

Linets Lyudmila Gennad'evna

E-mail: linetslg@gmail.com.

Phone: +78634371611.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Postgraduate Student.

Volkov Evgeniy Yurievich

E-mail: eyvolkov@gmail.com.

Phone: +78634371611.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Postgraduate Student.

Grigoriev Mikhail Nikolaevich

E-mail: mikhailgregoryev@mail.ru.

Phone: +78634371611.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Postgraduate Student.

УДК 539.216.2

В.И. Шевяков

ЛОКАЛЬНОЕ ЗОНДОВОЕ ОКИСЛЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ

Цель работы связана с анализом основных проблем, возникающих при реализации локального зондового окисления полупроводниковых подложек и сверхтонких металлических пленок. Основная задача – теоретический анализ кинетики локального зондового окисления, выявление факторов, определяющих его производительность. Исследованы особенности кинетики локального зондового окисления сверхтонких пленок металлов V, Nb, Ta, Ti, TiN, W. Установлено, что кинетику процесса определяют такие свойства окисляемого материала, как его удельное сопротивление, наличие на поверхности естественной оксидной пленки и ее толщина, соотношение удельных плотностей металла и оксида, электрохимическая константа процесса окисления.

Атомно-силовая микроскопия; локальное зондовое окисление; производительность метода.

V.I. Shevyakov

LOCAL PROBE OXIDATION AND IT'S MAIN PROBLEMS

The main purpose of this work involves problem analysis encountered during local probe oxidation of semiconductor wafers and ultra-thin metal films. Main goal of presented work is theoretical analysis of local probe oxidation kinetics, to identify factors that determine its performance. Distinctive kinetics features were studied for local probe oxidation of ultrathin V, Nb, Ta, Ti, TiN, W films. It was shown that kinetics of process are determined properties of material. They were specific resistance, presence of natural oxide film, correlations of specific density of metal and oxide, electrochemical constant of oxidation process. Vanadium was chosen as the best metal that provide maximum productivity of anodic oxidation.

Atomic force microscopy; local probe oxidation; productivity of method.

Введение. Для создания наноструктур в настоящее время используются как литографические, так и нелитографические методы. Последние являются более доступными в условиях лабораторных исследований. Среди них можно выделить метод, основанный на использовании атомно-силовой микроскопии (АСМ). Это метод локального зондового окисления проводящих материалов (полупроводниковых подложек и сверхтонких металлических пленок), который применяют для локальной модификации проводящих свойств поверхности и для изготовления ряда активных элементов нанoeлектроники [1–2].

Однако широкое использование данного метода сдерживается рядом существующих проблем. В первую очередь это разрешающая способность метода и его производительность. Разрешающая способность зависит от относительной влажности окружающей среды, параметров подаваемого напряжения, конструктивных параметров проводящего кантилевера (радиус кривизны острия иглы, материал проводящего покрытия), положения иглы зонда относительно окисляемой металлической поверхности, определяемого величиной усилия ее прижатия, величины общего сопротивления системы “проводящий кантилевер – окисляемая поверхность”. Используя оптимальные физико-технологические параметры процесса и сверхострые проводящие кантилеверы, в настоящее время можно достичь латерального размера локальных оксидных областей, равного ~ 10 нм [3].

Серьезная проблема данного метода связана с его низкой производительностью. Решение проблемы требует уменьшения длительности процесса, обеспечения при этом эффективное протекание зондового окисления. Для решения данной задачи необходим поиск перспективных материалов с высокой скоростью анодного зондового окисления.

В настоящей работе процесс локального зондового окисления исследован теоретически с физико-химических позиций и проведен сравнительный анализ кинетики локального зондового окисления различных сверхтонких пленок металлов в сопоставимых условиях с целью определения свойств материалов, которые бы обеспечивали повышенную производительность процесса.

Физико-химическое представление процесса локального зондового окисления. Согласно представлениям о кинетике анодного окисления металлов толщина образующегося оксида зависит от приложенного потенциала и длительности процесса. Эта зависимость описывается интегральной формой записи закона Фарадея, представленной в [1]:

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

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 – выход по току, z – число электронов, необходимых для проте-

кания реакции окисления, $\chi = \frac{A_{ox}}{\rho_{ox} z F}$ – электрохимическая константа процесса окисления.

В [1] авторы также показали, что закон изменения толщины оксида при потенциостатическом окислении имеет вид

$$h_{ox}(t) = \frac{U - U_0}{E} \left(1 - \exp\left(-\frac{E \chi}{R_c S} t\right) \right), \quad (2)$$

где U – величина клеммного напряжения, U_0 – пороговое напряжение процесса образования оксидной пленки, E – напряженность электрического поля в диэлектрике, R_c – сопротивление системы “проводящая поверхность – проводящий образец”.

Однако при создании модели процесса зондового окисления авторы не учитывали имеющее место в сканирующем зондовом микроскопе приборное ограничение величины тока.

