

08

## Моделирование процесса формирования оксидных наноразмерных структур методом локального анодного окисления поверхности металла

© В.И. Авилов, О.А. Агеев, Ю.Ф. Блинов, Б.Г. Коноплев, В.В. Поляков, В.А. Смирнов, О.Г. Цуканова

Южный федеральный университет,  
347928 Таганрог, Россия  
e-mail: ageev@sfnedu.ru

(Поступило в Редакцию 13 марта 2014 г.)

Представлена комплексная модель локального анодного окисления металлов, которая учитывает процессы, происходящие в системе зонд-подложка: в атмосфере сухого воздуха, в парах воды и в пленке воды, адсорбированной на поверхности подложки. Показано, что процесс локального анодного окисления происходит за счет генерации ионов кислорода в результате разложения молекул воды в электрическом поле, при этом доминирующим источником окислителя является пленка адсорбированной на поверхности подложки воды. Результаты численного моделирования процесса локального анодного окисления титана показывают хорошую корреляцию с экспериментальными зависимостями высоты оксидных наноразмерных структур от длительности локального анодного окисления, что подтверждает эффективность разработанной модели. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических процессов формирования элементов нанoeлектроники методом локального анодного окисления.

### Введение

Развитие производства электронных компонентов и устройств основано на применении методов нанотехнологии при разработке и исследовании технологических процессов формирования структур элементов с высоким пространственным разрешением [1]. Локальное анодное окисление (ЛАО) с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) является альтернативным методом нанолитографии, позволяющим решить ряд проблем классических методов формирования наноразмерных структур, связанных с использованием источников излучения, сложностью и высокой стоимостью литографических систем, а также большими временными затратами на выполнение технологических процессов. Метод ЛАО позволяет формировать оксидные наноразмерные структуры (ОНС) на поверхности различных материалов, которые могут быть применены при разработке и создании элементов микро- и нанoeлектроники, резистивной памяти, литографических масок, а также каталитических центров активации роста нитевидных наноструктур [2–7]. При этом для изготовления элементов резистивной памяти широкое применение получили ОНС на основе  $\text{TiO}_2$  [8].

Однако, несмотря на большое количество экспериментальных данных, механизмы процесса ЛАО металла недостаточно изучены, при этом не существует теоретической модели, позволяющей универсально описать зависимости толщины оксидных наноразмерных структур от времени ЛАО. В работе [9] показано, что ионы окислителя и/или ионы полупроводниковой подложки диффундируют под действием электрического поля, при этом реакция окисления может происходить на границе раздела окисел/подложка, на границе жидкость/оксид, а

также внутри растущего оксидного слоя. Модель в работе [10] предполагает, что на начальной стадии процесса ЛАО внутри растущего оксида происходит генерация пространственного заряда, в результате чего происходит снижение напряженности электрического поля, потока мигрирующих ионов кислорода и, следовательно, уменьшение скорости роста оксида. Согласно теории, представленной в [11], при ЛАО вероятно протекание химической реакции с образованием групп  $\text{H}_3\text{O}^+$ , что уменьшает скорость окисления за счет снижения концентрации ионов группы  $\text{OH}^-$ . В работе [12] представлена модель ЛАО, согласно которой зависимость толщины ОНС зависит от приложенного потенциала и длительности процесса, при этом такая зависимость описывалась интегральной формой закона Фарадея. Кроме того, существуют эмпирические модели, которые аппроксимируют экспериментальные зависимости степенными функциями [11].

Целью работы является разработка комплексной модели процесса формирования оксидных наноразмерных структур на поверхности металлической подложки методом локального анодного окисления, учитывающая процессы массопереноса под действием электрического поля, а также протекание электрического тока в системе зонд-подложка.

