

06;12
©1995

ТЕРМИЧЕСКАЯ НИТРИДИЗАЦИЯ Si(110) В АТМОСФЕРЕ АММИАКА

*А.А.Саранин, О.Л.Тарасова, В.Г.Котляр,
Е.А.Храмцова, В.Г.Лифшиц*

Нитридизация поверхности Si(110) аммиаком (NH_3) исследована методами электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) и дифракции медленных электронов (ДМЭ). Процесс проводился в интервале температур 560–1050 °С при низком давлении аммиака (10^{-5} – 10^{-6} Тор). Найдено, что реакция происходит в 2 стадии: начальная, быстрая стадия до 500 Л экспозиции, и вторая, более медленная, достигающая насыщения при больших значениях экспозиции. Данные ЭОС показывают, что механизм роста определяется температурой процесса. При высоких температурах нитрид кремния растет в виде трехмерных островков, а после заполнения ими поверхности механизм роста меняется на послойный. При низких температурах нитридизация практически с самого начала происходит как послойный процесс во всем диапазоне экспозиций. Во время термической реакции исходная структура поверхности Si(110) постепенно превращается в структуру нитрида кремния с гексагональной симметрией и вектором элементарной ячейки, равным 2.85 Å.

Нитрид кремния — один из важнейших материалов для полупроводникового производства. Современная тенденция микроминиатюризации предъявляет высокие требования к процессам формирования границы раздела полупроводник-диэлектрик. В этой связи возникает необходимость исследования начальных стадий роста пленок и изучения границы раздела.

Хотя термическое взаимодействие поверхностей Si(100) и Si(111) с аммиаком уже достаточно хорошо изучено с помощью многочисленных методов исследования; поверхность кремния с ориентацией Si(110), представляющая определенный интерес, до настоящего времени остается мало изученной. Сравнение результатов термической нитридации аммиаком поверхностей Si(100) и Si(111) [1–3, 6–12] показывает, что упорядоченные структуры образуются только на поверхности с ориентацией (111). При этом в зависимости от температурного режима и количества примеси углерода формируются структуры Si(111) 8×8-N или “ква-

друплетная” [13]. Исследования механизмов процессов нитридации показало их сходство для обеих ориентаций в области высоких температур. На начальной стадии такой реакции происходит формирование трехмерных островков нитрида кремния, а после заполнения ими поверхности — послойный рост аморфной пленки.

Недавно в качестве источника азота для нитридации поверхности Si(110) была использована гидразойная кислота (HN_3) [14]. Исследования показали, что при температурах $\cong 1350$ К происходит формирование Si_3N_4 . Однако в работе не были приведены данные, касающиеся кинетики процесса роста, поверхностной структуры пленки или возможной модели роста.

В настоящей работе мы изучали термическую (560–1050 °С) нитридацию Si(110) в атмосфере аммиака при низких давлениях 10^{-5} – 10^{-6} Тор. Было найдено, что нитридация является двустадийным процессом: наиболее быстрая начальная стадия после экспозиции 500 Л сменяется более медленной, достигающей насыщения при больших значениях экспозиции. Данные ЭОС показывают, что механизм роста зависит от температуры. При более высоких температурах подложки формирование нитрида кремния на начальных стадиях происходит за счет разрастания трехмерных островков, а после заполнения поверхности — послойно. При низких температурах процесс нитридации является послойным во всем диапазоне экспозиций. Во время взаимодействия с аммиаком исходная структура поверхности Si(110) постепенно превращается в структуру нитрида кремния с гексагональной симметрией и длиной вектора элементарной ячейки 2.85 Å.

Эксперимент

Исследования проводили в сверхвысоковакуумной установке (СВВ) с базовым давлением $2 \cdot 10^{-10}$ Тор. Контроль структуры и химического состава поверхности осуществляли при помощи ЭОС и ДМЭ. В качестве подложек использовали пластины кремния с кристаллографической ориентацией (110), легированные фосфором с проводимостью 20 Ом·см. Атомарно-чистую поверхность получали высокотемпературным прогревом образца в СВВ при 1200–1250 °С, после чего от поверхности образца наблюдалась картина ДМЭ “2×16” со слабыми признаками структуры (1×5), вызванными присутствием очень малого количества примеси никеля [16–19]. Однако с помощью электронной Оже-спектроскопии наличия каких-либо химических примесей на поверхности не обнаружено. Реакцию проводили в диапазоне температур 560 – 1050 °С при экспозиции

в атмосфере аммиака низкого давления 10^{-5} – 10^{-6} Тор. Химически чистый аммиак напускали в камеру через цельнометаллический натекаатель.

