

氢等离子体对 (Pt 及其硅化物)/Si 界面的杂质/缺陷态和势垒的影响

丁孙安 许振嘉

(中国科学院半导体研究所 北京 100083)

(表面物理国家重点实验室 北京 100080)

摘要 存在于 (Pt 及其硅化物)/Si 界面的深能级缺陷常常会影响器件的性能。本文主要讨论氢等离子体对 (Pt 及其硅化物)/Si 界面深能级杂质缺陷的钝化作用及其 Schottky 势垒的影响。

PACC: 5240H, 7155

1 引言

Pt 及其硅化物在半导体器件中有着广泛而重要的应用,但由于 Pt/Si 或 PtSi/Si 界面存在许多杂质/缺陷态,它们往往会影响器件的性能和寿命。例如, PtSi/p-Si 势垒在应用于红外探测器时存在的问题之一是噪声较大,而深能级缺陷对噪声有较大贡献。此外,我们的研究还表明,退火过程中引入 PtSi/Si 界面的杂质/缺陷会明显影响 Schottky 势垒的特性和高度^[1]。因此,如果能够消除或减少这些杂质/缺陷,那将是很有意义的。

在有带电离子存在的条件下,适当的高频电磁场能使低压氢气电离,产生氢离子、活化的氢原子、氢分子和电子等混合的等离子体。在辉光放电过程中,电子温度高达 10^4 — 10^5 K, 能量约 10eV。这些电子通过非弹性碰撞几乎把全部能量耦合给氢气。因此, H 和 H^+ 具有远远高于氢分子热运动平均动能 (~ 0.04 eV) 的能量。另一方面, H 是体积最小,重量最轻的原子,所以室温下就能“挤”进硅表面而与缺陷作用。硅中 H 是间隙式杂质,也是扩散最快的杂质,进入样品的 H 或 H^+ 能迅速扩散,填补各类型的空位缺陷。

利用氢等离子体钝化半导体材料中各种缺陷的工作已有许多。Pearson 等^[2]的研究结果表明, H 或 H^+ 不但容易与悬挂键缺陷(空位等)结合,而且能够钝化硅中许多深杂质和热缺陷。卢励吾等^[3]认为 H 等离子体可以完全钝化或消除硅中由于激光退火而引起的点缺陷。因此,我们希望通过样品进行 H 等离子体处理后,能消除 Pt/Si 或 PtSi/Si 界面上的一些缺陷,改善其 Schottky 势垒的性质。

2 实 验

实验选用两种类型的硅衬底: n-Si(100), $\rho \sim 2-4\Omega\text{cm}$; p-Si(111), $\rho \sim 8-13\Omega\text{cm}$. 硅衬底经常规化学清洗、氧化、光刻、腐蚀后制备出直径为 1mm 的圆形窗口, 在超高真空 (10^{-7}Pa) 及室温下, 电子束蒸发 200\AA 的高纯金属 Pt(99.9%) 于窗口内的 Si 衬底上.

分别采用真空炉退火 (VFA) 和快速退火 (RTA) 两种方式对样品进行处理. 真空退火的真空度为 10^{-3}Pa , 时间为 60min; 快速退火在 N_2 气氛下进行, 时间为 20s. 退火后, 样品形成硅化物/硅接触的二极管. 详细过程可参考文献[1]. 实验中所选用的样品参数见表 1.

表 1 实验用各样品参数

衬 底	退火前	RTA-20s			VFA-60min	
		300°C	400°C	500°C	300°C	500°C
n-Si	Pt/n-Si	Pt ₂ Si	PtSi	PtSi	PtSi	PtSi
p-Si	Pt/p-Si	Pt ₂ Si	PtSi	PtSi	PtSi	PtSi

首先在 H 等离子体处理之前, 利用深能级瞬态谱 (DLTS) 测量以上各样品的界面深能级中心分布, $C-V$ 特性和势垒值, 然后再进行不同时间的 H 等离子体处理. H 等离子体处理是在自制的等离子体发生炉中进行的. 处理温度为 50°C ; H 等离子体的总功率为 $\sim 40\text{W}$, 平均功率密度为 $\sim 0.5\text{W}/\text{cm}^2$; 频率为 13.6MHz . 处理后再利用 DLTS 进行测量, 并比较分析处理前后的结果. 需要说明的是, 所有 n-Si 衬底样品的 $C-V$ 特性都是在室温下测量的, 而所有 p-Si 衬底样品的 $C-V$ 特性测量是在 77K 下进行的. 这是因为 p-Si 样品在室温下为欧姆接触, 只有在温度低于 200K 下才表现出整流效应.

