

Si(111)表面在 NH_3 气氛下形成 Si_3N_4 薄膜的 STM 研究*

翟光杰[†] 杨建树^{††} 陈显邦 王学森

(香港科技大学物理系, 香港九龙清水湾)

(1999 年 2 月 28 日收到; 1999 年 5 月 24 日收到修改稿)

利用扫描隧道显微镜 (STM) 对 Si(111) 在氨气气氛下进行氮化所获得的氮化硅薄膜形貌和表面结构进行了系统分析, 结果表明在 1075—1275 K 的温度下对 Si(111) 进行氮化可以获得较平整的晶态 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 薄膜, 并在氮化膜表面观察到了 Si_3N_4 (0001) 表面的 (4×4) 再构.

PACC: 0760P; 6820; 6855; 7755

1 引 言

氮化硅以突出的高温及化学稳定性、硬度和介电性能, 使其在工程领域中获得广泛的应用^[1], 特别在微电子器件制造中被作为氧化掩膜、MOS 器件中的介电层, 从而受到了科研工作者的重视^[2,3].

利用不同含 N 气体如 NH_3 ^[4-7], NO ^[8,9] 和原子氮^[10,11] 对 Si(111) 进行氮化的实验研究在近十几年里相当活跃. 尽管采用的实验方法不同, 但氮化硅膜在高温下形成过程非常类似, 通常在 1075—1275 K 形成氮化膜. 然而对氮化膜的具体结构及氮化条件对其影响的规律还缺乏充分研究.

最近的低能电子衍射 (LEED) 分析研究表明, Si(111) 在氮化后出现以 3.07 nm 为周期且三度对称的表面结构. 因这个周期为 Si(111) 面 1×1 周期 ($a_{\text{Si}} = 0.384$ nm) 的八倍, 常被称为“ 8×8 ”表面再构^[12]. 虽然已有人利用 STM 对 Si(111) 表面氮化进行了一些研究, 但仅仅在 Si(111) 氮化表面观察到了 1.02 nm 的周期结构^[5,8,12]. Si(111) 氮化表面出现 1.02 nm ($8/3 \times a_{\text{Si}}$) 的周期结构可以较好地与 LEED 花样中的 $(3/8, 0)$ 光点比其他光点更亮的事实相吻合, 而被描述为“ $8/3 \times 8/3$ ”结构, 也有文献因没有观察到 3.07 nm 这样的周期结构的报道而将“ 8×8 ”LEED 图样解释为来源于 1.02 nm 的周期结

构. 由于 1.02 nm 的周期结构不能完全解释“ 8×8 ”衍射花样, 同时“ $8/3 \times 8/3$ ”结构与我们已知氮化硅晶体结构之间的关系难以对应. “ 8×8 ”和“ $8/3 \times 8/3$ ”是参照 Si 晶格常数而非薄膜本身结构来表达氮化硅膜表面结构的周期性. 这些表面构造是否及如何能与氮化硅本身的晶体结构相关联还是一个有待解决的问题.

本文介绍了 Si(111) 在 NH_3 气氛下氮化及氮化后经超高真空退火样品的 STM, LEED 及俄歇电子能谱 (AES) 分析结果. 观察了氮化硅膜在 Si(111) 表面的形成过程, 结果表明氮化硅膜在 Si(111) 表面开始以岛状方式生长, 最终形成完整的晶态氮化膜. 在氮化初期能观察到“ $8/3 \times 8/3$ ”表面结构. 随着氮化条件的改善, 在氮化膜表面观察到了 3.07 nm 的周期结构, 与“ 8×8 ”LEED 图样相对应, 我们将其解释为 Si_3N_4 (0001) 表面出现的 (4×4) 表面再构.

2 实验方法

本实验在一套超高真空系统中进行. 设备有两个真空室, 即样品制备室和样品分析室, 由一阀门隔开. 样品制备室的背景真空优于 2×10^{-8} Pa, 配有精细漏阀控制的氨气入口和电子轰击样品加热台. 氮化在此真空室内进行. 在氮化过程中, 氨气通过漏阀由小管直接引至样品表面, 小管出口与样品之间的

* 香港特别行政区研究拨款委员会 (RGC) 资助的课题.