Выражение (2) справедливо для случая $R_c > R_{ин}$, где $R_{ин}$ – сопротивление источника питания АСМ. В данном случае $R_c = (U - U_0)/I$, где $I < I_{max}$ – максимально возможная величина тока, протекающего в системе.

При $R_c = (U - U_0)/I_{max}$ и меньших значениях сопротивлений в системе «проводящий кантилевер – проводящая поверхность» протекает постоянный ток, ограниченный величиной I_{max} . Другими словами, при окислении высокопроводящих образцов кантилеверами с малым сопротивлением возможен случай $R_c < R_{ин}$ и имеет место комбинированный режим анодирования, когда в течение времени от 0 до t_1 рост окисла осуществляется в гальваностатическом режиме, при этом толщина оксида растет по линейному закону:

$$h_{ox}(t) = \frac{\eta\chi}{S} I_{max} t. \quad (3)$$

Гальваностатический режим осуществляется до момента t_1 , когда толщина оксида достигнет значения, равного $U - U_0/E$. После этого процесс осуществляется в потенциостатическом режиме, когда за очень короткий промежуток времени ток спадает до 0.

Таким образом, при $R_c < R_{ин}$ с учетом выражения (3) толщина оксида описывается выражением

$$h_{ox}(t) = \begin{cases} \frac{\eta\chi}{S} I_{max} t, & t \leq t_1, \\ \frac{U - U_0}{E}, & t > t_1. \end{cases} \quad (4)$$

Данный режим позволяет более воспроизводимо контролировать толщину растущего оксида, так как скорость роста оксида постоянна.

Значение времени осуществления гальваностатического режима процесса локального зондового окисления при максимальной величине тока 10 нА и при клеммном напряжении 10 В составило ~ 1 мс. Для процесса локального зондового окисления эта величина довольно значительна, поскольку при локальном зондовом окислении длительность импульсов клеммного напряжения варьируют от сотен микросекунд до десятков миллисекунд. Данным обстоятельством не следует пренебрегать при локальном зондовом окислении высокопроводящих образцов.

Влияние материальных констант на кинетику процесса локального зондового окисления. В технике сканирующей зондовой микроскопии удастся измерить не толщину оксида, а изменение высоты выступа слоя оксида относительно уровня неокисленной поверхности металла – (Δh_{ox}) . Образование оксида металла всегда сопровождается изменением объема твердой фазы. Это приводит к тому, что из пленки металла толщиной h_{Me} образуется пленка оксида толщиной h_{ox} , которая определяется соотношением:

$$h_{ox} = \frac{\rho_{Me} A_{ox}}{\rho_{ox} A_{Me}} h_{Me} = k h_{Me}, \quad (5)$$

где ρ_{Me} , A_{Me} , ρ_{ox} , A_{ox} – удельные плотности и молярные массы металла и оксида соответственно, k – коэффициент, определяющий изменение положения внешней поверхности растущей пленки относительно исходной поверхности металла.

На основании уравнений (2) и (5) выражение для Δh_{ox} принимает вид

$$\Delta h_{ox}(t) = \frac{(k-1)(U-U_0)}{kE} \left(1 - \exp\left(-\frac{E\chi}{R_c S} t\right) \right). \quad (6)$$

Согласно (5) и (6), скорость процесса модифицирования исходной пленки металла зависит от электрических режимов окисления и от физико-химических свойств рассматриваемой системы, таких как удельное сопротивление металла, соотношение удельных плотностей металла и оксида, напряженность электрического поля в растущем оксиде и электрохимическая константа процесса окисления.

Величина напряженности электрического поля в растущем оксиде для указанных металлов составляет примерно одинаковую величину – $(3,5-5) \cdot 10^6$ В/см [4].

В табл. 1 приведены данные сравнительного анализа величин материальных констант, определяющих параметры анодного окисления ряда систем металл/анодный оксид.

Таблица 1

**Характеристики процесса локального зондового окисления
различных металлов**

Me/Me_xO_y	k	$(k-1)/k$	$\chi, \text{см}^3/\text{А}\cdot\text{с}$	$\rho_{\text{Me}}, 10^{-6} \text{Ом}\cdot\text{м}$
Ti/TiO ₂	1,76	0,43	$4,86 \times 10^{-5}$	0,480
TiN/TiO ₂	1,65	0,39	$1,9 \times 10^{-4}$	0,850
V/V ₂ O ₅	3,03	0,67	$5,61 \times 10^{-5}$	0,248
W/WO ₂	1,87	0,47	$4,62 \times 10^{-5}$	0,055
Nb/Nb ₂ O ₅	2,69	0,63	$6,16 \times 10^{-5}$	0,140
Ta/Ta ₂ O ₅	2,32	0,57	$5,24 \times 10^{-5}$	0,155

Значения удельного сопротивления металлов в таблице приведены для случая объемных материалов.

Исходя из проведенного выше теоретического анализа процесса зондового окисления металлов и данных таблицы, можно заключить, что из перечисленного ряда металлов V потенциально должен обладать наиболее высокой скоростью процесса окисления.

