

# Al/SiO<sub>2</sub>/Si 表面 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米图形的 AFM 阳极氧化制备方法\*

焦 正 李 珍 吴明红 顾建忠 王德庆

(上海大学射线应用研究所, 上海 201800)

**摘要:** 采用 AFM 阳极氧化方法, 在控制 AFM 探针尖端电压和扫描方式的条件下, 在 Al/SiO<sub>2</sub>/Si 表面制备了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米图形, 图形最小尺寸为 70nm. 研究了表面吸附水层存在下 AFM 阳极氧化机理. 实验结果表明 AFM 阳极氧化是制备金属氧化物半导体纳米器件的较好方法.

**关键词:** 纳米图形; 纳米线; 阳极氧化; AFM

**PACC:** 0779; 0710C

**中图分类号:** O447

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2004)11-1464-05

## 1 引言

近年来微细加工技术研究领域取得了很大进展, 制备量子点、量子线以及具有量子效应的量子器件的研究进一步深入. 但是, 量子效应一般在纳米尺度才会产生, 而采用常规技术加工制备在 100nm 以下的纳米尺度器件目前仍然存在很多技术困难. 因此, 一些新的纳米尺度加工技术, 例如扫描探针显微镜 (STM)、原子力显微镜 (AFM) 受到研究者的重视.

AFM 微细加工技术的原理, 是在探针和样品之间加上阳极电压, 在水分子存在的条件下, 对样品表面纳米尺度的局部区域进行氧化, 从而加工得到纳米结构和纳米器件. 1990 年 Dagata 等第一次成功地在 Si 表面进行了局部氧化<sup>[1]</sup>. Sugimura 等提出了有吸附水层存在时表面阳极氧化的原理<sup>[2]</sup>. Snow 等首次利用 AFM 微细加工技术制备纳米器件, 得到了 Ti 量子线<sup>[3]</sup>. Matsumoto 等利用 Ti 量子线制备了室温下工作的单电子晶体管<sup>[4]</sup>. 此后利用 AFM

进行微细加工成为可能. 近年来在硅片表面利用 AFM 进行局部氧化的工作越来越多<sup>[5-9]</sup>.

本文采用 AFM 阳极氧化方法, 在控制探针尖端电压和扫描方式的条件下, 在 Al/SiO<sub>2</sub>/Si 表面对 Al 进行氧化, 制备了纳米线、圆形、点阵等 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米图形, 图形最小尺寸为 70nm, 并研究了在表面吸附水层存在下 AFM 阳极氧化的电化学机理. 实验结果表明 AFM 阳极氧化是制备金属氧化物半导体纳米器件的较好方法.

## 2 实验

衬底选用 p 型硅片 Si(100), 用热氧化工艺在表面制备厚度为 0.3 $\mu$ m 的 SiO<sub>2</sub> 层. 采用真空蒸发法在 SiO<sub>2</sub>/Si 表面制备厚度为 12nm 的 Al 薄膜. Al 源为日本 Nilaco 公司纯度为 99.999% 的 Al 线, 置于 Mo 舟中. 蒸发时真空度为 1.33 $\times 10^{-5}$ Pa, 淀积速度为 0.1nm/s.

上述方法制备的 Al/SiO<sub>2</sub>/Si 用于 AFM 阳极氧化实验. 用于阳极氧化的 AFM 为日本 SEIKO 公司

\* 上海市应用材料研究发展基金 (No. 0318) 和上海市启明星基金 (No. 03QB14017) 资助项目

焦 正 男, 副教授, 研究方向为纳米材料和纳米器件.

李 珍 男, 博士研究生, 研究方向为辐射化学和纳米材料.

吴明红 女, 教授, 研究方向为辐射技术在环境中的应用.

2003-10-09 收到, 2004-01-05 定稿

的 SPI3700/SPA 300, 使用探针为 Olympus 公司的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 探针, 表面镀金, 工作在 contact 模式下, 环境相对湿度为 40%.

### 3 结果与讨论

图 1 是用 AFM 阳极氧化法在 Al/SiO<sub>2</sub>/Si 表面制备的氧化铝纳米线形貌. 工作条件为外加电压 15V, 扫描速度 1 $\mu$ m/s. 得到的氧化铝纳米线宽度 150nm, 长度 5 $\mu$ m, 间距 1.2 $\mu$ m, 高度 15nm. 金属铝的摩尔体积为 10.00mol/cm<sup>-3</sup>, 而氧化铝的摩尔体积为 25.49mol/cm<sup>-3</sup>, 是铝的 2.55 倍. 当铝被氧化为氧化铝时, 体积增大, 因此从 AFM 图像中可以观察到氧化铝纳米线向上隆起.