[†] 中国科学院物理研究所访问学者.

^{††} 复旦大学物理系访问学者.

距离约为 1 cm. 氮化时的氨气流量由真空室的电离规读数作定性监测, 样品前的氨气气压比真空计读数估计要高一个数量级, 甚至可能更多. 样品分析室内的背景真空优于 8×10^{-9} Pa, 配有样品加热台、俄歇电子能谱、低能电子衍射仪及扫描隧道显微镜. AES 和 LEED 分析在样品经过处理后立即进行, STM 分析在样品冷却到室温后进行, 冷却过程通常需要 2 h. 本实验所采用的加热方式为电阻丝加热 + 电子轰击样品背面, 用红外测温仪进行光学测温. 实验所用氨气纯度为 99.99%. Si(111) 样品在氮化前, 需在 875 K 经过长时间 (> 12 h) 除气, 再加热至 1150 K 去除氧化层及 1475 K 瞬间加热获得 (7×7) 清洁表面 (经过 LEED 和 STM 核实). 所有 STM 实验过程采用恒定电流模式进行扫描, 以 W 丝经电化学处理后作为针尖. 本文 STM 图像都是以灰度显示测得的表面高度, 亮区表示较为凸起, 扫描的平均倾斜本底已被扣除, 但对于漂移或非线性导致的畸变未作修正.

3 实验结果及分析

将 Si(111)- (7×7) 表面的 300 K 暴露于 3×10^{-6} Pa (电离规读数, 下同) 氨气环境 3 min, LEED 仍观察到 (7×7) 的衍射花样. STM 微区分析结果与 Yoshimura^[5] 和 Wolkow^[14] 等人所进行的室温吸附实验相吻合, 即 Si(111) 表面仍然保留 (7×7) 再构周期, NH_3 优先在中心顶戴原子位置产生化学吸附, 并产生原子尺度的“空隙”使 (7×7) 结构变得不完整, 位于 (7×7) 菱形元胞顶角凹洞周围的原子结构保存较好. 这些“空位”往往并非表示出现了真正的空缺, 而是因为中心顶戴原子的悬键同氮原子成键后引起局部电子态分布的改变影响了 STM 的扫描轨迹^[15]. 这些结果表明 Si(111) 在这种条件下对 NH_3 产生化学吸附及分解^[5], 但表面还没有形成氮化物覆盖层.

将暴露氨气 (1×10^{-6} Pa) 时的样品温度提高到 875 K 经 3 min 处理, Si(111) 表面的 (7×7) 结构完全消失, STM 在表面观察不到任何有序的结构 (本文未列出图像), 说明 Si 表面的原子同氨气之间产生了进一步的化学反应. 将样品在 1075 K 真空退火 3 min, 用 LEED 可以观察到 Si(111)- (7×7) 和氮化硅“ 8×8 ”混合结构的花样. STM 形貌分析结果如图 1(a) 所示, 表面出现了明显的化学刻蚀, 硅台阶边缘

