

# 大气状态下 AFM 针尖诱导氧化加工 Ti 膜的机理分析\*

匡登峰<sup>1</sup> 刘庆纲<sup>1</sup> 胡小唐<sup>1</sup> 郭维廉<sup>2</sup> 张世林<sup>2</sup>

(1 天津大学精密仪器与光电子工程学院 精密测试计量技术及仪器国家重点实验室, 天津 300072)

(2 天津大学电子信息工程学院, 天津 300072)

**摘要:** 通过 AFM 针尖诱导氧化加工 Ti 膜的实验得到了凸出的 Ti 膜氧化物高度与偏置电压成线性关系, 并和针尖扫描速度成负对数关系, 在前人的基础上深化了 AFM 针尖诱导氧化加工的机理和理论模型, 分析得到了合适的加工条件即: 偏压为 8V, 扫描速度为 0.1  $\mu\text{m/s}$ .

**关键词:** AFM 针尖诱导氧化; 阳极氧化; Ti 氧化物; 偏压; 扫描速度

**PACC:** 0779; 8160; 6048G

**中图分类号:** TN 16

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2003)12-1303-04

## 1 引言

扫描隧道显微镜 (STM) 和原子力显微镜 (AFM) 已经成为纳米尺度加工的有力工具. 利用 STM/AFM 针尖诱导氧化加工极薄的 Ti 膜, 形成的氧化物  $\text{TiO}_x$  将 Ti 膜隔开, 构成金属-绝缘体-金属 (MIM) 结构, 从而可以加工各种纳米器件. 运用这种方法, 已经加工了单电子晶体管 (SET)<sup>[1,2]</sup>、高电子迁移率晶体管 (HEMT)<sup>[1]</sup>、光导开关<sup>[1]</sup>和单电子存储器 (SEM)<sup>[3]</sup>.

与 STM 相比, AFM 利用导电针尖进行诱导氧化加工具有以下优点: (1) 可以对 AFM 外加机械结构进行反馈控制针尖-样品之间的距离; (2) AFM 的氧化加工效率高于 STM, 从而可以得到更厚的非导电的氧化物; (3) AFM 氧化加工具有更高的稳定性和重复性; (4) AFM 可以利用多种方式 (接触模式<sup>[4]</sup>、非接触模式<sup>[5]</sup>和 tapping 模式<sup>[6]</sup>) 及施加动态电场<sup>[7]</sup>进行氧化加工; (5) 加工结束后, 将偏置电压设为零, AFM 可以得到加工的氧化结构的形貌图像, 而 STM 由于样品和电场的相互作用, 不能得到

氧化结构的真实形貌. 因此, 分析和研究大气状态下 AFM 针尖诱导氧化 Ti 膜的机理对加工具有好的重复性和可靠性的各种 Ti 纳米器件以及提高加工的效率具有重要意义.

AFM 针尖诱导氧化加工 Ti 膜得到的凸出的氧化物的高度 ( $h_{ox}$ ) 主要取决于施加的偏置电压 ( $V_{bias}$ )、针尖的扫描速度 ( $v$ ) 和大气的湿度, 本文利用阳极氧化的理论解释了这些现象, 并结合实验积累的数据建立和深化了 AFM 针尖诱导氧化加工 Ti 膜的理论模型. 分析得到了合适的加工条件.

## 2 AFM 针尖氧化加工 Ti 膜的阳极氧化反应机理

大气状态下, 当在 Ti 膜表面和导电 AFM 针尖之间施加足够的正电压时, Ti 膜表面就开始氧化. 氧化加工的示意图如图 1(a) 所示, 这和传统的电化学氧化加工很相似. Avouris 等人<sup>[4]</sup>提出样品表面存在水膜, 通过测量 AFM 探针和样品之间的力-距离曲线可以发现在针尖和样品之间存在着吸附的水

\* 教育部天津大学南开大学科技合作项目, 教育部重点科技项目 (No. 02043) 基金资助

匡登峰 男, 1979 年出生, 博士研究生, 现从事纳米测试与加工技术的研究.

刘庆纲 男, 1964 年出生, 博士, 副教授, 现从事纳米测试加工与纳米器件的研究.

