УДК 539.23

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ПРОЦЕСС ЛОКАЛЬНОГО АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ Si(111) ЗОНДОМ АСМ

© Д. В. Щеглов, Л. И. Федина, А. В. Латышев

Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13 E-mail: sheglov@isp.nsc.ru

Исследовано локальное анодное окисление (ЛАО) поверхности Si(111) в контактном режиме работы атомно-силового микроскопа (АСМ) в зависимости от относительной влажности окружающей среды Θ (35–75) % при двух потенциалах U (–8 и –10 В), приложенных к зонду АСМ. Показано, что ЛАО для U=-8 В реализуется при $\Theta \ge 40$ % в отсутствие роста оксидных линий в ширину, а при U=-10 В их высота и ширина линейно растут во всём интервале значений Θ . Предложена обобщённая модель зависимости процесса ЛАО от U и Θ на основе детального анализа ЛАО и изгиба балки кантилевера при подводе и отводе зонда от поверхности при вариации Θ без напряжения на зонде с учётом данных научной литературы для полуконтактного режима работы АСМ.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, поверхность кремния, локальное анодное окисление.

DOI: 10.15372/AUT20240409 EDN: QVAYMO

Введение. Локальное анодное окисление (ЛАО) зондом атомно-силового микроскопа (ACM), способное обеспечить нанопрофилирование поверхности различных материалов с высочайшим пространственным разрешением (до 8 нм для Si) и названное поэтому окислительной сканирующей зондовой литографией [1], в настоящее время рассматривается как способ, дополняющий возможности современной фотолитографии для создания элементов микро- и наноэлектроники [2–4].

Основными факторами, определяющими высоту и латеральные размеры структур ЛАО (их ширину), являются величина и длительность импульса напряжения (U), приложенного к зонду ACM, а также влажность (Θ) окружающей среды и распределение электрического поля в водяном мениске, возникающем между кончиком зонда (иглой) и поверхностью [1, 5]. Мениск обеспечивает необходимые для окисления ионные соединения, а величина электрического поля — кинетику наномасштабной электрохимической реакции окисления и пространственные ограничения для формирования рисунка в контактном/бесконтактном режимах работы ACM. При атмосферной влажности ~50 % на поверхности уже существует тонкий слой воды толщиной 5 нм, который увеличивается до 8 нм при $\Theta \sim 100$ % [6], так что при приближении зонда ACM к поверхности должны происходить его капиллярное смачивание и образование мениска воды даже в отсутствие напряжения на зонде [7]. Однако этот вопрос недостаточно изучен и общепринятой является модель образования мостика воды за счёт приложения потенциала к зонду ACM при достижении критического значения электрического поля $E_{cr} \sim 10^7$ B/см, достаточного для инициации ЛАО [8, 9].

Исследования кинетики окисления Si показывают, что в интервале $\Theta = 30-60$ % высота h структур ЛАО логарифмически растёт в зависимости от длительности приложения потенциала в интервале U = -(8-24) B, тогда как их ширина логарифмически возрастает

