

# 真空高温脱 O 引起 Si 图形衬底形态变化的研究\*

周志玉<sup>1</sup>, 周志文<sup>2</sup>, 李 成<sup>2</sup>, 陈松岩<sup>2</sup>, 赖虹凯<sup>2\*</sup>

(1. 集美大学诚毅学院, 实验管理中心, 福建 厦门 361021; 2. 厦门大学物理系, 半导体光子学研究中心, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 利用超高真空化学气相淀积(UHV/CVD)系统, 在不同的温度、环境氛围及脱 O 过程参与等条件下对全息法制备的二维周期图形 Si 衬底进行退火, 通过原子力显微镜(AFM)进行表征与分析, 研究真空高温脱 O 过程对图形衬底表面形态变化的影响。结果表明, 真空环境使衬底表面的 Si 原子可以自由运动, 脱 O 过程增强了 Si 原子在表面的迁移, 温度会影响 Si 原子的扩散速率, 3 个因素的共同作用导致图形深度变浅, 侧壁坡度变缓。此外, 在周期图形台面的边缘, 观察到环形有序分布的纳米 Si 岛。

**关键词:** 图形衬底; 高温脱氧; 退火

中图分类号: TN305 文献标识码: A 文章编号: 1005-0086(2009)11-1430-04

## The shape transformation of Si patterned substrate in thermal decomposition of native oxide during vacuum annealing

ZHOU Zhiyu<sup>1</sup>, ZHOU Zhiwen<sup>2</sup>, LI Cheng<sup>2</sup>, CHEN Songyan<sup>2</sup>, LAI Hongkai<sup>2\*</sup>

(1. Chengyi College, Jimei University, Xiamen 361021, China; 2. Department of Physics, Semiconductor Photonics Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** 2D period patterned Si substrate is annealed in ultra-high vacuum chemical vapor deposition (UHV/CVD) under variational conditions including different temperature, environment, thermal decomposition of native silicon oxide. The morphology properties of annealed patterned substrate are obtained by atomic force microscopy (AFM). The effect of annealing parameters on shape transformation of Si patterned substrate is studied. The results indicate that the Si atoms can diffuse freely on substrate surface in vacuum and the diffusion is enhanced during thermal decomposition of native oxide. The diffusion velocity is affected by temperature. These effects result in the decrease of the depth of pattern and gradient of side wall. In addition, ordered nanometer Si islands are formed on the mesa of patterned substrate.

**Key words:** patterned substrate; thermal decomposition of native silicon oxide; annealing

## 1 引言

空间有序排列的 Ge 量子点在微纳电子和光电子器件方面具有潜在的广泛应用<sup>[1]</sup>。制作有序排列的量子点结构最常用的方法之一是图形衬底和自组装生长相结合, 可有效地控制 Ge 量子点的成核位置<sup>[2,3]</sup>。然而, 研究<sup>[4-6]</sup>表明, 具有微结构的图形衬底在外延生长前的高温脱 O 退火过程中, 由于热弛豫和扩散会使表面的图形发生一定变化, 这样必然会对后续三维岛的生长产生一定影响。退火温度一般大于 1000 °C, 环境氛围可在真空中或者一定的气压下。在一定的氛围中退火, 图形的变化情况还跟气压有关, 选择一定的温度和气压, 有可能使图形衬底的表面不发生明显变化<sup>[7]</sup>。因此, 退火条件中, 温度、环境氛围等因素对图形衬底表面形态的变化都起到一定

的作用。对于表面具有图形结构的 Si 衬底, 在生长之前一般需要进行脱 O 处理, 以获得清洁的 Si 表面。脱 O 一般在 700 ~ 900 °C 间进行, 并持续一定的时间, 因此图形衬底实际经历了退火的过程, 也会导致图形衬底上的微结构发生变化<sup>[8]</sup>。此时, 衬底表面结构的变化不仅受温度的影响, 还有脱 O 过程的作用, 使整个过程变得更加复杂。本文通过超高真空化学气相淀积(UHV/CVD)系统对二维图形 Si 衬底进行不同条件下的真空高温脱 O, 利用原子力显微镜(AFM)观察其表面变化, 研究不同的温度、环境氛围及脱 O 过程等因素对图形表面形貌变化的影响, 使图形衬底能更好地控制 Ge 量子点的有序性。

## 2 实验

采用 n 型 Si(100) 衬底, 通过光刻在表面上获得二维周期

\* 收稿日期: 2008-12-17 修订日期: 2009-03-24

\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60336010, 60676027); 国家重点基础研究发展计划“973”资助项目(2007CB613404)

\* \* E-mail: hklai@jingxian.xmu.edu.cn.