2003-01-06 收到, 2003-03-12 定稿

©2003 中国电子学会

膜. 在针尖和样品之间施加合适的偏压, 在针尖/水膜和样品/水膜之间将会出现电化学反应. 其中, Ti 膜作为阳极, 针尖作为阴极, 吸附的水膜作为电解液. 在两个界面发生的反应如下<sup>[1]</sup>:

AFM 针尖/水界面:



Ti/水界面:

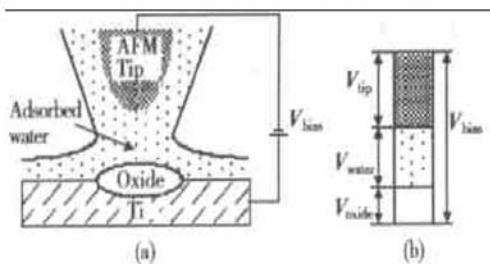
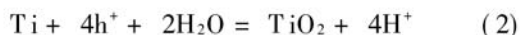


图 1 (a) AFM 针尖诱导氧化加工 Ti 膜的示意图; (b) 外加电压等于针尖、水膜和氧化物上的电压降的总和

Fig. 1 (a) Illustration of AFM tip induced oxidation of Ti; (b) Applied voltage Equals to the sum of the voltages dropped on the tip, water film and oxidation

传统的阳极氧化只有在电场大于  $10^7\text{V/cm}$  的门槛电场时才能发生, 因此 AFM 针尖诱导氧化也相应地存在着门槛电压. 当针尖和 Ti 膜表面接触, 并在针尖和薄膜之间施加电压 ( $V_{\text{bias}}$ ) 时, 氧化物上的电压 ( $V_{\text{oxide}}$ ) 通常不和外加电压 ( $V_{\text{bias}}$ ) 相同. 部分电压将施加在针尖和样品之间的水膜上, 而且也必须考虑由于针尖 ( $V_{\text{tip}}$ ) 引起的电压损失, 如图 1(b) 所示, 这意味着  $V_{\text{bias}} = V_{\text{tip}} + V_{\text{water}} + V_{\text{oxide}}$ . 由于针尖上电压降的原因, 采用不同的针尖时出现的门槛电压不同. 为减小加工所需要的门槛电压, 必须采用导电性好的针尖. 当针尖导电性好时,  $R_{\text{tip}}$  可以忽略.

### 3 实验

为了研究 AFM 针尖诱导氧化加工 Ti 膜得到的氧化物的高度 ( $h_{\text{ox}}$ ) 随偏置电压 ( $V_{\text{bias}}$ ) 和扫描速度 ( $v$ ) 的依赖关系, 在外部环境 (如温度、相对湿度和氧气浓度等) 相对稳定的条件下, 利用不同的样品-针尖偏压和不同的针尖扫描速度对 Ti 膜进行了实验.

实验采用的 AFM 是美国 DI (VEECO) 公司的 Nanoscope IIIa 型多功能 SPM, 加工过程均采用接触式 AFM 进行加工. 诱导氧化加工针尖采用的是

NT-MDT<sup>TM</sup> 公司的 CSCS12/W2C 型导电 AFM 探针, 针尖的曲率半径小于  $30\text{nm}$ , 针尖高  $15 \pm 3\mu\text{m}$ , 针尖锥角小于  $20^\circ$ , 针尖和悬臂梁面覆盖了  $\text{W}_2\text{C}$  ( $\text{W}_2\text{C}$  薄膜的特征电阻约为  $30\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ),  $\text{W}_2\text{C}$  薄膜的厚度为  $25\text{nm}$ , 悬臂梁的反射面也覆盖了  $\text{W}_2\text{C}$ . 被加工的 Ti 膜的平均厚度为  $2 \sim 3\text{nm}$ .

### 4 结果与讨论

当 AFM 针尖移动的速度为  $0.1\mu\text{m/s}$  时, 分别在偏置电压  $V_{\text{bias}} = 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6$  和  $5\text{V}$  的条件下对 Ti 膜进行了 AFM 针尖诱导阳极氧化实验, 实验得到的加工 Ti 氧化线的结果如图 2 所示. 实验温度为  $18.42^\circ\text{C}$ , 相对湿度为  $28.2\%$ , 氧气浓度为  $20.15\%$ .