3 结 果

3.1 对深能级的影响

Pt/n-Si 样品经 140min 处理之后, 如图 1(a) 所示, E_0 的能级位置和浓度都没有明显变化; 对 RN-300 (表示 RTA 方式 300°C 退火, n-Si 衬底, 其它类同), RN-400, RN-500, VN-300 和 VN-500 五种样品进行了不同时间的 H 处理, 图 1(b)、(c) 给出部分典型结果, 即 RN-500 和 VN-500 样品在 45min H 等离子体处理前后的 DLTS 谱. 其它样品的结果与 RN-500 的类似.

图 2 为 n-Si 衬底样品界面上的深能级 (E_1, E_2, E_3, E_4) 浓度随 H 等离子体处理时间的变化. 显然, (1) E_1, E_2 两个深能级在 H 处理前后无明显变化; (2) E_3 的浓度随 H 处理下降较快; (3) VN-500 样品界面出现一个新的深能级 E_4 , 能级位置为 $E_c - 0.124$ (eV), 俘获截面 $\sigma_n = 6.28 \times 10^{-18}\text{cm}^2$, 浓度较低 ($\sim 1 \times 10^{11}/\text{cm}^3$), 且随界面下深度迅速下降. 但 E_4 的浓度并不随 H 处理的时间加长而增加. 文献[1, 4]已对以上各深能级

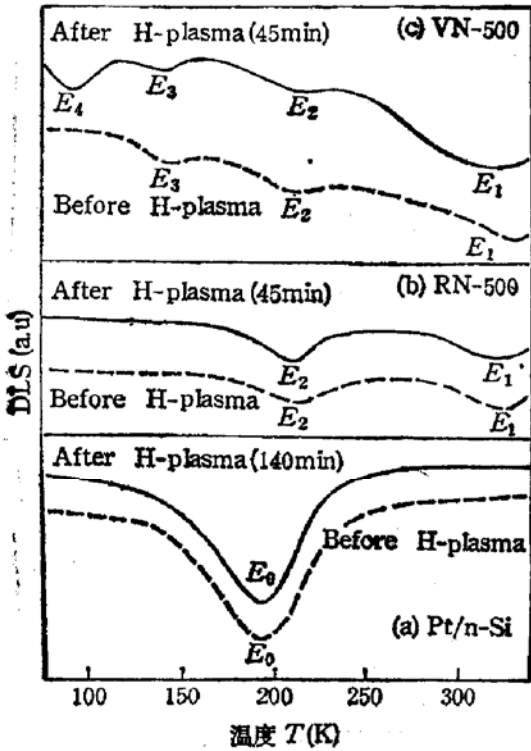


图 1 氢等离子体处理对 n-Si 衬底样品界面深能级中心的影响
(a) Pt/n-Si (b) RTA-500°C (c) VFA-500°C

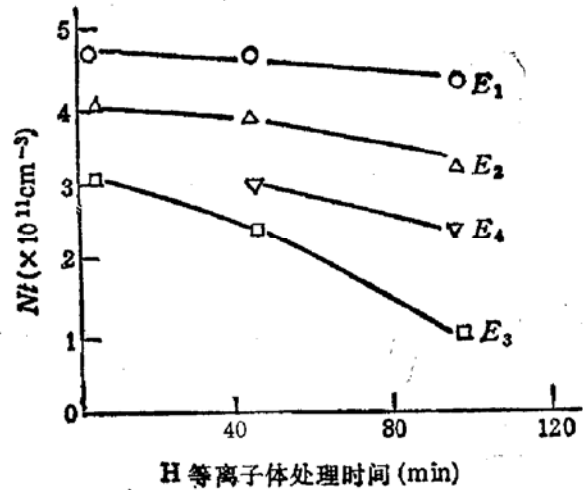


图 2 n-Si 衬底样品界面深能级 (E_1, E_2, E_3, E_4) 浓度随氢等离子体处理时间的变化

中心的根源进行了详细讨论。其中 E_1, E_2 分别与硅中间隙 Pt 和替位 Pt 有关; E_3 对应高温长时间退火过程中引入的杂质/缺陷态。由于 E_4 只出现在高温长时间退火形成的样品界面,即与 E_3 同时出现,说明 E_4 不只与 H 有关,且与热缺陷有关。因此 E_4 是 H 离子与 E_3 的络合物。