### Описание модели

Формирование оксидных наноразмерных структур на поверхности металлической подложки методом локального анодного окисления может быть связано с переносом ионов кислорода в электрическом поле через оксид к поверхности подложки, где происходит реакция

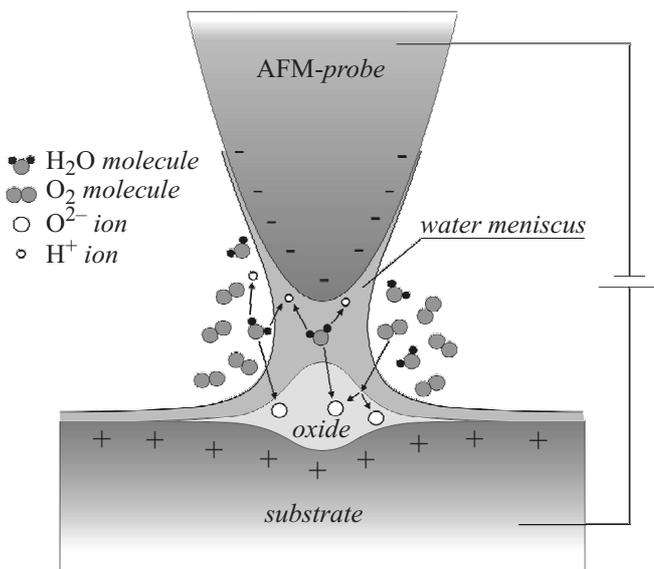


Рис. 1. Схема процесса локального анодного окисления.

окисления. Разработанная модель предполагает, что в процессе роста ОНС участвует три возможных источника окислителя: атмосферный кислород, пары воды в воздухе и адсорбированная на поверхности подложки вода (рис. 1). Поэтому в модели рассматривается три частных случая ЛАО: окисление в сухом воздухе, в парах воды и в пленке адсорбированной воды (рис. 2).

Необходимым условием нахождения плотности потока ионов кислорода является определение величины напряженности электрического поля в системе зонд-подложка. Для этого проводится разбиение активной

области между зондом и подложкой на две части. При этом распределение потенциалов в области I (сухой воздух, пары воды или вода)  $V_a$  и области II (слой оксида)  $V_o$ , представленных на рис. 2, описываются уравнением Пуассона:

$$\begin{cases} \nabla(\epsilon_a \nabla V_a) = 0, \\ \nabla(\epsilon_o \nabla V_o) = 0, \end{cases} \quad (1)$$

где  $\epsilon_a$  и  $\epsilon_o$  — диэлектрические проницаемости окислительной среды и оксида.

Решение системы уравнений (1) с учетом граничных условий, отражающих значения потенциала на границах  $z_1$  и  $z_3$  и непрерывность потенциала и напряженности электрического поля на границе  $z_2$ , приводит к итоговым выражениям распределения потенциалов в системе зонд-подложка, зависящих от толщины оксида  $h(t)$ :

$$\begin{cases} V_a(z) = -\frac{U[h(t)+\epsilon_o/\epsilon_a(z-h(t))]}{h(t)+\epsilon_o/\epsilon_a L}, & z_2 \leq z \leq z_3, \\ V_o(z) = -\frac{Uz}{h(t)+\epsilon_o/\epsilon_a L}, & z_1 \leq z \leq z_2, \end{cases} \quad (2)$$

где  $U$  — разность потенциалов,  $L$  — расстояние от зонда до поверхности оксида (толщина окислительной среды).

