

**Локальное окисление поверхности полупроводников и металлов
твердотельным зондом СЗМ в режиме полуконтактного сканирования как
перспективный метод создания элементов нанoeлектроники.**

Быков В.А. Лемешко С.В. Саунин С.А.

*Государственный научно-исследовательский институт физических проблем
им. Ф.В. Лукина, компания НТ- МДТ, 103460 Москва-Зеленоград, Гос.НИИФП
тел.(095) 535-03-05, Факс (095) 535-64-10, e-mail: spm@ntmdt.zgrad.ru,
<http://www.ntmdt.ru>*

В настоящее время стала очевидной реальность групповой технологии модификации поверхности при помощи многозондовых микромеханических инструментов [5 - 8]. Принципиальная возможность разработки такой технологии указывалась и ранее [1-4], но в настоящее время это уже экспериментально доказано созданием работающей матрицы зондов рангом 32×32 элемента по проекту компании IBM «Millipede» [8]. В следствии этого становится актуальным ускоренное развитие работ по моделированию процессов локальной модификации поверхности зондовыми методами. В особенности интересны методы, позволяющие формировать и контролировать «большие» структуры. При этом для повторяемости результатов исключительно важно, чтобы в процессе формирования и контроля не происходило разрушения материала зонда и подложки.

Работы по формированию наноразмерных структур начинались с применения эффектов массопереноса в сильных импульсных электрических полях в системе игла туннельного микроскопа - поверхность. Эксперименты проводились как в условиях сверхвысокого вакуума, так и на воздухе. Как правило, в процессе модификации поверхности происходило разрушение исследуемого материала или иглы. Интересно отметить работы по импульсному осаждению кластеров золота с золоченой иглы на поверхность. В этом процессе может происходить изменение зонда, так как именно зонд является источником кластеров, но с точностью до нанометров происходит регенерация иглы. В [10] были проведены количественные эксперименты по осаждению золота на поверхность Si (111)-7×7. Островки из золота диаметром 5 нм и высотой 1 нм формировались путем кратковременного касания поверхности иглой СТМ.

В [9] реализован метод создания наноструктур при помощи «чеканки» вибрирующим зондом атомно-силового микроскопа на деформируемых гладких полимерных поверхностях. Использование следящей системы микроскопа за процессом «чеканки» позволяет получать воспроизводимые наноструктуры с разрешением лучше 10

нм в латеральных направлениях и 1 нм по нормали к поверхности. Этим способом можно записывать и считывать большие массивы информации, но его применимость ограничена тензопластичными материалами.

Идея использования электрохимических реакций для формирования наноструктур высказывалась давно. Первые эксперименты по локальному анодному окислению поверхностей полупроводников и металлов с использованием туннельного микроскопа были проведены еще в [16 - 18]. В процессе окисления изменения претерпевает как геометрический рельеф, так и поверхностная проводимость, что не позволяет корректно анализировать результаты воздействия при помощи СТМ.

В работе [16], под действием СТМ иглы происходило окисление гидрогенизированного кремния (Si-H). Состав выросшей структуры, был исследован вторичной ионной масс спектрометрией, которая подтвердила присутствие связанного кислорода. В работе [17] авторы использовали СТМ иглу для локального окисления поверхности Si и GaAs в растворе плавиковой кислоты. При последующем селективном травлении окислов, на их месте появлялись узкие канавки. Более того, в работе [18] рассказывается об анодном окислении металлической танталовой пленки при сканировании заданного участка поверхности иглой СТМ при нормальных атмосферных условиях. Результаты о составе выросшего оксида были подтверждены рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Во всех перечисленных работах обсуждались так же и механизмы окисления. При этом в [16] работе отдавалось предпочтение химическому окислению, которое происходило за счет повышенной напряженности поля и присутствия кислорода воздуха, а в статье [17] авторы считают, что механизм окисления – электрохимический, который обусловлен протеканием фарадеевского ионного тока через всегда присутствующий адсорбированный слой воды на поверхности пленки.

Также наряду с СТМ стимулированным зондовым окислением, которое оперирует только с проводниками, существует АСМ зондовое окисление позволяющее использовать и нелегированные полупроводниковые материалы. В [19] показана возможность локального окисления поверхности кремния, используя проводящую иглу кантилевера в бесконтактном режиме АСМ. Для формирования наноструктур использовались кремниевые кантилеверы с 30 нм титановым покрытием. В работе подчеркнуто, что воспроизводимость при формировании наноразмерных структур зависит от времени жизни иглы.