因为刻蚀而向后退缩, 但仍在下层台阶上留下了一些未刻蚀的小岛. 在图中的三个台阶层面上, 存在大量较均匀地分布的多边形凹区. 为了弄清细节, 图 1

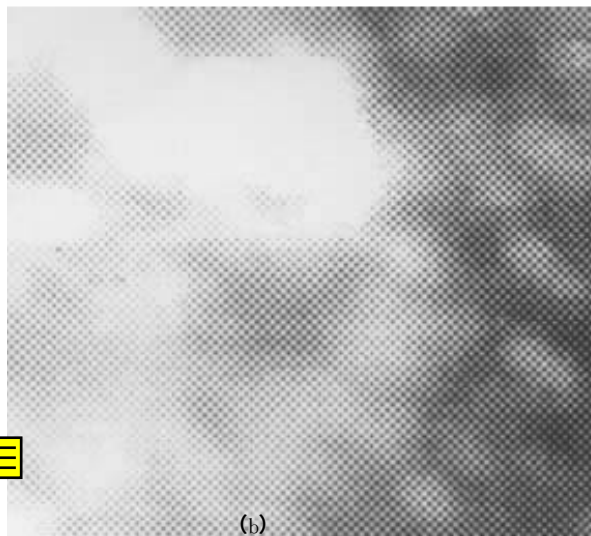
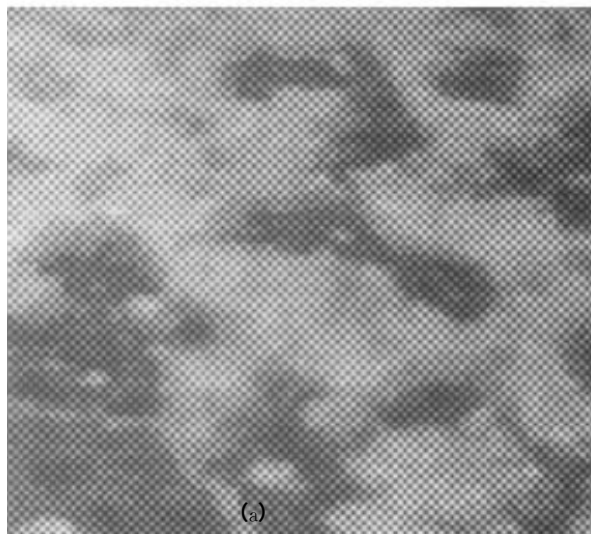


图 1 Si(111) 在 875 K 暴露于氨气, 并经 1075 K 真空退火后的 STM 分析结果. (a) 图中 A 所示为硅原始台阶因化学刻蚀所遗留下的小岛. 区域面积为 $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$, 样品偏压 $V_s = 2.3 \text{ V}$, 额定隧道电流 $I_t = 0.3 \text{ nA}$. (b) 为小尺度的扫描图像, 图中凹区为“ $8/3 \times 8/3$ ”结构, 与硅 (7×7) 表面再构共存. 区域面积为 $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$, $V_s = 3.1 \text{ V}$, $I_t = 0.3 \text{ nA}$. 左上角插图 (B) 为方框内图像

(b) 展示了在小范围进行扫描的 STM 图像. 图中较高平面的区域可以看到 (7×7) 或 (9×9) 再构, 而在凹区则是以 1.02 nm 为周期的“ $8/3 \times 8/3$ ”结构, 可以认为凹区是开始形成的氮化硅岛.

由于加热退火过程在超高真空环境下进行, 因此形成氮化硅的氮来源于硅表面本身所吸附的氨气和固溶的氮, 表明在 875 K 条件下暴露于氨气后表

面氮原子的含量比较高,同时表面结构无序也说明在 875 K 条件下难以形成晶态的氮化膜. 硅台阶边缘在退火后出现明显的刻蚀现象,一般被认为是氨气中混有的少量 H₂O 而导致的化学反应使表面失去少量的硅所致^[13],但考虑到氨在硅表面吸附后分解出大量的 H 原子,氢与硅结合后以硅氢化合物的形式脱附也可造成表面失硅. 1075 K 的温度已足以使氮聚集和表面 Si 原子进行重新排列,形成‘ $8/3 \times 8/3$ ’氮化硅岛和新的 Si(7×7)和(9×9)表面再构区域.

将 Si(111)-(7×7)表面在 1075 K 暴露于 1×10^{-6} Pa 氨气环境 3 min,LEED 显示出现了典型的‘ 8×8 ’的花样(如图 2 所示),而(7×7)光点变得很弱,表明硅表面被进一步氮化. STM 的分析结果如图 3(a)所示,图中存在多边形和三角形的小岛,与图 1 相比不同的是很多岛显得凸起. 我们很容易在

于(7×7)硅岛内部,且大尺度的孔隙形状和取向正如图 3(a)所示与硅岛相近,进一步的研究表明,形成空隙的硅岛数目和空隙的尺度随回火温度提高而有所增加,在回火温度超过 1175 K 时尤为显著,表