Отсюда можно определить напряженность электрического поля в областях I и II:

$$\begin{cases} E_a = \frac{U\epsilon_o/\epsilon_a}{h(t)+\epsilon_o/\epsilon_a L}, \\ E_o = \frac{U}{h(t)+\epsilon_o/\epsilon_a L}. \end{cases} \quad (3)$$

Для расчета зависимости толщины ОНС от длительности импульса приложенного напряжения необходимо определить количество ионов окислителя, участвующих

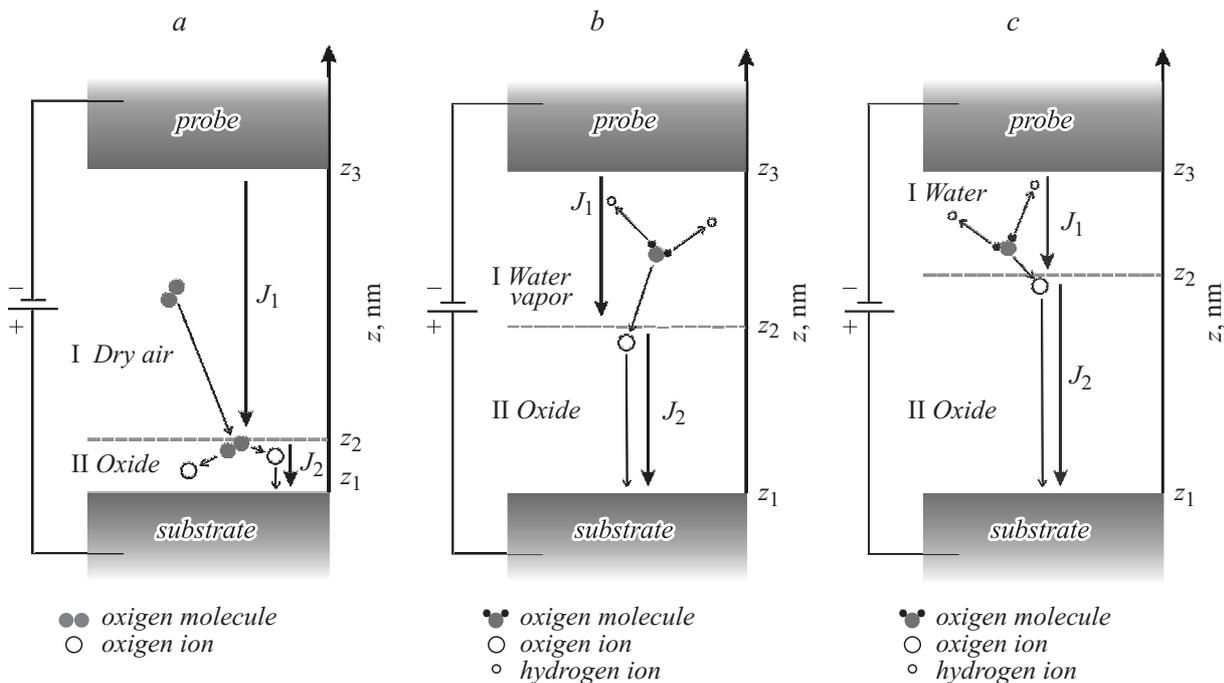


Рис. 2. Схема генерации и переноса ионов кислорода при локальном анодном окислении подложки металла: a — в сухом воздухе, b — в парах воды, c — в пленке адсорбированной воды.

Выражение для плотности потока ионов кислорода

Коэффициент	Окисление		
	В сухом воздухе	В парах воды	В пленке воды
$A, \text{ s/m}$	$\frac{L}{D_A}$	$\frac{\exp(\frac{\mu_a E_a L}{D_a}) - 1}{\mu_a E_a}$	$\frac{\exp(\frac{\mu_a E_a L}{D_a}) - 1}{\mu_a E_a}$
$B, 1/\text{m}^3$	$2 \frac{p_{\text{O}_2}}{kT}$	$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{kT} H_m \exp(\frac{\mu_a E_a L}{D_a})$	$\frac{\rho N_A}{M} \exp(\frac{\mu_a E_a L}{D_a})$
$C, \text{ s/m}$		$\frac{\exp(-\frac{\mu_o E_o h}{D_o}) - 1}{\mu_o E_o} - \frac{\exp(-\frac{\mu_a E_a h}{D_a})}{s}$	

