

利用 AFM 动态电场在 Si 表面实现纳米氧化结构*

胡晓东 郭 彤 胡小唐

(天津大学精密测试技术及仪器国家重点实验室, 天津 300072)

摘要: 讨论利用原子力显微镜(AFM)动态电场诱导阳极氧化作用下 Si 表面生成纳米氧化结构的特征, 并进行相应的机理分析。实验表明, 直流电压作用下的氧化结构表现出单峰特征, 而电压脉冲和连续方波所得到的氧化结构具有中央凹陷特征和较高的纵横比。

关键词: 原子力显微镜; 电场诱导阳极氧化; 纳米加工; 动态电场

PACC: 0779; 8160; 6048G

中图分类号: TN 16

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2002)11-1182-05

1 引言

由于扫描探针显微镜(SPM)中探针与样品之间的间距可控制在亚纳米量级, 较低的电压就能形成高度局域化的强电场, 因此利用 SPM 的电场效应是形成纳米结构的有效手段^[1]。其中, 使用原子力显微镜(AFM)的电场诱导氧化法具有加工重复性高、结构可控性好, 所生成氧化物具有的绝缘特性和抗刻蚀性与微电子工艺相容等优点, 目前已成为纳米电子学研究的重要组成部分。日本 MITI 电工实验室的 Matsumoto 等人在 Nb 膜上加工出单电子晶体管^[2]。美国海军实验室的 Snow 等人利用 AFM 加工出隧道点接触器件, 并在非晶硅和 Ti 的复合膜上加工出 MOS 场效应管^[3]。

虽然利用 AFM 电场诱导氧化加工技术已在纳米电子器件的基础研究中得到初步的应用, 但是目前国内外的研究者基本上都是采用直流偏置电压进行氧化加工的研究^[2~4], 并且主要的分析对象为加工电压幅值、氧化速率、外界环境及最终结果, 对于绝缘氧化层生成过程中电场的变化和离子的扩散等方面没有进行综合考虑。为了深入研究电场诱导氧化的加工过程, 本文介绍在大气状态下利用 AFM

动态电场诱导氧化加工纳米结构的工作, 重点讨论动态电场效应在 AFM 电场诱导氧化加工的特殊作用, 并对动态电场诱导氧化加工机理进行分析。其目的在于研究和探索一种能够实现高重复性、均匀性和纵横比氧化结构的 AFM 动态电场加工方法, 为纳米器件的构造和特性研究提供基础。

2 实验方法和样品制备

实验装置是在美国 Digital Instrument 公司 Nanoscope IIIa SPM 基础上开发的。系统构成如图 1 所示。实验使用的导电探针为 NT-MDT 公司的 SC12/W₂C 探针, 针尖的曲率半径约为 30nm。为了便于分析电场在加工过程中的作用, AFM 工作在接触模式, 且探针与样品之间的反馈回路在加工过程中保持恒定。加工的动态电场由任意波形发生器 AWG2021 施加在样品上, 使得加工电压的幅度、波形及频率可灵活控制。

样品采用氢钝化的单晶 Si, 处理步骤如下: (1) 浸泡在丙酮中, 用超声波清洗; (2) 浸泡在无水乙醇中, 用超声波清洗; (3) 用离子水反复冲洗后, 再用超声波清洗; (4) 将样品放入 H₂O : H₂O₂ : NH₄OH (体积比为 5 : 1 : 1) 混合溶液中, 加热至 70~80℃,

* 教育部重点科技资助项目(No. 99022)

胡晓东 男, 1974 年出生, 博士, 讲师, 主要从事纳米测试和加工技术研究。

胡小唐 男, 1952 年出生, 博士, 教授, 主要从事纳米测试和精密测控技术研究。

2002-02-01 收到, 2002-03-30 定稿

© 2002 中国电子学会

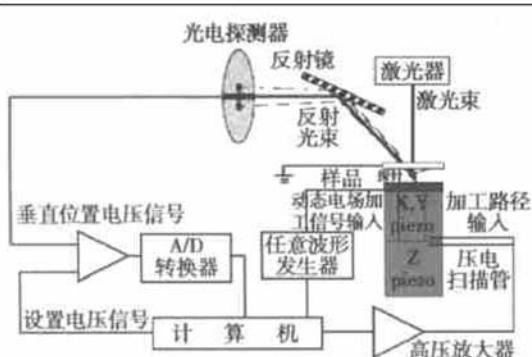


图 1 AFM 电场加工实验系统结构框图

Fig. 1 Schematic diagram of the AFM field-induced fabrication system

保持 10min; (5) 在 4% 的 HF 溶液中浸泡 1min; (6) 用等离子水反复冲洗, 并用氮气吹干。对 Si 表面进行以上步骤处理后, 其表面的粗糙度 RMS 能达到 0.2nm, 这已完全能够满足大气状态下纳米加工的要求。