Как показали данные ЭОС, во всех экспериментах при экспозиции нагретой подложки Si(110) в атмосфере аммиака наблюдается одинаковая последовательность изменения характера Оже-спектров. Интенсивность Оже-пика Si-LVV (91.5 эВ), которой соответствует непрореагировавшему кремнию, уменьшается со временем экспозиции, а положение его постепенно сдвигается от 91.5 до 90 эВ. В то же самое время наблюдаются появление и рост двух новых пиков: N-KLL Оже-пика азота (379 эВ) и Si-LVV Оже-пика (84 эВ) нитрида кремния, сформированного на поверхности образца. По мере увеличения экспозиции Оже-пики N-KLL (379 эВ) и Si-LVV (84 эВ) достигают величины насыщения. Аналогичные Оже-переходы в спектрах ЭОС наблюдались для Si_3N_4 в работе [15]. Отметим, что исходный Оже-пик Si-LVV (91.5 эВ), положение которого сдвигается в процессе роста нитрида кремния до значения 90 эВ, полностью не исчезает. Это может быть связано с присутствием чистого кремния на поверхности или с наложением сигнала от подложки, вызванным конечной толщиной формирующегося слоя.

На рис. 1 показана типичная зависимость заполнения поверхности образца нитридом в экспозиции в аммиаке при трех различных температурах: 560, 750 и 900 °С. При температурах выше 900 °С кинетические кривые совпадают с кривой для 900 °С и не показаны здесь. Заполнение поверх-

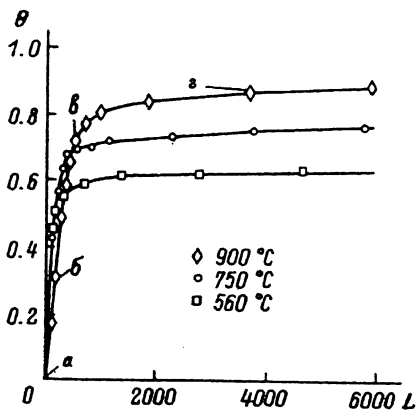


Рис. 1. Зависимость заполнения поверхности образца от экспозиции в аммиаке при различных температурах подложки. Толщины пленок при насыщении приблизительно 9, 5 и 3 Å для 900, 750 и 560 °С соответственно. Картины ДМЭ, наблюдавшиеся в точках а, б, в и г представлены на рис. 2, а, б, в и г соответственно.

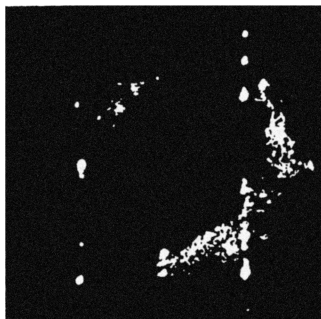
ности (Θ) определялось из соотношения:

$$\Theta = \frac{I_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{I_{\text{Si}_3\text{N}_4} + I_{\text{Si}}/a},$$

