

第一章 導論

1.1 研究動機

現在半導體晶片中的介電層厚度，已經薄到不容易確實長在晶圓上。而如果把氧化層長的厚一點，閘極電容會跟著降低，導致通道中就沒有足夠的電荷來導電。如果氧化層太薄則會有嚴重的漏電流效應。因此半導體業界一直在尋找所謂的高 K 值（高介電常數）材料，來做為閘極介電層例如氧化鉛及鈦酸鋇等，它們能製造較厚的介電層，又無損閘極做為微電子開關的能力。也能製造較薄的介電層而能改善嚴重的漏電流問題。但是在矽上長一層絕緣體，不像直接讓矽氧化那麼簡單。因此我們研究離子固體在 IV 族半導體晶面上的成長機制與原子結構。完成這項任務較佳的方法是一種名為原子層沉積法（atom-layer deposition）的技術，它採用由小分子組成的氣體，將晶圓暴露在此氣體中夠久，讓表面形成一層單分子厚的薄膜。接著以第二種氣體加以處理，讓它與第一種氣體產生反應，形成鍍膜所需的材料，製造出分子厚的薄覆層。重覆輪流施用這兩種氣體，便可以在基板上沉積出我們想要的厚度。

本實驗室在過去也做過氯化鉀在矽晶上的光電子能譜研究，因此我們也想要以掃描穿隧顯微鏡來研究氯化鉀離子固體，而文獻上也有做 NaCl、KCl 等的薄膜研究，都是直接把晶體蒸鍍在基板上但是表面並不會非常平坦，而是會有類似島嶼的生成而且生成結構和偶極矩的方向也都不很清楚，因此我們對於用類似原子沉積法，先曝滿一層氯接著蒸鍍上一層鉀，或是交換兩者沉積的順序來生成氯化鉀薄層在矽表面上，以研究此方法成長的離子固體其結構及與矽晶的介面現象和一般直接成長氯化鉀離子固體有何不同。

1.2 矽晶體結構

矽的晶體結構為鑽石結構 (Diamond Structure)，其空間晶格是 fcc，如圖 1.2.1 所示，其晶格常數 $a = 5.43 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) 為傳統立方晶胞的邊長；在週期表上，Si 是四價元素，所以它是四面體的共價鍵結。將矽晶體沿著 [100] 方向切割，則這個新產生的切割面就是我們要的 Si(100) 表面，如圖 1.2.2 所示。

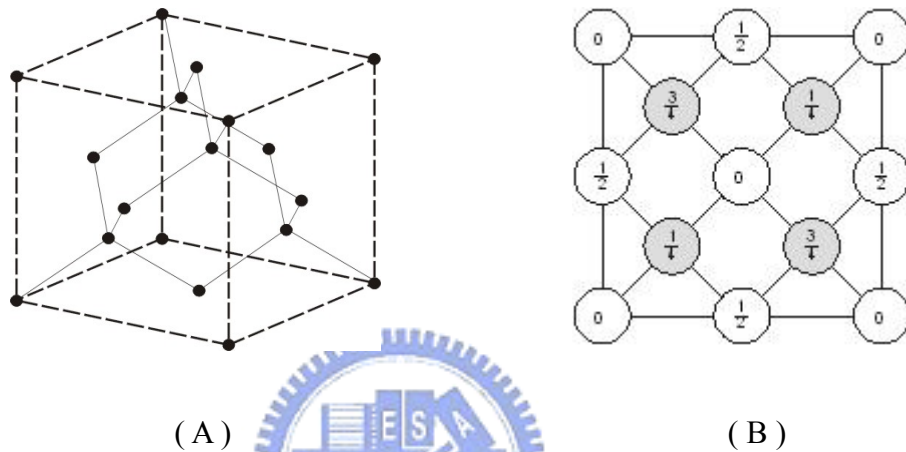


圖 1.2.1 (A) Si 晶體鑽石結構圖 (B) Si 晶體正面鑽石結構圖



圖 1.2.2 Si(100)表面側視圖

Si(100)最特別是它的表面會形成 Dimer 結構，原因是 Si(100)是沿著矽晶體 [100] 方向做切割時所得到的表面，當切割形成 Si(100)表面時，表面上的 Si 原子只剩兩個鍵和下層的 Si 原子結合，另外兩個會懸空形成 Dangling bond，如圖 1.2.4 所示。在這樣的結構下，矽的表面能量並不是最低、最穩定的，如圖 1.2.3 所示，

