

# 用 STM 研究 HF, O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 混合气体 对 Si(100) 表面的作用

梁励芬 董树忠

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

**摘要** 用 STM 观测了 Si(100) 表面被氧气流携带的 HF 和 H<sub>2</sub>O 处理后的表面原子结构。实验在大气环境和室温条件下进行, 所得 STM 拓扑图具有清晰的原子级的分辨率。结果表明处理后的表面结构随时间发生变化。刚处理后的表面不显示有序的结构特征, 但在大气中存放 15 分钟后, 硅片表面开始逐渐呈现出清晰的 Si(100) 2×1 结构, 随后再逐渐转变为 1×1 结构。这可能是混合气体与 Si 表面作用, 能更有效地清除表面残余的沾污物和氧化层, 暴露清洁的硅 2×1 再构表面, 进一步由于吸附 H, 使表面悬挂键被氢原子占据, 转变为 1×1 结构。有序结构可维持 3 小时, 因此用所述混合气体处理硅片是更有效清洁和钝化硅表面的一种方法。

PACC: 0780, 6116P, 6820

## 1 引言

在半导体工业中, 随着晶片的集成密度增加和器件向纳米尺度的发展, 在材料和工艺上都需要原子尺度的测量技术。扫描隧道显微镜(STM)不仅在实空间具有原子级的高分辨率, 而且能做谱学研究, 在大气、真空和液体环境中都可对材料表面进行探测, 对于了解材料表面微区形貌和原子结构, 是最好的测试手段之一。硅是半导体工业中最重要的材料之一, 在 STM 发明后很快就观测了在超高真空中用真空劈裂和高温退火制备的硅表面的原子结构<sup>[1,2]</sup>, 近年来, 许多研究人员进一步用 STM 研究了硅的表面结构, K. Kitahara 等人研究了在氢气中退火的 Si(100) 表面的原子结构, 发现表面形成 2×1 再构, 二聚物组成双原子阶梯<sup>[3]</sup>; J. J. Boland 研究了在真空中用原子氢处理后的硅表面的拓扑图<sup>[4]</sup>, 发现在不同条件下吸附原子氢的硅表面产生 2×1 或 3×1 混合相, 并随吸附氢量增加转变为类似体内的 1×1 结构。但是, 在半导体工业中, 硅的真实表面暴露于大气中, 表面总是具有一层天然氧化层, 且有气体吸附和沾污存在, 从而影响所制器件的性能, 同时也限制了 STM 的测试分辨率。因此, 需要寻找清除硅表面氧化层和污染物的有效方法。

众所周知, 目前大多数处理方法都是希望硅表面以氢原子为终端, 其优点是具有很小的表面态密度, 使器件的电结构特性稳定。现在已证实经 HF 处理后的 Si 表面是以 H 原子

\* 国家自然科学基金资助项目  
梁励芬 女, 1946 年生, 副教授, 从事表面物理研究和物理教学工作  
1996 年 1 月 20 日收到初稿, 1996 年 4 月 13 日收到修改稿

为终端的<sup>[5]</sup>. Y. Nakagawa 等人研究了在氧的气氛中用紫外线辐射处理后再经 HF 腐蚀的硅片, 得到了沿不同方向的几种再构结构的 STM 图<sup>[6]</sup>, 其表面结构在一小时内是稳定的. 我们发现, 将通常用 HF 清洗后的 Si(100) 表面, 再在常压下经 HF, O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 混合气体处理后, 用 STM 能清晰显示其表面呈 Si(100)2×1 和 1×1 有序结构, 而且有序结构在大气条件下能维持 3 小时之久.

## 2 实验

STM 装置由北大物理系制造. 直径 0.8mm 的钨丝经电化学腐蚀处理制成针尖, 装在相互垂直的压电陶瓷上, 针尖在样品上的扫描运动由计算机和电子反馈系统控制. 实验在室温和大气环境中进行, 采用恒流模式, 针尖和样品之间的偏置电压为 209mV, 样品接正电位, 隧道电流为 1.96nA. 每线扫描时间为 0.64 秒. 测量结果的数据采集由微机完成, 再经微机处理得到显示实空间的表面拓扑图象. 实验所用样品为 P 型 Si(100) 晶片, 电阻率 5~8.5Ω·cm, 样品先按常规方法用 20% 的 HF 溶液漂洗 30 秒后经去离子水冲洗干净和自然干燥, 然后即用高纯氧气流通过 20%HF 溶液, 形成的 HF, O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 混合气体经细管对样品表面处理 1 分钟后, 立即将样品用 STM 进行观测.

