

УДК 539.2+621.385.833

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРЕЛЬЕФА ПРИ ЛОКАЛЬНОМ ОКСИДИРОВАНИИ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ С ПОМОЩЬЮ АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА

А. М. Дубравин¹, О. Ю. Комков¹, Eun-Sung Yoon²

¹ Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси,
ул. Кирова 32а, г. Гомель, Беларусь

² Korea Institute of Sciences and Technology (KIST), Seoul, Republic of Korea

Рассматриваются особенности электрохимической модификации поверхностных слоев методом сканирующей зондовой микроскопии в контактном и динамическом режимах. Описана практическая реализация метода локального анодного оксидирования поверхности кремния.

Введение

Разработанный с целью получения изображений поверхности твердых тел с субмикронным разрешением, метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) в настоящее время все более привлекает внимание исследователей как перспективный инструмент модификации поверхностных слоев.

Электрохимическое локальное анодное оксидирование (ЛАО) поверхности, осуществляемое с помощью зонда АСМ, предоставляет наиболее широкие возможности изменения не только рельефа с латеральным разрешением порядка единиц нанометров, но также физических и химических свойств базового материала. В качестве потенциальных областей применения ЛАО называются литография в цикле производства интегральных микросхем и микроэлектромеханических систем (МЕМС), а также непосредственное изготовление электронных и механических компонентов, имеющих субмикронные размеры, вплоть до атомарных. Ранние публикации по данной тематике относятся к ЛАО кремния [1–3], впоследствии экспериментально была подтверждена возможность модификации поверхностных слоев металлов [4–6], самоорганизующихся мономолекулярных полимерных и других покрытий [7–9].

Объективным свидетельством перспективности метода является ориентация крупнейших производителей АСМ на выпуск приборов со встроенной возможностью ЛАО и токопроводящих зондов, а также специализированного программного обеспечения (VEECO Instruments, США; NT-MDT, Россия). Работы в данной области престижны: логотипы фирм IBM, Philips, а также известных университетов и лабораторий, выполненные с нанометровым разрешением на поверхности кремния, приводятся в научных публикациях и на интернет-страницах компаний.

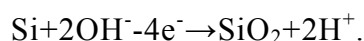
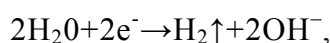
В настоящее время подобные эксперименты доступны практически любому исследователю при наличии соответствующего аппаратного и программного обеспечения, выпускаемого серийно. Однако минимизация размеров формируемых структур, как правило, является ноу-хау компаний и требует понимания осо-

бенностей происходящих при ЛАО процессов и специфики метода АСМ. Кроме того, реализация оригинальных методик ЛАО ограничивается возможностями используемого коммерческого оборудования.

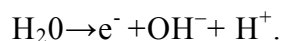
Сущность метода

Модификация отдельных участков подложки осуществляется с помощью зонда АСМ. Электрохимический процесс оксидирования происходит при наличии на поверхности подложки адсорбированного из окружающего пространства слоя воды, а также жидкостного мениска на острие зонда. Между подложкой и зондом создается электрическое поле, сконцентрированное в зазоре субмикронной величины.

В случае низкой интенсивности электрического поля электрохимическая реакция вблизи острия протекает в основном за счет эмиссии зондом электронов:

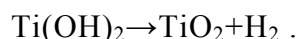


Реакция достигает насыщения при напряженности электрического поля 10^8 – 10^9 В/м. Увеличение напряжения приводит к ионизации молекул воды:



Ионы OH^- притягиваются к поверхности подложки под действием электростатической силы и участвуют в формировании слоя окисла вблизи острия зонда [10, 11].

В случае электрохимической модификации поверхностей металлов, и в частности титана, процесс ЛАО протекает следующим образом. Под действием приложенного напряжения в присутствии диссоциированных молекул H^+ и OH^- ионы Ti_2^+ конденсируются на поверхности металла, и происходит формирование оксидной пленки [4]:



Механизм миграции ионов через уже сформированный слой оксида остается авторами невыясненным.

Следует заметить, что описанные электрохимические процессы не являются единственными при формировании оксидного слоя. Экспериментально подтверждено, что участки поверхности, подвергнутые воздействию электрического поля в условиях вакуума, в дальнейшем более интенсивно окисляются в присутствии кислорода [2]. Данное явление связано, предположительно, с локальным нарушением сплошности пассивированного поверхностного слоя подложки.