因此矽的表面結構會產生重構 (Reconstructure) 形成 Dimer 的結構，如圖 1.2.5 所示。在 Dimer 結構中，相鄰的兩個原子會形成一個 Dimer，其四個 Dangling bonds 會鍵結在一起，兩個會形成 σ 鍵和 σ^* 鍵，另兩個是 Dangling bonds 為 π 鍵和 π^* 鍵。

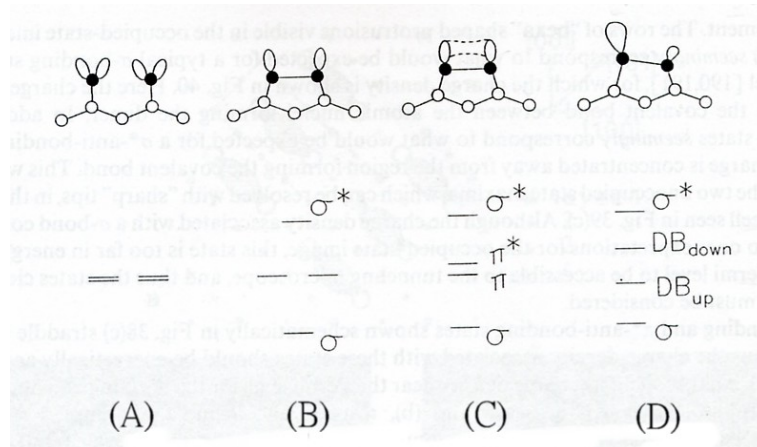


圖 1.2.3 Si(100)表面重構能階圖

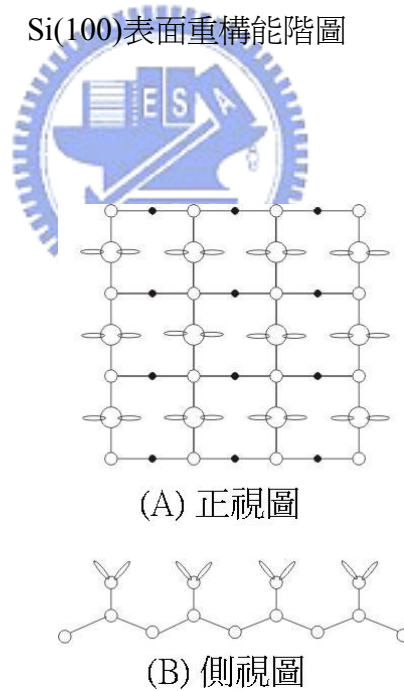


圖 1.2.4 Si(100)表面重構前的正視與側視圖
(圓圈愈小表示為愈內層的原子)

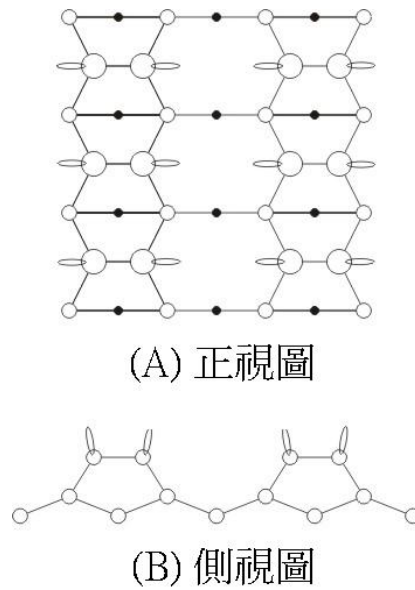


圖 1.2.5 Si(100)-2×1 表面重構後的正視與側視圖

(圓圈愈小表示為愈內層的原子)

因此我們可以明顯的看出它是Si(100)-2×1 的結構，然而由於 π 鍵和 π^* 鍵的鍵結非常弱，只要有外來的原子接近樣品表面時，就很容易打斷此鍵，而與外來的原子形成鍵結，如圖 1.2.6 所示。當氯氣分解且飽和吸附於整個Si(100)表面時表面的Si皆只與一個Cl鍵結，我們稱Cl的曝氣量為 1 ML，此時表面稱為Si(100)-2×1 : Cl。

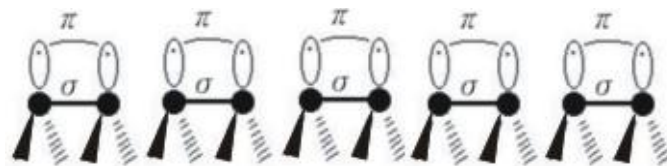


圖 1.2.6 Si(100)-2×1 表面重構後鍵結圖[1]