Приведенные данные могут служить основой для анализа скорости зондового окисления металлов, однако справедливость таких оценок требует экспериментального подтверждения.

Методика эксперимента. В качестве объектов для исследования процесса локального зондового окисления использовали сверхтонкие пленки V, Nb, Ta, Ti, TiN, W толщиной 10 нм, нанесенные методом импульсно-плазменного осаждения [5] на поверхность термически окисленных кремниевых подложек. Для нанесения металла использовали мишени из плавных в вакууме металлов 99,999 % чистоты.

Зондовое окисление проводили на воздухе с использованием сканирующего зондового микроскопа СОЛВЕР Р47 в контактной моде в потенциостатическом режиме при постоянной относительной влажности окружающей среды (30 %). В качестве зондов для осуществления локального зондового окисления использовали кремниевые кантилеверы с проводящим покрытием на основе W₂C.

В качестве примера на рис. 1 приведены данные исследования кинетики процесса локального зондового окисления тантала. Здесь отдельные полоски формировали при подаче на иглу кантилевера различного напряжения (1–10 В, 2–9 В, 3–8 В, 4–7 В).

Результаты исследования показали, что кинетика локального зондового окисления сверхтонких металлических пленок согласуется с теорией электрохимического анодирования макро- и микрообъектов. Различные металлы характеризуются различной скоростью роста оксида. Выявлено, что быстрее всех окисляется V, а наиболее медленно растет оксид на Ti, что подтверждают теоретические оценки, приведенные на основании данных табл. 1. Скорость окисления остальных исследованных металлов находится в промежуточном значении между характерными для Nb и Ti.

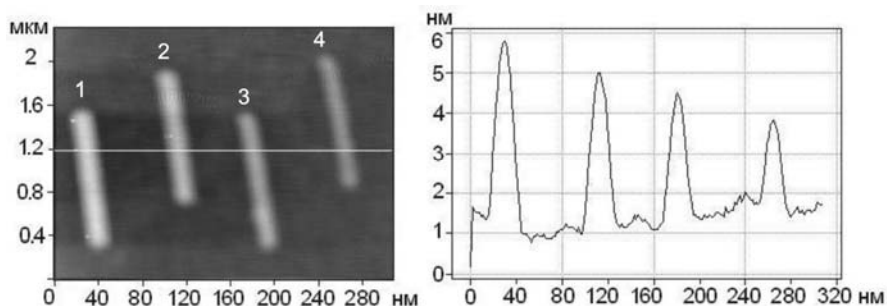


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности пленки тантала после ее локального зондового окисления (а) и профиль сечения поверхности поперек оксидных полосок (б)

Таким образом, показано, что скорость процесса окисления зависит от электрических режимов окисления и от физико-химических свойств рассматриваемой системы, таких как свойства окисляемого металла (удельное сопротивление, наличие на поверхности естественного окисла и его толщина), соотношение удельных плотностей металла и оксида, электрохимическая константа процесса окисления. Выявлено, что из исследованного ряда металлов для осуществления на их основе метода локального зондового окисления наиболее предпочтительным является ванадий, как обеспечивающий максимальную скорость окисления, а следовательно, повышенную производительность метода.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Lemeshko S., Gavrilov S., Shevyakov V., Roschin V. and Solomatenko R. Investigation of tip-induced ultra thin Ti film oxidation kinetics // *Nanotechnology*. – 2001. – Vol. 12, № 3. – P. 273-276.
2. Jen Fin Lin, Chih Kuang Tai, Shuan Li Lin. Theoretical and experimental studies for nano-oxidation of silicon wafer by ac atomic force microscopy // *J. Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 99. – P. 054312-1 – 054312-11.
3. Гаврилов С.А., Путьря М.Г., Шевяков В.И. Наноструктуры и элементы нанoeлектроники на базе метода локального зондового окисления // *Нанотехнологии в электронике / Под ред. Ю.А. Чаплыгина*. – М.: Техносфера, 2005. – С. 73-98.
4. Юнг Л. Анодные оксидные пленки. – Л.: Энергия, 1967. – 232 с.
5. Anders S., Raoux S., Krishnan K. et al. Plasma distribution of cathodic arc deposition systems // *J. Appl. Phys.* – 1996. – Vol. 79. – P. 6785-6789.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор Д.Г. Громов.

Шевяков Василий Иванович

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Московский государственный институт электронной техники (технический университет)”.

E-mail: shev@dsd.miee.ru.

124498, г. Москва, Зеленоград, пр. 4806, 5.

Тел.: 89859766123.

Д.т.н.; профессор.

Shevyakov Vasily Ivanovitch

Moscow Institute of Electronic Technology (Technical University).

E-mail: shev@dsd.miee.ru.

5, 4806-th Street, Moscow, Zelenograd, 124498, Russia.

Phone: +79859766123.

Dr. of Eng. Sc., Professor.