## 3 实验结果和讨论

为了进行对比, 测定了仅用常规方法处理的硅片表面 STM 图象, 结果如图 1(见图版 I)所示. 结果表明由于表面氧化和吸附沾污, 表面无序.

图 2(见图版 II)是用常规方法处理后的样品, 再经 HF, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 混合气体处理后测得的 STM 图. 图 2(a)是样品处理后在大气中存放 17 分钟测得的 STM 图, 这时表面已逐渐趋向有序, 局域形成的有序结构具有良好的原子尺度的分辨率. 图 2(b)是样品经处理后在大气中存放 30 分钟测得的 STM 图象. 表明表面上已形成完整的 Si(100)2×1 结构. 图 2(c)是样品经处理后在大气中存放 70 分钟测得的 STM 图. 这时表面已转变成 1×1 结构. 图 2(d)是样品经处理后在大气中存放 125 分钟测得的 STM 图, 与图 2(c)相同. 在实验中, 这样的 1×1 有序结构可维持 2 小时不变.

从实验结果分析, 图 2(a), (b)清楚表明, Si(100) 表面相邻两行硅原子沿表面发生了相对方向的位移, 位移后互相靠拢的两个 Si 原子形成原子对. 两排原子对之间的间距约为 0.77nm, 周期恰好为原子间距的一倍, 是典型的 Si(100)2×1 结构. 所得结果与 Si(100)2×1 表面上相邻的两个硅原子之间形成二聚物一致<sup>[7,8]</sup>. 再构的表面应使系统的吉布斯自由能具有最小值. 通常结构变化引起的能量变化是主要的, 因此表面结构的变化通常应使系统具有更低的能量<sup>[9]</sup>. D. J. Chadi<sup>[10]</sup>根据能量最小的原理从理论计算的结果得出清洁 Si(100) 表面上的最佳结构是非对称的二聚物, 这种再构可使总能量降低. 他计算出 Si(100) 表面上原子对在 z 方向上的弛豫高度差约为 0.04nm, 和 LEED 实验结果一致. 因此, 理论和实验结果表明表面上 2×1 的原子对并不平行于表面, 由于两个原子的弛豫方向不同而成为“不对称原子对”. 图 3(a)(见图版 I)是我们所得的 Si(100)2×1 再构的 STM 图, 图 3(b)(见图版 I)是 STM 针尖沿图 3(a)表面上 A, B 线从左到右的线扫描结果. 图中从左到右是有规则

的高峰和低峰相间的曲线，两者之差约为0.04nm，与不对称二聚物结构的结果一致。

现已知道，清洁的半导体表面在不同的情况下可以出现不同的再构，且用适当的处理方法可以实现不同再构之间的转变，或表面有少量的气体原子吸附时也会引起表面再构的变化<sup>[9]</sup>。我们的实验表明用HF,O<sub>2</sub>,和H<sub>2</sub>O混合气体处理后的Si(100)表面结构随时间存在从无序→2×1有序→1×1有序→无序的变化过程，从2×1到1×1有序结构能维持约3小时。其后由于表面氧化，图象又逐渐变为无序和模糊不清。HF易清除Si表面的氧化层，但对纯Si作用缓慢，在我们的实验中，氧的作用是使Si表面不断氧化后再不断被HF清除，这将有利于清除表面上残留的污染物质，暴露更清洁的Si(100)表面，从而清晰地显示其2×1再构结构。Si(100)表面的原子朝体内的方向只有两个原子同它相邻而组成背向键，剩下的两个朝外的价键是空的，成为悬挂键，形成2×1再构后，表面原子对公有一对电子，因而使每个表面原子的悬挂键数目减少到只有一个，表面用HF处理后，H原子逐渐占据表面悬挂键，使表面再构发生变化，当表面悬挂键完全被填满后，就出现类似体内的1×1结构。