Нами проведены исследования процесса зондового окисления аморфных сверхтонких пленок Ti, поликристаллического Si и GaAs в режиме бесконтактной моды АСМ с использованием кремниевых кантилеверов с проводящими покрытиями из карбида вольфрама [20]..

В качестве исходных образцов использовались подложки кремния КДБ 4,5 (100) с выращенным на них толстым слоем окисла SiO_2 и подложки собственного арсенида галлия (110 $\rightarrow$ 3° к 111).. Импульсно - плазменным методом на подложки наносили пленки Ti толщиной 2 или 8 нм. Для нанесения металла использовали мишени полученные вакуумной плавкой Ti чистотой 99.999%. В процессе импульсно- плазменного осаждения формировались аморфные, сплошные пленки с шероховатостью не более 0.1нм.

Исследования проводили на C3M SOLVER-P47 компании NT-MDT.

Процесс модификации осуществляли в полуконтактном режиме ACM, что позволило существенно повысить долговечность использования одного и того же проводящего кантилевера и повысить воспроизводимость процесса зондового окисления при многократном сканировании подложки.

Эксперименты проводили на воздухе в среде с контролируемой влажностью в соответствии со схемой рис.1. Амплитуду колебаний балки кантилевера устанавливали в пределах 10-20 нм. При сканировании, кантилевер заземлялся, а на образец подавали импульсы отрицательного напряжения с заданной длительностью. Величину напряжения выбирали из диапазона (0 - 10 В), а длительность импульсов – из диапазона- (1 до 100) мс. После электрического воздействия обработанную область поверхности повторно сканировали для измерения сформированного рельефа поверхности. Перед использованием кантилевера в качестве инструмента модификации поверхности производилась подготовка иглы. В подведенном состоянии на кантилевер подавалось знакопеременное напряжение.

На рис.2 - 3 показано АСМ изображения поверхности титановой пленки после проведения процесса модификации. Экспериментально установлено, что максимальная высота рельефа после окисления пленки титана толщиной 2 нм не превышает 1,6 нм, а для толщины пленки 8 нм – 5,0 нм. Таким образом, толщина окисла титана, сформированного из пленки титана толщиной 2 нм составляет 3,6 нм., а сформированного из пленки титана толщиной 8 нм – 13 нм. Данные величины окисла титана хорошо соответствуют рассчитанным значениям в предположении полного окисления Ti, исходя из значений исходных толщин пленки титана, молекулярных весов и значений удельных плотностей Ti и TiO_2 . Это косвенно подтверждает факт образования окисла металла на пленке при токовом воздействии на поверхность при атмосферных условиях.

Минимальный латеральный размер «точки» на АСМ изображении (рис.3) составляет 10 - 11 нм, а линии (рис.2) - 12 - 18 нм, что существенно меньше исходного радиуса кривизны используемых кантилеверов (25 - 30 нм).

При противоположной полярности напряжения, прикладываемого к игле кантилевера в процессе сканирования, изменения морфологии поверхности пленки титана не происходило. Это позволило предположить, что процесс зондового окисления протекает в соответствии с закономерностями анодного окисления.

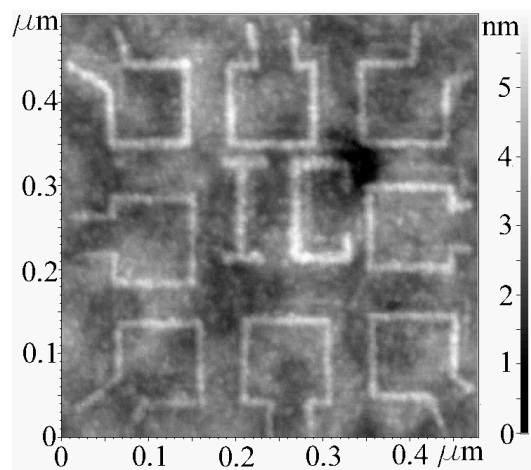
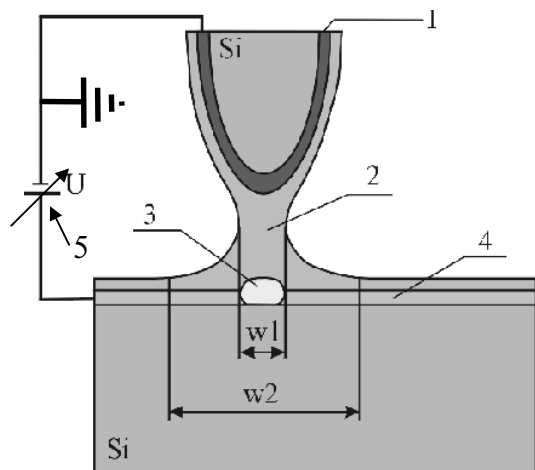


Рис.1 Принципиальная схема процесса, 1 - проводящее покрытие кантилевера, 2- адсорбционный мостик, 3-анодный оксид, 4- титановой пленки. $U_{an}=8B$, $t_{an}=0.5мс$ рабочая поверхность(Ti), 5 - программно управляемый источник напряжения. .