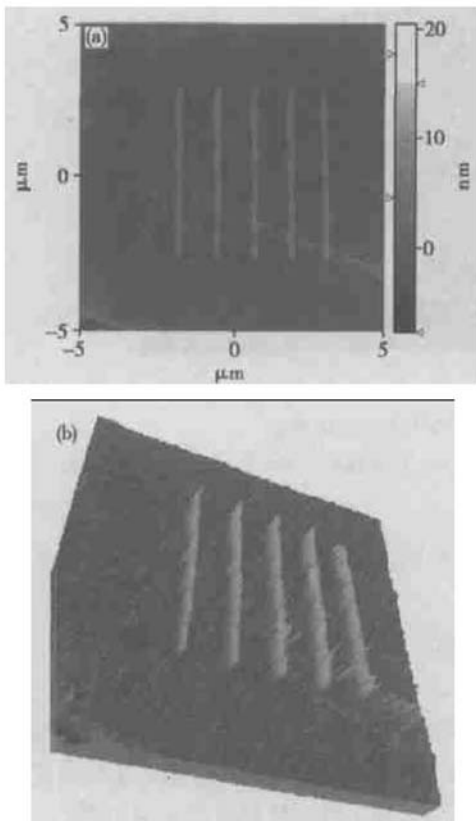


图 1 AFM 阳极氧化法制备的纳米线 (a) AFM 图像; (b) 3D 图像

Fig. 1 Nanowires fabricated by AFM anode oxidation (a) AFM image; (b) 3D image

图 2 是采用 AFM 阳极氧化法在 Al/SiO<sub>2</sub>/Si 表面制备的同心圆形纳米图形形貌. 工作条件为外加电压 15V, 扫描速度 1 $\mu$ m/s. 得到的圆形半径分别为

1, 2, 3 和 4 $\mu$ m. 图 3(a) 是氧化铝 10 $\times$ 10 点阵图形, 外加电压 14V, 点距 250nm, 扫描速度 2.3 $\mu$ m/s, 阵列中每个单元都由 2 $\times$ 2 的纳米点构成. 图 3(b) 是单个纳米点的 AFM 照片, 是边长为 70nm 的正方形.

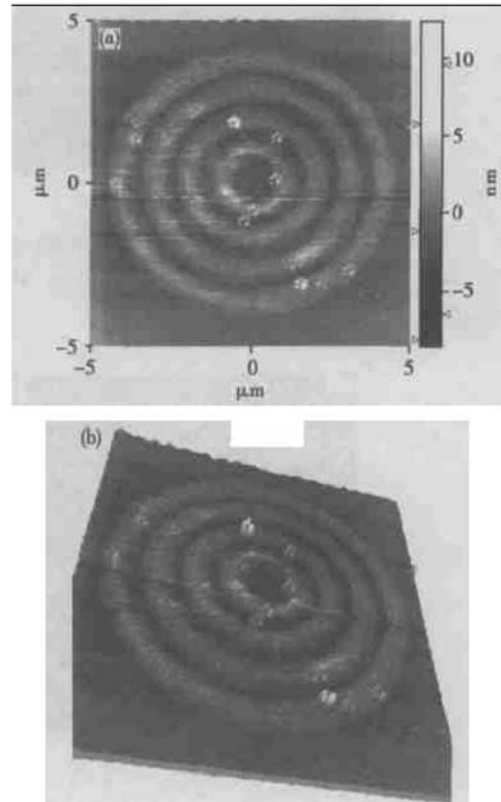


图 2 AFM 阳极氧化法制备的同心圆形纳米图形 (a) AFM 图像; (b) 3D 图像

Fig. 2 Rings fabricated by AFM anode oxidation (a) AFM image; (b) 3D image

图 4 是用氧化铝纳米点阵列构成的字母排列 SHU (上海大学的英文缩写). 工作条件为外加电压 15V, 扫描速度 2.3 $\mu$ m/s. 阵列中点距为 250nm, 每个纳米点尺寸为 100nm, 高度为 10nm. 从照片中可以看出纳米图形的结构完善, 各个纳米点尺寸均匀, 高度一致, 形貌完整.

