

退火气氛中痕量氧在反应形成 Pt 硅化物中的作用

李映雪 武国英 张国炳

(北京大学微电子研究所)

王 佑 祥

(中国科学院半导体研究所, 北京)

1988年7月1日收到

利用 X-射线衍射, XPS 和 AES 技术深入地研究了退火气氛中氧对 Pt 硅化物薄膜的固相成分的影响, 发现痕量氧引起硅和铂 (Pt) 的不完全反应。为了形成单相的 PtSi 膜, 在退火过程中防止氧的沾污是非常重要的。

主题词: 铂硅化物, 退火, 痕量氧

一、引言

耐熔金属硅化物和近贵金属硅化物在固态器件制造中已获得广泛应用, 前者主要用于 MOS 集成电路的栅和内部互联材料, 后者主要用于同硅形成欧姆接触或肖特基势垒接触, 例如 PtSi/Si 接触较 Al/Si 接触有更好的热稳定性及工艺控制性能。

最方便地制造 PtSi/Si 接触结构的方法是在硅衬底上蒸发或溅射 Pt 的薄层, 然后经惰性气氛中退火, Pt 和 Si 反应生成 PtSi/Si 结构。实验发现, 退火环境(气氛)对硅化铂的成分和质量有极重要的影响, 常常发现存在未反应的 Pt, 影响着 PtSi/Si 接触特性, 为此, C. A. Chang^[1]利用三温度 N₂-H₂ 混合气体退火工艺获得纯的 PtSi 膜, 但工艺复杂, 成本增加, 武国英等人^[2]的实验指出, 气氛中痕量氧的存在是引起 Pt 不完全反应的关键。

本文报道了在精心纯化的氮气气氛中, 改进退火装置及工艺, 单温度退火获得了纯的 PtSi 层。

二、实验

实验样品是在 10⁻⁹ 托的超高真空中, 以电子束蒸发的方法, 在掺磷多晶硅衬底上淀积厚 250 Å 的 Pt 层。蒸发前衬底经过常规化学清洗, 并在稀释的 HF 酸中短时间浸泡, 以去除自然氧化层。然后立即装入真空室。样品分别在 Ar 或 N₂-H₂ 混合气体中

经不同时间和温度退火。为了比较，样品还在真空中度为 10^{-7} 托的真空中退火，以及在经过严格纯化(去水、去氧)的 N₂ 气中退火。同一样品退火前后做了 X-射线衍射谱(XRD)，X-射线光电子能谱(XPS)和俄歇电子能谱(AES)分析。

三、结果与讨论

图 1 给出各种退火样品的 X-射线衍射谱，(a) 是未退火的样品；(b) 在 Ar 气中，550℃ 退火 1 小时；(c) 在 Ar 气中，250℃ 退火 4 小时，450℃ 退火 2 小时；(d) Ar 气中，250℃ 退火 4 小时，450℃ 退火 2 小时，550℃ 退火 1 小时；(e) N₂-H₂ 混合气中，250℃ 退火 20 小时。从图中可见，各衍射谱基本一致，除了退火温度为 250℃ 时(样品 e)，仍有 Pt₂Si 峰外，其余几种退火情况都形成 PtSi，但都存在 Pt 的衍射峰，说明有未反应的金属 Pt 存在。为进一步弄清表面的化学组成，对于样品(d)(在 Ar 气中，三个温度退火的样品)做了 XPS 分析，如图 2 所示。