3 实验结果

3.1 电压脉冲的加工作用

图 2 为在 n 型 Si(100) 表面施加电压脉冲序列(3×3) 加工出的点阵列, 电压脉冲的幅度从上至下以 1V 的步距从 3V 增至 11V, 脉冲宽度为 20ms。从

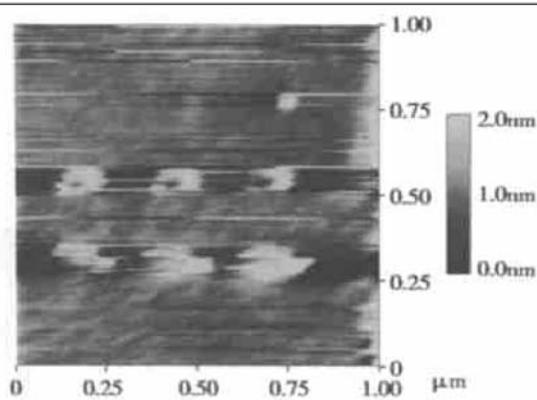


图 2 电压脉冲在 Si 表面上加工的氧化点

Fig. 2 Oxidation dots fabricated with voltage pulse on Si surface

图 2 可看出, 随着加工电压的升高, 氧化点的形状开始呈环岛状。实验也表明, 随着脉冲宽度的增大, 环岛结构将逐渐消失, 氧化点的截面轮廓呈现出单峰状态。

3.2 方波电压的加工作用

将任意波形发生器输出的加工电压设置成方波后(频率为 200Hz, 占空比为 80 : 20), 在 n 型 Si(100) 表面能够产生电场诱导氧化作用。图 3(a) 为生成氧化线的表面形貌, 图 3(b) 为氧化线的横截面图。两条氧化线加工电压的单边幅值从左到右依次为 10V 和 8V, 探针在加工过程中的移动速率为 $0.5\mu\text{m}/\text{s}$, 环境的相对湿度为 50%。从氧化线的截面轮廓可看出, 氧化线的高度和宽度随着加工电压幅值的增大而增大, 并且在氧化线的中部出现凹陷的结构。高度和宽度的增大与下面所描述的直流电压的加工作用是相符的, 但是凹陷结构则与直流电压的单峰结构是不同的。

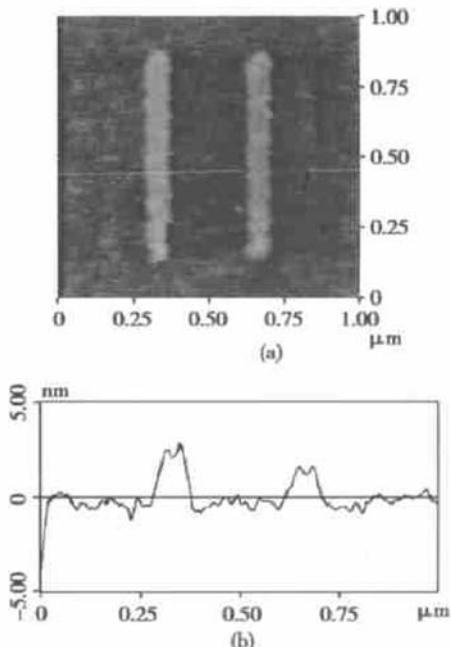


图 3 方波电压产生的氧化线 (a) 表面形貌; (b) 截面图

Fig. 3 Oxidation lines fabricated by square wave voltage (a) Figure of surface ; (b) Figure of cross section

3.3 直流电压的加工作用

为了便于分析动态电场的加工特征, 我们进行了直流电压的电场诱导氧化实验。图 4 为在 n 型 Si(100) 表面上的加工结果, 加工电压从左至右依次为 3、4、5、6、7V, 探针的移动速率为 $1\mu\text{m}/\text{s}$, 环境的相对湿度为 55%。图 4(a) 为氧化线的表面形貌, 图 4(b) 为氧化线的横截面图, 氧化线的高度和宽度随