从上述结果中可以发现, 通过控制外加电压和扫描速度可以控制 AFM 阳极氧化法制备的纳米氧化物的氧化程度, 其对应纳米图形的宽度和高度. 再通过控制 AFM 的扫描路径, 理论上可以制备任意复杂形状的纳米图形. 所以 AFM 阳极氧化法是一种能方便地制备纳米尺度氧化物复杂结构的较好方法, 可以用于制备半导体氧化物纳米器件.

AFM 阳极氧化法的原理示意如图 5 所示.

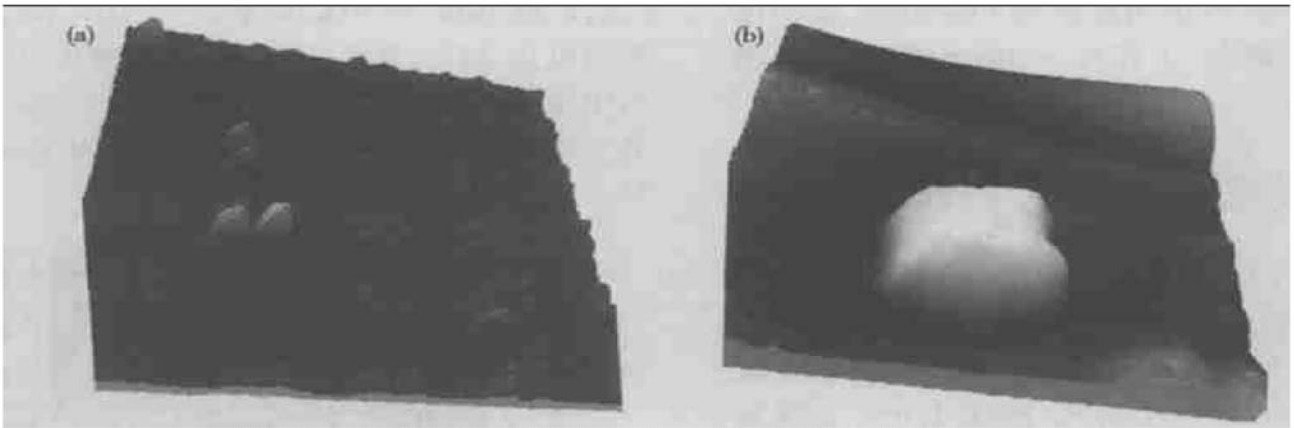


图 3 AFM 阳极氧化法制备的纳米氧化铝阵列 (a) 阵列 3D 图像; (b) 单个纳米点 3D 图像

Fig. 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano dot array fabricated by AFM anode oxidation (a) 3D image of the dot array; (b) 3D image of the single dot