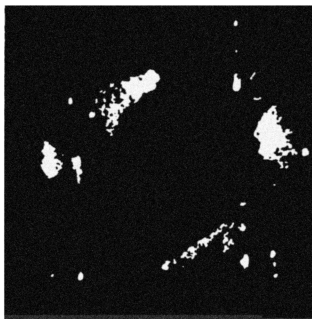
где $I_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ — интенсивность сигнала от нитрида кремния ($\text{Si LVV } 82.5 \text{ eV}$), I_{Si} — интенсивность сигнала от непрореагировавшего кремния ($\text{Si LVV } 90 \text{ eV}$), $a = I_{\text{Si}}^\infty / I_{\text{Si}_3\text{N}_4}^\infty$, I_{Si}^∞ — интенсивность сигнала от полубесконечного образца кремния и $I_{\text{Si}_3\text{N}_4}^\infty$ — интенсивность сигнала от полубесконечного образца нитрида кремния Si_3N_4 . Кинетические кривые проявляют две различные стадии. На начальной стадии при экспозициях менее $\sim 500 \text{ L}$ ($1\text{L} = 10^{-6} \text{ Тор}\cdot\text{с}$), нитридизация происходит с высокой скоростью. При дальнейшем увеличении экспозиции процесс замедляется и постепенно достигает насыщения после экспозиции в 2000 L . Значение толщины нитридной пленки в момент завершения 1-й стадии определяется температурой процесса: чем выше температура, тем больше толщина растущей пленки. Если пленку экспонировать при низкой температуре, а в конце первой стадии температуру увеличить, то ее толщина достигнет такой же величины, как если бы нитридизация с самого начала велась при этой высокой температуре.

На рис. 2 представлены результаты данных ДМЭ во время процесса нитридизации поверхности $\text{Si}(110)$ при 900°C . Приведенные дифракционные картины наблюдались в ходе процесса для тех значений экспозиции и заполнения, которые отмечены на рис. 1 точками *a*–*г*. Данные ДМЭ показывают, что при экспозиции образца в несколько десятков L в картинах дифракции чистой поверхности $\text{Si}(110)$ происходят значительные изменения. Так, на рис. 2, *б* можно видеть сосуществование рефлексов от чистой поверхности с дифракционными пятнами новой нитридной структуры. Рефлексы нитрида кремния образуют “квадруpletную” структуру в виде группы из 4-х пятен, которые ориентированы вдоль направления, параллельного направлению $[\bar{1}\bar{1}0]$ к поверхности $\text{Si}(110)$. Эволюция такой картины происходит с увеличением экспозиции до $\sim 500 \text{ L}$ (область *в* на рис. 1). Когда величина Θ достигает значения ~ 0.7 , соответствующего приблизительно окончанию 1-й стадии реакции нитридизации, происходит слияние квадруpletных рефлексов в одно пятно (рис. 2, *в*), по обеим сторонам которого вдоль направления $[001]$ возникают дополнительные двойные рефлексы. Дальнейшая экспозиция в аммиаке приводит к размыванию дифракционного изображения (область *г* на рис. 1; рис. 2, *г*).

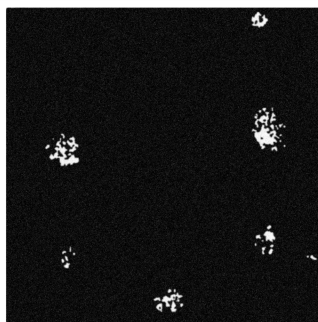
Основные особенности структурных изменений, происходящих во время термической нитридизации поверхности $\text{Si}(110)$, подобны изменениям, происходящим во время



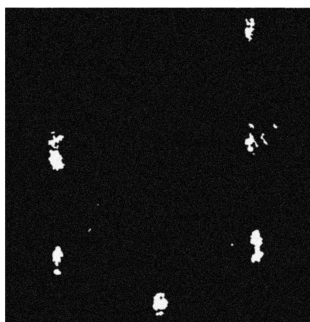
a



б



в



г

Рис. 2. Изменение картин ДМЭ во время процесса нитридации: *a* — чистая поверхность Si(110), *б* — $\Theta = 0.17$, *в* — $\Theta = 0.75$, *г* — $\Theta = 0.89$.

образования “квадруплетной” структуры на поверхности кремния с ориентацией (111) [13]. Так, период структуры нитрида Si в направлении $[\bar{1}10]$, полученный из картин ДМЭ (2.85 \AA), совпадает с периодом структуры 8×8 и “квадруплетной”. Действительно, вектора элементарных ячеек структур 8×8 и “квадруплетной”, сформированных на поверхности Si(111), определены как $3.84 \times 8/11 = 2.79$ и $3.84 \times 3/4 = 2.88 \text{ \AA}$ соответственно [4,5,13], где 3.84 \AA — расстояние между ближайшими Si атомами для нереконструированной поверхности Si(111). Вектор элементарной ячейки поверхности (110) в направлении $[\bar{1}10]$ имеет такую же величину 3.84 \AA . Период в перпендикулярном направлении (т. е. $[001]$), определенный из наших картин ДМЭ, составляет 2.44 \AA . Простое геометрическое рассмотрение пока-

зывает, что $2.46 \cong 2.85 \cdot \sqrt{3/2}$, то есть нитридная структура имеет гексагональную симметрию.

