

AFM 在不同参数下实现阳极氧化纳米加工

孙志, 秦水介

(贵州大学 贵州省光电子技术及应用重点实验室, 贵阳 550025)

摘要: 用原子力显微镜(AFM)研究了电场诱导氧化理论以及偏置电压和脉冲时间对加工结构尺寸的影响。通过实验得出了偏压、脉冲时间越大,加工尺寸越大的结论。并总结出氧化加工 Si 较好的参数范围。

关键词: AFM 针尖诱导阳极氧化; Si 氧化点; 偏置电压; 脉冲时间

中图分类号: TN305.5; 0484.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-353X(2006)10-0751-03

Anodic Oxidation Nano-Fabrication at Different Parameters by AFM

SUN Zhi, QIN Shui-jie

(The Key Laboratory for Photoelectric Technology and Application of Guizhou Province,
Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The theory of field-induced oxidation and the impact of bias voltage and pulse time on the nanofabrication were studied by AFM. According to the experiments, it is obvious that the bias voltage and pulse time are in direct proportion to oxide dimension. The proper bias voltage and pulse time range for oxidizing Si film were achieved.

Key words: AFM anodic oxidation; Si oxidation points; bias voltage; pulse time

1 引言

AFM 自发明以来^[1-2], 主要应用于观察和测定物体表面的形貌、摩擦力、表面黏附力、变形、电场力等方面的研究。目前, 用导电 AFM 针尖诱导表面阳极氧化也被认为是一种非常有前途的纳米电子器件和纳米机械构件的加工方法。这种氧化加工是在针尖的电场作用下进行, 并在相当于阳极的样品表面形成了纳米氧化物, 因此可以称这种加工方法为针尖诱导阳极氧化加工。

利用 AFM 针尖诱导氧化加工 Si, 形成的氧化物将针尖 - 硅样品隔开, 构成金属 - 氧化物 - 半导

体(MOS)结构, 从而可以实现加工各种纳米器件^[3-5]。AFM 针尖诱导氧化加工(图 1, 2)类似于传统的电化学反应, 其中 AFM 针尖和样品之间的水桥作为电解液^[6]。阳极氧化过程中, 如果样品施加正偏压, 针尖和样品分别相当于电化学反应的阴极和阳极。当氧化物没有发生击穿时, 电子从针尖的费米能级跃迁到水膜中, 使得针尖 - 样品表面的水分子减少, 生成了 H⁺和 OH⁻。OH⁻在电场的作用下, 流向硅表面, 生成氧化物。H 重新结合, 生成逸出。整个反应生成氧化物的净电化学反应为^[7]



本文在其他环境条件(温度、湿度、针尖扫描速度)相对保持不变的条件下, 改变诱导加工时的电压以及电压脉冲的施加时间, 在各种偏置电压和电压脉冲的施加时间下研究了所施加的电压

基金项目: 国家自然科学基金(50375031); 教育部优秀青年教师资助计划(教人司[2003]355)、春晖计划(教外司留[2003]591); 贵州省国际科技合作项目(黔科合国字 2004)110 04); 贵州省高层次人才特助经费资助项目(2003 年度); 贵州省优秀科技教育人才省长专项资金项目(2004 年度)

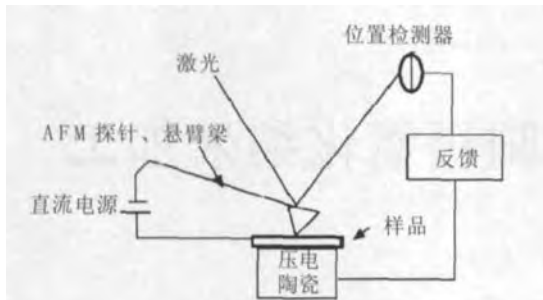


图1 用AFM纳米加工装置示意图

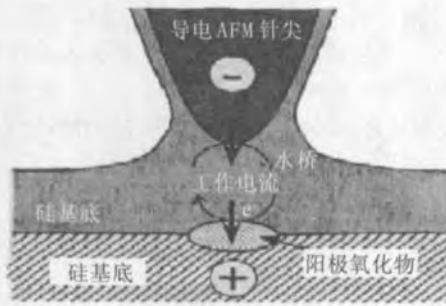


图2 AFM针尖诱导氧化示意图

以及电压脉冲的施加时间对Si氧化点高度、面积的影响。得出了进行AFM针尖诱导氧化加工Si片的适当电压和脉冲时间范围。

2 实验

实验采用的AFM是中国科学院本原纳米仪器有限公司的CSPM-3100型多功能SPM，加工过程均采用接触模式进行。诱导氧化加工针尖采用的是MikroMasch公司的CSC11/Cr-Au型导电AFM探针，针尖的曲率半径小于50 nm，针尖高20~25 μm，针尖锥角小于30°，针尖和悬臂梁面覆盖了Au。

