

# Si(111) 湿法腐蚀后表面形态的 FTIR 研究<sup>\*</sup>

李 静<sup>1,2,3</sup> 吴孙桃<sup>1</sup> 叶建辉<sup>2</sup> S F. Y Li<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>厦门大学萨本栋微机电研究中心, 厦门, 361005) (<sup>2</sup>新加坡国立大学材料与工程研究所, 新加坡, 119206)

(<sup>3</sup>新加坡国立大学化学系, 新加坡, 119206)

2002-10-31 收稿, 2003-01-17 收改稿

**摘要:** 运用偏振衰减全反射傅立叶变换红外光谱技术(ATR-FTIR), 研究了 Si(111) 在不同比例的 NH<sub>4</sub>F-HCl 溶液中腐蚀后的表面形态。通过分析表面振动模型的偏振波长及红外粗糙因子, 表明在较低的 PH 值的 NH<sub>4</sub>F-HCl 溶液中腐蚀的 Si(111) 表面粗糙度较大, 与通过扫描隧道显微镜 (STM) 技术测量的结果基本一致。

**关键词:** 偏振衰减全反射傅立叶变换红外光谱; 硅 (111) 表面; 扫描隧道显微镜

**中图分类号:** TN 304.054 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3819(2003)02-145-04

## The FTIR Study on Morphologies of Si(111) Surfaces Chemically Prepared in NH<sub>4</sub>F-HCl Solutions

L I J ing<sup>1,2,3</sup> W U Sun tao<sup>1</sup> Y E Jian hu i<sup>2</sup> L I Fong yau Sam<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> Pen-Tung Sah MEMS Research Center, Xiamen University, Xiamen, 361005, CHN)

(<sup>2</sup> Institute of Materials Research and Engineering, National University of Singapore, 119206, SGP)

(<sup>3</sup> Department of Chemistry, National University of Singapore, 119206, SGP)

**Abstract:** The morphologies of Si(111) surface etched in several NH<sub>4</sub>F-HCl solutions have been studied by using polarized attenuated reflection FTIR spectroscopy. A analysis of the polarization position and IR roughness factor indicates that lower pH value leads to rough surfaces, which is consistent with the roughness measured with STM.

**Key words:** FTIR; Si(111) surface; STM

**PACC:** 6855

### 1 引 言

30 多年以来, 在半导体工艺中, 硅片表面的清洗与腐蚀一直是一个非常重要的步骤。硅片表面的清洁度与平整度, 对硅片外延、扩散等有着很大的影响。在研究和工业生产中, 氟化物溶液常常被用于腐蚀硅表面<sup>[1-4]</sup>, 但其步骤较多。迄今为止, 稀释的 HF 溶液仍被用来处理硅片的表面, 除去氧化物

和形成化学稳定的硅表面。因此, 研究氟化物溶液腐蚀后的 Si 表面具有实际的意义。众所周知, 用 HF 溶液除去表面氧化物的硅片表面, 各向异性地形成了单氢硅键 SiH、双氢硅键 SiH<sub>2</sub> 和三氢硅键 SiH<sub>3</sub><sup>[5-7]</sup>。Chabal 等人通过偏振红外吸收光谱技术发现化学制备的呈台阶状的 Si(111) 的表面结构受到缓冲的 HF 溶液的 PH 值的影响<sup>[3]</sup>。Higashi 等人研究了 NH<sub>4</sub>F 溶液腐蚀的 Si(111) 表面, 结果表明表面是由 SiH 终止的, 而且它要比在低 PH 值

\* E-mail: lijing@xmu.edu.cn

基金项目: 本文得到福建省自然科学基金会 (E0110004), 国家自然科学基金重大研究计划 (90206039) 和国家重点基础研究发展规划 (001CB610505) 的资助

的HF溶液中腐蚀的硅表面更加平整<sup>[7]</sup>。

本文研究了一步式的腐蚀方法,ATR-FTIR和STM技术被用来表征不同比例的NH<sub>4</sub>F-HCl混合溶液处理后的Si(111)表面形态,以及溶液的PH值和溶液的不同对比对腐蚀后硅表面形态的影响,并分析和讨论了结果。

## 2 试验方法

试验中所用的样品为n-型磷扩散CZ Si(111)硅片,电阻率为0.1~10 Ω·cm(购自Virginia Semiconductor Inc)。装有Ge晶体(如图1)的