性图形,再通过氧化和腐蚀处理以消除刻蚀中引入的表面粗糙,从而获得相对平整表面的图形衬底。图形衬底样品 A、B、C 和 D 分别进行了退火实验,具体条件见表 1。4 个样品在退火前都经过标准清洗,只有样品 D 在清洗完后浸在 HF 溶液(HF : H<sub>2</sub>O= 1 : 20)中漂 2 min,将表面的自然氧化层腐蚀掉再进行退火。样品 A、B 和 D 置于 UHV/CVD 系统中进行退火,系统的本底压强为  $5 \times 10^{-8}$  Pa 量级,而样品 C 在退火炉中进行。退火样品在自然冷却后通过 AFM (SPA400) 测试表面形貌。在退火实验中,表面自然氧化层的存在会导致图形衬底表面脱氧的进行。

表 1 图形衬底进行的退火条件

Tab. 1 Annealing conditions on patterned substrate

Patterned substrate	Native silicon oxide	Environment	Temperature / °C	Time / (min)
A	preserving	vacuum	820	20
B	preserving	vacuum	780	20
C	preserving	N <sub>2</sub>	820	20
D	etched by HF	vacuum	780	20

### 3 样品表征与讨论

图 1 为样品的 AFM 测试结果。从图可得,退火前衬底表面具有坑状的周期图形,其直径为 1.2 μm,深度为 110~120 nm。样品 A、B 经过真空高温脱 O 之后表面形貌发生很明显的变化,凹坑趋向变浅,并在台面上形成环行有序的 Si 岛,其底宽分别在 100 和 70 nm 左右,高度都在 12 nm 左右。样品 C、D 的表面形貌与退火前的样品形貌类似。比较样品 C 和 A,它们具有相同温度和表面氧化层存在的退火条件,但在 N<sub>2</sub> 氛围中进行退火的样品 C 表面未发生变化,主要是因为 N<sub>2</sub> 会钝化 Si 表面,从而压制表面 Si 原子的扩散,使图形表面保持原来的形貌。可见,真空环境是图形表面发生变化的前提。样品 D 的表面自然氧化层被 HF 溶液腐蚀后, H 原子吸附在 Si 表面上,但在真空及 780 °C 下, H 原子会脱附,从而不再钝化 Si 表面。所以,样品 D 的表面形貌未发生变化是因为不存在自然氧化层,即没有进行脱 O。因此,上述测试结果表明,真空高温脱 O 过程会使图形衬底的表面形貌产生一定的变化,如果缺少其中任意一个条件,则图形不会发生变化。