в 50 раз быстрее [1]. Хотя ЛАО изучается уже два десятилетия, механизмы, контролирующие кинетику окисления, остаются неясны (пять из них, например, обсуждаются в работе [10]). Основная проблема связана с существованием критического напряжения U_{cr} на зонде АСМ, при превышении которого реализуется процесс ЛАО. В бесконтактном режиме работы ACM U_{cr} зависит от расстояния зонда до поверхности [9], а в контактном режиме появляется зависимость от толщины естественного оксида h_{cr} на поверхности Si [11], так что при $h_{cr} \sim 1$ нм, $U_{cr} \sim -3$ В, а при $h_{cr} \sim 2$ нм, $U_{cr} \sim -6.5$ В. Для пассивированной водородом поверхности Si (n- и p-типов), когда $h_{cr} \sim 0,1$ нм, U_{cr} в контактном режиме зависит от типа и степени легирования Si и изменяется от -2,7 B для n^+ -Si до -5,4 B для p^+ -Si [12]. Эти данные указывают на возможную роль разрыва энергетических зон в структуре Si—SiO₂ (4,3 эВ для границ валентных зон [13]) в формировании U_{cr} , ограничивающего туннелирование электронов, необходимое для окисления кремния по механизму Кабрера — Мотта [14]. Величина разрыва границ валентных зон, исходя из первопринципных расчётов [15], может изменяться на ±1,5–2 эВ в зависимости от типа дефектных комплексов (Si—O—Si, Si = O, Si—O—H), возникающих в границе раздела на начальных стадиях роста оксида (до 2,5 нм). При использовании малых значений U, сравнимых с возможной вариацией разрыва зон, зависимость h(U) становится ступенчато-подобной, что свидетельствует о послойном росте оксида [11]. Фактически рост оксида сопровождается увеличением h_{cr} и U_{cr} на каждом слое, так что для последующего окисления необходимо приращение U на 2–3 В, отвечающее увеличению сопротивления с ростом толщины оксида. Окончательной ясности в этом вопросе нет, необходимы дальнейшие исследования. Очевидно одно: в отсутствие контроля типа кремния и толщины естественного оксида, присутствующего на поверхности до окисления в АСМ, будут наблюдаться противоречивые результаты. Так, например, в работе [16] обнаружено, что высота структур ЛАО линейно увеличивается на 5 нм в интервале U = -(1-5) В и $\Theta = 14-30$ %, останавливаясь при значении $\Theta \sim 50$ %.

Несмотря на существующий в литературе разброс данных, вертикальный рост структур ЛАО главным образом зависит от U. Однако для латерального роста нет ясности, какой из параметров — U (отвечающий за пространственное распределение электрического поля) или Θ (отвечающий за область смачивания водой иглы или ширину мениска) — является определяющим. Предполагается, что контроль ширины мениска при вариации Θ может позволить управлять шириной ЛАО и, соответственно, разрешением метода, поскольку токи (ионные, электронные), определяющие окисление, идут через электролитический канал внутри мениска [17]. Тот факт, что при возрастании Θ с 14 до 61 % наблюдается четырёхкратное увеличение ширины линий ЛАО [18], указывает на связь Θ и ширины мениска, однако роль U при этом остаётся неясна. Поэтому, несмотря на определённый прогресс в изучении и практическом применении ЛАО [1–4], общего понимания процесса ЛАО пока недостаточно для решения проблемы его использования в производстве элементов наноэлектроники с высокой точностью и воспроизводимостью. Представленная работа посвящена изучению данной проблемы.

Экспериментальная часть. Для экспериментов ЛАО в условиях изменения Θ использовалась специально подготовленная поверхность Si(111) с большим расстоянием между моноатомными ступенями (~5 мкм), что позволяло проводить окисление на сингулярной террасе и измерять высоту оксида с высокой точностью. Толщина естественного оксида на поверхности Si составляла ~2 нм. Сканирующая головка ACM Solver P-47h (NT-MDT) помещалась в герметичную камеру объёмом ~10 л с двойным контролем влажности Θ и температуры, подсоединённую к перекрываемым двум приточным и двум вытяжным каналам. В процессе ЛАО вторые приточные и вытяжные каналы перекрывались и в камеру через первый приточный канал подавался влажный воздух из камеры с пъезоиспарителем объёмом ~1 л, при этом на первом вытяжном канале вентилятором создавалось

небольшое вытяжное давление. Такая схема позволяла менять Θ в камере со скоростью от 1 до 10 % в мин в интервале значений 30–75 %.

Для проведения окисления игла ACM с жёсткостью K = 1 H/м и приложенным к ней напряжением -10 или -8 B подводилась к поверхности образца с силой (контактный режим работы ACM), соответствующей обратному изгибу кантилевера -4 нм, и в таком состоянии передвигалась по заданным направлениям со скоростью, эквивалентной 1 с в каждой точке изображения (1 пиксель), что при изображении размером 512×512 пикселей на 2 мкм соответствовало ~ 4 нм/с. Общее время набора Θ от 30 до 75 % и прохождения всего пути окисления составляло от 20 до 30 мин. Перед окислением в отсутствие напряжения были тщательно измерены изгибы кантилевера при подводе и отводе иглы от поверхности в зависимости от Θ , которые фиксировались системой ACM за счёт отклонения лазерного луча, отражённого от обратной стороны балки кантилевера.