所使用硅片为n型Si(100)，电阻率为5.5~6.8 Ω·cm，表面Ra=0.5 nm。

加工过程是在同一块硅片的不同位置完成的，在每组实验图像的加工过程中，AFM探针始终未离开硅片表面。

为研究电压以及脉冲时间对Si氧化点高度、面积的影响，我们在大气环境下控制以下条件相对不变：温度为15.0~18.0℃，湿度为50%~70%，针尖扫描速度为6 μm/s。在该环境下对Si进行了加工实验研究。

3 结果与讨论

3.1 电压变化的影响

改变偏置电压脉冲分别为10, 9.5, 9.0, 8.5, 8.0, 7.5, 7.0和6.5 V。针尖在较大的电压、过电流作用下表面导电覆盖层材料容易发生脱落，造成探针损毁。电压脉冲的施加时间为100 ms。在硅片上进行了AFM针尖诱导阳极氧化加工实验，得到的Si氧化点的结果如图3所示，Si氧化物的半径、高度分别如表1所示。

实验中，当所施加电压低于7.0 V时，即使增加电压脉冲施加的时间也不能再有效产生氧化点。

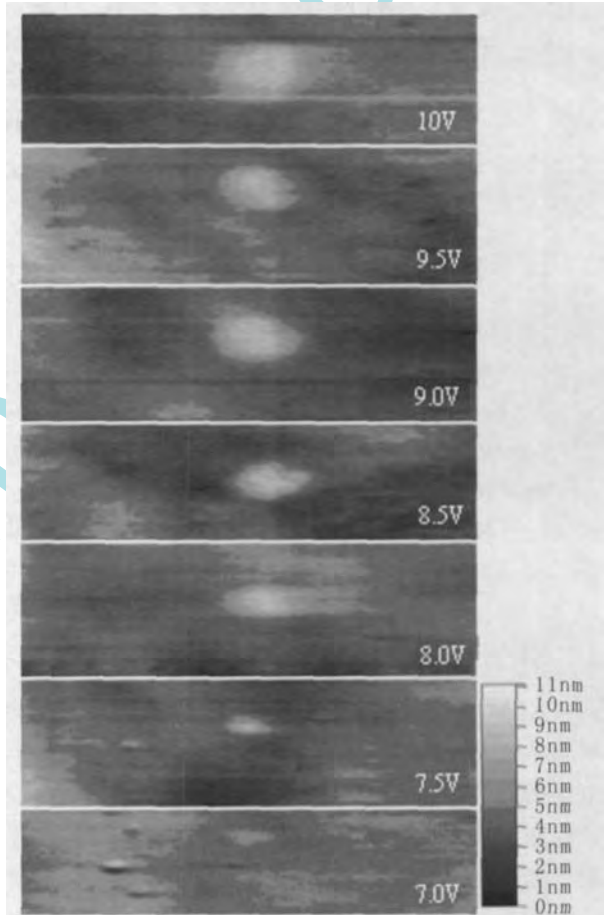


图3 电压变化的加工点
(各幅图的尺寸均为1500 nm × 500 nm)

表1 电压变化时加工点的半径和高度

偏置脉冲电压 / V	氧化点半径 / nm	氧化点高度 / nm
10.0	120	6.5
9.5	100	6.3
9.0	97	4.3
8.5	80	4.1
8.0	67	3.5
7.5	40	3.3
7.0	25	1.8

所以作者认为在此环境条件下,7.0 V属于该加工方法的门槛电压。

3.2 脉冲时间变化的影响

偏置电压为10 V,改变所施加的电压脉冲时间分别为40,50,60,80和100 ms。对样品进行AFM针尖诱导阳极氧化加工实验,得到的Si氧化点的结果如图4所示, Si氧化物的半径、高度分别如表2所示。