Как нитридные структуры, полученные на поверхности Si(111), так и структуру пленки нитрида, выращенного на Si(110), можно представить состоящей из кластеров Si_3N_4 [4,5,13], которые образуют гексагональную решетку с вектором, составляющим $\approx 3/4$ от периода элементарной ячейки поверхности Si(110) в направлении $[\bar{1}10]$. Присутствие дополнительных рефлексов указывает на то, что нитридная пленка формируется из разных доменов, плохо согласующихся с кристаллической решеткой поверхности Si(110).

Чтобы определить модель роста нитрида кремния при взаимодействии поверхности Si(110) с аммиаком, экспериментальные данные сравнивали с результатами модельных расчетов. Изначально мы предполагали две возможные модели роста пленки на подложке: модель послойного роста и модель разрастающихся островков постоянной толщины.

Для послойного роста изменения интенсивностей Оже-сигналов могут быть описаны следующими уравнениями:

$$I_{\text{Si}} = I_{\text{Si}}^{\infty} \exp(-d/\lambda_{\text{Si}} \cos \phi),$$

$$I_{\text{Si}_3\text{N}_4} = I_{\text{Si}_3\text{N}_4}^{\infty} (1 - \exp(-d/\lambda_{\text{Si}_3\text{N}_4} \cos \phi)),$$

$$I_{\text{N}} = I_{\text{N}}^{\infty} (1 - \exp(-d/\lambda_{\text{N}} \cos \phi)),$$

где I_{Si}^{∞} — интенсивность сигнала Si LVV от полубесконечного образца кремния; $I_{\text{Si}_3\text{N}_4}^{\infty}$ и I_{N}^{∞} — интенсивности сигналов Si LVV 84 и от N KLL 379 эВ соответственно, от полубесконечного образца нитрида кремния Si_3N_4 ; I_{Si} , $I_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ и I_{N} — интенсивности сигналов непрореагировавшего кремния (Si LVV 90 эВ), прореагировавшего кремния (Si LVV 84 эВ) и азота (N KLL 379 эВ) соответственно; d — толщина пленки нитрида кремния; $\lambda_{\text{Si}} = 3.79$, $\lambda_{\text{N}} = 9.80$ и $\lambda_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 4.71 \text{ \AA}$ — длины свободного пробега электронов различных энергий [20].

Модель разрастающихся островков постоянной толщины можно описать следующими математическими выражениями:

$$I_{\text{Si}} = (1 - \delta) I_{\text{Si}}^{\infty} + \delta I_{\text{Si}}^{\infty} \exp(-d_0/\lambda_{\text{Si}} \cos \phi),$$

$$I_{\text{Si}_3\text{N}_4} = \delta I_{\text{Si}_3\text{N}_4}^{\infty} (1 - \exp(-d_0/\lambda_{\text{Si}_3\text{N}_4} \cos \phi)),$$

$$I_{\text{N}} = \delta I_{\text{N}}^{\infty} (1 - \exp(-d_0/\lambda_{\text{N}} \cos \phi)),$$

где d_0 — толщина островка, δ — для поверхности, заполненная островками.

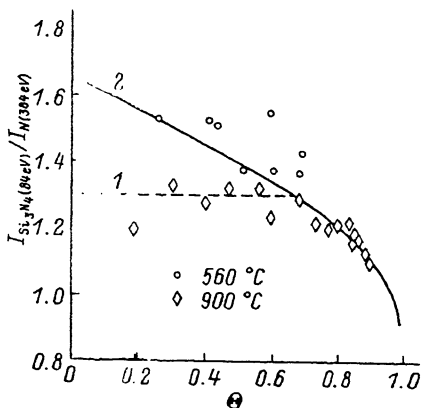


Рис. 3. Экспериментальные результаты и данные модельных расчетов: 1 — модель разрастающихся островков, 2 — модель послойного роста, кружки — экспериментальные данные для $T = 560^\circ C$, ромбы — экспериментальные данные для $T = 900^\circ C$. Модельная линия 1 приведена для толщины островка 3.6 Å.