结果表明，样品表面的化学组成比较复杂，是 Pt 和 PtSi 的混合结构，并含有相当量的氧。

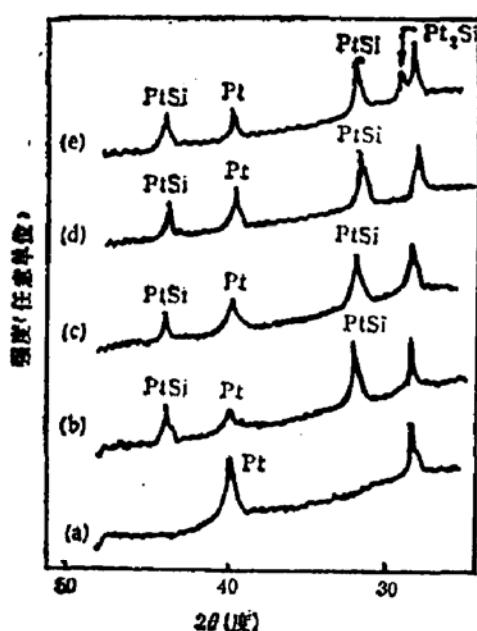


图 1 Pt/Si 在不同退火条件下的 X-射线衍射谱

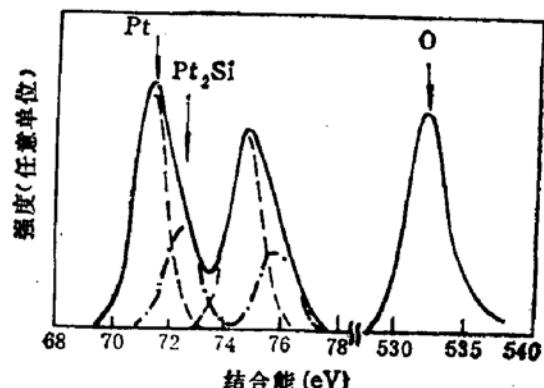


图 2 在 Ar 气中经 250℃, 4h-450℃, 2h-550℃, 1h 退火后的样品的 X 光电子能谱 (XPS)

Pt 不能完全反应生成单相的 PtSi 给工艺控制带来困难，因为通常需要用王水腐蚀以去除表面的 Pt，但 PtSi 也会被王水腐蚀。

为寻找退火后样品表面层中氧的来源，我们测量了刚沉积的 Pt/Si 结构的俄歇电子能谱的成分深度分布，如图 3 所示。图中显示出 Pt 膜中的氧含量很低。为了消除退火气氛的影响，将样品置于 10^{-7} 托的真空中退火。图 4 给出真空中经 450℃, 1.5h 退火后的 X-射线衍射谱。可以看到，真空退火可得到单相的 PtSi，Pt 峰和 Pt₂Si 峰均消失，同时在 XPS 谱中亦未检测到氧的存在。图 5 给出了 XPS 的测量结果。

为排除样品表面吸附氧的影响，我们在真空中对样品做了 100℃ 热处理及用 Ar⁺轰击样品表面，以去除表面吸附的氧和水，然后在真空中退火。XPS 结果表明，与未经此类处理的样品的 XPS 谱没有区别。这说明在保护气氛中退火的样品，所检测出的氧不是来源于样品的表面吸附，也不是来源于 Pt 的沉积过程，而是来源于环境气氛，退火气氛

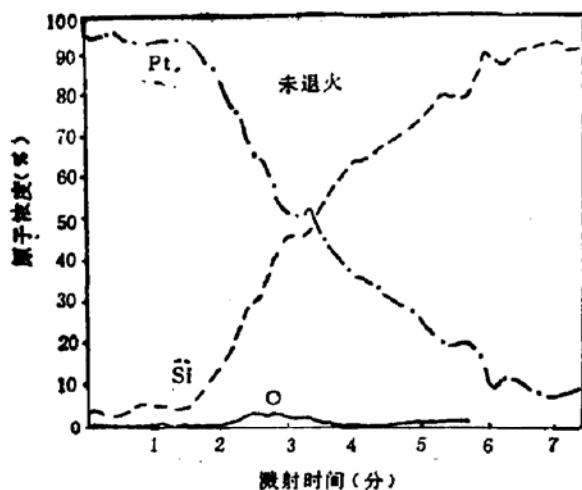
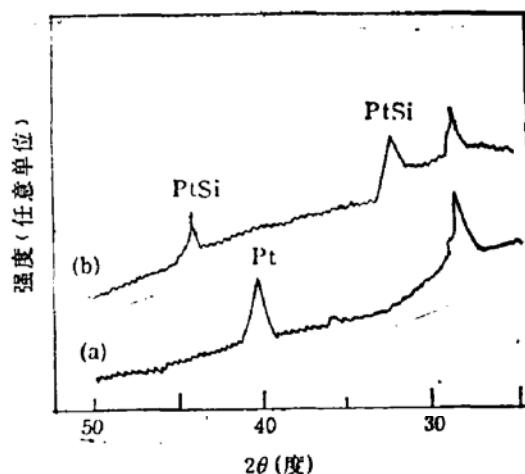