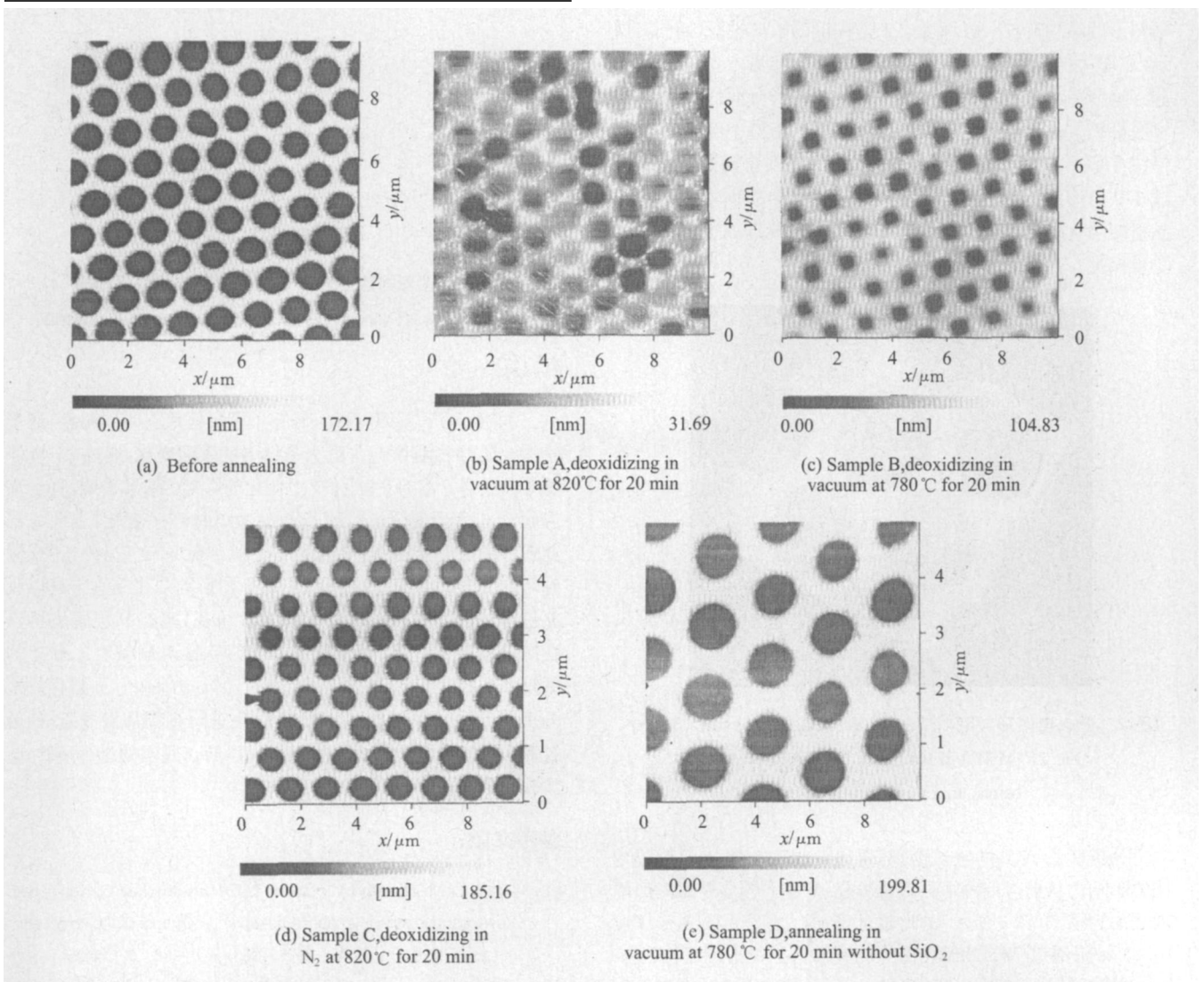


图 1 图形衬底 AFM 一维图像

Fig. 1 AFM 1D images of patterned substrate

样品 D 的结果表明,脱 O 过程在图形衬底的表面形貌变化中发挥一定的作用。关于脱 O 过程的进行,大部分是通过原位的扫描隧道显微镜 (STM) 来观测<sup>[9-11]</sup>。脱 O 时, Si 衬底表面发生的反应主要为<sup>[12]</sup>



其中, SiO 具有挥发性。真空中 SiO<sub>2</sub> 膜的热分解一般从膜中一些空隙的地方即裸露出 Si 的位置开始进行, 空隙中的 Si 原子会迁移到边界与 SiO<sub>2</sub> 反应, 使空隙逐渐变大, 直到扩展到整个表面, SiO<sub>2</sub> 才完全分解<sup>[13]</sup>。正是分解反应中 Si 的参与, 使得脱 O 过程中 Si 在表面的迁移得到增强。而从热动力学理论分析, 吸附原子沿着材料表面的流动主要由表面的化学势分布决定<sup>[14]</sup>, 原子一般从化学势高的区域扩散到化学势低的区域, 而凹的表面一般具有更低的化学势<sup>[15]</sup>。对于图形衬底, 此时坑的底部具有最低的化学势。由于脱 O 过程引起 Si 原子的迁移并参加反应, 这种消耗 Si 的过程会导致表面原子级的无序状态<sup>[16]</sup>, 使 Si 原子开始往能量最低值或化学势最小的地方迁移, 即台面和侧面的 Si 原子往坑底部迁移, 从而使凹坑的深度变浅。而在图形台面上形成的环形有序纳米 Si 岛, 则与周期图形的结构有关。仔细观察未退火前的图形衬底 (如图 2 所示) 发现, 每个坑的侧壁并不十分光滑, 分布着一些柱状的凸起。这些凸起应当是刻蚀过程中形成的。当台面的 Si 原子向坑底部扩散时, 由于这些凸起形成的势垒, 使得一部分 Si 原子停留在那里, 当更多的 Si 原子扩散过来, 就在台面的边沿聚集成核从而形成纳米 Si 岛。另外, 刻蚀过程中表面形成的微小晶格缺陷也是 Si 岛的成核中心<sup>[17]</sup>。关于 Si 岛的成因还需进一步探究。