Результаты и обсуждение.

Взаимодействие зонда АСМ с поверхностью образца в отсутствие приложения потенциала. На рис. 1, а схематически показаны положения и изгибы (сплошные линии) кантилевера относительно поверхности при подводе (положения 1-4) и отводе иглы ACM (положения 5-9) к поверхности в стационарном (неколебательном) режиме для фиксированной Θ . Штриховыми линиями отмечены равновесные положения кантилевера. Данная схема построена на основе реальных измерений изгибов кантилевера в зависимости от Θ (рис. 1, b-d) и необходима для понимания процесса формирования мениска воды под иглой АСМ. Как следует из схемы, при подводе иглы к поверхности и её отводе балка кантилевера претерпевает смену изгиба (выпуклый — вогнутый) относительно поверхности, причём её конечное положение 9 не является эквивалентным начальному при подводе иглы 1. В рамках модели действия капиллярных сил на иглу АСМ [7] при контакте иглы с поверхностью воды происходят её смачивание и образование мениска, после чего силы поверхностного натяжения приводят к скачкообразному прилипанию иглы к подложке (см. рис. 1, b), при котором изгиб кантилевера изменяется от положения 2 к 4. При отводе иглы мениск удерживает его у поверхности подложки силами поверхностного натяжения, а затем игла скачком отрывается от поверхности, и изгиб кантилевера меняется от положения 5 до 8. После этого игла переходит в равновесное состояние 9.

На рис. 1, с представлены результаты прямых измерений кривизны балки кантилевера при подводе и отводе иглы от поверхности для Θ 50 % (розовый цвет) и 60 % (синий). Значения, отложенные по оси абсцисс, соответствуют расстояниям иглы до поверхности, задаваемым в АСМ без учёта изгиба кантилевера. По оси ординат отложены значения кривизны кантилевера относительно равновесного положения, измеренные с высокой точностью при отклонении лазерного луча. Красной пунктирной линией показана ожидаемая классическая зависимость потенциала Леннарда-Джонса для подобного взаимодействия (игла—твёрдое тело) двух неполярных твёрдых тел в отсутствие плёнки влаги [19, 20]. В этом случае следовало ожидать эквивалентной смены возмущённого и невозмущённого состояний кантилевера при подводе и отрыве иглы АСМ в точке контакта с подложкой. Однако наши измерения показывают, что силы, приводящие к искривлению кантилевера при подводе и отводе иглы от поверхности, неэквивалентны (см. рис. 1, c) и связаны с формированием мениска воды под иглой ACM, который увеличивает силу отрыва иглы. Тот факт, что эти силы при отводе не только в три раза превышают таковые при подводе, но и сильнее растут с увеличением Θ (см. рис. 1, d), указывает на увеличение ширины мениска с ростом Θ и площади контакта воды с иглой, приводящее к усилению поверхностного натяжения. Важно отметить, что вплоть до достижения $\Theta \sim 45~\%$ формирование мениска не происходит или происходит в неустойчивом режиме, о чём свидетельствует большой разброс точек на графике.



Рис. 1. Схема процессов взаимодействия иглы ACM с поверхностью образца при наличии плёнки в соответствующей зависимости изгиба кантилевера: a — схема изменений изгиба кантилевера при подводе и отводе иглы ACM к поверхности в отсутствие приложения потенциала, построенная на основе реальных измерений (представленных на c, d); b — схема формирования мениска воды под иглой радиусом 5 нм в прижатом к поверхности состоянии; c — зависимость величины изгиба кантилевера (отклонения от равновесного положения) от расстояния иглы до поверхности (при подводе иглы — положительные значения вдоль оси X, а при её отводе — отрицательные) при $\Theta = 50 \%$ (розовый цвет); d — зависимость максимального значения изгиба кантилевера (светло-зелёные ромбы) и отводе (тёмно-зелёные квадраты) иглы от поверхности