當我們沿著 Si(100)方向夾一個小角度 α 作切割時，Si(100)-2×1 表面會形成構

造不同的階梯結構（Step Structure），在相鄰的兩個不同階梯結構的 Dimer rows 排列方式會正好是呈現相互垂直狀排列，分別形成 2×1 和 1×2 結構；Dimer rows 排列方向與階梯邊緣平行者稱為 A 階梯（SA），與階梯邊緣垂直者稱為 B 階梯（SB），其中 SB 多為不規則的鋸齒狀，SA 較為平整，如圖 1.2.7 所示。

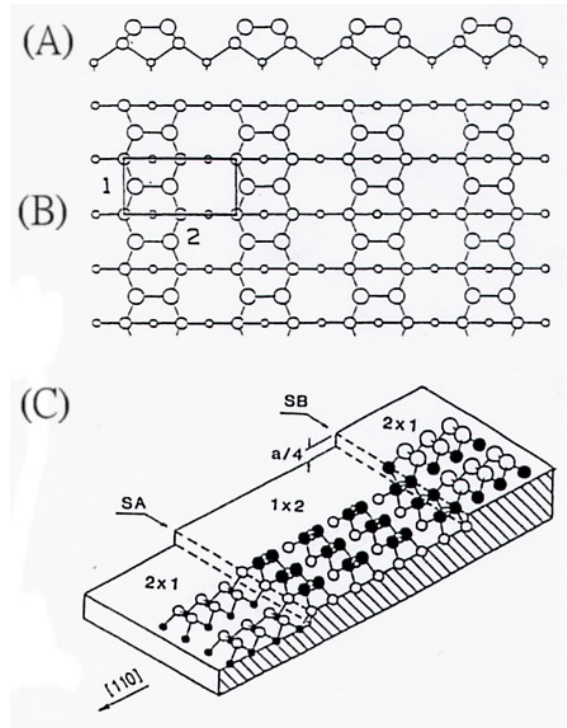


圖 1.2.7 Si(100)表面階梯狀結構圖，相鄰兩階梯平台的 Dimer rows 排列方向，呈現相互垂直。

1.3 相關文獻

1.3.1 Cl 在 Si(100)-2×1 表面上反應的研究

關於Si(100)-2×1 : Cl 表面上的熱反應現象研究，Gao的實驗，利用線性變溫脫附(Temperature Programmed Desorption : TPD)及低能量電子繞射(Low Energy Electron Diffraction : LEED)，顯示SiCl₂為Si(100)-2×1 : Cl 表面上的主要Etching product，如圖 1.3.1.1 所示[2]。在M. Chander實驗結果中[3]，當Si(100)-2×1 : Cl加熱至 850K時，會發生Terrace etching現象，產生有形狀的Etch pits，此時樣品表面上的Dimer被打斷，之後主要的Etching product SiCl₂ 由Si(100)-2×1 : Cl 表面上熱脫附，此時被打斷的Dimer中，另一個Si原子會跑到Terrace surface上，形成一層二維的Si regrowth islands，其Dimer rows的方向與下層的Si基板的Dimer rows方向相互垂直，如圖 1.3.1.2 所示[4]。

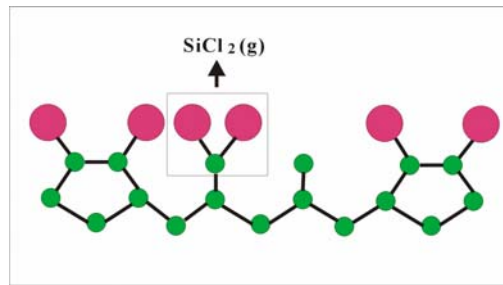


圖 1.3.1.1 Etching product形成圖

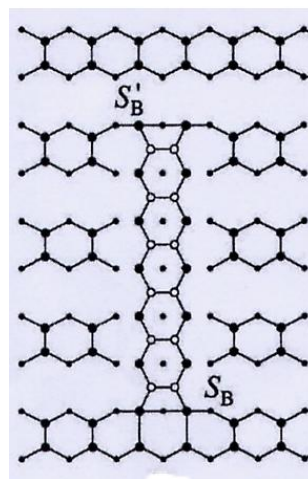


圖 1.3.1.2 Si 原子上下兩層 Dimer rows 方向相互垂直示意圖[4]