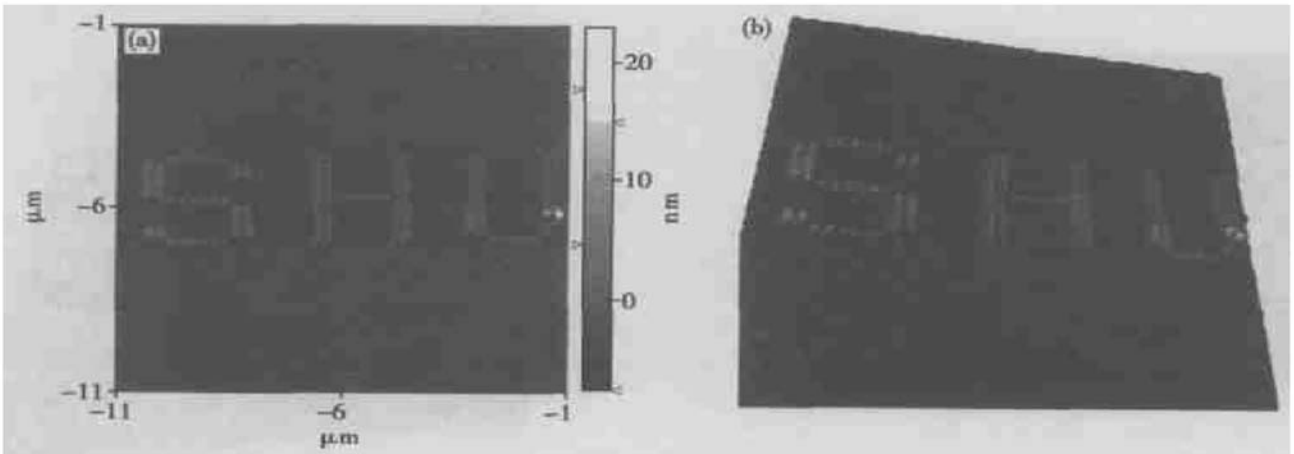


图 4 AFM 阳极氧化法制备的纳米图形 (a) AFM 图像; (b) 3D 图像

Fig. 4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano pattern fabricated by AFM anode oxidation (a) 3D image of the dot array; (b) 3D image of the single dot

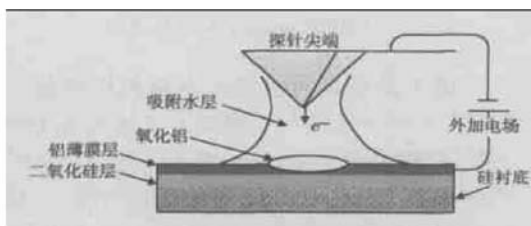
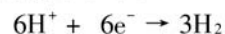


图 5 AFM 阳极氧化法原理示意图

Fig. 5 Scheme of AFM anode oxidation

在环境存在一定的相对湿度条件下, Al/SiO<sub>2</sub>/Si 表面存在厚度在纳米范围的吸附水层. 当探针尖端靠近表面时, 由于表面张力的作用, 水分子将探针尖端与表面连接起来. 当探针与表面之间施加外加电压时, 在表面产生电化学反应, 使探针尖端接触部位的金属薄膜发生阳极氧化, 同时在探针表面水分子发生还原反应, 探针与表面之间产生电流.

探针尖端的阴极反应为:



铝薄膜表面的阳极反应为:



为研究表面吸附水层的状况, 测量了 AFM 探针尖端在靠近和离开表面时的受力变化情况, 结果如图 6 所示. 测定时环境相对湿度为 40%.

在图 6(a) 中, 探针距离表面较远时受力为 0, 当距离靠近至 6nm 时, 引力急剧上升. 由于这一距离远大于范德华力的作用范围, 因此认为是表面吸附水层的毛细管引力. 当探针尖端继续靠近, 斥力急剧上升, 说明已经接触表面. 当探针离开表面时, 斥力减弱, 引力增强. 直到距离超过 150nm, 引力消失. 这一引力为表面吸附水层的表面张力. 由于探针和表面都有吸附水层存在, 因此认为吸附水层厚度为 3nm.

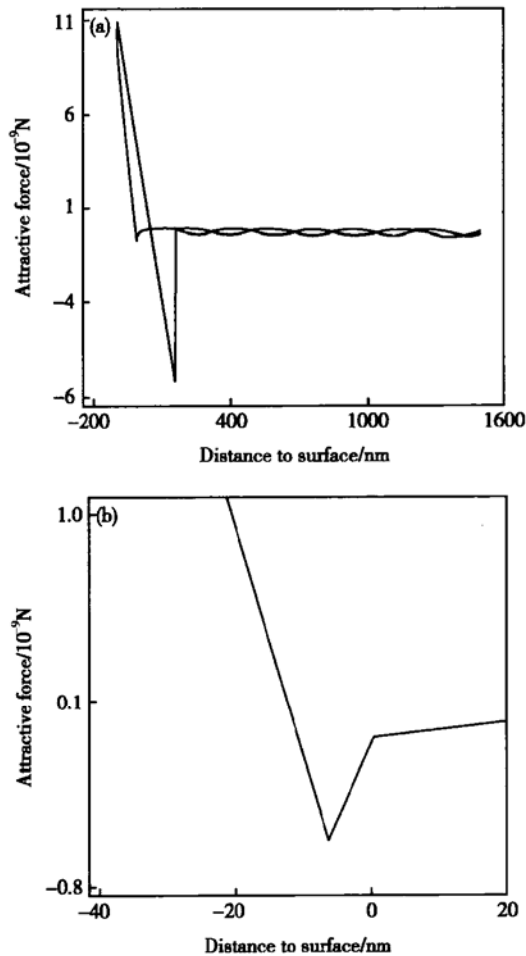


图 6 AFM 探针尖端受力曲线 (a) 整体图; (b) 表面附近局部放大

Fig. 6 Force curves of AFM cantilever tip (a) Whole range; (b) Near surface

## 4 结论

本文采用 AFM 阳极氧化方法, 在控制探针尖端电压和扫描方式的条件下, 在 Al/SiO<sub>2</sub>/Si 表面对 Al 进行氧化, 制备了纳米线、圆形、点阵等 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳

米图形, 图形最小尺寸为 70nm, 并研究了表面吸附水层存在下 AFM 阳极氧化的电化学机理. 通过控制外加电压和扫描速度可以控制 AFM 阳极氧化法制备的纳米氧化物的氧化程度, 对应着纳米图形的宽度和高度. 再通过控制 AFM 的扫描路径, 理论上可以制备任意复杂形状的纳米图形. 所以 AFM 阳极氧化法是一种方便的制备纳米尺度氧化物复杂结构的较好方法, 可以用于制备半导体氧化物纳米器件.

## 参考文献

- [ 1 ] Dagata A, Schneir J, Harary H H, et al. Modification of hydrogen-passivated silicon by a scanning tunneling microscope operating in air. *Appl Phys Lett*, 1990, 56: 2001
- [ 2 ] Sugimura H, Uchida T, Kitamura N, et al. Nanofabrication of titanium surface by tip-induced anodization in scanning tunneling microscopy. *Jpn J Appl Phys*, 1993, 32: L553
- [ 3 ] Snow E S, Campbell P M. AFM fabrication of sub-10-nanometer metal-oxide devices with in situ control of electrical properties. *Science*, 1995, 270: 1639
- [ 4 ] Matsumoto K, Ishii M, Segawa K, et al. Room temperature operation of a single electron transistor made by the scanning tunneling microscope nanooxidation process for the TiO<sub>x</sub>/Ti system. *Appl Phys Lett*, 1996, 68: 34
- [ 5 ] Sasa S, Nakashima A, Yodogawa S, et al. Magnetotransport properties of InAs nanostructure devices produced by AFM oxidation. *Physica B*, 2002, 314: 95
- [ 6 ] Nemutudi R, Smith C G, Ford C J B, et al. Quantum dot with independently tunable tunneling barriers fabricated using an atomic force microscope. *J Vac Sci Technol B*, 2002, 20: 2810
- [ 7 ] Piner R D, Zhu Jin, Xu Feng, et al. Dip-Pen nanolithography. *Science*, 1999, 283: 661
- [ 8 ] Moon W C, Yoshinobu T, Iwasaki H. Nanotribology of clean and oxidized silicon surfaces. *J Surf Sci Soc Jpn*, 2001, 22: 805
- [ 9 ] Moon W C, Yoshinobu T, Iwasaki H. Enhanced nano-oxidation on a SC1-treated Si surface using atomic force microscopy. *Jpn J Appl Phys*, 2002, 41: 4754

## AFM Anode Oxidation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano Patterns on Al/SiO<sub>2</sub>/Si\*

Jiao Zheng, Li Zhen, Wu Minghong, Gu Jianzhong and Wang Deqing

(Shanghai Applied Radiation Institute, Shanghai University, Shanghai 201800, China)

**Abstract:** AFM anode oxidation is used to fabricate Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano patterns on Al/SiO<sub>2</sub>/Si. The nano pattern as small as 70nm is fabricated by controlling applied voltage and scanning rate of AFM cantilever. The oxidation mechanism with the existence of surface water layer is discussed. The results show AFM anode oxidation is a possible effective method to prepare metal oxidized semiconductor nano devices.

**Key words:** nano pattern; nanowire; anode oxidation; AFM

**PACC:** 0779; 0710C

**Article ID:** 0253-4177(2004)11-1464-05

---

\* Project supported by Applied Material Development Foundation of Shanghai(No. 0318), and Qimingxing Foundation of Shanghai(No. 03QB14017)

Jiao Zheng male, associate professor. His research interests involve nano materials and nano devices.

Li Zhen male, PhD candidate. His research interests involve radiation chemistry and nano materials.

Wu Minghong female, professor. Her research interests involve application of radiation techniques in environment conservation.

Received 9 November 2003, revised manuscript received 5 January 2004

©2004 The Chinese Institute of Electronics