Из представленного анализа можно сделать следующие выводы: 1) на взаимодействие иглы ACM с поверхностью в контактном режиме без приложения потенциала влияет адсорбированная на поверхности вода; 2) изменение Θ приводит к изменению эффективной площади мениска, что предполагает возможность управления площадью реакции ЛАО и, соответственно, латеральным разрешением; 3) в отсутствие электрического поля устойчивый мениск в зоне игла—поверхность появляется при $\Theta > 45\%$; 4) после калибровки данный метод может служить способом измерения влажности атмосферы или толщины жидкости (при отводе иглы), смачивающей поверхность.

Процесс ЛАО поверхности Si(111). На рис. 2 приведены топографические ACM-изображения линий ЛАО, полученных при изменении Θ от 35 до 75 % в процессе



Рис. 2. Топографические ACM-изображения поверхности Si(111) с линиями ЛАО, полученными при изменении Θ в ходе сканирования в контактном режиме, при потенциалах: -10 В (*a*) и -8 В (*b*)



Рис. 3. Зависимость высоты линий ЛАО от Θ для U=-10В (верхняя кривая)
иU=-8В (нижняя кривая)

сканирования (1 с на пиксель) при двух потенциалах: -10 В (рис. 2, *a*) и -8 В (рис. 2, *b*). Видно, что в первом случае (-10 В) ширина линий в интервале $\Theta \approx 35$ –40 % не увеличивается, а при $\Theta > 40$ % заметно (линейно) растёт. Во втором случае (-8 В) окисление при $\Theta < 40$ % не реализуется совсем, а для $\Theta > 40$ % фактически отсутствует рост линий в ширину. При этом высота линий ЛАО, начиная с $\Theta \sim 40$ %, линейно растёт для обоих потенциалов (рис. 3).

Такой сложный характер ЛАО в зависимости от U и Θ указывает на то, что при формировании мениска/мостика воды под иглой ACM в контактном режиме оба параметра могут быть лимитирующими. Чтобы это понять, необходимо обратиться к известным данным по изучению ЛАО в полуконтактном режиме работы ACM, на основе которых была разработана модель образования мостика воды за счёт приложения потенциала к зонду [8, 9, 17]. Сравнение данных работы [9] по ширине структуры ЛАО (~160 нм), полученной в полуконтактном режиме при расстоянии иглы до поверхности 5 нм, с шириной линии ЛАО в контактном режиме (~150 нм, см. рис. 2, b) при одинаковых параметрах U = -8 В, $\Theta = 50 \%$ и $h_{cr} \sim 2$ нм показывает их одинаковость. Это подтверждает идентичность процессов ЛАО в обоих режимах АСМ при расстояниях иглы до поверхности в пределах 5 нм. В любом случае для инициации окисления величина электрического поля должна достигать критического значения $E_{cr} \sim 10^7$ В/см [5, 9]. Тот факт (см. рис. 2, *a*), что при малом U = -8 В, немного превышающем $U_{cr} = -6$ В при $h_{cr} \sim 2$ нм [11], окисление Si не происходит при $\Theta < 40 \%$ и ширина ЛАО не растёт с увеличение $\Theta > 40 \%$, указывает на независимость от формирования мениска и появление ограничений электрохимической реакции под иглой АСМ. В то же время для больших U окисление становится зависимым от формирования мениска, за исключением малых Θ . В этой особой точке молекулярно-динамические расчёты [8] обнаруживают скачкообразную природу формирования водяного столбика при достижении E_{cr} при наличии молекулярной капли воды на поверхности, что уточняет механизм окисления при малых Θ .