着加工电压的增大而增大,但是所加工出的氧化线的横截面都呈单峰状。

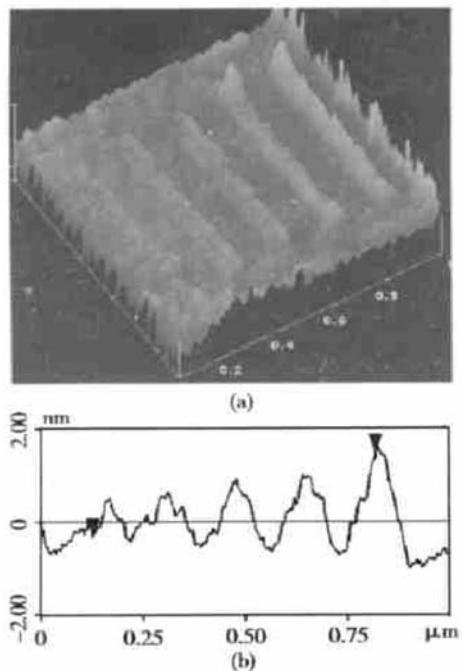
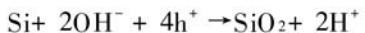


图 4 直流电压产生的氧化线 (a) 表面形貌; (b) 截面图
Fig. 4 Oxidation lines fabricated by DC voltage
(a) Figure of surface; (b) Figure of cross section

4 结果与分析

样品制备得到的是氢钝化的 Si, 表面有一层极薄的氧化层。由于在大气状态下, 表面存在一层与相对湿度相关的水膜, 厚度约为几纳米。在外界电场作用下, 表面水膜将电离出氧离子, 该氧离子会向 Si 和 SiO_2 界面扩散, 并与界面的空穴 h^+ 结合, 进行如下的氧化反应^[4]:



随着氧化反应的进行, 绝缘氧化层的厚度将逐渐增大, 探针与样品之间的电场强度随之逐渐减小。当电场强度降低至一个门槛值时^[5], 氧离子将不能扩散到 Si 和 SiO_2 界面, 此时氧化物的生成将停止。

由于二氧化硅的密度比 Si 的密度稍小, 参与氧化反应 Si 层的厚度与生成二氧化硅的厚度的比值约为 0.3~0.4, 因此表面氧化结构呈凸起状, 氧化结构的实际厚度是平面上下两部分高度之和^[6]。

由于探针与样品的间距非常小, 因此在计算样

品表面的电场分布时可假设探针的针尖为球形, 样品表面为一个理想平面。在此简化条件下, 经计算可知, 在一定电压作用下样品表面上场强的变化呈抛物线形。这在一定程度上能够说明 AFM 电场诱导氧化加工的结构呈“山丘”形, 图 4 所示的实验结果也验证了这一点。

然而, 在图 2 和图 3 所示的实验结果中氧化结构呈现出一定的凹陷特征, 电压脉冲作用下尤为明显, 这有别于直流电压下电场诱导氧化法得到纳米结构的单峰特征。

依据电场诱导氧化的化学反应式, 氧化的进行需要氧离子的参与, 从表面水膜电离出的氧离子存在一个向 Si 表面扩散的过程。在动态电场作用下, 当电压的幅值比较高时, 针尖周围区域的电场足以诱导出剧烈的氧化反应。由于在周围区域的氧离子可以从外围区域得到补充, 而在 AFM 探针正对的中心区域, 氧离子被迅速耗尽, 且难以得到及时的补充, 因此氧化结果呈现出中间低, 两边高的环形结构; 当电压幅值较低时, 由于周围区域生成的氧化层较薄, 氧离子能够在加工阶段扩散到中心区域, 氧化结构呈单峰状。当脉冲宽度增加到一定程度时, 环形结构将消失, 表明随着时间的推移, 氧离子能够逐步扩散到加工的中心区域。

另外, 比较图 3 和图 4 的实验结果可看出, 交流电压作用下氧化线的宽度要小于直流电压作用下的宽度, 氧化线边缘的纵横比增大。实验也表明, 在相同电压幅度下, 交流电压和直流电压所得到的氧化线的高度也有所不同。

为了进一步研究动态电场对加工的影响, 对探针和样品之间的实际偏置电压进行了监测。图 5 为任意波形发生器输出电压与探针-样品之间偏置电压的变化情况, 上升时间较短的为任意波形发生器输出电压的波形, 上升时间较长的为探针-样品之间实际的偏置电压。从图中可看出探针-样品之间的偏置电压相对于原始电压输出存在一定的滞后, 滞后时间与样品材料有关。通过回路上的电流发现, 在加工电压从零跳变到正电压值的瞬间, 回路上出现几十 μA 的电流, 方向为从任意波形发生器流向样品, 大小则依据样品材料的不同而不同。当加工电压重新回零的瞬间, 回路上出现一幅值与前一检测值基本相等的电流, 方向相反。通过上述分析可知, 探针与样品之间可简单等效为一个电容, 在加工电压的施加与撤消的瞬间存在一个充放电的过程。

