

# 纳米级 PtSi/Si(111) 膜成形 工艺与连续性研究

王培林 盛文斌 杨晶琦 徐达鸣

(哈尔滨工业大学 哈尔滨 150001)

**摘要** 研究了在(111)Si衬底上沉积5nm Pt膜经不同工艺成形后其反应产物及膜的连续性结果表明高温短时间退火(600、3min)有利于形成连续的PtSi膜

PACC: 6855, 0762

## 1 引言

PtSi膜除了在超大规模集成电路中的应用外,由于与硅形成的肖特基势垒对红外光敏感,因此又成为红外探测器重要材料之一。在红外焦平面阵列应用中,一般认为,PtSi膜在厚度小于10nm时其量子效率系数 $C_i$ 能达到最大值<sup>[1,2]</sup>。但膜厚的减小存在很大难度,主要限制因素是膜的连续性和表面分布面积。膜太薄发生间断,对红外光敏感的总面积减小,量子效率下降。为了提高膜的质量,人们着眼于一些新的工艺方法,如Si衬底表面作Ar离子轰击或预溅射处理<sup>[3]</sup>,用离子进行诱导混合<sup>[4]</sup>、低能离子注入<sup>[5]</sup>、高能量密度的脉冲离子束辐射<sup>[6]</sup>、Pt沉积时的冷、热蒸发法<sup>[7]</sup>、Pt与Si交替沉积法<sup>[8]</sup>、预溅射Au层方法<sup>[9]</sup>及阶梯温度退火工艺<sup>[10]</sup>等。在PtSi膜成形过程中,退火温度及时间是核心环节。退火温度达到800以上时,接近Pt、Si两相的共熔温度,降温时Pt发生结块,引起PtSi膜电阻增大,而温度低于300时PtSi相生成率极低<sup>[11]</sup>。一般认为,450~600是形成PtSi膜的合适温度。

本文通过实验探讨了不同退火条件下纳米级PtSi/Si(111)膜的连续性,通过对退火温度、时间及Pt沉积过程中衬底温度等的影响情况进行的深入分析,最后认为高温短时间退火(600、3min)有利于形成连续性较好的PtSi膜。

## 2 实验与结果分析

### 2.1 样品制备

P型Si(111)抛光单晶片(30Ω·cm)常规清洗后经HF酸漂洗3min再用去离子水冲洗

后,在超净台内用高纯氮气吹干后送入磁控溅射室,溅射室内压力为  $10^{-7} \sim 10^{-8}$  Pa,溅射速率为  $6\text{nm}/\text{min}$ 。溅射过程中所用气体为高纯(99.999%)Ar, Pt 靶纯度为 99.99%。分别在衬底 Si 片不加热、加热 150、300 以及预沉积 Au 层条件下沉积 5nm 厚的 Pt 膜。将不同条件下沉积 Pt 膜的样品划片分离后分别进行 450、30min, 550、30min 和 600、3min 及 600、1.5min 的退火处理。退火过程中用高纯氮气保护,30min 的退火是在扩散炉中进行的,3min 和 1.5min 退火是在光照快速退火炉中进行的。为了避免样品离散性,相同沉积条件的样品是从一块大片上分离而成的,而相同退火条件是同时在一炉中完成的。然后对所得样品进行 SEM (扫描电子显微镜)和 XRD (X 射线衍射)分析。

## 2.2 SEM、XRD 结果

图 1(a) (见图版 D)是衬底温度不同条件下沉积 5nm Pt 膜经 550、30min 退火处理后的表面形貌 SEM 像。衬底为室温条件下沉积 Pt 膜的样品退火后, Pt (及其化合物)在衬底表面形成明显的岛状聚集物。这些小岛宏观上看均匀分布,彼此孤立,岛与岛之间显露出衬底表面,岛的线度约 100nm,彼此间距约为其线度的 2~4 倍。该样品的 XRD 谱显示此时并没有明显的 PtSi 或 Pt<sub>2</sub>Si 相生成,单质 Pt 形成的谱峰占绝对优势,可以推断,各小岛主要由 Pt 组成。衬底加热 150 条件下沉积 Pt 膜经退火后表面形貌虽与其相似,但岛的平均线度只有 30nm 左右,岛间距为其线度的 1~2 倍。而衬底温度为 300 时样品表面形貌更加趋于连续。图 1(b) (见图版 D)是衬底温度为 300 时样品的 XRD 谱图。从图中看到虽然已出现了较强的 PtSi 的(020)和(040)峰,但此时仍然残留一定数量的单质 Pt。

图 2(a)、(b) (见图版 D)是衬底未加热直接沉积 5nm 厚 Pt 膜和衬底加热 150 后取出溅射室快速降至室温经不同温度 30min 退火处理样品的表面形貌 SEM 像,退火温度较低者岛的线度较小,间距较短。

