

*Лекция № 13.***13.1. Кинетика процесса локального зондового окисления полупроводников и сверхтонких металлических пленок.**

Рассмотрим результаты исследования особенностей процесса локального зондового окисления ковалентных полупроводников на примере арсенида галлия.

Для изучения условий и режимов формирования оксида на поверхности GaAs были выбраны подложки собственного типа проводимости с ориентацией 111. Характерной особенностью собственного GaAs являются его полуизолирующие свойства, поэтому для генерации носителей заряда на поверхности использовали полупроводниковый лазер с длиной волны 630 нм. Известно, что на поверхности GaAs всегда присутствует естественный окисел. С целью минимизации его толщины была произведена химическая очистка поверхности пластин в 10%-м водном растворе аммиака в течение 1 мин. Зондовое окисление проводили на воздухе с использованием сканирующего зондового микроскопа Solver P-47. В качестве зондов для осуществления локального зондового окисления использовали кремниевые кантилеверы с проводящими покрытиями на основе  $TiO_{2-x}$  и  $W_2C$ . Образец GaAs устанавливали на пьезокерамический сканер микроскопа и осуществляли прижим заземляющим контактом. Затем подводили образец к кантилеверу и осуществляли сканирование выбранного участка поверхности в полуконтактном режиме АСМ. Амплитуда колебаний балки кантилевера лежала в пределах 10 - 20 нм. Перемещение зонда осуществляли по заданной программой траектории с одновременной подачей импульсов отрицательного напряжения на иглу зонда. Напряжение варьировали в диапазоне от 1 до 10 В, а длительность импульсов - от 1 до 32 мс. После электрического воздействия обработанную область повторно сканировали в полуконтактном режиме АСМ с целью определения изменения рельефа поверхности. На рис. 13.1 показано АСМ-изображение участка поверхности подложки GaAs после осуществления на нем процесса локального зондового окисления.

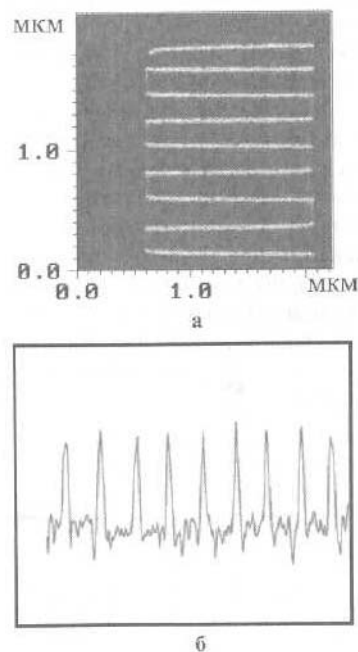


Рис. 13.1. АСМ изображение поверхности GaAs подложки после ее локального зондового окисления.

а)  $U = -8В$ ,  $t = 16$  мс; б) профиль сечения поверхности поперек оксидных полосок

Были проведены исследования влияния величины прикладываемого к зонду импульсного напряжения и длительности импульса на толщину выращиваемого окисла и на ширину окисных локальных полосок. На рис. 13.2,а показана зависимость высоты ступеньки между окисной полоской и исходной поверхностью полупроводника от величины прикладываемого напряжения при постоянном времени окисления в каждой точке. Как следует из полученных результатов, процесс образования окисла начинается при подаче напряжения, равного 6 В и выше, что свидетельствует о том, что первоначально на поверхности GaAs существует слой диэлектрика. На рис. 13.2,б показана зависимость ширины окисной линии от величины прикладываемого напряжения при постоянном времени окисления в одной точке.

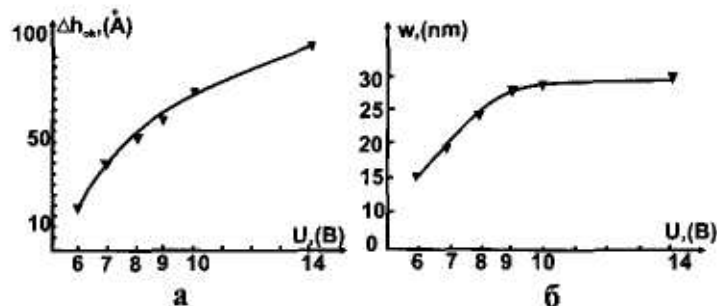


Рис. 13.2. Зависимость высоты (а) и ширины (б) полоски анодного окисления GaAs от величины приложенного к зонду импульсного напряжения длительностью 10 мс.