图 3 Pt/Si 样品退火前的俄歇深度分析谱

图 4 Pt/Si 样品的 X-射线衍射谱
(a) 未退火；(b) 真空中 450°C, 退火 1.5h

中痕量氧和水汽(本实验采用高纯氮, 氧含量 3ppm, 水 $\leq 2.6\text{ppm}$)的存在阻碍 Pt 同 Si 的完全反应。为此我们对所用高纯氮做了严格的纯化(估计氧含量 $\leq 0.1\text{ppm}$), 并改进了退火装置和退火工艺。图 6 给出三种退火条件的 X-射线衍射谱, 其中 (a) 是在 N_2 气中,

200°C 退火 1 小时; (b) 是在 N_2 气中, 300°C 退火 1 小时; (c) 是在 N_2 气中三个温度 (200°C, 1h—300°C, 1h—550°C, 30min) 退火。

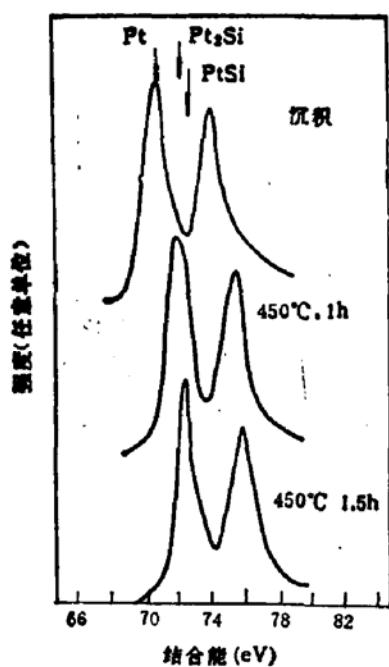


图 5 真空退火前后的 Pt/Si 样品的 X 光电子谱

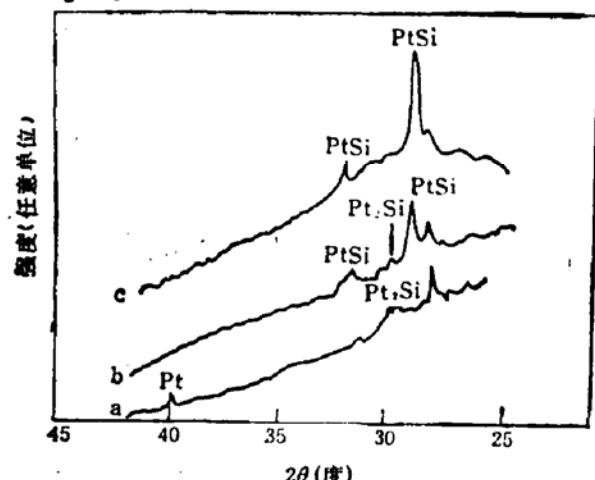
图 6 Pt/Si 在 N_2 中退火后的 X-射线衍射谱

图 7 示出了图 6 中曲线(b)样品的俄歇深度分布。从图 6 曲线(a)可以看出, 经 200°C, 1h 退火后, 有微弱的 Pt 峰和 Pt₂Si 峰, 从俄歇深度分布中计算得到 $\text{Pt}/\text{Si} > 2$, 这表明该温度下退火, Pt 和 Si 之间反应不够完全, 只有部分 Pt 转化成 Pt₂Si 形成 Pt 和 Pt₂Si 混合物。同时亦说明经 200°C 退火只能形成 Pt₂Si 相, 这与文献[3]报道相一致。图 6 中曲线 (b) 和曲线 (c) 都不存在 Pt 峰, 表明 Pt 和 Si 之间反应是完全的。但经 300°C, 1h 退火后, Pt 转化成 Pt₂Si 和 PtSi 的混合物, 这与图 7 的 $\text{Pt}/\text{Si} < 2$ 相对应。