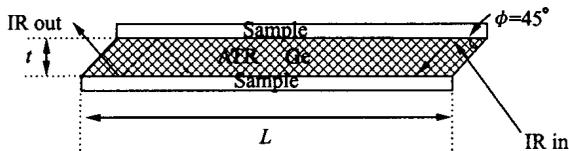


图1 ATR-Ge晶体及45°全反射角度下红外射线光路示意图

Fig. 1 ATR-Ge crystal configuration with 45° incident angle and the optical path in it

ATR-FTIR被用于测试,图1给出了光路示意图。每次测试中,两片样品(0.4 mm × 6.0 mm × 79.1 mm)在样品夹的压力下紧贴在Ge晶体的两面。光谱仪Nicolet Nexus 670产生的红外射线以全反射角聚焦在Ge晶体的一个侧面,在晶体内部14次全反射穿过晶体,每一次反射射线都会打在与晶体紧密相贴的样品表面,再全反射回来,最后射线从Ge晶体的另一头的侧面出来,再聚焦在液氮冷却的MDC监测器上,进行检测。光谱仪的分辨率被设定在1 cm<sup>-1</sup>。

样品预先在沸腾的浓硝酸中煮,依次用去离子水(DI)、丙酮、无水乙醇超声波清洗,最后再由去离子水清洗,除去表面的有机物,DI水的全部有机物污染度控制在低于5 ppb的浓度范围内。腐蚀溶液由NH<sub>4</sub>F和HCl以几种不同比例配制:(A) NH<sub>4</sub>F:HCl:H<sub>2</sub>O=5:1:10;(B) NH<sub>4</sub>F:HCl=5:1;(C) NH<sub>4</sub>F:HCl=15:1,清洗后的样品分别在腐蚀液中腐蚀5 min,再用去离子水冲洗干净。为了进行比较,40% NH<sub>4</sub>F溶液也以同样方法腐蚀Si(111)样品。样品处理完后,再用N<sub>2</sub>吹干,然后被固定在样品架上,放置于N<sub>2</sub>气冲洗的测试腔内。在红外测试中,清洗后的样品的红外谱图定

为背景谱。

## 3 结果与讨论

40% NH<sub>4</sub>F溶液(pH=7.8)一直以来被认为是产生平整硅表面的最完美的溶液,本研究也证明了这一点。图2显示了Si(111)在40% NH<sub>4</sub>F溶液中腐蚀后的表面的红外谱图。可以发现在处理后,硅表面非常平整,由理想的单氢键终止,从而产生与表面垂直的Si-H键,其红外波长在2083 cm<sup>-1</sup>,且

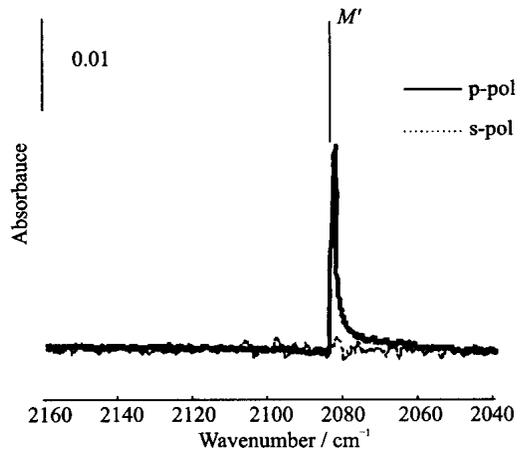


图2 在40% NH<sub>4</sub>F溶液中腐蚀5 min后Si(111)表面的在p-和s-偏振条件下的ATR-FTIR谱图

Fig. 2 ATR-FTIR spectra of Si(111) etched in 40% NH<sub>4</sub>F solutions for 5 mins in p- and s-polarization

是原子级别光滑的,这一结论与以往的观察一致<sup>[8]</sup>。在40% NH<sub>4</sub>F溶液中腐蚀的硅表面的单氢硅键的峰位置被定为理想的SiH峰位置。图3、图4分别是在(A)、(B)和(C)三种溶液中腐蚀后的Si(111)表面在p-偏振方向(电场垂直于表面)和s-偏振方向(电场平行于表面)条件下的红外光谱。从图中可以看出几个吸收峰在s-偏振条件(图4)可以明显辨识出,但在p-偏振条件下却无法辨识(如图3)。在两种偏振条件下,位于2083 cm<sup>-1</sup>附近的主峰M都明显出现,尽管在波长上有一些漂移,如图3和4。通过分析在不同溶液中腐蚀后的硅表面的红外谱图和各种化学键的p-与s偏振的特性,以及键的方向和对耦合氢的计算,对振动峰作如下分配和定义:在双层台阶上的耦合的单氢键峰,标记为M(M<sub>as</sub>和M<sub>ss</sub>);理想的位于(111)台阶的硅氢单键为M;在(11)台阶上的扭曲的耦合单氢键为M