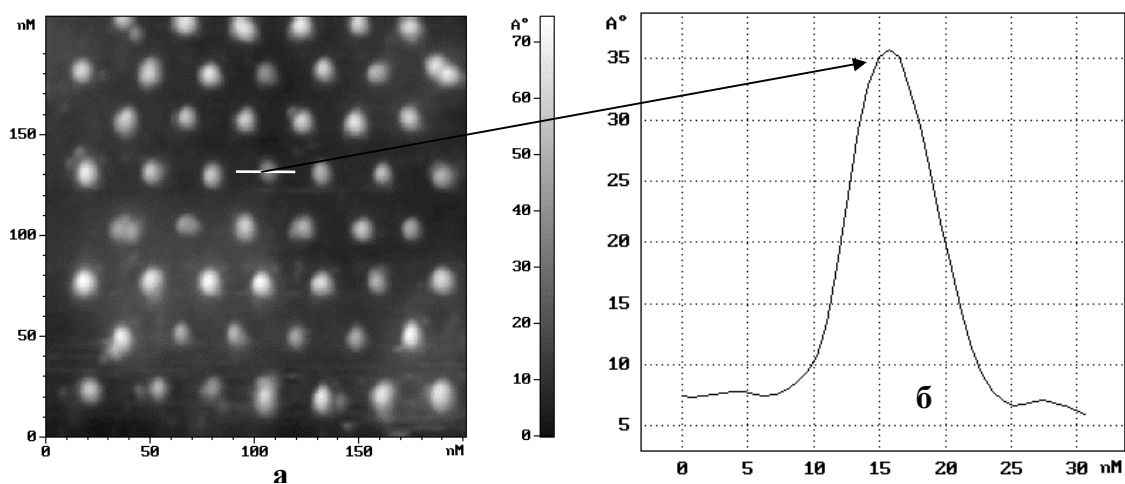


Рис.3. Атомно-силовое изображение модифицированной титановой пленки и сечение вдоль выделенной линии.

В электрохимической модели подразумевается присутствие слоя с ионной проводимостью между проводящим кантилевером и поверхностью образца. Таким слоем в нашем случае является адсорбированная вода, всегда присутствующая на поверхности металлов и полупроводников при атмосферных условиях. В ходе образования анодного

окисла, согласно закону Фарадея, толщина растущей пленки окисла титана (h_{ox}) зависит от длительности процесса (t) следующим образом:

$$h_{ox}(t) = \frac{\eta Q A_{ox}}{S \rho_{ox} z F} = \frac{\eta \chi}{S} \int_0^t J(t) dt \quad (1)$$

где A_{ox} - молярная масса образующегося вещества, ρ_{ox} - его удельная плотность, S - площадь окисленной поверхности, F - постоянная Фарадея, Q - суммарный заряд, затраченный на окисление, $J(t)$ - мгновенное значение силы тока, протекающего в цепи, η - эффективность тока, т.е. часть общего тока, затрачиваемая на реакцию окисления, z - число электронов необходимых для протекания реакции окисления.

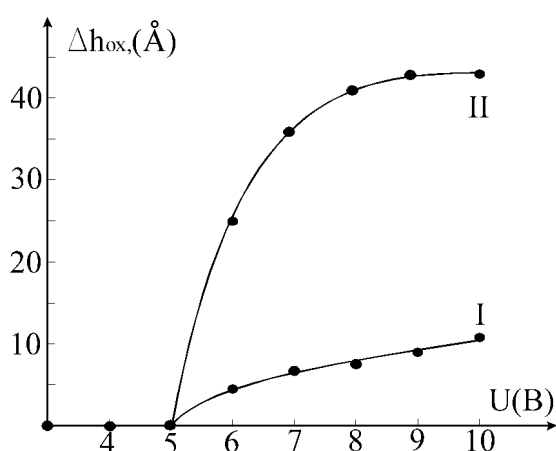


Рис.4 Зависимость высоты выросшего окисла титана от напряжения анодизации при постоянной длительности импульса напряжения 16мс. I- для 2нм. II- для 8нм пленки.