衬底加热 300 条件下沉积 5nm Pt 膜的样品经 600、3min 和 1.5min 退火处理样品的表面形貌如图 3(a) (见图版 D)所示。图 3(b) (见图版 D)是经 3min 退火样品的 XRD 谱,此时只有 PtSi 的(020)和(040)峰,说明膜的主要成分是 PtSi。

## 2.3 退火温度对膜连续性的影响

比较图 2(a)与图 2(b)中不同退火温度样品的表面形貌可以发现,当退火温度较高时,样品表面上各小岛线度虽然增大,但彼此更加分散,其趋势是更加不连续。可以这样来解释这种现象,设想在退火过程中,沉积的 Pt 膜同时有两个过程产生:第一个过程是 Pt 原子与 Si 原子的互扩散过程。最初以 Pt 原子向硅中扩散为主形成 Pt<sub>2</sub>Si 相,其形成速率决定于 Pt 穿过 Pt<sub>2</sub>Si 层向 Si 中的扩散;之后是以 Si 向 Pt<sub>2</sub>Si 中扩散为主形成 PtSi 相,其形成速率取决于穿过 PtSi 层进入 Pt<sub>2</sub>Si 中的 Si 原子<sup>[9,12]</sup>,该过程反应是否充分与 Pt 膜与 Si 衬底实际接触面积大小有直接关系。第二个过程是岛化过程,即为了降低膜的总能量, Pt (或其化合物)相互聚集的过程。随着退火温度的升高,原子的表面活动能力增大,膜中能生长体积较大的晶粒或相互聚集成体积较大的岛以减小晶界面积,从而使薄膜的总能量降低;与此相反,低温退火导致晶粒或小岛体积较小,彼此相距较近。很显然,当岛化倾向比较严重时,增加了岛(膜)的高度,减少了与衬底接触面积,不利于 Si-Pt 之间的相互扩散,抑制了 PtSi 相的生成,岛物质保留相当多的单质 Pt。图 1(b)中的 Pt 峰就说明了这一事实。

## 2.4 衬底温度对膜连续性的影响

在进行薄膜沉积过程中,当衬底温度较低时,入射原子的表面运动能力很小,重排或聚

集的机会相对很小,膜质是较疏松的多孔结构,此时膜的表面积较大,膜表面积随着膜厚成线性增大,实际表面积与其几何面积之比可能大于 100<sup>[13]</sup>。Pt 膜的沉积过程与此相类似,当衬底温度较高时,入射的 Pt 原子运动能力较大,在衬底上沉积之后,原子可能作必要的重排或聚集,以使膜层总内能最小。这使得膜结构较为致密,增加了与衬底接触的实际面积,加强了在退火过程中 Pt、Si 互相扩散产生的扩散附着作用,对 Pt 膜岛化倾向有抑制作用。比较图 1(a)中不同的衬底温度条件样品的表面形貌可知,衬底加热样品岛的线度较小,岛之间相距较近,与衬底接触的有效面积较大,即样品衬底加热有利于提高膜的连续性。另一方面,由于提高衬底温度使 Pt 与衬底接触的有效面积增加,促使了 PtSi 相的生成。表现为膜中的主要成分更趋向于 PtSi。图 1(b)中较强的 PtSi(020)和(040)峰就是例证。而在衬底为室温时样品的 XRD 谱中只有单质 Pt 峰,并未出现 PtSi 峰。

## 2.5 退火时间对连续性的影响

Pt(及其化合物)的岛化过程不仅与温度有关,与时间关系也很大。比较图 1(a)与图 3(a)可以看出,后者虽然退火温度比前者高,但由于时间很短,小岛并不能充分聚集。可见在退火过程中小岛聚集过程需要较长时间,但是 Si、Pt 相互扩散所用的时间却相对较短,同时较高的温度也对它们的相互扩散有利。比较图 1(b)与图 3(b)可以看出,相同的初始条件下在 600 °C 下仅用 3min 退火,在所生成的膜中 PtSi 已占有绝对优势,在 XRD 谱中并未发现单质 Pt 峰。因此高温短时间的退火会形成 PtSi 为主要含量的连续性较好的膜。另外在 600 °C、1.5min 退火样品的 XRD 谱图中发现了单质 Pt 强峰,说明扩散过程对时间也是有限制的。