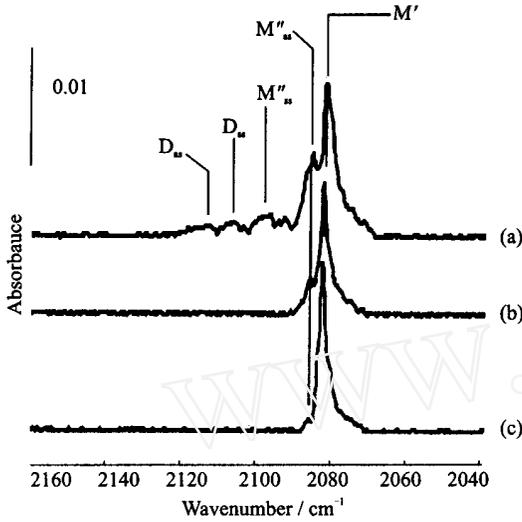


图 3 在 p-偏振条件下 Si(111) 在不同溶液中腐蚀后的 ATR-FTIR 谱图: (a) 溶液(A): NH<sub>4</sub>F HCl H<sub>2</sub>O = 5 1 10 (pH = 4.0); (b) 溶液(B): NH<sub>4</sub>F HCl = 5 1 (pH = 5.0); (c) 溶液(C): NH<sub>4</sub>F HCl = 15 1 (pH = 6.5)

Fig 3 ATR-FTIR spectra in p-polarization of Si(111) etched in : (a) solution (A): NH<sub>4</sub>F HCl H<sub>2</sub>O = 5 1 10 (pH = 4.0); (b) solution (B): NH<sub>4</sub>F HCl = 5 1 (pH = 5.0); (c) solution (C): NH<sub>4</sub>F HCl = 15 1 (pH = 6.5)

(M<sub>as</sub>和M<sub>ss</sub>); (100) 台阶边缘的双氢键为D (D<sub>ss</sub>和D<sub>as</sub>), 及位于(111)台阶的三氢键为T, 下标<sub>ss</sub>和<sub>as</sub>分别定义为Si-H键的对称和非对称振动模式。表面形态的条件参数如图5。

在图3(a)中, 可以看出在溶液(A) (pH = 4)中处理的Si(111)表面上, 谱图中D<sub>ss</sub>, D<sub>as</sub>, M<sub>ss</sub>, M<sub>as</sub>和M这五个峰是明显的峰。而当混合物中的NH<sub>4</sub>F比例增加, pH值升高时, D<sub>ss</sub>, D<sub>as</sub>, M<sub>ss</sub>, M<sub>as</sub>峰逐渐消失, 而Si-H单键M峰变窄变尖, 而且发生了蓝移; 当提高NH<sub>4</sub>F HCl比例到5 1 (pH = 5), 即溶液(B), 在此溶液中处理后的Si(111)表面的D<sub>ss</sub>, D<sub>as</sub>和M<sub>ss</sub>峰消失, M<sub>as</sub>和M仍存在, 如图3(b)。尽管耦合硅单氢键(M<sub>as</sub>)仍存在于表面, 但相比较于理想的硅单氢键而言变弱了, 这一点从表面粗糙因子M/M<sub>as</sub>的比例由在(A)溶液中处理过的硅表面为1.95, 升高到溶液(B)中的3.67可以看出。与此同时, M的峰值移动到2 082.8 cm<sup>-1</sup>, 与图3(a)中的相应的峰2 082.2 cm<sup>-1</sup>比较, 有0.6 cm<sup>-1</sup>的移动。在溶液(C) (pH = 6.5)中处理的硅表