Из полученных данных следует, что первоначально ширина полоски окисла с ростом напряжения возрастает по линейному закону, а при достижении определенного напряжения, равного в данном конкретном случае 9 В, рост окисла в ширину существенно замедляется. Полученная зависимость может быть объяснена в рамках представления о характере распределения электрического поля в латеральном направлении под иглой кантилевера. На определенном удалении от иглы напряженность электрического поля существенно снижается, что и приводит к снижению скорости протекания процесса выращивания окисла в указанных местах. Иными словами, при выбранной длительности импульса существует фиксированная величина прикладываемого к зонду напряжения, превышение которой не приводит к существенному расширению окисного слоя.

На рис. 13.3, а и б приведены зависимости высоты и ширины полосок окисла от длительности зондового окисления при фиксированной величине импульсного напряжения.

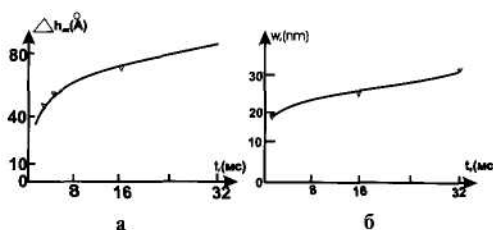


Рис. 13.3. Зависимость высоты (а) и ширины (б) полоски анодного окисла GaAs от длительности импульса напряжения, равного 8 В.

Как следует из представленных данных, кинетика процесса зондового окисления включает две составляющие. В первые несколько миллисекунд скорость роста окисла значительная и относительно постоянная, в дальнейшем прирост окисла протекает также с относительно постоянной скоростью, но по величине существенно меньшей. Ширина же полосок окисла с повышением длительности импульсов используемого напряжения монотонно возрастает.

**Рассмотрим результаты исследования особенностей локального зондового окисления сверхтонких металлических пленок.** В качестве объектов для исследования процесса зондового окисления использовали пленки титана различной толщины, нанесенные на поверхность термически окисленных кремниевых подложек. Толщины пленок титана составляли 2 и 8 нм. Как и в случае с арсенидом галлия, для осуществления локального зондового окисления использовали кремниевые кантилеверы с проводящими покрытиями на основе  $TiO_{2-x}$  и  $W_2C$ , напряжение,

прикладываемое к зонду, варьировали в диапазоне от 0 до 10 В, а длительность импульсов - от 1 до 16 мс. На рис. 13.4 приведена типичная топография поверхности пленки титана после осуществления процесса локального зондового окисления по заданному рисунку. На рис. 13.5 представлены зависимости высоты оксидных бугорков (высоты ступеньки между окисной полоской и исходной поверхностью пленки титана), в пленках титана различной толщины от длительности процесса зондового окисления при постоянной разности потенциалов  $-10$  В.

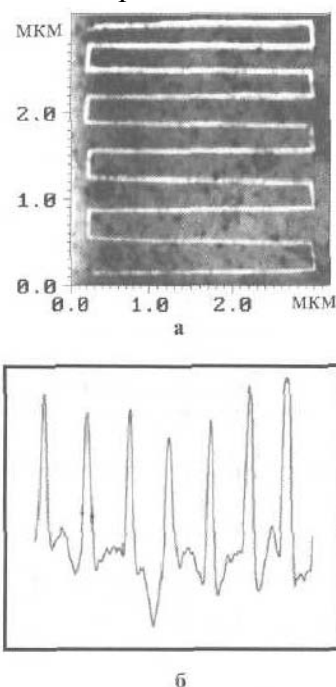


Рис. 13.4. АСМ-изображение поверхности пленки титана после ее локального зондового окисления: (а)  $U = -10$  В,  $t = 6$  мс; (б) профиль сечения поверхности поперек оксидных полосок.