图 2 Si(111)表面在 1075 K 暴露于 1×10^{-6} Pa 氨气环境 3 min 出现的‘ 8×8 ’的衍射图样,电子能量为 35 eV

小尺度的 STM 扫描图像中看出这种差异. 如图 3(b)所示,凸起的岛表面可以看到硅(7×7)结构,说明三角形的小岛为未被氮化的硅. 表面形成的氮化硅连成一片而将未氮化的硅隔离开而形成小岛. 氮化物岛与硅在表面的界线取向可以由其与(7×7)表面的关系得出,通常以 Si<110>方向为主,只有极少例外. 这说明氮化硅和硅之间的界面线张力在硅的<110>方向为最小. 氮化区域的表面原子结构周期主要为 1.02 nm,即‘ $8/3 \times 8/3$ ’再构. 在氮化过程中薄膜表面会形成一些孔隙,其形成机理尚不完全清楚,在实验中我们注意到小尺度的孔隙普遍存在

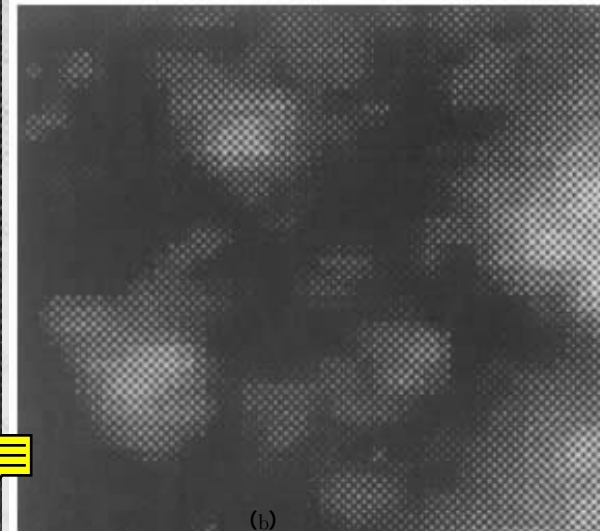
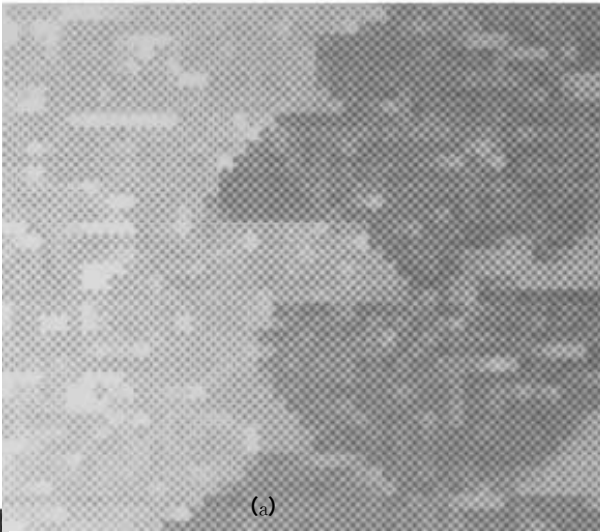
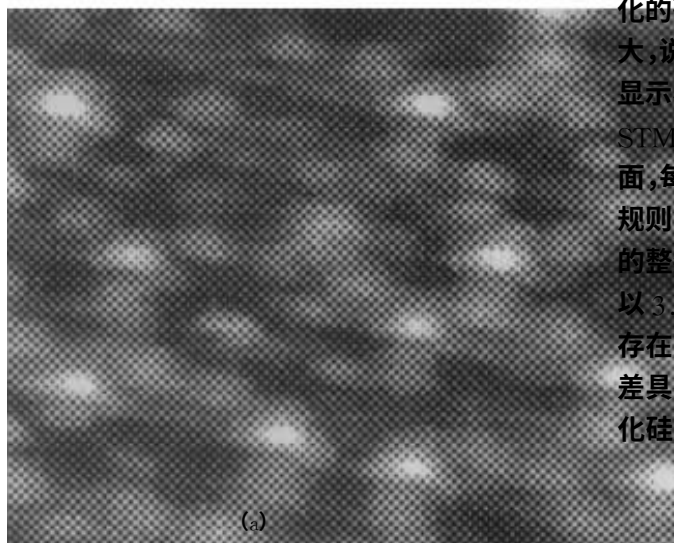