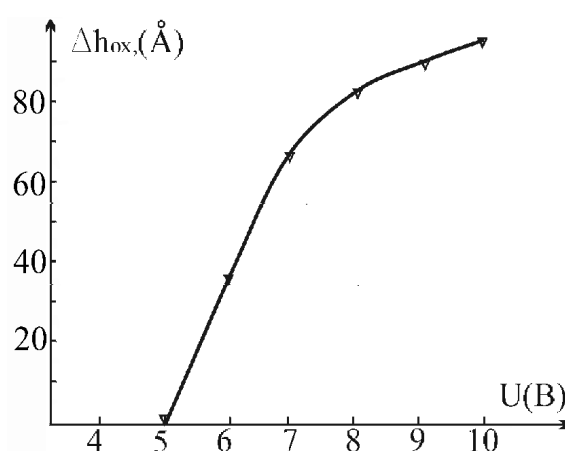


Рис.5 Зависимость высоты выросшего анодного окисла арсенида галлия от напряжения анодизации при постоянной длительности импульса напряжения 10мс.

На рис.4 показаны зависимости высоты полоски окисла титана от прикладываемого анодного напряжения для толщин титановых пленок 2 и 8 нм при длительности импульса напряжения 16мс, полученные из АСМ изображений поверхности. Зависимость высоты выросшего анодного окисла арсенида галлия от величины напряжения при длительности импульса напряжения 10мс показано на рис.5. Заметное изменение топографии поверхности обеих толщин титановых пленок, кремниевого образца и арсенида галлия начиналось примерно с одного и того же напряжения 6В. Данный факт объясняется наличием критической напряженности поля в растущем оксиде при которой становится возможным протекание фарадеевского тока. Для большинства анодных оксидов критическая напряженность поля составляет несколько миллионов вольт на сантиметр.

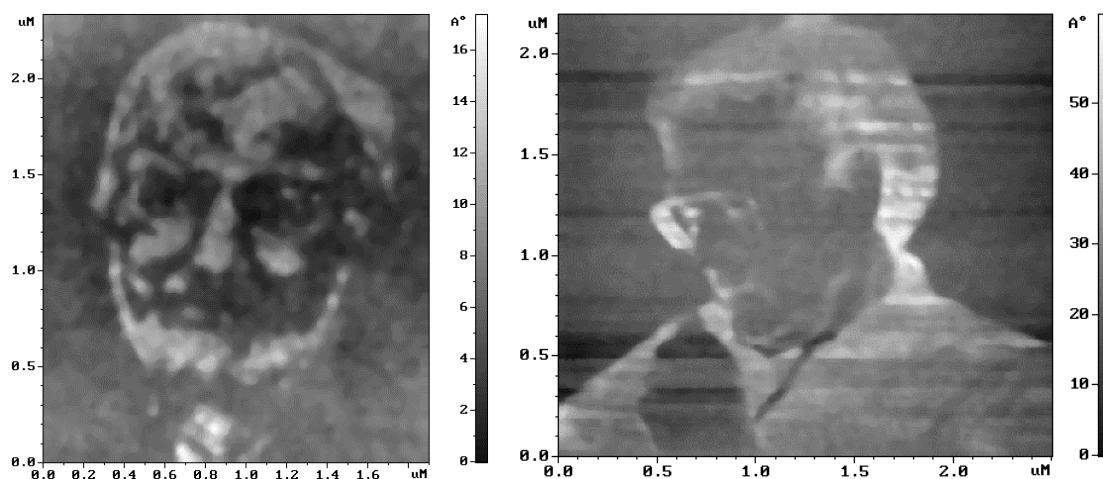


Рис.6 АСМ изображение поверхности титановой пленки после осуществления растровой литографии (Генрих Рорер и основатель фирмы Digital Instruments Вирджил Эллингс).

Используя стандартное программное обеспечение прибора Solver-P47, была осуществлена растровая зондовая литография, когда первоначально в память загружается рисунок, а далее происходит сканирование поверхности иглой при этом в каждой точке скана подается анодное напряжение. Напряжение выбирается из диапазона 6-10В, а его величина в каждой точке устанавливалась в зависимости от полутоновой маски(рисунка). Таким образом, при сканировании в каждой точке под иглой вырастал окисный бугорок, высота которого коррелировала с полутоновой палитрой маски. Далее при повторном сканировании на поверхности обнаруживался наноразмерный рисунок совпадающий с маской рисб.