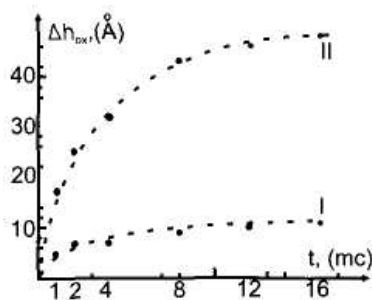


Рис. 13.5. Зависимость высоты образующегося оксидного бугорка от длительности импульса напряжения, равного  $-10$  В при толщине титановой пленки 2 нм – I; 10 нм – II.

Эксперименты показали, что на более тонкой пленке металла оксид формируется значительно медленнее.

На рис. 13.6 приведена зависимость высоты образующегося оксидного бугорка от величины приложенного к зонду импульсного напряжения.

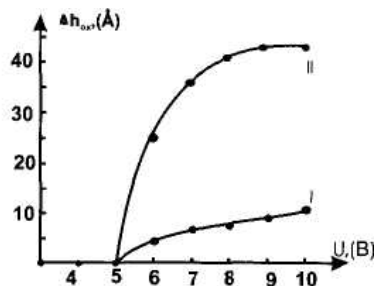


Рис. 13.6. Зависимость высоты образующегося оксидного бугорка от величины приложенного к зонду импульсного напряжения длительностью 16 мс при толщине титановой пленки 2 нм – I; 10 нм – II.

Из полученных результатов был сделан вывод, что скорость окисления можно повышать за счет увеличения прикладываемого напряжения и снижения последовательного сопротивления электрической цепи. Последнее можно осуществить увеличением толщины пленки и снижением удельного сопротивления адсорбированного раствора окислителя. Очевидно, что повышение проводимости электролита неизбежно приведет к снижению разрешающей способности. В этом случае окисление может происходить на достаточно большом удалении от острия зонда, что неизбежно приведет к увеличению ширины линии.

Возможность увеличения толщины пленки металла также ограничена. С одной стороны, ограничение связано с максимально достижимым для конкретного сканирующего зондового микроскопа напряжением, подаваемым на зонд. С другой стороны, при любой толщине пленки процесс сквозного окисления значительно замедляется по мере потребления металла в ходе образования оксида. Поэтому оптимальные толщины пленок и режимы процесса зондового окисления должны выбираться в зависимости от конкретной решаемой задачи.

Было проведено исследование влияния различных конструктивно-технологических факторов на разрешающую способность метода локального зондового окисления сверхтонких металлических пленок. В первую очередь исследовали влияние параметров импульсов напряжения на ширину формируемых оксидных полосок. На рис. 13.7 приведены зависимости ширины окисных полосок от длительности импульсов напряжения при 10 В (а), от величины импульсов напряжения длительностью 12 мс (б).

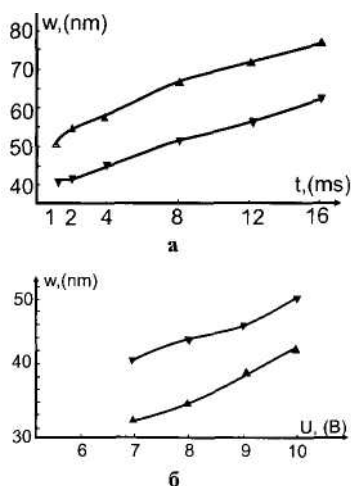


Рис. 13.7. Зависимость ширины оксидных полосок от длительности импульсов напряжения при 10 В (а) и от величины импульсов напряжения длительностью 12 мс (б).

При исследовании влияния на разрешающую способность метода на свойства материала покрытия зонда (проводимость, гидрофобность - гидрофильность) и радиуса кривизны острия иглы зонда было установлено, что заметной корреляции разрешающей способности метода с перечисленными факторами не наблюдается.

Следует отметить важный параметр, корректирующий режимы процесса локального зондового окисления, а именно шероховатость обрабатываемой поверхности. Очевидно, что получение морфологического контраста на более гладкой поверхности требует меньшего времени окисления. Поэтому для повышения производительности процесса необходимо выбирать подложки с минимальной шероховатостью.

Таким образом, повышению разрешающей способности процесса локального зондового окисления тонких металлических пленок способствует снижение общего сопротивления системы, оптимизация параметров импульса подаваемого напряжения и задание требуемой относительной влажности внешней среды. С использованием оптимальных режимов локального зондового окисления сверхтонких пленок титана удалось получить локальные оксидные области оксида титана сверхмалых размеров. На рис. 13.8 приведено АСМ-изображение поверхности сверхтонкой пленки титана после ее локального зондового окисления.