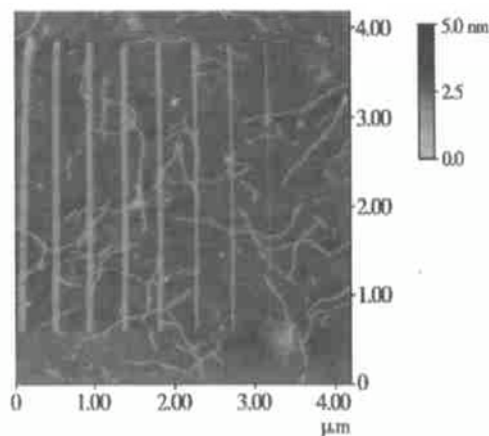


图 2 Ti 膜分别在偏置电压  $V_{\text{bias}} = 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6$  和  $5\text{V}$  的条件下, 进行 AFM 针尖诱导阳极氧化得到的 Ti 氧化物结果的平面图

Fig. 2 2D image of the titanium oxidation by AFM tip induced oxidation under the condition

根据实验结果, 分析了凸出的 Ti 氧化物高度 ( $h_{\text{ox}}$ ) 和偏置电压 ( $V_{\text{bias}}$ ) 之间的关系, 结果如图 3 所示. 从图 3 可以看出, Ti 氧化物高度和偏置电压之间呈明显的线性关系, 得到此系统加工 Ti 金属薄膜的门槛电压为  $2\text{V}$  左右.

在设定偏置电压为  $10\text{V}$  时, 分别在针尖扫描速度  $v = 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50, 100$  和  $500\mu\text{m/s}$  的条件下对上述的 Ti 膜样品进行了 AFM 针尖诱导阳极氧化实验, 实验得到的加工的 Ti 氧化线的结果如图 4 所示. 实验温度为  $18.24^\circ\text{C}$ , 相对湿度为  $27.8\%$ , 氧气浓度为  $20.18\%$ .

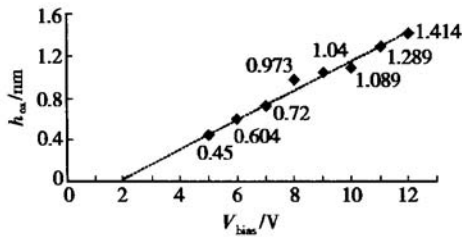


图 3 凸出的 Ti 的氧化物高度( $h_{ox}$ ) 随偏置电压( $V_{bias}$ ) 的变化关系

Fig. 3 Relationship between height of protrude titanium oxidation ( $h_{ox}$ ) and voltage bias ( $V_{bias}$ )

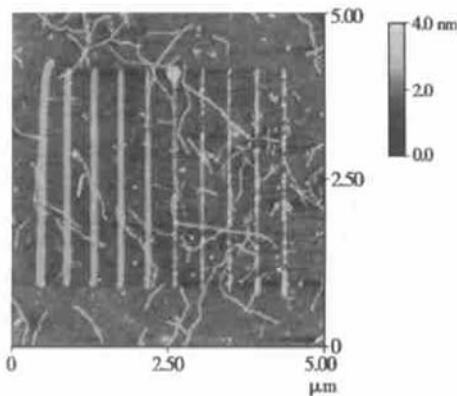


图 4 Ti 膜分别在扫描速度  $v = 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50, 100$  和  $500 \mu\text{m/s}$  的条件下进行 AFM 针尖诱导阳极氧化得到的 Ti 氧化物的结果的平面图

Fig. 4 2D image of the titanium oxidation by AFM tip induced oxidation under the condition of  $v = 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50, 100$ , and  $500 \mu\text{m/s}$

从图 4 中可以看出: 当  $v > 10 \mu\text{m/s}$  时, Ti 氧化线明显不连续, 因此分析了  $v \leq 10 \mu\text{m/s}$  时凸出的 Ti 氧化物高度( $h_{ox}$ ) 和针尖扫描速度( $v$ ) 之间的关系, 结果如图 5 所示. 当  $v \leq 10 \mu\text{m/s}$  时 Ti 氧化物高度( $h_{ox}$ ) 和针尖扫描速度( $v$ ) 的负对数之间呈明显的线性关系.