Pt/p-Si 样品在 140min H 等离子体处理之后, H_0 的能级位置发生移动,变为一个更深的深能级 $H_1(E_v + 0.28\text{eV})$, $\sigma_p = 2.1 \times 10^{-15}\text{cm}^2$, 浓度下降约一个数量级,为类施主缺陷中心,如图 3(a)所示。文献[1,4]中 H_0 被认为与 Pt 原子有关,H 处理之后, H_0 被 H_1 代替,说明 H_1 是 Pt 原子与 H 原子或离子络合而产生的。对 RP-300, RP-400, RP-600, VP-300 和 VP-500 五种样品进行不同时间 H 等离子体处理之后, 可以看到: (1) H_0 消失, 出现新的深能级 H_1 ; (2) H_x 被逐步消除; (3) H_2 无明显变化。其中 H_2 与 Si 中的 Pt 原子有关,是一个两性能级; H_x 则与退火产生的热缺陷有关^[1,4]。图 3(b) 为 VP-500 样品 H 处理过程中 DLTS 谱的变化。45min H 处理之后, H_x 消失,而 H_0 显露出来;继续处理 (165min), H_0 被 H_1 代替。其它样品结果类似。

3.2 对 C-V 特性和势垒高度的影响

图 4 中的曲线 A、A' 分别代表 Pt/n-Si 接触在 140min 的 H 处理前后由 C-V 特性得到的 $C^{-2}-V_r$ 关系,其中 V_r 为所加反向偏压。显然,H 等离子体对这种样品的势垒特性无明显改善。图 4 中的曲线 B、B' 则分别代表 Pt/p-Si 接触在 140min 的 H 处理前后由 C-V 特性得到的 $C^{-2}-V_r$ 关系。虽然 H 处理后势垒电容发生较大的变化,但 $C^{-2}-V_r$ 关系变为折线,在 $V_r = 0.7\text{V}$ 处有拐点,而且直线段给出的势垒高度和载流子浓度不符

