

ОЗ; 11

© 1990

ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ СТРУКТУРЫ  
 $Si(111)-(8 \times 8)-N$  ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ  
 $Si(111)-(7 \times 7)$  С АММИАКОМ

Л и ф ш и ц В.Г., С а р а н и н А.А.,  
 Х р а м ц о в а Е.А.

В связи с растущей микроминиатюризацией электронных приборов, большой практический и научный интерес вызывают очень тонкие пленки нитрида кремния ( $Si_3N_4$ ), как перспективного материала для микроэлектроники. Так как с уменьшением толщины диэлектрического слоя возрастает роль границы раздела полупроводник-диэлектрик, возникает необходимость исследования ее формирования и изучение начальных стадий роста пленок.

Известно, что в результате взаимодействия различных азотсодержащих газов ( $N$ ,  $N_2$ ,  $NO$ ,  $NH_3$ ) с поверхностью  $Si(111)$  при высокой температуре, азот образует две поверхностные структуры "8x8" и "квадруpletную" [1-6]. В работах [4-6] были высказаны предположения о локальной геометрии и длине связи  $Si-N$  для этих двух структур. В работах [1-2] была исследована кинетика нитридации и показано, что при формировании "квадруpletной" структуры рост происходит послойно, но механизм роста структуры "8x8" не был окончательно выяснен.

В настоящей работе мы сопоставляли экспериментальные данные, полученные при исследовании формирования структуры  $Si(111)-(8 \times 8)-N$  методами электронной оже-спектроскопии (ЭОС) и дифракции медленных электронов (ДМЭ) с результатами модельных расчетов. В результате чего было показано, что на начальном этапе нитридации происходит формирование трехмерных островков толщиной  $\approx 5.5 \text{ \AA}$ .

Исследования проводили в сверхвысоковакуумной установке 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 (111), толщиной 0,3 мм, легированные фосфором с проводимостью 7,5 Ом·см. Атомарно-чистую поверхность получали высокотемпературным прогревом образца в сверхвысоком вакууме (температура 1250 °С в течение 5 минут), после чего от поверхности образца наблюдалась четкая картина ДМЭ 7x7, а электронная оже-спектроскопия показывала отсутствие химических примесей на поверхности. Для получения поверхностных структур азота на кремнии использовали химически чистый аммиак ( $NH_3$ ). Реакцию проводили при постоянном давлении (обычно  $5 \cdot 10^{-6}$  Тор) в диапазоне температур 850-1100 °С.

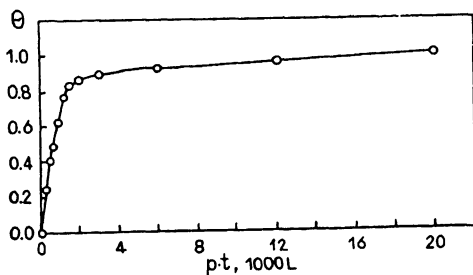


Рис. 1. Зависимость заполнения поверхности образца от экспозиции в аммиаке при температуре 1020 °C.

Температуру образца определяли пирометром, с поправкой на излучательную способность кремния [8].

При экспозиции поверхности  $Si(111)$  в  $NH_3$  наблюдается уменьшение интенсивности  $Si-LVV$  (91.5 эВ) оже-пика, который соответствует непрореагировавшему кремнию, и постепенный сдвиг его от 91.5 до 90 эВ. По мере экспозиции в аммиаке наблюдается появление и рост двух новых пиков:  $N-KLL$  оже-пика азота (379 эВ) и  $Si-LVV$  оже-пика (82.5 эВ)  $Si_3N_4$ , который характеризует связь азот-кремний. С увеличением экспозиции оже-пик  $Si-LVV$  (91.5 эВ) исчезал, а пик  $N-KLL$  (379 эВ) и пик  $Si-LVV$  (82.5 эВ) достигали насыщения.

На рис. 1 показана экспериментальная зависимость заполнения поверхности кремния  $Si(111)$  от экспозиции в  $NH_3$  при температуре 1020 °C. В ходе этого эксперимента от образца наблюдали картину ДМЭ „8x8“. Заполнение поверхности вычисляли по формуле  $\theta = I_{Si_3N_4} / (I_{Si_3N_4} + I_{Si} / \alpha)$ , где  $I_{Si_3N_4}$  и  $I_{Si}$  интенсивности сигналов прореагировавшего и чистого кремния,  $\alpha = I_{Si}^{00} / I_{Si_3N_4}^{00}$  отношение сигналов полубесконечных образцов кремния и нитрида. При этом считаем, что пик при 82.5 эВ соответствует образующемуся на поверхности образца нитриду кремния. Амплитуды пиков 91.5 эВ и 82.5 эВ измеряли, разделяя их на ЭВМ. Кинетика протекания реакции существенно не зависит ни от температуры подложки (в диапазоне 850–1100 °C), ни от давления газа в камере, что согласуется с данными других авторов [1–6]. При малых экспозициях (до 1000 L) наблюдается сосуществование картин ДМЭ „8x8“ и „7x7“, затем при экспозиции порядка 1000 L картина „7x7“ исчезает, по мере увеличения экспозиции гаснут рефлексы картины ДМЭ „1x1“, рефлексы „8x8“ становятся все более размытыми.

Экспериментальные данные сравнивались с результатами модельных расчетов. Мы рассматривали две модели роста пленки на подложке: модель послойного роста пленки и модель разрастающихся островков постоянной толщины. При построении моделей предполагалось, что растущая пленка по составу является стехиометрическим нитридом  $Si_3N_4$ .