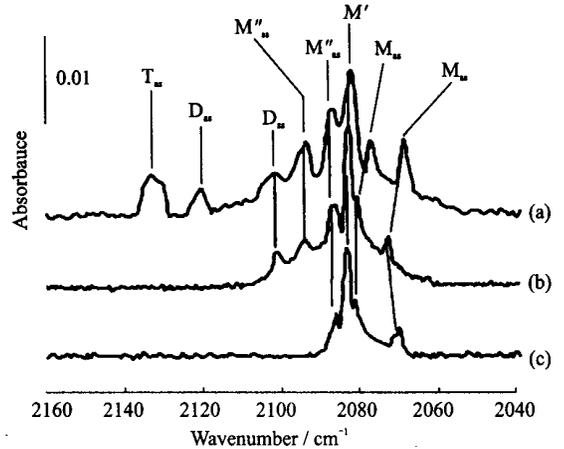


图 4 在 s-偏振条件下 Si(111) 在不同溶液中腐蚀后的 ATR-FTIR 谱图: (a) 溶液(A): NH<sub>4</sub>F HCl H<sub>2</sub>O = 5 1 10 (pH = 4.0); (b) 溶液(B): NH<sub>4</sub>F HCl = 5 1 (pH = 5.0); (c) 溶液(C): NH<sub>4</sub>F HCl = 15 1 (pH = 6.5)

Fig 4 ATR-FTIR spectra in s-polarization of Si(111) etched in: (a) solution A: NH<sub>4</sub>F HCl H<sub>2</sub>O = 5 1 10 (pH = 4); (b) solution (B): NH<sub>4</sub>F HCl = 5 1 (pH = 5); (c) solution (C): NH<sub>4</sub>F HCl = 15 1 (pH = 6.5)

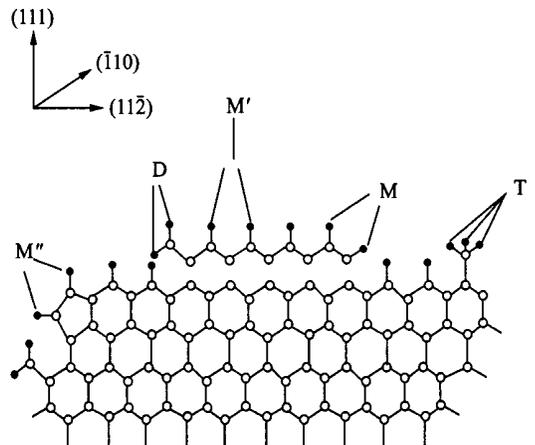


图 5 在各种不同比例 NH<sub>4</sub>F 溶液中腐蚀后的 Si(111) 表面及表面吸收键的截面图

Fig 5 Section structure of Si(111) after etching in NH<sub>4</sub>F-based solutions and absorption bonds observed

面上, 耦合单氢硅键M变得很弱以致无法辨识, 理想的单氢硅键的峰移到2 083.06 cm<sup>-1</sup>, 如图3(c), 这与试验中测得的在40% NH<sub>4</sub>F溶液中腐蚀后表面理想的Si-H单键峰位置靠近。

如图4, 在s-偏振条件下, 一些额外的峰诸如

$M_{ss}$ 、 $M_{as}$ 和 $T_{as}$ 的振动模式被检测到。随着混合腐蚀液中 $NH_4F$ 比例的增加和溶液pH值的增加,也得到了与在p-偏振条件下的光谱的相同趋势。在溶液(A)(pH=4)中处理的Si(111)表面的光谱图中,如图4(a),除了主峰 $M$ ( $2081.86\text{ cm}^{-1}$ )以外, $M_{as}$ 、 $M_{ss}$ 、 $M_{ss}$ 、 $M_{as}$ 、 $D_{ss}$ 、 $D_{as}$ 和 $T_{as}$ 也可检测到。这些缺陷模式的存在,证明了Si(111)在腐蚀后是非常粗糙的。当混合物中 $NH_4F$ 比例和溶液pH值增加时,主峰也同样变得尖而窄,一些缺陷峰也逐渐消失,例如,在图4(b)中[表面经由溶液(B)(pH=5)处理], $D_{as}$ 和 $T_{as}$ 振动峰消失而 $M$ 移动到 $2082.85\text{ cm}^{-1}$ 。相对于在溶液(A)中处理的表面,溶液(C)处理后的表面上,如图4(c),只有缺陷模式 $M_{as}$ 、 $M_{ss}$ 和 $M_{ss}$ 有比较低的峰值(即较低浓度),主峰 $M$ 变尖锐并漂移到 $2083.23\text{ cm}^{-1}$ ,非常接近所谓的理想SiH单键的峰位置。