Модернизация АСМ, условия эксперимента

Экспериментальная проверка возможностей ЛАО производилась с помощью зондового микроскопа оригинальной конструкции [12]. Для реализации метода был разработан электронный блок, позволяющий формировать постоянное либо импульсное напряжение в диапазоне ± 15 В в зависимости от поступающего на вход цифрового кода. Модификация программного обеспечения заключалась в

разработке отдельного модуля, встраиваемого в основную управляющую программу АСМ. Программный модуль обеспечивал управление процессом ЛАО в двух режимах: работы с загружаемым изображением или выполнения макрокоманд.

В первом режиме программный модуль трансформировал файл, содержащий изображение в массив чисел, величина которых соответствовала интенсивности исходного изображения в каждой точке. После формирования массива микроскоп переводился в стандартный режим сканирования, за исключением того, что при перемещении зонда от одной точки поверхности к другой на острие подавалось напряжение в соответствии с содержащимся в массиве цифровым кодом.

Во втором режиме процессор АСМ обеспечивал выполнение команд, набираемых оператором в командной строке встроенного редактора:

- команда перемещения зонда в точку с координатами XY относительно начального положения;
- подача напряжения величиной U на зонд;
- пауза без изменения параметров на время t ;
- изменение длительности импульсов τ ;
- подача импульсов при заданном фазовом сдвиге φ относительно момента равновесного положения зонда (Рис. 1).

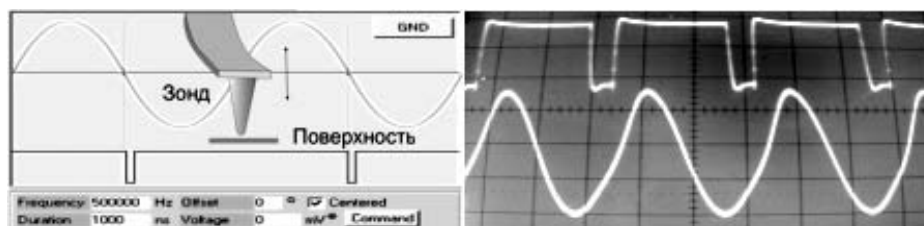


Рис. 1. Синхронизация импульсов

Последовательное выполнение команд, имеющих различные аргументы, позволило формировать на поверхности подложки простейшие геометрические фигуры и надписи, состоящие из прямых линий и точек. Набор команд мог быть сохранен в файле для последующего воспроизведения.

Формирование наноструктур производилось на поверхности кремниевой подложки, электрически соединенной с корпусом АСМ. Коммерческий Si_3N_4 зонд NSC16/Pt/15 с токопроводящим покрытием фирмы «Micromash» изолирован от корпуса прибора и подключен к электронному блоку.

Подготовка образцов заключалась в промывке в растворителе для удаления органических соединений; промывке в дистиллированной воде и сушке. Эксперименты выполнялись при температуре окружающей среды $24,6^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха 42%.

Обработка полученных изображений производилась с помощью программ “n-Surf” [13] и “Callisto” [14].

Полученные результаты

На Рис.2, а показано исходное изображение, используемое для формирования пленки оксида. Оксидирование проводилось в контактном режиме сканирования

при скорости движения зонда 10 мкм/с. Подаваемое на острие напряжение изменялось от 0 В для черных участков исходного изображения до -10 В – для белых участков. По окончании процесса локального анодного оксидирования, АСМ переводился в динамический режим для минимизации механического воздействия на сформированные структуры. Топография исследуемого участка подложки, фазовый контраст и трехмерное представление поверхности изображены соответственно на Рис.2, б – г. Высота сформированных структур достигает 13 нм, минимальная ширина элементов поверхности составляет 280 нм.

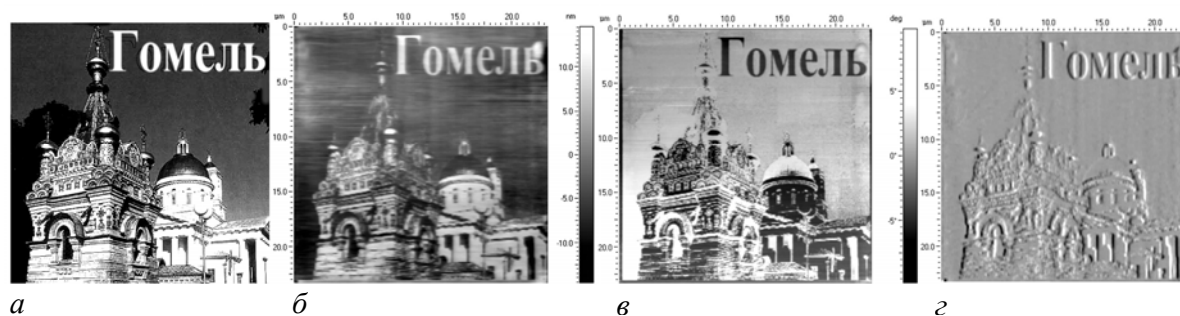


Рис. 2. Формирование слоя оксида: исходное изображение (а); топография исследуемого участка (б); фазовый контраст (в); трехмерное представление поверхности (г)