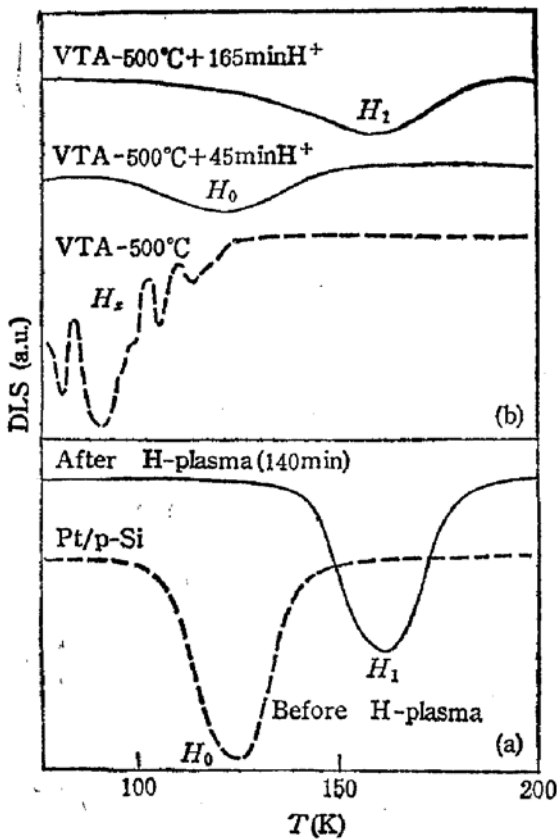


图3 氢等离子体处理对 p-Si 衬底样品界面深能级中心的影响
(a) Pt/p-Si (b) VFA-500°C

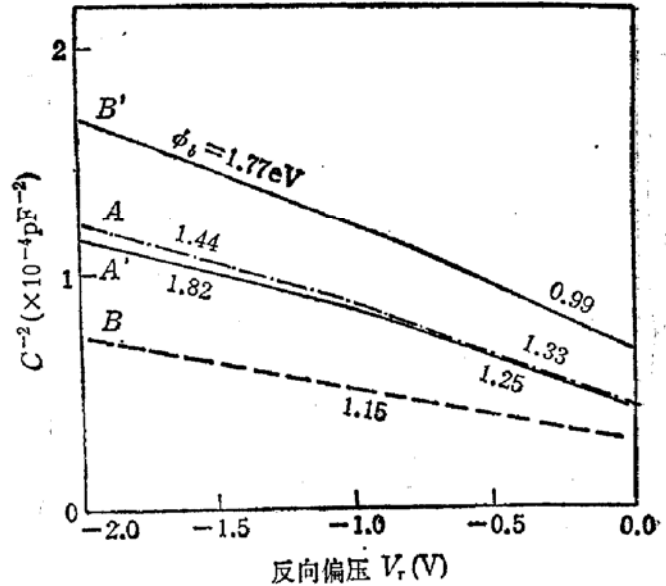


图4 Pt/n-Si 和 Pt/p-Si 接触二极管的 $C^{-2}-V_r$ 关系在氢等离子体处理前后的变化

台实际情况,说明仍然不是理想的 Schottky 势垒。

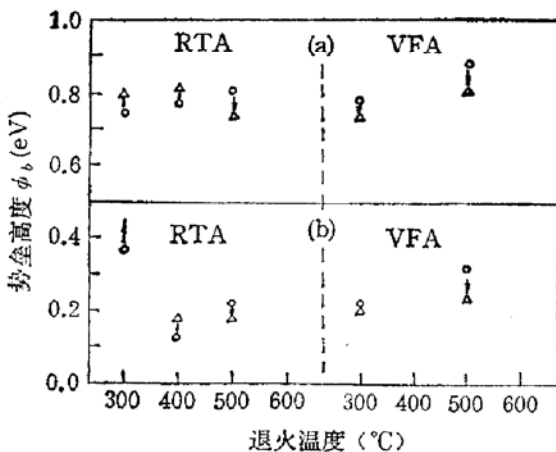


图5 氢等离子体对 Pt 硅化物/硅 Schottky 势垒高度的影响
(a) n-Si (b) p-Si, (O)和(Δ)分别表示处理前后的值

对于 PtSi/Si 和 Pt₂Si/Si 两种类型的硅化物/硅 Schottky 二极管, 45min 的 H 处理对它们的势垒高度有不同程度的改变。利用 C-V 法测量势垒高度的实验误差约为 ±0.02 eV^[1]。图 5(a) 所示为 n-Si 衬底五种样品的势垒高度变化; 图 5(b) 为 p-Si 衬底五种样品的势垒高度变化。其中(O)表示 H 处理之前的势垒值; (Δ)表示 H 处理之后的势垒值。

4 讨 论

实验结果(图 1, 图 2 所示)表明, H 等离子体处理对 E₀, E₁, E₂ 三个深能级没有明显影响。这一方面是因为 H 离子主要对 Si 中一些特定的缺陷有作用, 特别是在钝化悬挂键和热缺陷方面比较有效, 故对 E₂ 有明显效果。但对于产生 E₁, E₂ 的间隙 Pt 和替位 Pt 原子可能没有作用。E₀ 是一个比较复杂的深中心, 被认为是由 Pt, Si 及其它杂质和缺陷络合而产生的^[4], 这样就不难理解 H 离子对其没有明显作用的事实。另一方面实验

中 H 等离子体处理都是在室温下进行的, 有可能 H 原子或离子在进入 Si 体内后能量会大大下降, 从而降低了它的钝化作用。

与 E_0 不同, H_0 在 H 处理之后被另外一个浓度较低的新能级 H_1 代替。这是因为 H_0 主要与 Pt 原子有关, 并且在形成硅化物后浓度大大下降。当进行 H 处理时有可能在 H 原子/离子的作用下, 使得 Pt 原子容易与杂质/缺陷重新络合而形成 H_1 。因此相对 H_0 , H_1 是一个比较稳定的深中心, 而且有许多报道^[5,6]。类似于 E_1, E_2 , H 处理对与 Pt 原子有关的 H_2 无明显作用, 但对与退火过程有关的 H_x , H 等离子体可以减少或消除这个缺陷中心, 图 3(b) 清楚地表示了这种变化。

以上分析说明, H 等离子体并非对任何杂质/缺陷的消除都有效, 而只是对一些不稳定的缺陷态(特别是有空位存在时) 和热处理过程中引入的杂质/缺陷态有比较明显的效果。

比较图 4 中的 A, A' 曲线, H 等离子体处理后 Pt/n-Si 接触的 $C-V$ 特性没有明显变化, 结合 E_0 的情况, 可以肯定这种界面上的杂质/缺陷态比较稳定。当然, 也可能是由于 E_0 分布较深, 浓度很高, 加之是在室温下进行处理, 使得 H 等离子体的钝化作用还没有显示出来。比较图 4 中的 B, B' 曲线可知, H 等离子体对 Pt/p-Si 界面的势垒电容有较大的影响, 可以部分消除界面态产生的附加电容, 尤其是在界面附近更为明显, 使得势垒的 $C-V$ 特性有所好转。因此我们认为, H 等离子体可以部分钝化界面上的缺陷, 这正表现为 H_0 被 H_1 所取代。尽管如此, 140min 的 H 处理, 并没有使 Pt/p-Si 界面变为比较理想的 Schottky 势垒, 说明此时界面上浓度较高的缺陷态 (H_1) 仍然对势垒有明显影响。