Проведенный анализ закономерностей образования оксида при зондовом окислении на различных подложках показал, что этот процесс можно рассматривать, как анодное окисление полупроводниковых материалов и вентильных металлов. Продемонстрированы новые возможности контролируемой модификации поверхности при помощи сканирующего зондового микроскопа Solver - P47.

Литература.

1. В.А.Быков, А.В. Емельянов, Э.А. Полторацкий, Н.С. Самсонов. Нанoeлектроника как перспектива развития микроэлектроники // Электронная промышленность, 1993г., вып. 11-12, стр. 42-46
2. V.A. Bykov, "Langmuir-Blodgett films. and nanotechnology"// Biosensor & Bioelectronics Vol. 11, No. 9, pp. 923-932, 1996.
3. V.A. Bykov, Scanning probe microscopy and nanotechnology// В коллективной монографии под редакцией С.Nicolini "Molecular Manufacturing", Plenum Press, New York and London, Vol. 2, pp. 67-76, 1996.
4. G. Binnig. //Book of Abstracts of International Conference STM-97, Hamburg, July 1997.

5. Быков В.А, С.А. Саунин. Новые приборы и возможности в сканирующей зондовой микроскопии// Зондовая микроскопия - 99. Материалы Всероссийского совещания. Нижний Новгород, 10-13 марта 1999 г., стр. 132 - 133.
6. Быков В.А. Микромеханика для сканирующей зондовой микроскопии и нанотехнологии// Микросистемная техника №1 2000 год. (в печати)
7. Quate C.F. The Scanning probe microscopy as a tool for nanotechnology// Preliminary Proceeding of STM-99. 10th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/ Spectroscopy and Related Proximal Probe Microscopy. 19-23 July, 1999, Seoul Korea, p.1. and [http://www-snf.stanford.edu/ Scanning Probe Arrays Project #SNF97-016](http://www-snf.stanford.edu/Scanning%20Probe%20Arrays%20Project%20SNF97-016).
8. Vettiger P., Despont M., Drechsler U., Dig U., Herle W., Lutwyche M.I., Rothuizen H., Stutz R., Widmer R., Binnig G.K. «MILLIPEDE» A highly parallel, very dense AFM - based Data Storage System// Preliminary Proceeding of STM-99. 10th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/ Spectroscopy and Related Proximal Probe Microscopy. 19-23 July, 1999, Seoul Korea, p.4. and <http://www.zurich.ibm.com/news/99/n-19991013-milli.html>
9. Victor A. Bykov, Sergei A. Saunin. New Method For Nanostructure Creation By Intermediate Contact Scanning Probe Technic// Preliminary Proceedings of SPM'99. 10th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy / Spectroscopy and Related Proximal Probe Microscopy. Edited by Y.Kuk, I.W. Lyo, D. Jeon, S.-I. Park. 19-23 July, 1999, Seoul, Korea, pp. 588-589.
10. Fujita, H. Sheng, Z. Dung, H. Nejog (1998) // Appl. Phys. A. V. 66 P. S753
11. Ma, W.J. Yang, Z.Q. Xue and S.J. Pang (1998) // Appl. Phys. Lett. V. 73(6) 850-852
12. Shiracashi, K. Matsumoto, N. Miura and M. Konagai (1997) // Jpn.J.Appl.Phys. Vol 36 p. L1257-L1260
13. Matsumoto, S. Takahashi and all. (1995) // Jpn.J.Appl.Phys Vol 34 p. 1387-1390
14. Matsumoto, M. Ishii and all (1996) // Appl. Phys. Lett Vol 68(1), 34-36
15. Junno, S. Carlson and all (1998) // Appl. Phys. Lett Vol 72(5), 548-550
16. Dagata J A, Schneir J, Harray H H, Evans C J, Postek M T and Bennett J (1990) // Appl.Phys.Lett 56(20), 2001-2003
17. Nagahara L A, Thundat T ana Lindsay S M (1990) // Appl.Phys.Lett 57(3) 270-272
18. Thundat T, Nagahara L A, Oden P I, Lindsay S M, George M A and Glaunsinger W S (1990) // J. Vac. Sci. Technol., A 8(4) 3537-3541
19. Garcia R, Calleja M and Perez-Murano F (1998) // Appl.Phys.Lett 72 2295
20. V. Shevyakov, S. Lemeshko and V. Roschin (1998) // *Nanotechnology* 9 352-355