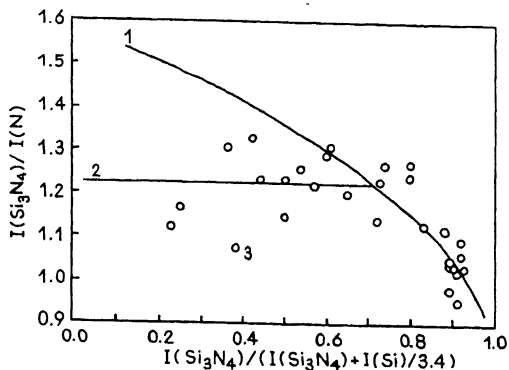


Рис. 2. Результаты теоретических расчетов для послойного роста пленки (кривая 1), модель разрастающихся островков постоянной толщины (кривая 2) и экспериментальные данные (3).

Модель послойного роста в случае нашей структуры можно описать следующими уравнениями:

$$\begin{aligned}
 I_{\text{Si}} &= I_{\text{Si}}^{\infty} \exp(-d/\lambda_{\text{Si}} \cos \varphi), \\
 I_{\text{Si}_3\text{N}_4} &= I_{\text{Si}_3\text{N}_4}^{\infty} (1 - \exp(-d/\lambda_{\text{Si}} \cos \varphi)), \\
 I_{\text{N}} &= I_{\text{N}}^{\infty} (1 - \exp(-d/\lambda_{\text{N}} \cos \varphi)),
 \end{aligned} \tag{1}$$

где  $I_{\text{Si}}^{\infty}$  — интенсивность сигнала от полубесконечного образца кремния;  $I_{\text{Si}_3\text{N}_4}^{\infty}$  и  $I_{\text{N}}^{\infty}$  — интенсивности сигналов кремния и азота, соответственно, от полубесконечного образца нитрида кремния;  $I_{\text{Si}}$ ,  $I_{\text{Si}_3\text{N}_4}$  и  $I_{\text{N}}$  — интенсивности сигналов непрореагировавшего кремния, прореагировавшего кремния и азота, соответственно, для системы пленка нитрида кремния на кремнии;  $d$  — толщина пленки нитрида кремния;  $\lambda_{\text{Si}}$  — длина свободного пробега для электронов с энергией 91.5 эВ;  $\lambda_{\text{N}}$  — длина свободного пробега для электронов с энергией 379 эВ ( $N - KLL$ ).

Модель разрастающихся островков постоянной толщины можно описать следующими математическими выражениями:

$$\begin{aligned}
 I_{\text{Si}} &= (1 - \delta) I_{\text{Si}}^{\infty} + \delta I_{\text{Si}}^{\infty} \exp(-d/\lambda_{\text{Si}} \cos \varphi), \\
 I_{\text{Si}_3\text{N}_4} &= \delta I_{\text{Si}_3\text{N}_4}^{\infty} \{1 - \exp(-d/\lambda_{\text{Si}} \cos \varphi)\}, \\
 I_{\text{N}} &= \delta I_{\text{N}}^{\infty} \{1 - \exp(-d/\lambda_{\text{N}} \cos \varphi)\}
 \end{aligned} \tag{2}$$

$d$  — толщина островка,  $\delta$  — доля заполненной островками поверхности.

На рис. 2 представлены результаты теоретических расчетов и экспериментальные данные. Кривая 1 отображает зависимость  $I_{Si_3N_4}/I_N$  от  $\theta$  в случае послойного роста, где  $\lambda_{Si} = 5.5 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_N = 11 \text{ \AA}$  [5], кривая 2 - зависимость  $I_{Si_3N_4}/I_N$  от  $\theta$  в случае островкового роста, где параметр  $d$  (толщина островка) подбирался из условия наилучшего приближения к экспериментальным данным и равен  $5.5 \text{ \AA}$ .

Как видно из рисунка, экспериментальные данные при  $\theta < 0.75$  (в пределах ошибки измерения, а для  $\theta < 0.40$  она около 30% и более) удовлетворяют модели островкового роста, а для  $\theta > 0.75$  - послойного. Это косвенно подтверждается данными ДМЭ. Заполнение 0.75 наблюдается при экспозиции приблизительно  $1000 \text{ L}$ , а именно при этой экспозиции от образца перестает наблюдаться картина ДМЭ „7x7“, что можно проинтерпретировать, как полное заполнение поверхности образца островками структуры „8x8“.

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что формирование поверхностной структуры „8x8“ при взаимодействии  $NH_3$  с  $Si(111)$  при высоких температурах (850-1100 °C) на начальных стадиях происходит за счет разрастания трехмерных островков со средней толщиной  $5.5 \text{ \AA}$ , а после заполнения поверхности - послойно.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] S c h r o t t A.G., F a i n S.C., Jr. // Surface Sci. 1981. V. 111. P. 39-52.
- [2] S c h r o t t A.G., F a i n S.G., Jr. // Surface Sci. 1982. V. 123. P. 204-222.
- [3] H e c k i n g b o t t o m R., W o o d P.R. // Surface Sci. 1973. V. 36. P. 594-605.
- [4] N i s h i j i m a M., K o v a y a s h i H., E d a m o t o K., O n c h i H. // Surface Sci. 1984. V. 137. P. 473-490.
- [5] E d a m o t o K., T a n a k a S., O n c h i H., N i s h i j i m a M. // Surface Sci. 1986. V. 167. P. 285-296.
- [6] H o n g - C h u a n W a n g, R o n g - F u L i n, H u n W a n g // Surface Sci. 1987. V. 188. P. 199-205.
- [7] Г о л м а с о в В.А., А б р о с и м о в а Л.Н., Г о р ш е н и н Г.Н. // Кристаллография. 1970. Т. 15. № 6. С. 1233-1238.
- [8] A l l e n F.G. // J. Appl. Phys. 1957. V. 28. P. 1510.

Поступило в Редакцию  
6 сентября 1990 г.