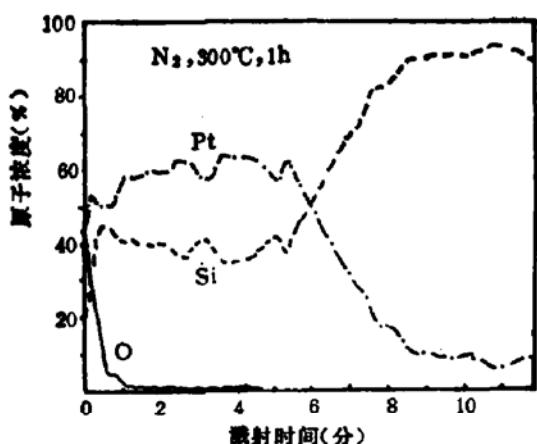


图7 Pt/Si 在 N_2 气中, $300^\circ C$, 1h 退火后的俄歇深度分布

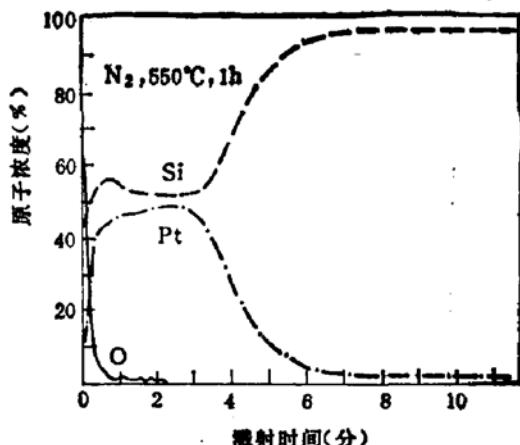


图8 Pt/Si 在 N_2 气中, $550^\circ C$, 1h 退火后的俄歇深度分布

而连续三温度退火只显示单一相的 $PtSi$ 。实验再次证明,确实是气氛中的痕量氧阻碍 Pt 与硅完全反应形成 Pt 硅化物。

三个温度退火可以得到单相的 $PtSi$, 单一温度退火是否可以呢? 图8给出 $550^\circ C$, 1h 退火后的 Pt/Si 样品的俄歇深度分布。计算得到 $Pt/Si \approx 1$, XRD 亦未检测出 Pt 峰的存在, 仅有单一的 $PtSi$ 峰, 说明单一的 $PtSi$ 相已经形成。所以, 只要彻底清除气氛中的氧和水, 单温度退火足够时间, 亦可以达到与三个温度连续退火相同的效果, 即得到单相的 $PtSi$ 层, 并且表面的氧的分布比较陡直。

A. Cros 等人^[3]认为: 尽管近贵金属 Pt 本身不太容易氧化, 但由于它们的存在, 会加速硅的氧化(当气氛中含有氧时)。他们把真空中退火形成的 Pt 硅化物暴露到氧(或空气)中一段时间, 用 XPS 检测到样品表面层有 SiO_2 和 Pt 。这一现象也可以解释我们的实验结果, 如果气氛中有痕量的氧或水汽, 在退火过程中, 氧就会破坏已形成的 Pt 硅化物, 使 Si 游离出与氧结合形成 SiO_2 , 留下一个富 Pt 的 Pt 硅化物区, 这就是实验中检测到 Pt 峰始终不能消失的原因。而一旦把气氛中痕量氧去除掉, Pt 和 Si 就可完全反应形成单相的 $PtSi$ 层。

四、结 论

实验表明, 退火气氛中痕量氧和水汽的存在阻碍了 Pt 与 Si 的完全反应, 因此, 纯化退火中所用保护气体是至关重要的。为了得到优质的单相 $PtSi$, 三个温度退火并不是绝对必要的。只要退火温度达到 $PtSi$ 相的形成温度, 消除氧的影响, 单温度退火也能得到单相 $PtSi$ 层。

作者感谢北京大学微电子研究所工艺实验室及薄膜组有关同志对本工作的支持和帮助。

参 考 文 献

- [1] C. A. Chang J. Appl. Phys., 59 3116 (1986).

- [2] 武国英, 李映雪, 张国炳, 高玉芝, 夏宗璜第五届全国半导体集成电路硅材料学术会论文集, p 284(1987).
[3] A. Cros, R.A. Pollak and K.N. Tu, *J. Appl. Phys.*, 57, 2253(1985).

Effects of Trace Oxygen in Annealing Ambient on Formation of Pt Silicide

Li Yingxue, Wu Guoying, Zhang Guobing

(Institute of Microelectronics, Peking University)

and Wang Youxiang

(Institute of Semiconductor, Academia Sinica, Beijing)

Abstract

The effects of trace oxygen in inert gases used in furnace annealing process on the solid phase composition of platinum silicide thin films have been extensively investigated by using X-ray diffraction, XPS and AES techniques. It was found that the oxygen contamination during annealing causes the incomplete reaction of Pt and Si. In order to form single phase PtSi films it is very important to prevent the contaminations induced by trace oxygen during annealing process.

KEY WORDS: Platinum silicide, Annealing, Trace oxygen