实验中,当所施加脉冲时间小于40 ms时,即使增加电压也不能再有效产生氧化点。所以作者认

为在此环境条件下,40 ms属于该加工方法的门槛时间。

实验结果表明,随着电压、脉冲时间的增加, Si氧化点的高度和面积都明显增加,但是它们的变化是非线性的^[8]。

另外,由导电AFM针尖诱导表面阳极氧化原理可知,环境的湿度对加工过程也同样有很大影响,湿度的变化也会影响加工的效果^[6]。

根据以上的实验结果,综合考虑偏置电压与脉冲时间对阳极氧化加工 Si氧化点高度、面积的影响,在偏置电压7~9 V,脉冲时间60~80 ms的情况下对Si进行诱导氧化加工,在Si片上面氧化加工出“贵州大学”图案(图5)。

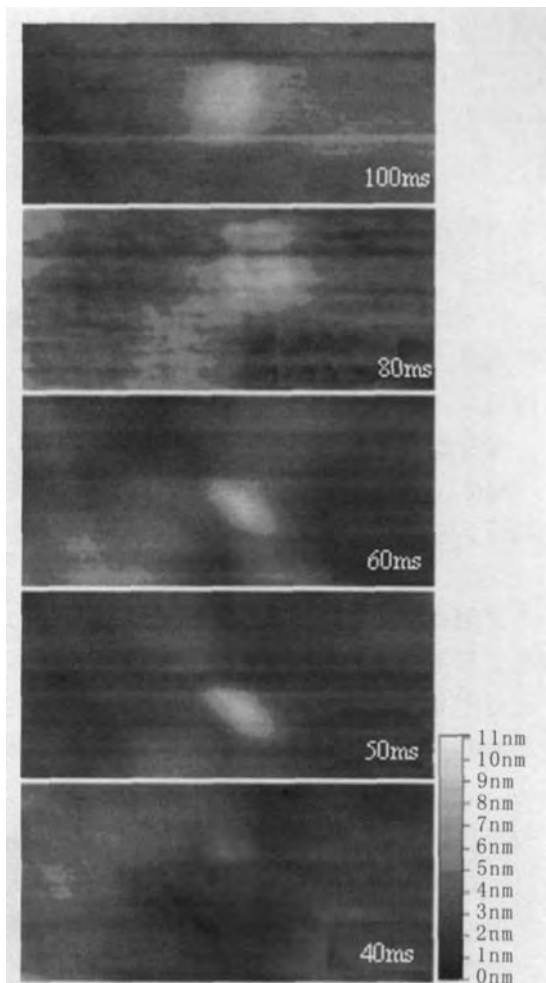


图4 脉冲时间变化的加工点
(各幅图尺寸均为1500 nm × 500 nm)

表2 脉冲时间变化时加工点的半径和高度

脉冲时间 /ms	氧化点半径 /nm	氧化点高度 /nm
100	120	6.5
80	116	4.6
60	80	3.6
50	85	3.5
40	40	2.0

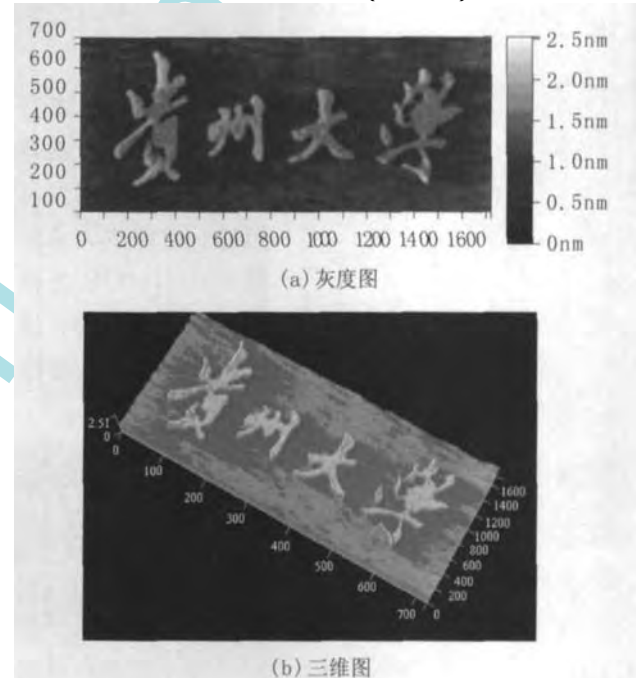


图5 AFM针尖诱导阳极氧化加工“贵州大学”字样

4 结论

本文在其他环境条件(温度、湿度,针尖扫描速度)相对保持不变的条件下,改变诱导加工时的偏置电压与脉冲时间,研究了偏置电压与脉冲时间对Si氧化点高度、面积的影响。提出了门槛电压、门槛时间的概念。得出了进行导电AFM针尖诱导表面阳极氧化加工Si的较好的参数为:偏置电压7~9 V,脉冲时间60~80 ms。在此基础上,可以得到高度、面积均较理想的氧化点,从而可以加