Недостатком ЛАО в контактном режиме сканирования является сложность минимизации размеров формируемых структур. Возникающая электростатическая сила способствует дополнительному прижатию зонда к поверхности, что может приводить к срезанию ранее сформированных участков оксида, а также деградации острия зонда. Более перспективным представляется ЛАО в зоне взаимодействия подложки и зонда, совершающего колебания по нормали к поверхности. Использование обратной связи по амплитуде позволяет поддерживать силу взаимодействия зонда с поверхностью на том же уровне, что и в стандартном режиме сканирования [5].

В нашем случае производилось формирование “островков” оксида (Рис. 3). Импульсное напряжение фиксированной величины (-8 В) подавалось на острие при изменении одного из параметров: τ , t , φ .

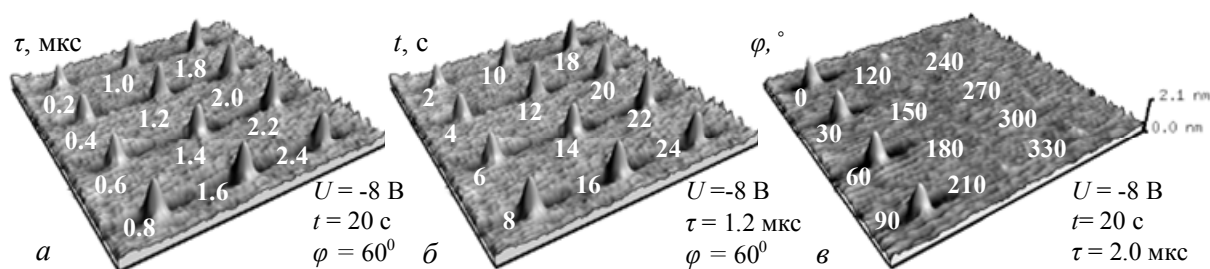


Рис. 3. Формирование “островков” оксида при изменении длительности импульсов (а); времени экспозиции (б); фазового сдвига (в)

Показателем эффективности ЛАО считается величина $k = \frac{h}{w}$, где h – высота;

w – ширина формируемых структур [15]. Увеличение k свидетельствует о возможности миниатюризации элементов поверхности. В нашем случае величина h изменялась в диапазоне $0 \div 2.1$ нм при $w = 189 \div 338$ нм. На Рис. 4 приведены зависимости k от значения изменяемых параметров. Установлено, что продолжительность экспозиции незначительно влияет на эффективность ЛАО и при увеличении высоты структур происходит пропорциональное увеличение их ширины. Значение k увеличивается только при росте τ до некоторого значения. Изменение φ оказывает на k наибольшее влияние.

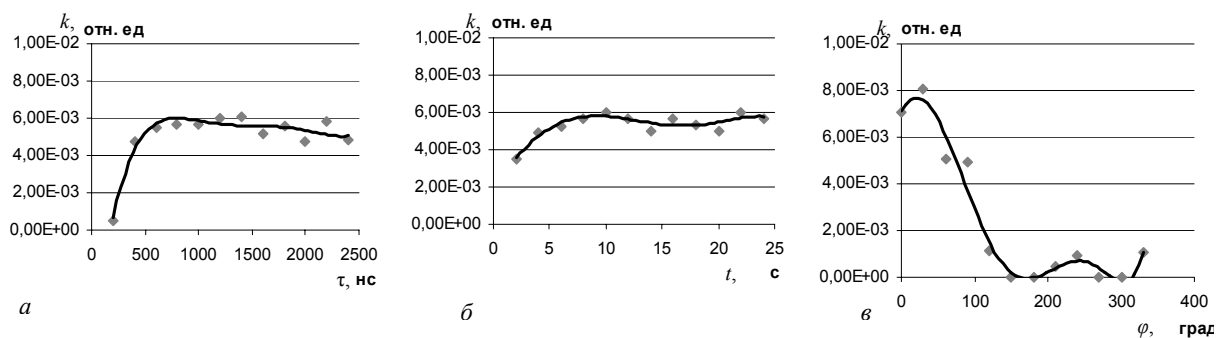


Рис. 4. Изменение k в зависимости от длительности импульсов (а); времени экспозиции (б); фазового сдвига (в)