J. A. Appelbaum等人<sup>[11]</sup>和S. J. White等人<sup>[12,13]</sup>由运动学分析得出Si(100)清洁表面2×1再构的二聚作用将引起表面下的应变，使表面在再构后存在弹性形变。他们对氢化学吸附在Si(100)上的研究表明，氢吸附能解除表面层的二聚作用，使弹性形变消失，整个表面恢复为理想的1×1结构。LEED实验也证实了这一点。他们的理论也可以解释我们实验中从2×1→1×1再构的变化。被H钝化后的表面其氧化过程非常缓慢，具有很好的化学稳定性<sup>[14]</sup>，使1×1结构能维持较长时间。

Y. Nakagawa等人<sup>[6]</sup>在氧气气氛中用紫外线辐射后再用HF腐蚀的样品和K. Kitahara等人<sup>[3]</sup>在氩气气氛中高温退火的样品的STM图都观察到了一些表面有序结构，只是由于处理方法不同，再构形式有些不同，但这些有序结构都是由于清洁表面悬挂键被氢原子占据而形成的。J. J. Boland<sup>[4]</sup>在UHV腔中通入H原子，改变温度，使清洁表面逐渐被H原子钝化，随着H原子占据悬挂键的饱和程度不同，表面由2×1转变为1×1结构。我们和他们不同的是，表面先变为清洁表面，产生2×1再构，再由于氢的钝化转变为1×1结构。而且从2×1转变到1×1的过程中均可获得表面清晰的拓扑图。

## 4 结论

Si(100)表面经HF,O<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O混合气体处理后能逐渐呈现表面2×1和1×1有序结构，说明这种方法能较有效地清除Si表面的氧化层和沾污，暴露2×1结构的清洁表面，随后由于HF的进一步作用而使表面转变为以氢原子为终端的1×1结构。有序结构可维持3小时，因而这可以作为半导体工艺过程中更有效地清洁和钝化硅表面的一种方法。

## 参 考 文 献

- [1] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio and A. P. Fein, Surf. Sci., 1987, **181**: 295.
- [2] G. Binnig and H. Rohrer *et al.*, Phys. Rev. Lett., 1983, **50**: 120.
- [3] Kuninori Kitahara and Osamu Ueda, Jpn. J. Appl. Phys., 1994, **33**: 1571.
- [4] John J. Boland, Phys. Rev. Lett., 1990, **65**: 3325.
- [5] Yoshiyasu Yamada and Tadashi Hattori *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1995, **66**(4): 496.

- [6] Y. Nakagawa and A. Ishitani *et al.*, J. Vac. Sci. Technol., 1990, **A8**(1): 262.
- [7] R. M. Tromp, R. J. Hamers and J. E. Demuth, Phys. Rev. Lett., 1985, **55**: 1303.
- [8] R. J. Hamers, R. M. Tromp and J. E. Demuth, Phys. Rev., 1986, **B34**: 5343.
- [9] 叶良修, 半导体物理学(上册), 北京: 高等教育出版社, 1983, 35~38.
- [10] D. J. Chadi, Phys. Rev. Lett., 1979, **43**: 43.
- [11] Joel A. Appelbaum and D. R. Hamann, Surf. Sci., 1978, **74**: 21.
- [12] S. J. White and D. P. Woodruff, Surf. Sci., 1977, **63**: 254.
- [13] S. J. White and D. P. Woodruff, Surf. Sci., 1977, **64**: 131.
- [14] U. Neuwald and H. E. Hessel *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1992, **60**(11): 1307.

## STM Investigation on the Interaction of Si(100) Surface With Gas Mixture of HF, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O

Liang Lifen and Dong Shuzhong

(National Key Laboratory of Applied Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

Received 20 January 1996, revised manuscript received 13 April 1996

**Abstract** The atomic structures of Si(100) surface treated by the gas mixture of HF, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O are studied by STM. The experiments are carried out in air at room temperature. The STM images are obtained with atomic resolution. The results show that the surface structure changed with time. The surface structure is disorder at the outset, but it is transformed into Si(100) 2×1 structure gradually after 15min, and then, Si(100) 2×1 structure would be transformed into 1×1 structure further. The ordered surface structure would be stable about 3h until it become disorder again due to oxidation. The results indicate that the treatment of Si surface with gas mixture of HF, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O is a more effective method for cleaning the Si surface.

**PACC:** 0780, 6116P, 6820