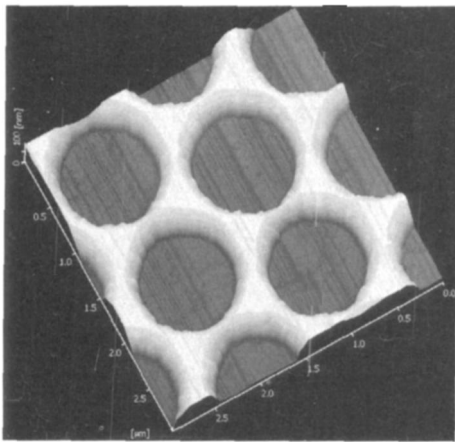


图 2 退火前图形衬底对应的 AFM 二维图像 (3 μm × 3 μm)

Fig.2 AFM 2D images of patterned substrate before annealing (3 μm × 3 μm)

分析样品 A、B 的测试结果, 可以获得温度对表面形貌变化的影响。从退火前图形衬底和样品 A、B 上各自周期图形的横截面扫描图 (图 3 所示) 的比较可得, 退火前样品的图形深度为 120 nm; 通过 780 °C 真空脱 O 的样品 B 的图形深度减为 50 nm 左右; 样品 A 在更高温度即 820 °C 下真空脱 O 后图形深度只有 15 nm 左右。并且, 侧壁的坡度也由原来的 38° 分别减少为 6° 和 2°。可见, 温度越高, 图形表面的变化越大。温度主要影响表面 Si 原子的迁移速率和扩散长度。温度越高, Si 原子

的迁移速率越快, 此时从台面及侧壁上迁移到底部的 Si 原子越多, 使图形深度更浅。因此, 温度会影响图形的变化程度。

通过样品退火实验结果比较, 表明真空高温脱 O 过程会对具有微结构的 Si 衬底表面形貌产生较大的影响, 使其发生变化。其中, 真空是必需的条件, 一定的温度和脱 O 过程则增强了 Si 原子的迁移和扩散, 使 Si 原子往化学势最低的坑底部运动, 从而改变了图形衬底原来的形貌。

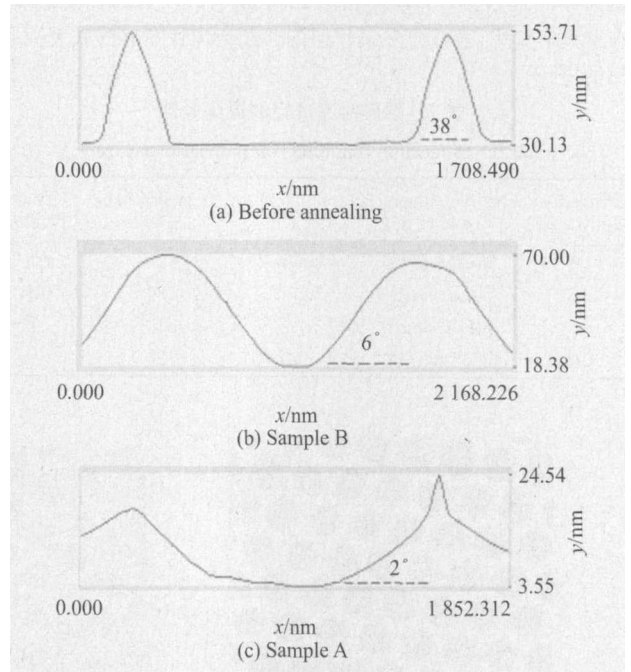


图 3 图形衬底对应 1 个周期图形的横截面扫描

Fig.3 Cross section images of pattern on patterned substrate

## 4 结论

利用 UHV/CVD 系统, 研究了图形衬底在不同温度、环境氛围及脱 O 过程参与等退火条件下的表面变化, 通过 AFM 测试并分析各个参数对表面产生变化的影响。结果表明, 真空高温脱 O 过程会使图形衬底表面的微结构产生变化, 表现为周期图形的深度变浅、侧壁坡度变小和台面变窄。另外, 还观测到环形分布在台面上的纳米 Si 岛。图形的变化是真空高温脱氧过程中各因素共同作用的结果。可见, 真空高温脱氧可以在图形衬底上形成一定有序的纳米岛, 这对制备有序分布的低维结构提供了一种可能的方法。另一方面, 为了能有效地利用图形衬底原先的形貌, 则应避免进行真空高温脱氧, 如通过漂 HF 溶液腐蚀掉表面的氧化层以防止脱氧的进行, 来保证原先图形的完整。