Суммируя полученные результаты и имеющиеся в научной литературе данные [5, 7–9, 11], схематически процесс ЛАО поверхности Si(111), покрытой естественным оксидом толщиной ~2 нм, в зависимости от величины U и Θ может быть представлен в виде матрицы $U \times \Theta$ (рис. 4), в которой параметр, отвечающий за процесс ЛАО, обозна-



Рис. 4. Схема ЛАО в зависимости от U и Θ . Красной пунктирной линией отмечен уровень электрического поля $E = E_{cr} \sim 10^7$ В/см, а сиреневыми линиями показаны распределения поля относительно уровня E_{cr} , взятые из [5], для различных потенциалов. Жёлтым цветом обозначена зона окисления, ограниченная полем, зелёным — зона окисления, ограниченная формированием мениска, а бежевым — полевой столбик воды, возникающий при достижении E_{cr} из плоской молекулярной капли [8]. Высота оксидной линии $h \sim \Delta E$, где $\Delta E = E - E_{cr}$

чен словами «поле» и «капилляр». При $U = U_{cr} = -6$ В процесс ЛАО на поверхности Si с толщиной естественного оксида ~2 нм не реализуется при любых значениях Θ изза невозможности туннелирования электронов, необходимых для окисления кремния [11]. Схематически этот случай мы отобразили как отсутствие достижения величины E_{cr} для данного U. Для U = -8 В и $\Theta < 40$ %, когда ЛАО также отсутствует, а при $\Theta > 40$ % оксидные линии не растут в ширину, такое ограничение роста может быть схематически представлено как небольшое превышение электрического поля относительно E_{cr} . В этом случае ширина линий ЛАО определяется проекцией пересечения распределения поля с E_{cr} (жёлтая зона). При U = -10 В поле становится настолько сильным, что даже при малом $\Theta < 40$ %, как показано в [8], под иглой АСМ формируется тонкий столбик воды. Однако при таком поле и большой влажности $\Theta > 40$ % латеральный рост линий ЛАО ограничивается ростом ширины мениска воды под зондом АСМ, поскольку в противном случае наблюдалось бы бесконечное уширение линий ЛАО при дальнейшем увеличении напряжения на зонде, что в эксперименте никогда не наблюдается.

Таким образом, проведённый анализ показывает, что контроль эффективной площади мостика/мениска воды под зондом ACM для управления латеральным разрешением (ширины линии) ЛАО возможен, хотя требует учёта многих параметров, начиная с шероховатости и толщины естественного оксида на поверхности и заканчивая выбором необходимой влажности и напряжения на зонде ACM. Предельное латеральное разрешение ACM-литографии может быть получено в условиях минимизации влажности и использования повышенного напряжения на зонде для формирования тонкого токового жгута за счёт полевой капиллярной конденсации пара.

Заключение. Процесс ЛАО поверхности Si(111) под зондом ACM исследован в зависимости от влажности окружающей среды $\Theta = 35-75$ % при двух напряжениях U (-8 и -10 B) с учётом формирования мениска воды за счёт действия капиллярных сил или электрического поля. При малых $\Theta < 40$ % и малом U = -8 В ни капиллярных сил, ни электрического поля для реализации ЛАО не достаточно — необходимо увеличение U до -10 В, которое обеспечивает полевое образование мостика воды [8]. При больших $\Theta \ge 40$ % и малом U = -8 В ограниченный рост оксида лимитируется электрохимической реакцией под зондом ACM за счёт небольшого превышения поля над E_{cr} , тогда как при увеличение напряжения до -10 В значительный рост оксида в высоту и ширину связан с увеличением ширины мениска за счёт капиллярного взаимодействия паров воды с иглой ACM.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-72-30023) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Наноструктуры» в Институте физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ryu Yu. K., García R. Advanced oxidation scanning probe lithography // Nanotechnology. 2017. 28, N 14. 142003. DOI: 10.1088/1361-6528/aa5651. P. 128–133.
- Polyakova V. V., Kots I. N., Smirnov V. A., Ageev O. A. Nanoscaled profiling of silicon surface via local anodic oxidation // Russian Microelectronics. 2019. 48, Iss. 2. P. 66–71.
- Chung T.-H., Liao W.-H., Lin S.-Y. The fabrication of nanomesas and nanometal contacts by using atomic force microscopy lithography // Journ. Appl. Phys. 2010. 108, Iss. 9. 094316. DOI: 10.1063/1.3504654.
- Held R., Vancura T., Heinzel T. In-plane gates and nanostructures fabricated by direct oxidation of semiconductor heterostructures with an atomic force microscope // Appl. Phys. Lett. 1998. 73, Iss. 2. P. 262–264.