## 2.6 预沉积 Au 层对连续性及均匀性的影响

在沉积 Pt 之前预沉积一层 Au 层,Au 层的存在有加速 Si 向 Pt<sub>2</sub>Si 中扩散的作用,从而提高 PtSi 相的生成速率,Song 等人<sup>[9]</sup>对这一现象作了较详细的研究。我们的实验工作也观察到了 Au 的这种作用。在有 Au 预沉积层(5nm)的 XRD 谱图中,出现的 PtSi(020)和(040)峰的强度已经与图 1(b)所示无 Au 层但衬底加热 300 °C 条件下沉积 Pt 样品的情况相类似。与此同时,从样品表面形貌上还发现,Au 层的存在,对提高膜的连续性和均匀性有好处。我们在对不同 Pt 膜厚度的研究时注意到在进行退火处理后沉积 Pt 膜很薄(5nm)样品的连续性和均匀性远不如稍厚膜(10nm)的情况,厚膜样品小岛相互连接,谷间填充较平,连续性和均匀性明显提高。Au 层的预沉积具有提高膜均匀性和连续性的作用。这可能是因为 Au 层的存在相当于提高了总膜层厚度。但是 Au 在 PtSi 中的存在(在谱图中观察到较强的 Au 峰)究竟对 PtSi 肖特基势垒高度存在什么样的影响,还有待于进一步研究。

## 3 结论

通过上述分析,得出如下结论:

(1) 在进行退火处理过程中, Si、Pt 相互扩散形成终相 PtSi 的过程和 Pt(及其化合物)岛化过程同时进行,岛化过程所需时间较长,而形成终相 PtSi 的扩散过程所需时间相对较短。因此高温短时间退火(600 °C、3min)有利于形成连续性较好的 PtSi 膜。

(2) 在进行 Pt 膜沉积过程中,衬底加热使膜质致密,增加与衬底接触的实际面积,从而对退火过程中的岛化过程有抑制作用,提高膜的连续性并促进 PtSi 相的形成。

(3) 在 Pt 沉积之前做 5nm Au 层的预沉积, 除了有促进 Si 向 Pt<sub>2</sub>Si 中扩散、提高终相 PtSi 形成作用外, Au 层的存在增加总沉积层厚度, 对 PtSi 膜连续性及均匀性也十分有利, 但 Au 的存在对 PtSi/Si 肖特基势垒高度的影响情况尚有待研究

**致谢:** 感谢国家光电子工艺中心李秉臣老师、中国科学院半导体所李远镜老师、陈维德老师在样品制备工作中给予的帮助, 感谢中国科学院金属所扫描电镜室、X 射线衍射室、表面分析室的老师们在测试分析工作中给予的帮助

## 参 考 文 献

- [ 1 ] G D. Mahan, D. T. F. Maple, *Appl Phys Lett*, 1983, **42**(3): 219.
- [ 2 ] 刘俊刚, 红外与激光技术, 1994, **5**: 1.
- [ 3 ] 陈士培, 黄炳忠, *半导体学报*, 1989, **10**(1): 24.
- [ 4 ] 吴春武, 殷士端, 张敬平, 等, *半导体学报*, 1989, **10**(9): 659.
- [ 5 ] C. Y. Wei, W. Tantraporn, W. Katz *et al*, *Thin Solid Films*, 1982, **93**: 407.
- [ 6 ] R. Fastow and J. W. Mayer, *J. Appl Phys*, 1987, **61**(1): 175.
- [ 7 ] H. Jiang, C. M. Osburn, Z. G. Xiao *et al*, *J. Electrochem. Soc*, 1992, **139**(1): 206.
- [ 8 ] D. J. Silversmith, R. W. Mountain, C. H. Anderson, *Thin Solid Films*, 1982, **93**: 407.
- [ 9 ] J. S. Song, C. A. Chang, *Appl Phys Lett*, 1987, **50**(7): 422.
- [ 10 ] C. A. Chang, *J. Appl Phys*, 1986, **59**(9): 3116.
- [ 11 ] 李国正, *半导体杂志*, 1995, **20**(3): 16.
- [ 12 ] R. Pretorius, M. A. E Wandt, J. E. M. Cleod *et al*, *J. Electrochem. Soc*, 1989, **136**(3): 839.
- [ 13 ] 曲喜新, *薄膜物理*, 上海: 上海科学技术出版社, 1986, 22.

## Technological Study on Formation and Continuity of Nanometre- Level PtSi(111) Film

Wang Peilin, Sheng Wenbin, Yang Jingqi, Xu Daming

(Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Received 15 March 1997, revised manuscript received 8 July 1997

**Abstract** The constitution and continuity of PtSi(111) films formed by evaporating 5nm Platinum film on Si(111) substrates, and then, annealed at different temperatures, are studied. The results show that the technology with a high temperature and short time annealing (600 °C, 3min) is favorable to form a continuous nanometre- level PtSi film.

**PACC:** 6855, 0762