图 3 Si(111)在 1075 K 暴露于氨后的 STM 分析结果,大尺度的分析结果显示主要有三个层面,三角形的小岛分布于其上,同时存在一些三角形的孔隙,将层面分割成薄片状. 小尺度的分析结果显示三角形的小岛为具有(7×7)再构的硅岛,硅岛以外的区域为‘ $8/3 \times 8/3$ ’结构区域. (a)区域面积为 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$, $V_s = 3 \text{ V}$, $I_t = 0.3 \text{ nA}$; (b)区域面积为 $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$, $V_s = -2.05 \text{ V}$, $I_t = 50 \text{ pA}$. 图(b)左下角插图为‘ $8/3 \times 8/3$ ’区域的放大图像

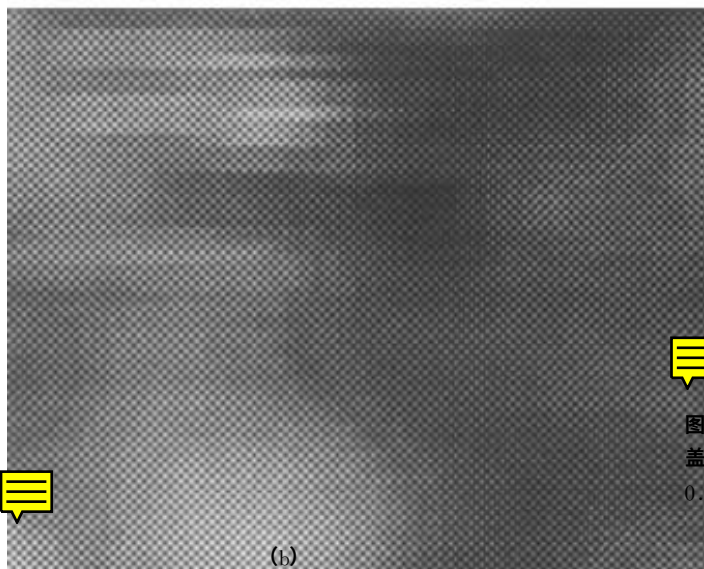
明孔隙的形成和长大与是否存在额外氮供应无关,因此可以认为孔隙产生于硅岛,并且是由于向氮化区提供硅原子而造成表面下陷所致.

将上述在 1075 K 氮化的样品经 1175 K 退火后,其 LEED 图样及大尺度形貌未出现明显变化,样品表面仍然保留 Si(7×7)岛. 在原子尺度上我们

用 STM 却观察到了新的表面结构. 从图 4(a) 中可以看到, 在硅岛以外的大部分区域显然有某种与图 3(b) 中 ' $8/3 \times 8/3$ ' 区域明显不同的构造存在, 表现为网状结构. 这种结构尚未见其他研究工作者报道.



(a)



(b)

图 4 Si(111) 经 1075 K 氮化及 1175 K 真空退火后的 STM 图像, 在表面可以观察硅岛和具有周期为 3.07 nm 的构造, 这种构造被认为是 $\text{Si}_3\text{N}_4(0001)$ 上的 (4×4) 再构. (a) 图中中间的 (7×7) 硅岛上存在一小孔隙, 周期的区域有周期为 3.07 nm 的构造 (区域面积为 $51 \text{ nm} \times 51 \text{ nm}$, $V_s = 3 \text{ V}$, $I_t = 0.3 \text{ nA}$); (b) 图为 $\text{Si}_3\text{N}_4(0001)$ 上的 (4×4) 再构精细扫描图, 所标四边形的边长为 3.07 nm, 可分成两个不等价的等边三角形 (区域面积为 $15 \text{ nm} \times 15 \text{ nm}$, $V_s = 3.3 \text{ V}$, $I_t = 0.2 \text{ nA}$)

图 4(b) 给出这种结构较高分辨率的 STM 图像, 图中标出了最小的菱形原胞. STM 测量结果显示菱形的边长为 3.07 nm, 可以将原胞划分成两个等边三角形, 很明显地可以看出这两个三角形不等价. 在 1075 K 以上温度进行氮化的样品上都可以见到这

种微观结构存在于氮化区表面.