Yates 等人利用 STM 直接觀察 Cl 吸附在乾淨 Si(100)表面上的鍵結情況，他們於 Si(100)表面上放氯氣，開始先曝少量氯氣，以研究 Si(100)表面開始吸附 Cl 時的鍵結情形，而後慢慢的增加曝氣量，直到足以使 Si(100)表面飽和吸附 Cl。其研究結果顯示當曝氣量較少時(實驗時約放 0.17 ML)，用 STM 直接觀察樣品表面，得到幾種不同的情形，可分為三大類，細分可分成五小類—(I)單一 Si 雙原子單體 (單一的雙原子單體上兩邊 Si 皆與 Cl 鍵結)，(II)在同一雙原子單體列上兩個 Si 雙原子單體(一種是相鄰的兩個雙原子單體上在同一邊的 Si 與 Cl 鍵結，另一種是相鄰兩個雙原子單體上不同邊的 Si 與 Cl 鍵結)；(III)在兩相鄰 Si 雙原子單體列上的兩個雙原子單體(一種是相鄰兩個雙原子單體上有接 Cl，另一種是對角線上相鄰的兩個雙原子單體上有接 Cl)。另一個發現是當氯氣分解且飽和吸附於整個 Si(100)表面時表面的 Si 皆只與一個 Cl 鍵結，並可得知當 Si(100)表面是飽和吸附 Cl 情況時，剛好是一個 ML 的 Cl[5]。



1.3.2 MgO 在 Ag(100)表面上反應的研究

Silvia Schintke 的研究中指出 MgO 成長在 Ag 上面的原子結構，如圖 1.3.2.1 所示 [6]。圖中 a) 指出 0.3ML 的 MgO 蒸鍍在銀上面的原子結構呈現小方塊的圖形，而 b) 中指出在掃描探針顯微鏡所取得的影像中，只能夠取得其中一種離子的影像，這是由於所加的偏壓是 filled state 與 empty state 的差別，而圖 c) 則顯示了 MgO 成長在 Ag 表面的 Unit cell。

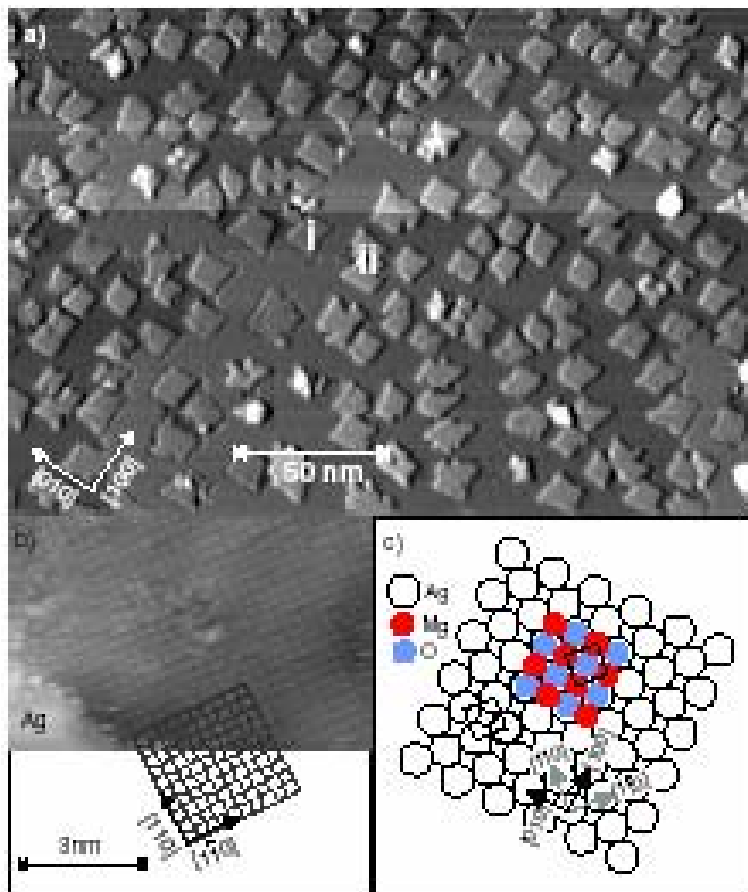


圖 1.3.2.1 0.3 ML MgO 蒸鍍到 Ag(100) 表面的 STM 影像 [6]

1.3.3 KCl 及 K 在 Si(100)-2×1 表面上的相關探討

氯化鉀晶體結構，鉀離子和氯離子被交替地排列，每個離子的鄰近被六個異性電子離子所包圍。這結構的空間晶格為 fcc，其基元含有一個鉀離子和一個氯離子。KCl 晶格常數 $a=6.29 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$)。

在 Kowalczyk 實驗結果，報導了利用光電子激發術來研究 KCl 的價帶能譜。蒸度 KCl 在半導體基板上用同步輻射光入射打出光電子來觀察其能帶寬度與理論計算值作比較，而其能譜變寬主要的影響為 phonon broadening 以及測量儀器解析度而 phonon broadening 所造成的能譜寬度又為儀器的十倍左右，而儀器解析度約為 0.1eV [7]。而我們得知 KCl 價帶相對於真空能階的束縛能為 9.52eV 。如圖 1.3.3.1。