На рис. 3 показаны результаты модельных расчетов и экспериментальные данные для двух различных температур. Здесь отношение $I_{Si_3N_4}$ к I_N представлено как функция заполнения поверхности кремния формирующимся нитридом. Для случая разрастания островков фиксированной толщины такое отношение $I_{Si_3N_4}/I_N$ является постоянной величиной, а соответствующая модельная кривая — прямая горизонтальная линия (кривая 1 на рис. 3). Положение такой линии определяется толщиной островка: чем меньше толщина, тем выше на графике местонахождение линии. Действительно, увеличение толщины островка приводит к большему увеличению I_N по сравнению с $I_{Si_3N_4}$ из-за большей величины длины свободного пробега электронов азота (λ_N) по отношению к $\lambda_{Si_3N_4}$. Что касается зависимости, представляющей послойный рост (кривая 2 на рис. 3), то она показывает уменьшение отношения интенсивностей $I_{Si_3N_4}/I_N$ с увеличением заполнения по вышеназванной причине. Как можно видеть на рис. 3, экспериментальные данные для нитридации при $900^\circ C$ хорошо согласуются на начальных стадиях реакции с моделью разрастающихся островков, а на второй стадии совпадают с моделью послойного роста. При более низкой температуре ($560^\circ C$) процесс нитридации может быть описан как послойный рост. Экспериментальные данные (отмеченные кружками на рис. 3), касающиеся этого случая, дают лучшее приближение к модельной кривой для послойного роста в пределах всего диапазона θ . Таким образом, данные ЭОС и резуль-

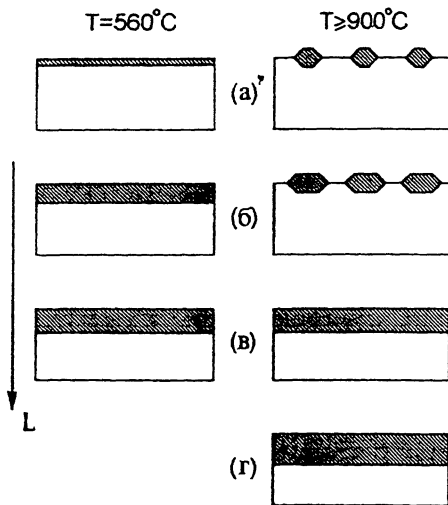


Рис. 4. Схематическое изображение процесса термической нитридации, поясняющее модели роста нитрида кремния на Si(110) при 560 и 900 °C. *a–г* — различные стадии процесса по мере возрастания экспозиции в аммиаке.

таты модельных расчетов показывают, что механизм роста определяется температурным режимом процесса.

Схематическая иллюстрация формирования нитрида кремния при химическом взаимодействии аммиака с поверхностью Si(110) показана на рис. 4. При более высоких температурах первая стадия включает эпитаксиальный рост островков нитрида кремния постоянной толщины (рис. 4, *a* и *б* для $T \geq 900^\circ\text{C}$). После того, как островки заполняют всю поверхность кремния, механизм роста меняется на послойный (рис. 4, *в* и *г* для $T \geq 900^\circ\text{C}$). Такой механизм предварительно наблюдался для поверхности Si(111) при 850–1020 °C [21] и для поверхности Si(100) в интервале температур 600–800 °C [8,9]. При более низких температурах рост пленки происходит послойно (рис. 4, *a–в* для $T = 560^\circ\text{C}$). Этот результат хорошо согласуется с данными работ [8] и [9], которые сообщали, что при низких температурах подложки (350–600 °C) процесс хемосорбции азота на поверхности Si(100) происходит более гомогенным путем, чем при высокой температуре. Сравнение наших результатов с теми, что получены для поверхностей Si(100) и Si(111) при тех же условиях, показывают аналогию механизмов роста между всеми тремя ориентациями кремния.