由图 4 和图 5 可见, Pt 硅化物/Si 接触的势垒高度值与现已发表的结果接近, 而 Pt/n-Si 和 Pt/p-Si 接触的势垒值远远偏离公认的结果。这是因为在我们所采用的这种样品制备条件下, 由于界面存在严重的互混, 改变了耗尽区的空间电场分布, Pt/Si 接触并没有形成比较理想的肖特基势垒, 因此其 $C-V$ 特性很差; 而退火之后, 硅化物的形成大大改善了界面的互混情况, 形成比较理想的肖特基势垒。这一点已在文献[1]中详细讨论。

图 5(a)(b) 表明, Pt 硅化物/硅 Schottky 势垒高度在 H 处理前后也有不同程度的变化。对于高温长时间退火的样品, H 等离子体的作用表现为降低其势垒高度。这些样品一方面有新的深能级 (E_3, H_x) 出现, 另一方面有较高的势垒。显然这两种现象之间有一定的联系, 既然 H 等离子体处理可以完全或部分消除退火过程中引入的热缺陷, 那么就不难理解 H 等离子体对势垒高度的降低作用, 其根本原因在于改善了界面状态。但是, 对低温快速退火样品, H 等离子体的作用却不同。由于此时界面上不存在可以被 H 等离子体钝化的杂质/缺陷态, 势垒高度不但没有下降, 反而略有上升。这可能是由于在 H 处理过程中, 等离子体会在本来比较完整的界面上引起新的缺陷或改变载流子浓度, 从而造成势垒高度的变化。

综上所述, H 等离子体对势垒的影响主要表现在对一些缺陷/杂质的钝化作用。H 离子/原子可以消除退火过程中引入的热缺陷态, 从而消除它们对势垒的影响; 也可以钝化界面上的一些不稳定缺陷(如空位等)。但对于比较完整的界面, H 等离子体的作用则相

反,有可能在界面引起新的缺陷,以及改变势垒的特性和高度。

5 结 论

1. H等离子体并非对界面上任何杂质/缺陷态都有钝化作用,而只是对某些缺陷(如空位等)有比较明显的作用,从而改善界面情况和势垒特性。

2. H等离子体可以完全或部分消除退火过程中在界面引入的热杂质/缺陷态(如 E_3 , H_1 等),同时消除它们对势垒高度的影响。

3. 对于本来比较完整的界面,H等离子体处理有可能在界面引起新的缺陷,以及改变势垒的特性和高度。

致谢 本工作得到中国科学院上海技术物理所的资助和中国科学院半导体所孙国胜同志的大力帮助,在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] 丁孙安: 中国科学院半导体所博士论文(1992). 丁孙安,许振嘉,红外与毫米波学报,1993,12(5): 385.
- [2] S. J. Pearton *et al.*, in "Defects in Semiconds-15", ed., G. Ferenczi, Trans. Tech., Switzerland (1988); Appl. Phys., 1987, A43:153.
- [3] 卢励吾,蔡田海,阮圣央,许振嘉,半导体学报,1983,4: 455.
- [4] C. C. Hsu, S. A. Ding, Lu Liwu and Zhou Jie, Appl. Sur. Sci., 1993, 70171:438.
- [5] A. O. Ewarye and E. Sun, J. Appl. Phys., 1976, 47:3172.
- [6] K. P. Lisiak and A. G. Milnes, Solid State Electron, 1976, 18:533.

Effect of Hydrogenation on Pt/Si and Pt-Silicides/Si Interfaces

Ding Sun'an and Xu Zhenjia

(Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(Laboratory for Surface Physics, Beijing 100080)

Abstract Hydrogen plasma treatment was used to study the effect of hydrogen at the Pt/Si and Pt-silicides/Si interfaces, including the effect on deep centers as well as Schottky barrier heights. The experimental results show that some defects/impurities, especially those deep centers produced during annealing at high temperature for long time, can be passivated or annihilated by hydrogen. In other words, hydrogenation can change the distribution of defect/impurity at the interfaces and the Schottky barrier heights at the same time.

PACC: 5240H,7155

Received 17 December 1991, revised manuscript received 25 February 1993