Фактически процесс ЛАО может быть реализован только при определенных значениях φ . Возможно, влияние τ на k зависит от того, какая часть импульса приходится на момент контактного взаимодействия зонд – поверхность. Интересно, что в условиях эксперимента максимум k соответствует фазовому сдвигу 30° , а не 90° (расстояние зонд – поверхность минимально). При использовании зондов с более высокой резонансной частотой, значение k достигало максимума при других значениях φ . Вероятная причина данного явления заключается в особенностях формирования жидкостного мениска, выступающего в роли электрического проводника между зондом и поверхностью. Известно, что конденсация жидкости и образование мениска происходит при некотором расстоянии между телами. Это расстояние может существенно увеличиваться в присутствии электрического поля [16]. В момент контакта диаметр шейки мениска достигает максимума. Дальнейшее увеличение расстояния зонд – поверхность приводит к уменьшению диаметра шейки [17]. Одновременно происходит интенсивное испарение жидкости, ускоряющее разрыв мениска.

Выводы

ЛАО в контактом режиме может быть организовано достаточно просто при смещении потенциала зонда относительно потенциала подложки. Уменьшение размеров формируемых структур достигается в динамическом режиме, однако в данном случае требуется синхронизировать моменты подачи напряжения с определенным положением зонда в течение каждого периода его колебаний. Динамический режим АСМ представляется более предпочтительным для целей ЛАО также в связи с возможностью использования более хрупких зондов, и в частности углеродных нитей (нанотрубок) для достижения лучшего разрешения.

Геометрические параметры формируемых с помощью ЛАО структур находятся в зависимости от формы жидкостного мениска и, как следствие, угла смачивания поверхности и влажности среды [2, 12]. Поскольку диаметр шейки мениска может быть существенно меньше радиуса закругления зонда АСМ, возможно получение структур, имеющих латеральный размер порядка нескольких нанометров. Относительно большая ширина “островков” оксида, полученных нами в динамическом режиме, предположительно связана с наличием на поверхности кремниевой подложки слоя оксида толщиной ≈ 2 нм, образующегося под действием кислорода воздуха.

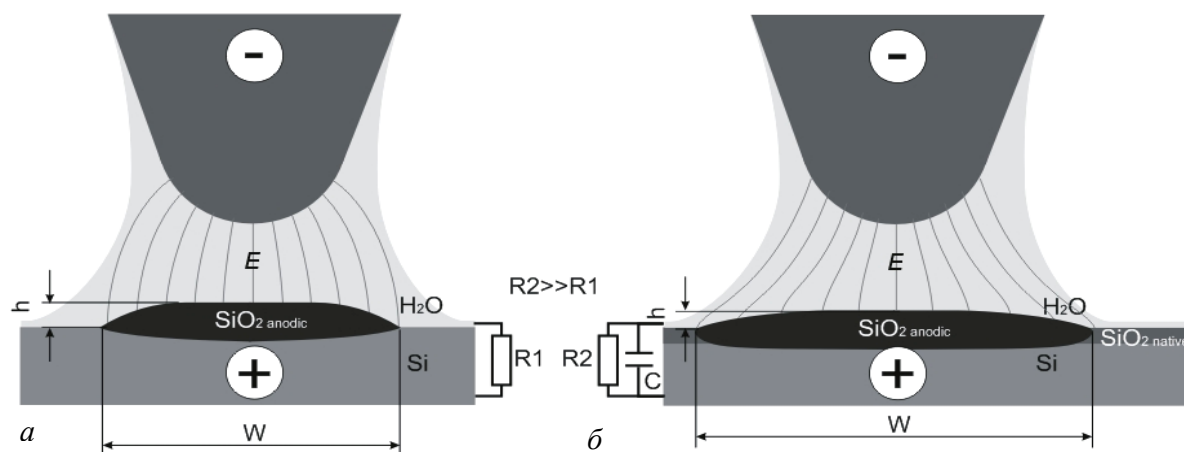


Рис. 5. Образование оксида на пассивированной поверхности кремния (а); в присутствии сплошного слоя SiO₂ (б)