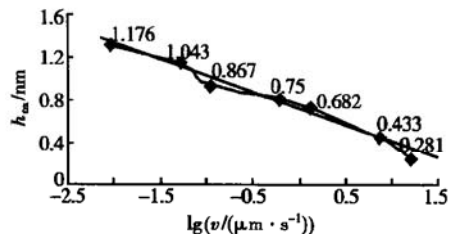


图 5 凸出的 Ti 的氧化物高度( $h_{ox}$ ) 随针尖扫描速度( $v$ ) 的变化关系

Fig. 5 Height of protrude titanium oxidation ( $h_{ox}$ ) versus scanning speed ( $v$ )

还有研究者认为氧化线高度( $h_{ox}$ ) 与扫描速度( $v$ ) 之间呈  $v^{-1/2}$  和  $v^{-1/4}$  关系, 但他们没有提出量化的物理模型来解释这些规律. 因此, 可以认为 AFM 针尖诱导氧化的 Ti 氧化线高度( $h_{ox}$ ) 和扫描速度( $v$ ) 之间呈负对数变化关系.

## 5 氧化物高度随偏压和扫描速度变化的理论模型与机理分析

Avouris 等人<sup>[4]</sup> 利用应力限制的氧化生长模型给出了氧化生长模型  $dh_{ox}/dt \sim \exp(-h_{ox}/L)$ , 但是该模型没有包含电压特性.

根据 Cabrera-Mott 阳极氧化生长模型<sup>[8]</sup>, 氧化物生长的速度和氧化过程中离子的输运速度成正比, 而离子的输运速度由传输电流决定. 在 AFM/STM 阳极氧化加工中, 传输电流和偏置电压( $V_{bias}$ ) 成正比<sup>[9]</sup>. 因此, 氧化物生长速度和偏置电压( $V_{bias}$ ) 成正比.

Snow 等人<sup>[10]</sup> 在上述结论基础上对 Avouris 等人的模型进行了修改, 得到:

$$h_{ox}(t, v) = V_{bias}/E_0 \lg[RE_0 t/V_{bias} + 1] \quad (3)$$

其中  $R$  和  $E_0$  为拟合参数, 可以通过实验得到.

设氧化加工的尺寸长为  $l$ , 则  $t = l/v$ , (3) 式变为:

$$h_{ox}(t, v) = V_{bias}/E_0 \lg[RE_0 l/vV_{bias} + 1] \quad (4)$$

本模型基本上体现出氧化线高度随偏压线性增加, 随扫描速度负对数变化的规律. 此模型的方程表达形式和 Fowler-Nordheim 隧道效应方程相似, 表明隧道效应控制着诱导氧化生长的过程, 即经过阳极氧化物的电子或空穴的隧穿限制着氧化生长的速度. 一种可能的情况是场驱动的反应产生  $O^-$  离子,  $H_2O + h^+ \rightarrow O^- + 2H^+$ , 其中  $h^+$  代表隧穿通过阳极氧化物的空穴. 此反应的速度和大气中水分子的密度与空穴隧穿电流的乘积成正比. 因此, 大气湿度中产生的  $O^-$  离子限制了探针诱导氧化反应的速度.

## 6 结论

AFM 针尖诱导氧化加工 Ti 膜得到的氧化物的氧化线高度( $h_{ox}$ ), 和 Ti 膜样品与 AFM 针尖之间施加的电压( $V_{bias}$ ) 成正比, 和针尖扫描速度( $v$ ) 的负对数成正比. 在 AFM 氧化加工中要将 Ti 膜完全氧化就必须提高偏置电压和减小扫描速度. 但是提高偏置电压

将增大加工时消耗的功率,产生较大的热量,导致热氧化的影响增大,降低了加工的精度和可靠性.同时减小扫描速度降低了加工的效率,氧化受环境变化的影响增大,也降低了加工的可靠性.因此,在 AFM 针尖诱导氧化加工 Ti 膜时,偏置电压通常设置为 8V,扫描速度为  $0.1\mu\text{m/s}$ .