в процессе окисления металлической подложки и характеризуемое плотностью их потока от зонда к подложке. Для этого был рассмотрен процесс переноса кислорода в системе зонд-подложка. При этом предполагалось, что в случае окисления в атмосфере сухого воздуха происходит диффузия молекул кислорода через область I к поверхности оксида. В результате эмиссии электронов с поверхности зонда молекулы кислорода в оксиде получают дополнительный отрицательный заряд и распадаются на ионы, которые в дальнейшем перемещаются в электрическом поле через слой оксида к поверхности подложки (рис. 2, а). В таком случае процесс переноса молекул кислорода в области I определяется плотностью потока  $J_1$ :

$$J_1 = -D_a \frac{\partial N_1}{\partial z}, \tag{4}$$

где  $N_1$  и  $D_a$  — концентрация и коэффициент диффузии молекул кислорода в воздухе.

Предполагается, что на границе раздела  $z_3$  (рис. 2, а) концентрация молекул кислорода определяется соотношением

$$N_1(z_3) = \frac{p_{\text{O}_2}}{kT}, \tag{5}$$

где  $p_{\text{O}_2}$  — парциальное давление кислорода в воздухе,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура.

Для случая ЛАО металла в парах воды или в пленке адсорбированной на поверхности воды (рис. 2, б, с) предполагается, что в области I происходит разложение молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в электрическом поле и перенос образовавшихся ионов кислорода через эту область к поверхности растущего оксида (рис. 2, б, с), характеризуемый плотностью потока ионов кислорода  $J_1$ :

$$J_1 = -D_a \frac{\partial N_1}{\partial z} - \mu_a E_a N_1(z), \tag{6}$$

где  $D_a$  и  $\mu_a$  — коэффициент диффузии и подвижность ионов кислорода в области I,  $N_1(z)$  — концентрация ионов кислорода.

Различие случаев окисления в парах воды и в пленке адсорбированной на поверхности подложки воды заключается в том, что для паров воды концентрация ионов кислорода на границе раздела  $z_3$  (рис. 2, б) определяется концентрацией молекул воды в воздухе

$$N_1(z_3) = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{kT} H_m, \tag{7}$$

где  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  — давление насыщенного пара,  $H_m$  — относительная влажность воздуха. Для окисления в пленке адсорбированной воды концентрация ионов кислорода на границе раздела  $z_3$  (рис. 2, с) определяется концентрацией молекул воды в жидкости

$$N_1(z_3) = \frac{\rho N_A}{M}, \tag{8}$$

где  $\rho$  — плотность воды,  $N_a$  — число Авогадро,  $M$  — молярная масса воды.

Процесс переноса ионов кислорода в слое оксида аналогичен для всех трех случаев и характеризуется плотностью потока  $J_2$ , определяемой его диффузионной и дрейфовой составляющими:

$$J_2 = -D_o \frac{\partial N_2}{\partial z} - \mu_o E_o N_2(z), \tag{9}$$

где  $D_o$  и  $\mu_o$  — коэффициенты диффузии и подвижность ионов кислорода в оксиде,  $N_2(z)$  — концентрация ионов кислорода в оксиде.

Скорость реакции окисления материала подложки характеризуется плотностью химического потока активных частиц реагентов, участвующих в процессе ЛАО, и пропорциональна концентрации ионов кислорода на границе раздела  $z_1$ :

$$J_3 = -s N_2(z_1), \tag{10}$$

где  $s$  — константа скорости реакции окисления подложки.