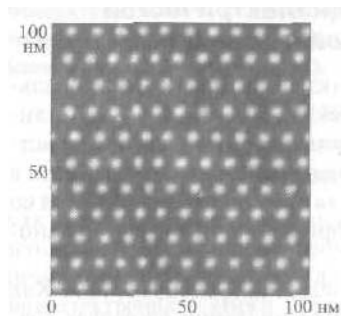


Рис. 13.8. АСМ-изображение поверхности сверхтонкой пленки титана после ее локального зондового окисления

Как следует из рисунка локальные оксидные области имеют линейный размер величиной  $\sim 3$  нм.

Для повышения разрешающей способности метода локального зондового окисления было предложено использовать импульсы напряжения, подаваемого на кантилевер, с противоположной полярностью. Это связано с тем, что состав анодных оксидов изменяется по толщине пленки. Как правило, вблизи границы раздела металл/оксид пленка обогащена металлом, а внешняя граница – кислородом или гидроксильными группами. Возникающее при этом встроенное электрическое поле снижает общую напряженность поля в оксиде, уменьшая максимально достижимую толщину пленки. В этой связи применение импульсов противоположной полярности позволяет повысить эффективность зондового окисления. На рис. 13.9 показано изображение оксидных островков, сформированных зондовым окислением в импульсном режиме с постоянной и переменной полярностью сигнала.



Рис. 13.9. Оксидные островки, сформированные зондовым окислением кремния в режиме постоянной (слева) и переменной (справа) полярности импульсов тока.

Одна из принципиальных проблем, сдерживающих широкое использование процесса локального зондового окисления, например в нанолитографии, связана с низкой его производительностью. В первую очередь это обусловлено требованием уменьшения длительности импульсов напряжения, обеспечивающих тем не менее эффективное протекание процесса зондового окисления. Для решения данной задачи необходим поиск перспективных быстроокисляющихся материалов. При этом в основном кинетику процесса определяют свойства окисляемого материала, такие, как удельное сопротивление металла или полупроводника, соотношение удельных плотностей металла и оксида, напряженность электрического поля в растущем оксиде и выход по току реакции окисления.

### 13.2. Метод формирования диэлектрической пленки, модулированной по толщине.

Была предпринята попытка развития процесса локального зондового окисления для создания диэлектрической пленки, модулированной по толщине, имеющей многофункциональное назначение. В частности, такую пленку можно было бы использовать как маску при создании в полупроводниках методом ионного легирования диффузионных областей со сложным профилем распределения примеси, при создании элементов нанoeлектроники и т.д.

В основу данного метода были положены следующие соображения. Процесс зондового окисления позволяет создать локальную диэлектрическую маску одинаковой толщины по всей ее площади. При этом для ее формирования иглой кантилевера сканируют участок поверхности и в каждой точке растра, попадающей в область, соответствующую топологии будущей маски. При этом на иглу кантилевера подают одни и те же импульсы напряжения (фиксированные величина напряжения и длительность импульса напряжения). Очевидным является тот факт, что если необходимо получить диэлектрическую маску с различной толщиной в различных ее участках, то

этого можно достичь вариацией параметров импульсов напряжения в различных точках растра. Следует отметить, что данный подход позволяет обеспечить создание диэлектрической маски как с дискретно меняющейся толщиной в различных ее частях, так и с непрерывно меняющейся толщиной. По сути, модуляция толщины маски в данном случае определяется задаваемой функцией изменения параметров импульса напряжения в различных точках растра. Такой простой подход является, тем не менее, весьма эффективным для обеспечения воспроизводимого процесса формирования диэлектрической пленки, модулированной по толщине по требуемому закону.