在 1175 K 或 1275 K 将 Si(111) 表面暴露于 $3 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 氨气进行氮化 20 min, LEED 衍射为 ' 8×8 ' 结构, (7×7) 光点完全消失. AES 测量显示氮及氮化的硅信号强度不再随氮化时间的加长而明显增大, 说明表面的 (自) 氮化趋于饱和状态. STM 图像显示表面形成了鳞片状薄膜覆盖层, 图 5 为典型的 STM 形貌分析结果, 可以看出, 薄膜完全覆盖了表面, 每一鳞片状薄膜的表面较平整, 边缘形状也比较规则, 它们之间的高度差的 STM 测量值为 0.29 nm 的整数倍, 最小的台阶高度为 0.29 nm. 平台上出现以 3.07 nm 为主的周期性结构. 氮化硅表面上普遍存在的这种周期结构, 以及氮化硅膜层面间的高度差具有确定的值都证实在本实验条件下所形成的氮化硅膜为晶态膜.



图 5 Si(111) 在 1175 K 氮化后的表面, 鳞片状氮化硅膜覆盖整个表面. 区域面积为 $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$, $V_s = 4 \text{ V}$, $I_t = 0.15 \text{ nA}$

已知氮化硅晶体结构有两种, 即 β 和 α 氮化硅^[1]. 这两种结构都为六方结构, 每一 (0001) 层面上的原子相对分布相同, 不同之处在于堆垛次序. β - $\text{Si}_3\text{N}_4(0001)$ 的堆垛次序为 ABAB, 晶格常数为 $a_0 = 0.76 \text{ nm}$, $c_0 = 0.290 \text{ nm}$; 而 α 相的堆垛次序为 ABCDABCD, 晶格常数为 $a_0 = 0.7765 \text{ nm}$, $c_0 = 0.5610 \text{ nm}$. 对氮化硅和硅而言, $\text{Si}_3\text{N}_4(0001)$ 与 Si(111) 的错配度最小 ($\sim 1\%$). 图 5 所示的氮化硅薄膜最小台阶高度为 0.290 nm, 使我们倾向于认为它是 β 相 Si_3N_4 , 但 α 相存在的可能性不能完全排除. 下面我们仅以 β - $\text{Si}_3\text{N}_4(0001)$ 面的原子分布为基础来分析 STM 所观察到的周期性.

图 6 是 β - $\text{Si}_3\text{N}_4(0001)$ 面两层的原子分布示意

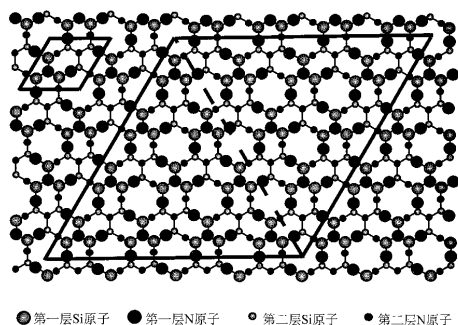


图 6 β -Si₃N₄(0001)面无再构时表层的原子分布图,左上部的
小菱形为最小原胞,边长为 0.76 nm,中部大菱形为 (4×4) 再
构元胞所占的区域