Формирование нитрида кремния при взаимодействии NH_3 с поверхностью Si(110) изучено с помощью ЭОС и

ДМЭ. Найдено, что нитридизация происходит в две стадии: начальная, быстрая стадия, примерно до 500 L экспозиция и вторая, более медленная, выходящая на насыщение при больших значениях экспозиции. Значение толщины нитридной пленки в конце первой стадии определяется температурой процесса: чем выше температура, тем больше толщина пленки. Данные ЭОС и модельные расчеты показывают, что механизм роста также управляется температурой. При высокой температуре подложки рост нитрида кремния на начальных стадиях происходит за счет разрастания трехмерных островков, а после заполнения поверхности — послойно. При более низких температурах процесс нитридизации является послойным во всем диапазоне экспозиций. Во время нитридизации исходная структура поверхности Si(110) постепенно превращается в структуру нитрида кремния с гексагональной симметрией. Найдено, что вектор элементарной ячейки структуры нитрида кремния составляет 2.85 Å.

Авторы выражают признательность А.В. Зотову за полезную дискуссию при обсуждении результатов. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 94-02-03358-а) и Международного научного фонда (№ RJM000).

Список литературы

- [1] Maillot C., Roulet H., Dufour G. // J. Vac. Sci. Technol. 1984. B. 2. P. 316.
- [2] Nishijima M., Edamoto K., Kubota Y., Kobayashi H., Onchi M. // Surf. Sci. 1985. V. 158. P. 422.
- [3] Carbone C., Nogami J., Lindau I. // J. Vac. Sci. Technol. 1985. A 3. P. 972.
- [4] Edamoto K., Tanaka S., Onchi M., Nishijima M. // Surf. Sci. 1986. V. 167. P. 285.
- [5] Nishijima M., Kobayashi H., Edamoto K., Onchi M. // Surf. Sci. 1984. V. 137. P. 473.
- [6] Kubler L., Hlil E.K., Bolmont D., Gewinner G. // Surf. Sci. 1987. V. 183. P. 503.
- [7] Koehler B.G., Coon P.A., George S.M. // J. Vac. Sci. Technol. 1989. B. 7. P. 1303.
- [8] Kubler L., Bischoff J.L., Bolmont D. // Phys. Rev. 1988. B. 38. P. 13113.
- [9] Bischoff J.L., Kubler L., Bolmont D. // Surf. Sci. 1989. V. 209. P. 115.
- [10] Glachant A., Saidi D., Delord J.F. // Surf. Sci. 1986. V. 168. P. 672.
- [11] Rangelov G., Stober J., Eisenhut B., Fauster Th. // Phys. Rev. 1991. B. 44. P. 1954.
- [12] Cherif S.M., Lacharme J.-P., Sebenne C.A. // Surf. Sci. 1991. V. 243. P. 113.
- [13] Schrott A.G., Fain S.C.Jr. // Surf. Sci. 111 (1981) 39. V. 111. P. 39.
- [14] Bu Y., Chu J.C.S., Lin M.C. // Surf. Sci. 1992. V. 264. L 151.
- [15] Glachant A., Saidi D. // J. Vac. Sci. Technol. B 3 (1985) 985 B. 3. P. 985.
- [16] Ichinokawa T., Ampo H., Miura S., Tamura A. // Phys. Rev. 1985. B. 31. P. 5183.
- [17] Yamamoto Y., Ino S., Ichikawa T. // J. Appl. Phys. 1986. V. 25. L 331.

- [18] *Ampo H., Miura S., Kato K., Ohkawa Y., Tamura A.* // Phys. Rev. 1986. B. 34. P. 2329.
- [19] *Nesterenko B.A.* // Surf. Sci. 1988. V. 33-34. P. 21.
- [20] *Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R.* // Surf. Interface Anal. 1991. V. 17. P. 927.
- [21] *Khramtsova E.A., Saranin A.A., Lifshits V.G.* // Surf. Sci. 1993. V. 280. L 259.

Институт автоматики
и процессов управления
ДВНЦ РАН
Владивосток

Поступило в Редакцию
11 октября 1994 г.