## 参考文献:

- [1] Wang Q M. Si based integrated SOC chip: the key of high speed Low-cost and smart 3C optica network[J]. Journal of Optoelectronics • Laser (光电子·激光), 2007, 18(3): 257-262. (in Chinese)
- [2] ZHONG Zhen-yang, Halilovic A, Frontherz T, et al. Two-dimensional periodic positioning of self-assembled Ge islands on prepatterned Si (001) substrates[J]. Appl Phys Lett, 2003, 82(26): 4779-4781.
- [3] Karmous A, Quenat A, Flonda A, et al. Ge dot organization on Si sub-

- strates patterned by focused ion beam[ J]. *Phys Lett*, 2004, **85**(26): 6401-6403.
- [4] Dirk Sander, Frederic DuJot, Alexander Kraus, et al. Scanning tunneling microscopy study of the stability of nanostructures on Si(111) at elevated temperature[ J]. *Surface Science*, 2002, **507-510**: 615-618.
- [5] Kwon T, Phareuf R J, Kan H C. Length scale dependence of the step bunch self organization on patterned vicinal Si(111) surfaces[ J]. *Appl Phys Lett*, 2006, **88**: 071914.
- [6] Kuribayashi H, Hiruta R, Shimizu R et al. Shape transformation of silicon trenches during hydrogen annealing[ J]. *J Vac Sci Technol A*, 2003, **21**(4): 1279-1283.
- [7] Reiko Hiruta, Hitoshi Kuribayashi, Fyosuke Shimizu, et al. Flattening of micro-structured Si surfaces by hydrogen annealing[ J]. *Applied Surface Science*, 2006, **252**: 5279-5283.
- [8] Lichterberger H, Muhlberger M, Schaffler F. Transient-enhanced Si diffusion on native-oxide covered Si(001) nanostructures during vacuum annealing[ J]. *Appl Phys Lett*, 2003, **82**(21): 3650-3652.
- [9] Johnson K E, Engel T. Direct measurement of reaction kinetics for the decomposition of ultrathin oxide on Si(001) using scanning tunneling microscopy[ J]. *Phys Rev Lett*, 1992, **69**: 339-342.
- [10] Heiji Watarabe, Ken Fujita, Masakazu Ichikawa. Thermal decomposition of ultrathin oxide layers on Si(111) surfaces mediated by surface Si transport[ J]. *Appl Phys Lett*, 1997, **70**(9): 1095-1097.
- [11] Fujita K, Watanabe H, Ichikawa M. Scanning tunneling microscopy study on void formation by thermal decomposition of thin oxide layers on stepped Si surfaces[ J]. *J Appl Phys*, 1998, **83**: 4091-5.
- [12] Rubloff G W. Defect microchemistry in  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  structures[ J]. *J Vac Sci Technol A*, 1990, **8**: 1857-63.
- [13] Xue K, Xu J B, Ho H P. Nanoscale in situ investigation of ultrathin silicon oxide thermal decomposition by high temperature scanning tunneling microscopy[ J]. *Nanotechnology*, 2007, **18**: 485709.
- [14] Bavard A, Eymery J, Pascale A, et al. Controlled Ge quantum dots positioning with nano-patterned Si(001) substrates[ J]. *Phys Stat Sol. (B)*, 2006, **243**(15): 3963-3967.
- [15] Li X L, Ouyang G, Yang G W. Thermodynamic theory of nucleation and shape transition of strained quantum dots[ J]. *Phys Rev B*, 2007, **75**: 245428.
- [16] Struan M Gray, Mikael K J. Johansson and Lars S O. Johansson. Nanoscale roughening of Si(001) by oxide desorption in ultrahigh vacuum[ J]. *J Vac Sci Technol B*, 1996, **14**(2): 1043-1047.
- [17] JIANG Yang, LUO Yi, XUE Xiao-lin, et al. Dislocation generation mechanism analysis of GaN grown on patterned sapphire substrate [ J]. *Journal of Optoelectronics • Laser* (光电子 • 激光), 2008, **19**(4): 478-481. (in Chinese)

## 作者简介:

周志玉 (1983-), 女, 助理实验师, 主要从事 Si 基材料的研究.