В частности, процесс создания локальной диэлектрической маски, модулированной по толщине, был продемонстрирован на примере создания наноизображения с оригинала, представляющего собой фотографию. Он включал в себя следующую последовательность действий. Первоначально в память компьютера загружали растровое изображение оригинала. Под растровым изображением подразумевали трехмерный массив точек, имеющих две координаты - X и Y, а так же значения интенсивности цвета в точках (тональности рисунка оригинала). Для осуществления переноса изображения на поверхность металлической пленки или полупроводникового материала осуществляли зондовое окисление поверхности материала. При этом в каждой точке растра длительность импульсов напряжения модулировалась в соответствии с тональностью рисунка. При последующем сканировании обработанной поверхности в полуконтактном режиме АСМ наблюдали наноразмерный рельеф, повторяющий рисунок фотографии.

Таким образом, данный частный случай показывает возможность (на основе процесса локального зондового окисления) создания сверхтонкой диэлектрической пленки, модулированной по толщине за счет применения процедуры изменения параметров импульса напряжения в процессе сканирования по заданному рисунку окисляемой поверхности.

### 13.3. Примеры использования локального зондового окисления для создания наноструктур и элементов нанoeлектроники.

Как уже отмечалось ранее, метод локального зондового окисления широко используется в настоящее время для локальной модификации свойств различных твердых материалов, для создания наноструктур, активных элементов нанoeлектроники. Ниже приведены характерные примеры использования данного метода. В частности, сформированные зондовым окислением оксиды могут быть использованы в качестве маски для последующего локального растворения поверхности. Был разработан метод создания кремниевых наноструктур посредством локального растворения Si в тетраметиламмонийгидроксида (ТМАН) (25%-й водный раствор) через нанометровую маску анодного SiO<sub>2</sub>. Выбор ТМАН в качестве травителя обусловлен высокой селективностью (2000 : 1) удаления кремния относительно его оксида. На основе этого метода была продемонстрирована технология формирования упорядоченных массивов биологических объектов и отмечена возможность осуществления иммобилизации протеинов на поверхности локально окисленных областей или в промежутках между ними. Различные схемы такого процесса представлены на рис. 13.10.

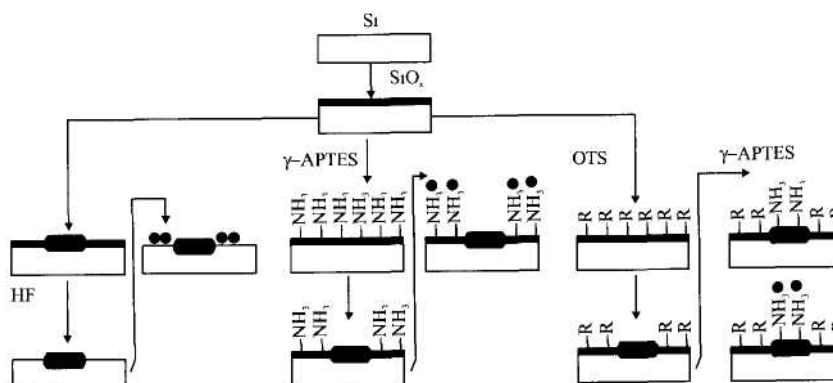


Рис. 13.10. Схема маршрута изготовления массивов протеиновых молекул на поверхности Si, подвергнутой зондовому окислению.

В качестве исходной подложки для изготовления данных структур используют кремниевую пластину, поверхность которой очищена в стандартном цикле жидкостной обработки. Первой операцией маршрута является гидрофилизация поверхности Si в перекисно-аммиачном растворе (ПАР)  $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 10$  при температуре  $80\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 15 мин. В результате на поверхности образуется тонкая, порядка 0,6 нм, пленка диоксида кремния. Гидрофилизация обеспечивает равномерное распределение слоя адсорбированной воды на поверхности. Как показывает опыт, воспроизводимость сканирующего зондового окисления (СЗНО) повышается на такой поверхности. Далее, используя СЗНО, можно различным образом изготовить локальные протеинофильные и протеинофобные участки нанометровых размеров.