综合s-偏振与p-偏振条件的红外谱图,可以说明在溶液(A)中处理的Si表面是相当粗糙的,这主要由于表面在s-偏振下检测到的三氢硅键 $T_{as}$ 及耦合的单氢硅键 $M_{ss}$ 与 $M_{as}$ ,和在p-、s-偏振下均检测到了双氢硅键 $D_{ss}$ 和 $D_{as}$ 及耦合单氢硅键 $M_{as}$ 和 $M_{ss}$ 。通常情况下,双氢终止的Si原子被认为是位于Kink site, Kink site主要是由腐蚀了Si(111)表面上的台阶边缘的角落原子而产生的,如图5。基于这些缺陷模式的存在,可以说在溶液(A)中处理的表面在原子级别上是非常粗糙的。在溶液(B)中处理的Si表面上, $T_{as}$ 与 $D_{ss}$ 已经消失,表面仍然是粗糙的,因为其他的缺陷模式,如 $M_{as}$ 、 $M_{ss}$ 、 $M_{as}$ 、 $M_{ss}$ 和 $D_{as}$ 仍然存在,如图3(b)和图4(b)。随着腐蚀液的pH值的增加,即 $NH_4F$ 百分比增加到(C),如图3(c)与图4(c),由于缺陷模式 $D_{ss}$ 、 $D_{as}$ 与 $M_{ss}$ 的消失和台阶模式 $M_{as}$ 、 $M_{ss}$ 与 $M_{as}$ 的浓度降低,硅表面在此溶液中处理后变得较为平滑。

这些结果表明了(111)面的形态是受腐蚀溶液的PH值影响的。pH值较高的溶液易于产生平整的较为光滑的(111)表面,如溶液(C)。这一结论与笔者的有关Si(111)在不同pH值溶液中的腐蚀的STM研究结果一致,如表1。

pH值较高溶液中, Si(111)表面的腐蚀相当快,且为各向异性。理想的(111)表面及沿着 $\bar{1}10$ 方向的[111]类型台阶上均是由单氢硅键(SiH)终止的,腐蚀比起(111)面上的其他方向要慢,如低配位的双氢硅键(SiH<sub>2</sub>)与三氢硅键(SiH<sub>3</sub>)中的Si原

子更易受到攻击。结果,最后的表面主要由平整的(111)表面及单氢键终止的(111)类型台阶占据,故而表面较为平整。

表1 STM技术测试的在溶液(A)、(B)、(C)中腐蚀后Si(111)表面的粗糙度

Tab 1 Surface roughness of Si(111) etched in solution (A)、(B)、(C) by STM

Solution	Ratio	pH	Roughness (Ra= nm)
(A)	NH <sub>4</sub> F HCl H <sub>2</sub> O= 5 1 10 4 0	4.0	0.39
(B)	NH <sub>4</sub> F HCl= 5 1	5.0	0.28
(C)	NH <sub>4</sub> F HC= 15 1	6.5	0.24

而在减少OH浓度,即溶液(A)与(B)中,腐蚀速率降低,且主要为各向同性,表面的图形基本反映了最初的Si-SiO<sub>2</sub>界面的表面形态和粗糙度。除了(111)类型的台阶,还形成了 $\bar{1}10$ 及 $\bar{1}\bar{1}2$ 方向的更多台阶,从而在硅表面产生许多的微结构,因而表面是较为粗糙的。

## 4 结 论

本文提出了一步式的腐蚀方法。ATR-FTIR和STM技术被用来表征不同比例的 $NH_4F$ -HCl混合溶液处理后的Si(111)表面形态。结果发现在(A)、(B)、(C)三种腐蚀液中,溶液(C)(pH=6.5)能得到最平整的表面,这主要表现在较少的缺陷峰,如:耦合单氢硅、双氢硅和三氢硅峰。表面的粗糙度可以从红外偏振吸收光谱中硅氢键的振动峰中得到。STM研究更进一步地确认了红外光谱的结论。同时,也简单阐述了腐蚀机制:在较低PH值溶液中,如(A)和(B), Si(111)表面的腐蚀为各向同性,表面产生许多微结构,因而表面较粗糙。而在增加pH值时,如溶液(C)中,表面的腐蚀倾向于各向同性,产生台阶,从而表面较为平滑。

