以下时, 可保证器件不会失效。

参 考 文 献

- [1] C. Canali, F. Fantini, M. Vanzi, G. Soncini and E. Zanoni *Microelectron. Reliab.*, 22, 1155(1982).
- [2] R. J. Schutz, *Thin solid Films*, 104, 89(1983).
- [3] R. Pretorius, J. M. Harris and M-A. Nicolet, *Solid-State Electronics*, 21, 667(1978).
- [4] H. Muta and D. Shinoda, *J. Appl. Phys.*, 43, 2913(1972).
- [5] J. M. Poate, T. C. Tisone, *Appl. Phys. Lett.*, 24, 391(1974).
- [6] R. Pretorius, A. P. Botha, J. C. Lombaard, *Thin Solid Films*, 79, 61(1981).
- [7] C. S. Wei, J. van der Spiegel and J. Santiago, *Thin Solid Films*, 118, 155(1984).

Properties of Al/Mo/Ti/PtSi/Si Metallization System

Chen Zhengming, Xiu Jianliang, Luo Jinsheng

(Semiconductor Division, Xi'an Jiaotong University)

Shen Wenzheng

(Institute of Lishan Microelectronics)

Abstract

Auger electron spectroscopy is used together with current-voltage and capacitance-voltage measurements to study the properties of Al/Mo/Ti/PtSi/Si metallization system. The results show that a part of Ti in Ti film is oxidized during sputtering and in thermal processing Ti with its oxide as a diffusion barrier is more stable than Mo. The properties of PtSi/Si Schottky junction with Mo/Ti barrier can keep stable at annealing temperature up to 500°C. As the annealing temperature increases to 600°C, Al will reach the surface of silicon through the frail parts of the barrier, which have become broken and inefficient.

AES is also used to study the sample structured in PtSi/Si. The results show that the natural oxide on original silicon wafer finally dispersed into formed silicide (PtSi), and silicon atoms might be the diffusant forming the most part of PtSi.