(下转第757页)

4 苏州晶瑞化学有限公司

高纯化学品规格可以满足 200 mm - 300 mm IC 芯片生产工艺要求

苏州晶瑞化学有限公司是一家集开发、生产、营销微电子用高纯化学品的高新企业。产品包括氢氟酸、过氧化氢、异丙醇、氨水、硫酸、硝酸、盐酸、氟化铵、无水乙醇、丙酮、混酸蚀刻液等。产品广泛应用于超大规模集成电路和 TFT-LCD 面板制造过程中的蚀刻与清洗。已投入使用的一期工程，建筑面积 3200 M²，万级(局部百级)净化厂房 400 M²。年产 5,000 吨各类超高纯化学试剂。2006 年 2 月公司与比利时 Solvay 公司合资建立了苏州苏瑞电子材料有限公司(Interox-SEM Co., Ltd), 专注于开发、生产、营销超高纯双氧水, 公司设计年产 4000 吨 100 ppt 级双氧水, 产品规格可以满足 200 mm-300 mm IC 芯片生产工艺要求, 预计将在 2006 年 10 月份全面投产。

5 光明化工研究设计院

为我国 IC 产业提供电子气体产 品和技术服务

光明化工研究设计院前身为化工部光明化工研究所, 始建于 1964 年, 位于滨海城市大连, 现隶属于中国昊华化工(集团)总公司, 是我国唯一的以特种气体(包括电子气体)为主导方向的科研机构。经过四十多年的发展, 光明院已形成以特种气体、微电子、光电子关键支撑材料--电子化学品为主导的多种专业并存的, 集科研开发、工程设计、生产经营、技术服务、质量检验为一体的综合性科研机构。化学工业(全国)气体质量监督检验中心、全国特种气体信息中心均设在光明院, 1992 年成立全资子公司光明化工研究设计院杭州特种材料部, 主要从事电子气体生产经营技术服务。

随着我国 IC 产业的高速发展, IC 产业关键支撑材料高纯电子气体的需求呈现大幅增长态势。电子气体国产化已成为降低 IC 制造成本、增强国际竞争力、实现我国 IC 产业健康发展的必然。为此, 光明院已确定组建电子气体工程研究中心, 工程中心将以光明院为技术依托, 以“科技成果产业化、运行机制企业化、发展方向市场化”为核心, 实现机制创新与技术创新相结合, 建成高水平的电子气体研究开发、技术创新与产业化基地, 为我国 IC 产业提供电子气体产品和技术服务。

(上接第 753 页)

工出较复杂的几何图形, 为进一步加工基于硅基的纳米电子和纳米光电器件奠定了基础。

参考文献:

- [1] BINNIG G, ROHRER H, GERBER C, et al. Surface studies by scanning tunneling microscopy[J]. Phys Rev Lett, 1982, 40 (1): 178-181.
- [2] BINNIG G, QUATE C, GERBER C. Atomic force microscopy[J]. Phys Rev Lett, 1986, 56 (9): 930-933.
- [3] MATSUMOTO K. STM/ AFM nano-oxidation process to room temperature operated single electron transistor and other devices [J]. Proc of the IEEE, 1997, 85 (4): 612-628.
- [4] 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 TiO_x/ Ti system [J]. Appl Phys Lett, 1996, 68(1):34-36.

- [5] BUBANJA V, MATSUMOTO K, GOTOH Y. Single electron memory at room temperature: Experiment and simulation [J]. J J Appl Phys Lett, Pt 1, 2001, 40 (1): 87-91.
- [6] KURAMOCHI H, PEREZ-MURANO F, DAGATA J A, et al. Faradaic current detection during anodic oxidation of the H-passivated p-Si(001) surface with controlled relative humidity [J]. Nanotechnology, 2004, 15(3):297-302.
- [7] 王研. AFM 电场诱导氧化加工中微弱电流的检测[D]. 天津大学硕士论文, 2004.
- [8] AVOURIS P, HERTEL T, MARTEL R. AFM tip-induced local oxidation of silicon: Kinetics, mechanism, and nanofabrication[J]. Appl Phys Lett, 1997, 71(2):285-287.

(收稿日期:2006-02-27)

作者简介:

孙志(1981-), 男, 硕士研究生, 研究方向为基于扫描探针显微镜(SPM)的微/纳米加工、操作。