## 参 考 文 献

- 1 Hessel H E, Feltz A, Reiter M, *et al* Step-flow mechanism versus pit corrosion: scanning-tunneling microscopy observations on wet etching of Si(111) by HF solutions *Chem Phys Lett*, 1991; **186**: 275
- 2 Satoru Watanabe, Yoshihiro Sugita Anisotropic dynamic polarization of surface vibrations associated with H on stepped Si(111). *Chem Phys*(下转第182页)

- 射区 RCA 器件和电路 半导体学报, 2001; **22**(9): 1 207 ~ 1 211
- 6 Zhang L C, Jin H Y, Ye H F, *et al* Improvement of RCA transistor using RTA annealing after the formation of interfacial oxide *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2002; **49**(6): 1 075~ 1 076
- 7 Halen P V, Pulfrey D L. High-gain bipolar transistors with polysilicon tunnel junction emitter contacts *IEEE Trans Electron Devices*, 1985; **ED-32**(7): 1 307 ~ 1 313
- 8 Ma P X, Zhang L C, Zhao B Y, *et al* An analytical model for determining carrier transport mechanism of polysilicon emitter bipolar transistors *IEEE Trans Electron Devices*, 1995; **ED-42**(9): 1 789~ 1 797
- 9 Ma P X, Zhang L C, Wang Y Y. Analytical theory for temperature characteristics of polysilicon emitter transistors (PET). *Chinese Journal of Semiconductors*, 1996; **17**(2): 105~ 112
- 10 Hamel J S, Roulston D J, Selvakumar C R. Trade-off between emitter resistance and current gain in poly-silicon emitter bipolar transistors with intentionally grown interfacial oxide layers *IEEE Electron Device Letters*, 1992; **13**(6): 332
- 11 Kern W, Puotinen D. Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. *RCA Rev*, 1970; **31**: 187
- 12 Kern W. Radiochemical study of semiconductor surface contamination *RCA Rev*, 1970; **31**: 207
- 蔡 勇(CAI Yong) 男, 1971 年出生, 现为北京大学微电子研究所博士研究生, 主要从事超高速双极器件和电路研究。
- 张利春(ZHANG Lichun) 男, 1939 年出生, 教授, 博士生导师, 主要从事多晶硅发射极超高速双极集成电路和 SiGe 异质结器件研究。

## (上接第 148 页)

- Lett, 1995; **244**: 108
- 3 Jakob P, Chabal Y J. Chemical etching of vicinal Si(111): dependence of the surface structure and the hydrogen termination on the pH of the etching solutions *J Chem Phys*, 1991; **95**(4): 2 898~ 2 900
- 4 Satoru Watanabe, Yoshihiro Sugita. Infrared observation of the hydrogenation of Si surface in deoxygenated water *Applied Surface Science*, 1996; **107**: 92
- 5 Chabal Y J, Higashi G S, Raghavachari K, *et al* Infrared spectroscopy of Si(111) and Si(100) surfaces after HF treatment: hydrogen termination and surface morphology *J Vac Sci Technol A*, 1989; **7**: 2 104
- 6 Satoru Watanabe, Kei Horiuchi, Takashi Ito. Atomic step structure on vicinal H/Si(111) surface formed by hot water immersion *Jpn Appl Phys Lett*, 1993; **32**: 3 421
- 7 Burrows V A, Chabal Y J, Higashi G S, *et al* Infrared spectroscopy of Si(111) surfaces after HF treatment: Hydrogen termination and surface morphology. *Appl Phys Lett*, 1988; **53**(11): 999
- 8 Niwano M, Takeda Y, Kurita K, *et al* Hydrogen termination of the NH<sub>4</sub>F-treated Si(111) surface studied by photoemission and surface infrared spectroscopy. *J Appl Phys*, 1992; **72**(6): 2 489
- 9 Niwano M, Takeda Y, Kurita K, *et al* Morphology of hydrofluoric acid and ammonium fluoride-treated silicon surfaces studied by surface infrared spectroscopy. *J Appl Phys*, 1992; **71**(11): 5 647
- 李 静(LI Jing) 女, 厦门大学萨本栋微机电研究中心, 助教, 现主要从事微米材料的研究工作。
- 吴孙桃(WU Suntao) 男, 厦门大学萨本栋微机电研究中心, 教授, 现主要从事 MEMS 器件及微纳米材料的研究。