图,左上部的小菱形为最小原胞,边长为 0.76 nm,中间大菱形由 16 个原胞组成的 (4×4) 再构单元,其尺度与 STM 所观察到的 3.07 nm 完全吻合,把该菱形分成两个等边三角形,可以发现两个三角形不等价.另外,图 4 显示的菱形单元内部所有三度旋转对称的结构都能符合图 6 中 (4×4) 元胞里相应位置的对称性.我们认为在氮化硅表面所观察到的 3.07 nm 的周期结构为 β -Si₃N₄(0001)的 (4×4) 表面再构.基底原有的一些对称性在表面再构时会被破坏,因此,并非图 6 中 (4×4) 元胞内的所有对称都能在图 4 的元胞中出现.由于再构的单元较大,涉及到氮化硅表层几百个原子,再构的完整性很容易受氮化及后处理条件的影响.我们的 STM 图像已经为寻找 (4×4) 再构的原子结构提供了初步的线索,但这一结构的最后确定还有待实验和理论上的进一步努力.

4 结 论

Si(111)表面在高温条件下与氨气反应可以形成晶态 Si₃N₄. Si₃N₄(0001)与 Si(111)面平行.在氮化膜形成初期,氮化物形成小岛且氮化表面形成‘ $8\sqrt{3} \times 8\sqrt{3}$ ’结构,随着氮化程度的加深,氮化物岛不断长大,并形成完全覆盖表面的氮化膜.在 1075 K 以上温度氮化或退火后, Si₃N₄(0001)膜表面普遍形成 (4×4) 再构.

- [1] D. R. Messier, W. J. Croft, in “Growth Mechanisms and Silicon Nitride”, edited by W. R. Wilcox (M. Dekker, New York, 1982), p. 131.
- [2] I. Kobayashi, T. Ogawa, S. Hotta, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992), 336.
- [3] A. V. Gelatos, J. Kanicki, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(1990), 1197.
- [4] C. Maillot, H. Roulet, G. Dufour, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B2** (1984), 316.
- [5] M. Yoshimura, E. Takahashi, T. Yao, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B14**(1996), 1048.
- [6] L. Kubler, E. K. Hill, D. Bolmont, G. Gewinner, *Surf. Sci.*, **183** (1987), 503.
- [7] S. M. Cherif, J. P. Lacharme, C. A. Sebenne, *Surf. Sci.*, **243** (1991), 113.
- [8] B. Rottger, R. Klieke, H. Neddermeyer, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B14**(1996), 1051.
- [9] M. Nishijima, K. Edamoto, Y. Kubota, H. Kobayashi, M. Onchi, *Surf. Sci.*, **158**(1985), 44.
- [10] K. Edamoto, S. Tanaka, M. Onchi, M. Nishijima, *Surf. Sci.*, **167**(1986), 285.
- [11] D. Bolmont, J. L. Bischoff, F. Lutz, L. Kubler, *Appl. Phys. Lett.*, **59**(1991), 2742.
- [12] E. Bauer, Y. Wei, T. Muller, A. Paulovska, I. S. T. Tsong, *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 17891.
- [13] A. Feltz, U. Memert, R. J. Behm, *Surf. Sci.*, **314**(1994), 34.
- [14] R. Wolkow, Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 1049.
- [15] Ph. Avouris, *J. Phys. Chem.*, **94**(1990), 2246.

STM STUDIES OF SILICON NITRIDE FILMS GROWN ON Si(111) BY EXPOSING TO NH₃ *

ZHAI GUANG-JIE[†] YANG JIAN-SHU^{††} NELSON CUE WANG XUE-SEN

(Department of Physics, Hong Kong University of Sciences and Technology Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong)

(Received 28 February 1999; revised manuscript received 24 May 1999)

ABSTRACT

The morphology and surface structures of silicon nitride films grown on Si(111) by exposing to ammonia at high temperature have been systematically studied using scanning tunneling microscopy. The results showed that flat β -Si₃N₄ crystalline films could be obtained at a nitridation temperature of 1075—1275 K. A (4×4) reconstruction of β -Si₃N₄(0001) was observed on the nitride film.

PACC: 0760P; 6820; 6855; 7755

* Project supported by the Research Grants Council of the Hong Kong Government.

[†]Visiting scholar from the Institute of Physics, CAS, Beijing, P. R. China.

^{††}Visiting scholar from Fudan University, Shanghai, P. R. China.