在 Pi 等人的實驗裡，他們分別在非晶矽及矽晶表面，熱蒸度上鉀原子，來研究鹼金屬和半導體的介面，而鉀在非晶矽上可觀察 K 4s 及 Si 3p 形成 K-Si 的共價鍵結在表面，而鉀吸附在矽晶上則無此現象但由產生功函數的極小值可知道表面為一金屬層[8]。而我們從鉀蒸鍍在矽晶上，距離樣品五公分，蒸鍍電流為 5.2 A 的各種蒸鍍時間上，由鉀的 3p 光電子強度在蒸鍍時間為三十秒之後其強度並無與蒸鍍時間成正比增加，我們推論此時為飽和蒸鍍了一層的鉀原子於表面上。

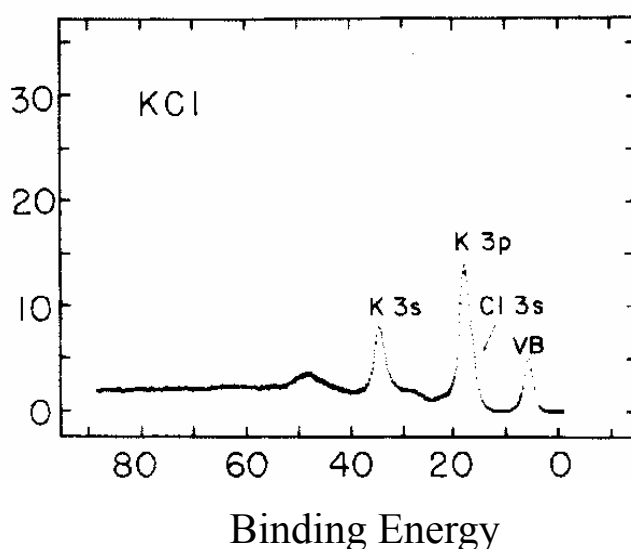


圖 1.3.3.1 S.P.Kowalczyk 等人對 KCl 晶體所作的光電子能譜圖(束縛能為相對於費米能階) [8]

在 Sokolowski 的實驗裡，利用 STM 來觀察 NaCl 在 Ge(100)上的結構。在重構的 Ge(100)- 4×2 表面保持 150K，蒸鍍 NaCl 在此表面上，如圖 1.3.3.2，而得到

最初的雙原子層結構，來探討垂直站立的偶極雙原子層結構，及接下來的單原子層結構，而單層結構的偶極矩為平躺於表面，因此起初的雙原子層結構的厚度約為單原子層的兩倍[9]。另外原子級解析度之下也觀察到了 KCl 的雙層結構並不平坦會有聚集現象所以有類似島嶼的狀況形成。

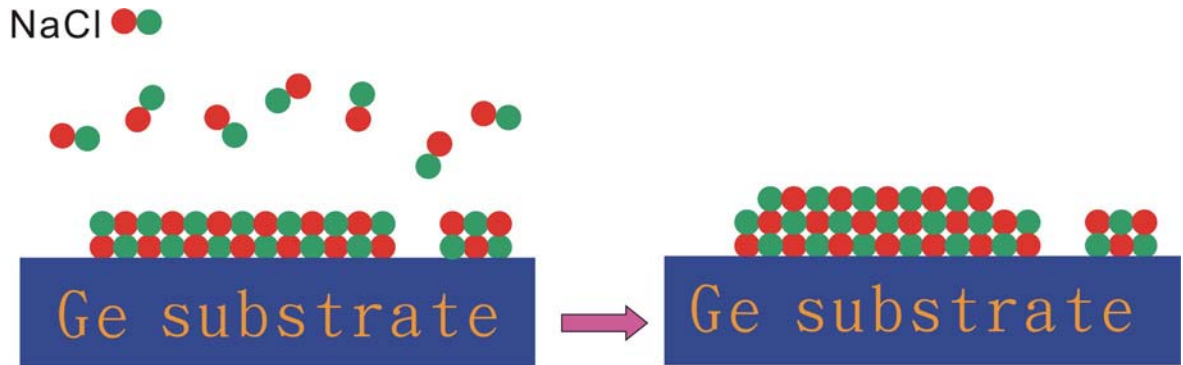


圖 1.3.3.2 在 Sokolowski 的實驗裡，直接蒸鍍 NaCl 在重構的 Ge(100)-4x2 表面示意圖