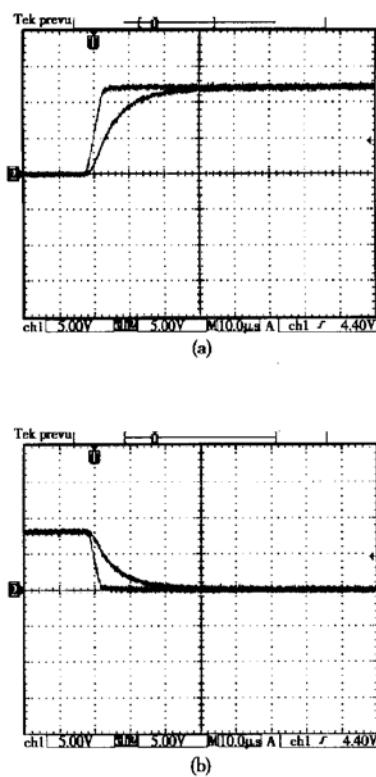


图 5 探针-样品之间偏置电压的变化情况 (a) 施加加工电压的瞬间; (b) 撤消加工电压的瞬间

Fig. 5 Change of bias voltage between the tip and the sample (a) Instant of setting fabrication voltage; (b) Instant of retracting fabrication voltage

对于这一实验现象,我们认为在利用 AFM 探针对 Si 表面进行电场诱导氧化加工中,绝缘氧化层逐渐生成,探针、氧化物和 Si 构成导体-绝缘体-半导体隧道结。随着绝缘氧化层厚度的逐渐增加,隧道结的电学特性将改变。在 Si 和氧化层之间存在载流子的聚集和扩散,而 Si 表面的电场诱导氧化过程需要空穴的参与。因此在交流电压的作用下,空穴和氧化反应生成的数量将发生动态变化,所得到氧化结构的形状和高度就不能以简单的电场理论来进行解释。另一方面,交流电压的负向部分可减少水和

SiO_2 之间的侧向扩散,导致氧化物横向尺寸的降低和纵横比的提高。

此外,我们进行了正弦波、三角波和斜波电压的氧化加工实验,并在回路上增加不同大小的限流电阻,同样可看到动态电场对氧化加工的调制作用,表明上述分析具有一定的适用性。

5 结论

本文对大气状态下 AFM 动态电场诱导 Si 表面的氧化加工进行了实验和分析,并对加工机理进行了探讨。动态电场诱导氧化加工得到的纳米级结构呈现中央凹陷和纵横比增大等特征,其原因是在动态电场作用下, OH^- 、空穴 h^+ 及 H^+ 的分布和扩散过程得到了相应的制约和增强。虽然该加工手段仍存在效率低下问题,但是随着对加工机理的逐步认识,加工重复性的提高,和均匀的高纵横比纳米结构的实现,为纳米器件构建的深入研究提供了必要的基础条件。

参考文献

- [1] Wada Y. Possible application of micromachine technology for nanometer lithography. *Microelectronics Journal*, 1998, 29(9): 601
- [2] Matsumoto K, Ishii M, Segawa K. Application of scanning tunneling microscopy nanofabrication process to single electron transistor. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 1996, 14(2): 1331
- [3] Campbell P M, Snow E S. Proximal probe-based fabrication of nanometer-scale devices. *Materials Science and Engineering B*, 1998, 51(1~3): 173
- [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] Cabrera N, Mott N F. Theory of the oxidation of metals. *Reports on Progress in Physics*, 1949, 12(2): 163
- [6] Morimoto K, Pérez-Murano F, Dagata J A. Density variations in scanned probe oxidation. *Appl Surf Sci*, 2000, 158(3~4): 2050

Nanometer-Scale Oxidation Structures Induced by Dynamic Electric Field Effect with AFM on Si Surface^{*}

Hu Xiaodong, Guo Tong and Hu Xiaotang

(State Key Laboratory of Precision Measuring Techniques and Instruments, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The characteristics of nanometer-scale oxidation structures induced by dynamic electric field effect are discussed using conductive atomic force microscope, and the mechanism of fabrication is analyzed. Nanometer-scale oxidation lines induced by dc voltages exhibit the character of single peak, but the hollow structures with higher aspect ratio are observed on the effect of voltage pluses and square wave.

Key words: atomic force microscope; field-induced anodization; nanofabrication; dynamic electric field

PACC: 0779; 8160; 6048G

Article ID: 0253-4177(2002)11-1182-05

* Project supported by the Key Science and Technology of Ministry of Education (No. 99022)

Hu Xiaodong male, was born in 1974, lecturer. He is engaged in the research on nanometer measurement and fabrication.

Hu Xiaotang male, was born in 1952, professor. He is engaged in the research on nanometer measurement and precise measurement & control.