- Hu K., Wang Q., Wangyang P. Role of electric field distribution in local anodic oxidation // Proc. of the Int. Conf. Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO). Xi'an, China, 29 Aug. – 1 Sept., 2012. P. 128–133.
- Binggeli M., Mate C. M. Influence of water vapor on nanotribology studied by friction force microscopy // Journ. Vac. Sci. Technol. 1995. 13, Iss. 3. P. 1312–1315.
- Pakarinen O. H., Foster A. S., Paajanen M. Towards an accurate description of the capillary force in nanoparticle-surface interactions // Model. and Simul. Mater. Sci. and Eng. 2005. 13, N 7. P. 1175–1186.
- Cramer T., Zerbetto F., García R. Molecular mechanism of water bridge buildup: Fieldinduced formation of nanoscale menisci // Langmuir. 2008. 24, Iss. 12. P. 6116–6120.
- García R., Calleja M., Rohrer H. Patterning of silicon surfaces with noncontact atomic force microscopy: Field-induced formation of nanometer-size water bridges // Journ. Appl. Phys. 1999. 86, Iss. 4. P. 1898–1903.
- Dubois E., Bubendorff J.-L. Kinetics of scanned probe oxidation: Space-charge limited growth // Journ. Appl. Phys. 2000. 87, Iss. 11. P. 8148–8154.
- Kozhukhov A. S., Scheglov D. V., Fedina L. I., Latyshev A. V. The initial stages of atomic force microscope based local anodic oxidation of silicon // AIP Advances. 2018. 8, Iss. 2. 025113. DOI: 10.1063/1.5007914.
- Ley L., Teuschler T., Mahr K. Kinetics of field-induced oxidation of hydrogen-terminated Si(111) // Journ. Vac. Sci. Technol. B. 1996. 14, Iss. 4. P. 2845–2849.
- Himpsel F. J., McFeely F. R., Taleb-Ibrahimi A. et al. Microscopic structure of the SiO₂/Si interface // Phys. Rev. B. 1988. 38, Iss. 9. P. 6084–6096.
- Cabrera N., Mott N. F. Theory of the oxidation of metals // Rep. Prog. Phys. 1949. 12, N 1. P. 163–184.
- Uematsu M., Kageshima H., Shiraishi K. Microscopic mechanism of thermal silicon oxide growth // Comput. Mater. Sci. 2002. 24, Iss. 1–2. P. 229–234.
- Wang X., Theogene B., Mei H. et al. Impact of various parameters on nanostructures fabrication mechanism on silicon surface with AFM tip induced local anodic oxidation // Ferroelectrics. 2019. 549, Iss. 1. P. 70–77.
- García R., Calleja M., Pérez-Murano F. Local oxidation of silicon surfaces by dynamic force microscopy: Nanofabrication and water bridge formation // Appl. Phys. Lett. 1998. 72, Iss. 18. P. 2295–2297.
- Avouris P., Martel R., Hertel T., Sandstrom R. AFM-tip-induced and current-induced local oxidation of silicon and metals // Appl. Phys. A. 1998. 66. P. S659–S667.
- Jones J. E. On the determination of molecular fields. II. From the equation of state of a gas // Proc. Roy. Soc. London A. 1924. 106, Iss. 738. P. 463–477.
- 20. Sarid D. Scanning force microscopy: With applications to electric, magnetic, and atomic forces. N.-Y.: Oxford University Press, 1924. 284 p.

Поступила в редакцию 22.05.2024 После доработки 25.06.2024 Принята к публикации 05.07.2024