В отличие от ЛАО пассивированной поверхности (Рис. 5, а), в систему зонд – мениск – поверхность следует дополнительно ввести диэлектрик. Такая система (Рис. 5, б) может рассматриваться как конденсатор, обладающий некоторой проводимостью, однако существенно снижающий концентрацию электрического поля. Оксид, образующийся в процессе ЛАО, также является диэлектриком, однако его механические свойства отличаются от свойств естественного слоя оксида, что подтверждается изображениями фазового контраста. Возможно, сформированный в процессе ЛАО слой имеет пористую структуру, способствующую миграции ионов при увеличении толщины оксида.

Обозначения

U – напряжение между зондом и подложкой, τ – длительность импульсов; φ – фазовый сдвиг при подаче импульса относительно момента равновесного положения зонда; h – высота формируемых структур; w – ширина формируемых структур; k – эффективность роста структур.

Литература

1. Urban J., Brauer S., et all. The scanning tunneling microscope as a tool for nanolithography: Writing nanostructures on Si (110) in air // Microelectronic Engineering. 1995. Vol. 27. Pp. 113–116.
2. Schonenberger Ch., Kramer N. Nanolithography on hydrogen-terminated silicon by scanning-probe

- microscopy // *Microelectronic Engineering*. 1996. Vol.32. Pp. 203–217.
3. Hiroyuki Sugimura, Nobuyuki Nakagiri. Electrochemical using scanning probe microscopy: fabrication of patterned metal structures on silicon substrates // *Thin Solid Films*. 1996. Vol. 281–282. Pp. 572–575.
 4. Held R., Heinzl T., Studerus P., et al. Nanolithography by local anodic oxidation of metal films using an atomic force microscope // *Physica. E* 2. 1998. Pp. 748–752.
 5. Irmer B., Kehrl M., et al. Fabrication of Ti/TiOx tunneling barriers by tapping mode atomic force microscopy induced local oxidation // *Appl. Phys. Lett.* 1998. 71 (12). Pp. 1733–1735.
 6. Davis Z.J., Abadal G., et al. AFM lithography of aluminium for fabrication of nanomechanical systems // *Ultramicroscopy*. 2003. Vol. 97. Pp. 467–472.
 7. Dubois E., Bubbendorf J.-L. Nanometer scale lithography on silicon, titanium and PMMA resist using scanning probe microscopy // *Solid-State Electronics*. 1999. Vol. 43. Pp. 1085–1089.
 8. Hiroyuki Sugimura, Takayuki Hanji, et al. Surface modification of an organosilane self-assembled monolayer on silicon substrates using atomic force microscopy: scanning probe electrochemistry toward nanolithography // *Ultramicroscopy*. 2002. Vol. 91. Pp. 221–226.
 9. Haiwon Lee, Yun Kyung Jang, et al. Organized molecular assemblies for scanning probe microscope lithography // *Current Applied Physics*. 2002. Vol. 2. Pp. 85–90.
 10. Lyukyutov S. F., Paramonov P., et al. Peculiarities of anomalous electronic current during atomic force microscopy assisted nanolithography on n-type silicon // *Nanotechnology*. 2003. Vol. 14. Pp. 716–721.
 11. Gwo S. Scanning probe oxidation of Si₃N₄ masks for nanoscale lithography, micromachining, and selective epitaxial growth on silicon // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2001. Vol. 62. Pp. 1673–1687.
 12. Myshkin N.K., Grigoriev A.Ya., Komkov O.Yu., Dubravin A.M., Yoon E.S. Development of nano movement system // 1st International Symposium for Nanoscale Mechanics & Manufacturing: Proc. Seoul, Korea, 2004. February 5-6. Pp.183–190.
 13. <http://www.n-surf.com>
 14. <http://callistosoftware.narod.ru>
 15. Phaeton Avouris, Tobias Hertel, et al. Atomic force microscope tip-induced local oxidation of silicon: kinetics, mechanism, and nanofabrication // *Appl. Phys. Lett.* 1997. Vol. 71 (2). Pp. 285–287.
 16. Gomez-Monivas S., Saenz J. J. Field-induced formation of nanometer-sized water bridges // *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 91. № 5. 056101-1–056101-4.
 17. Stifter T., Marti O., Bhushan B. Theoretical investigation of the distance dependence of capillary and van der Waals forces in scanning force microscopy // *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 62. № 20. Pp. 13667–13673.