В одном из вариантов использовали протеинофобность гидрофильной поверхности  $\text{SiO}_2$ . Для этого после формирования с помощью СЗНО оксидных областей высотой 1 - 4 нм при  $\Delta U = (8 - 18)$  В структуры подвергали химическому травлению в 1%-м водном растворе HF в течение 15 с. В результате тонкий оксид, сформированный на первой стадии процесса, растворялся, а более толстые локальные окисленные области сохранялись на поверхности. После выдерживания структур в 21,1 мкМ растворе ферритина в течение 30 - 60 минут молекулы протеина прочно закреплялись на неокисленных участках поверхности. Недостатком этого метода является то, что необходим строгий контроль времени травления тонкого оксида. Для решения этой проблемы было предложено использовать модифицированный маршрут, в котором перед процессом СЗНО поверхность тонкого оксида тотально покрывают протеинофильными группами в спиртовом растворе 1 мМ  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана ( $\gamma$ -APTES) в течение 40 мин при комнатной температуре. В ходе последующего зондового окисления аминокислотные группы удалялись с поверхности, обеспечивая локальную иммобилизацию протеинов в неокисленных областях. Аналогичным способом можно сформировать и негативные участки адсорбции протеинов. Для этого поверхность предварительно покрывают протеинофобными алкильными группами, например, обработкой в октадецилтрихлорсилане (OTS), растворенном в смеси гексадекана/ четырехлористого углерода/ хлороформа. Окисление, приводящее к удалению алкильных групп, и последующая выдержка в  $\gamma$ -APTES обеспечивали иммобилизацию протеинов в областях проведения СЗНО.

С помощью зондового окисления можно формировать наноструктуры любой размерности – 0D, 1D и 2D (рис. 13.11).

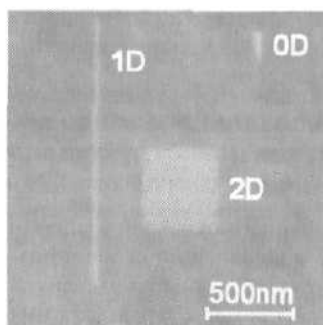


Рис. 13.11.  
Типы наноструктур,  
создаваемых зондовым  
окислением

Были продемонстрированы возможности метода локального зондового окисления при изготовлении ряда активных элементов нанoeлектроники. В частности, первый квантовый прибор - диод на основе структуры металл/диэлектрик/металл с толщиной изолятора 18 нм был сконструирован и изготовлен в 1994 году. На рис. 13.12 приведены структура МОМ-диода и его вольт-амперная характеристика.

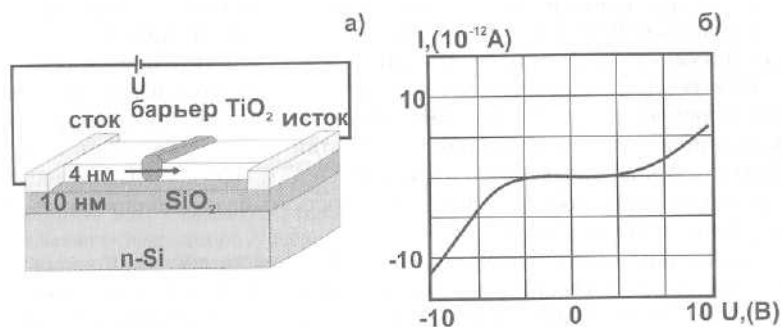


Рис. 13.12. Структура диода на основе металл-окисел-металл (а) и его ВАХ, измеренная при 77 К (б).

Следующим шагом было создание одноэлектронного транзистора на основе Nb/NbO структур (рис. 13.13). Здесь уже были созданы три электрода: исток, сток и затвор. Первоначально при помощи оптической литографии на поверхности SiO<sub>2</sub> был сформирован рисунок в тонкой, 3 нм, Nb-пленке (рис. 13.13, а). Далее при помощи техники локального зондового окисления производили окисление металлической пленки, тем самым, формируя туннельно-прозрачные барьеры толщиной 10 - 20 нм (рис. 13.13, б). После формирования одноэлектронного транзистора структуру помещали в условия с низкой температурой ~ 100 К и осуществляли измерение ВАХ транзистора. Был обнаружен эффект кулоновской блокады с переключением 30 ~ 40 мВ.