## 参考文献

- [ 1 ] Matsumoto K. STM/AFM nano-oxidation process to room temperature operated single electron transistor and other devices. *Proceedings of the IEEE*, 1997, 85(4): 612
- [ 2 ] Matsumoto K, Ishii M, Segawa K, et al. Room temperature operation of a single electron transistor made by the scanning tunneling microscope nano oxidation process for the  $\text{TiO}_x/\text{Ti}$  system. *Appl Phys Lett*, 1996, 68: 34
- [ 3 ] Bubanja V, Matsumoto K, Gotoh Y. Single electron memory at room temperature: experiment and simulation. *Jpn J Appl Phys Lett*, 2001, 40: 87
- [ 4 ] Avouris P, Hertel T, Martel R. Atomic force microscope tip-induced local oxidation of silicon: kinetics, mechanism, and nanofabrication. *Appl Phys Lett*, 1997, 71(2): 285
- [ 5 ] Irmer B, Kehrle M, Lorenz H, et al. Nanolithography by non-contact AFM-induced local oxidation: fabrication of tunneling barriers suitable for single-electron devices. *Semicond Sci Technol*, 1998, 13: A 79
- [ 6 ] Perez-Murano F, Abadal G, Barniol N, et al. Nanometer-scale oxidation of Si(100) surfaces by tapping mode atomic force microscopy. *J Appl Phys*, 1995, 78(11): 6797
- [ 7 ] Hu Xiaodong, Guo Tong, Hu Xiaotang. Nanometer-scale oxidation structures induced by dynamic electric field effect with AFM on Si surface. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2002, 23(11): 1182[胡晓东, 郭彤, 胡小唐. 利用 AFM 动态电场在 Si 表面实现纳米结构. *半导体学报*, 2002, 23(11): 1182]
- [ 8 ] Cabrera N, Mott N F. Theory of oxidation of metals. *Reports on Progress in Physics*, 1949, 12(2): 163
- [ 9 ] Konsek S L, Coope R J N, Pearsall T P, et al. Selective surface modification with a scanning tunneling microscope. *Appl Phys Lett*, 1997, 70(14): 1846
- [ 10 ] Snow E S, Jernigan G G, Campbell P M. The kinetics and mechanism of scanned probe oxidation. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(13): 1782

## Mechanism Analysis of AFM Tip Induced Oxidation of Ti in Air<sup>\*</sup>

Kuang Dengfeng<sup>1</sup>, Liu Qinggang<sup>1</sup>, Hu Xiaotang<sup>1</sup>, Guo Weilian<sup>2</sup> and Zhang Shilin<sup>2</sup>

(1 State Key Laboratory of Precision Measuring Technology & Instrument, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(2 Department of Electronic Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** The mechanism of AFM tip induced oxidation is analyzed in details. According to the experimental results of AFM tip induced oxidation of titanium under various voltage biases and scanning speeds, it is found that the height of the titanium oxidation is linear with the voltage bias and with the negative log of the scanning speed. Based on the current theories, the mechanism and the theoretical model of AFM tip induced oxidation are improved, and the proper conditions, voltage bias of 8V and scanning speed of  $0.1\mu\text{m/s}$ , to perform AFM oxidation of titanium are got.

**Key words:** AFM tip induced oxidation; anodic oxidation; Ti oxide; bias voltage; scanning speed

**PACC:** 0779; 8160; 6048G

**Article ID:** 0253-4177(2003)12-1303-04

\* Project supported by Ministry of Education on Tianjin University & Nankai University Science and Technology Cooperation Project, and Ministry of Education on Key Science and Technology Project(No. 02043)

Kuang Dengfeng male, was born in 1979, PhD candidate. His research interests are in the nano-measurement/fabrication technology.

Liu Qinggang male, was born in 1964. His research interests are in the nano-measurement/fabrication and nano device.

Received 6 January 2003, revised manuscript received 12 March 2003

©2003 The Chinese Institute of Electronics