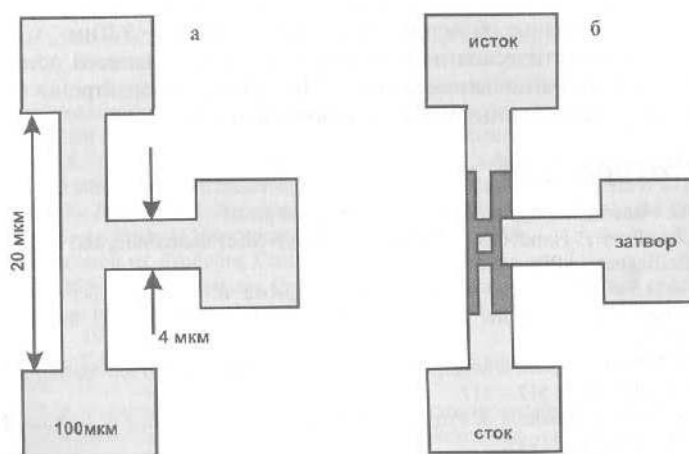


Рис. 13.13. Топологический рисунок в тонкой Nb пленке, нанесенной на SiO<sub>2</sub>/Si-подложку (а) и топология одноэлектронного транзистора с двумя туннельными переходами (б).

Как следует из приведенных выше данных, возможность практического использования метода зондового локального окисления при создании наноструктур, квантовых приборов делает его одним из перспективных методов нанотехнологии.

### Заключение

Среди наиболее доступных методов создания наноструктур особое место занимают зондовые методы нанолитографии. Среди них наиболее освоен метод локального зондового окисления, который интенсивно используется в настоящее время, как для локальной модификации свойств различных твердых материалов, так и для изготовления активных элементов нанoeлектроники.

Практически процесс зондового окисления осуществляется на основе режима АСМ с использованием электропроводящего кантилевера. Кантилевер является одним из ключевых элементов метода, от характеристик которого в значительной степени зависят результаты измерений. В качестве приемлемых материалов для создания на их основе проводящих покрытий кантилеверов являются благородные металлы (платина, золото и др.). Использование в качестве проводящих покрытий кантилеверов тугоплавких соединений титана и вольфрама, в частности W<sub>2</sub>C и TiO<sub>2-x</sub>, повышает надежность кантилеверов, обеспечивает возможность их функционирования при повышенных плотностях тока

Повышению разрешающей способности процесса локального зондового окисления полупроводниковых материалов и сверхтонких металлических пленок способствует снижение общего сопротивления системы, оптимизация параметров импульса подаваемого напряжения и задание требуемой относительной влажности внешней среды. С использованием оптимальных режимов локального зондового окисления продемонстрирована возможность получения локальных оксидных областей с линейным размером  $\sim 3,0$  нм.

Широкое практическое использование метода зондового локального окисления при создании наноструктур и элементов наноэлектроники делает его одним из перспективных методов нанотехнологии.

### **Контрольные вопросы**

1. Охарактеризуйте классификацию консолидированных наноматериалов по методам изготовления и типам структуры.
2. Перечислите основные методы получения ультрадисперсных порошков.
3. Дайте вывод формулы для расчета числа атомов (молекул) в критическом зародыше.
4. Охарактеризуйте основные схемы получения ультрадисперсных порошков и наноматериалов конденсационными методами.
5. Перечислите достоинства и недостатки высокоэнергетического измельчения, механохимического и плазмохимического синтеза.
6. В чем состоят основные особенности методов консолидации наноматериалов?
7. Охарактеризуйте получение наноматериалов методами интенсивной пластической деформации и контролируемой кристаллизации из аморфного состояния.
8. В чем достоинства и недостатки технологии пленок и покрытий как метода изготовления наноматериалов?
9. Охарактеризуйте основные методы получения нанополупроводников.
10. Каковы механизмы роста пленок из пара?
11. Как формируются гетероструктуры с квантовыми точками?
12. В чем особенности получения гибридных, пористых и супрамолекулярных наноматериалов?
13. Охарактеризуйте методы получения углеродных наноструктур.
14. Охарактеризуйте методы самосборки наноструктур.
15. Метод локального зондового окисления
16. Физико-химические основы метода локального зондового окисления
17. Особенности создания электропроводящих зондов
18. Кинетика процесса локального зондового окисления полупроводников и сверхтонких металлических пленок
19. Метод формирования диэлектрической пленки, модулированной по толщине
20. Примеры использования локального зондового окисления для создания наноструктур и элементов наноэлектроники.