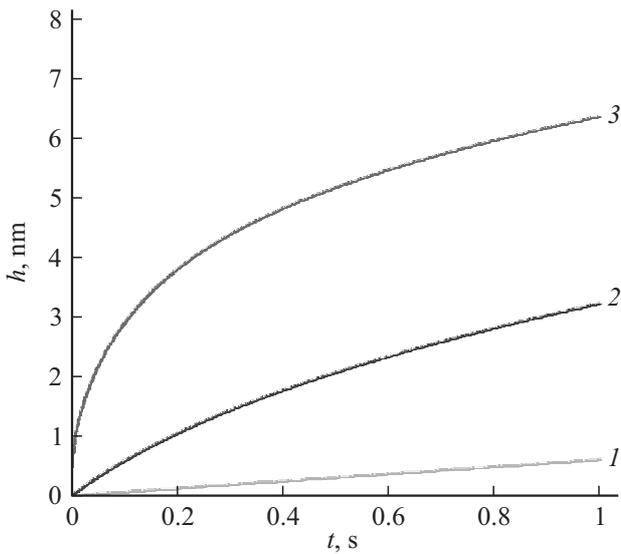
С использованием выражений (4)–(10) было получено уравнение для плотности потока в системе зонд-подложка

$$J = \frac{B}{C - A}, \tag{11}$$

где коэффициенты  $A$ ,  $B$  и  $C$  определяются из таблицы.

Исходя из выражения (11) можно определить значение плотности химического потока ионов кислорода для каждого рассматриваемого источника окислителя при ЛАО поверхности металла (рис. 2). Используя закон сохранения массы на границе раздела оксид-подложка можно найти взаимосвязь скорости роста оксида и плотности потока ионов кислорода:

$$\rho_o v = -M_o J(h), \tag{12}$$



**Рис. 3.** Зависимость толщины пленки диоксида титана от длительности импульса приложенного напряжения при ЛАО для различных источников окислителя: 1 — в сухом воздухе, 2 — в парах воды, 3 — в пленке адсорбированной воды.

где  $v$  — скорость роста оксида,  $\rho_o, M_o$  — плотность и молекулярный вес оксида металла,  $J(h)$  — плотность потока ионов кислорода через систему зонд-подложка (см. таблицу).

Отсюда связь длительности импульса приложенного напряжения и толщины оксида определяется зависимостью

$$t(h) = -\frac{\rho_o}{M_o} \int_0^h \frac{1}{J(h)} dh. \quad (13)$$

Используя выражение (13), проводилось численное моделирование толщины диоксида титана для различных источников окислителя, при этом предполагалось, что  $U = 10 \text{ V}$ ,  $L = 3 \text{ nm}$ ,  $H_m = 90\%$  (рис. 3). Предварительный анализ показал, что на начальных стадиях ЛАО, при длительности импульса приложенного напряжения от 10 до 200 ms, результаты моделирования плохо коррелируют с экспериментальными данными [3,4,13].

Для описания процесса ЛАО на начальных этапах проводилось уточнение модели, при котором предполагается, что перенос ионов кислорода в процессе ЛАО определяется плотностью электрического тока  $j$ , протекающего в эквивалентной электрической цепи:

$$j = 2F_a J, \quad (14)$$

где  $F_a$  — постоянная Фарадея,  $J$  — плотность потока ионов кислорода.

При этом эквивалентная электрическая схема системы зонд-подложка состоит из последовательно соединенных сопротивления и конденсатора; в качестве сопротивления выступает воздушный промежуток между острием зонда и поверхностью оксида, а растущий слой оксида является конденсатором с переменной емкостью.

С использованием эквивалентной электрической схемы можно выразить приложенное к системе зонд-подложка напряжение, как падение напряжения на сопротивлении и напряжение на обкладках конденсатора  $U_C$ :

$$U = j(t)rL + U_C(t), \quad (15)$$

где  $r$  — удельное сопротивление воздушной среды, зависящее от уровня относительной влажности воздуха,  $L$  — расстояние между зондом и оксидом.

Полагаем, что ток в системе зонд-подложка пропорционален току, идущему на перезарядку конденсатора:

$$j(t) = \alpha C(t) \frac{dU_C}{dt}, \quad (16)$$

где  $\alpha$  — коэффициент пропорциональности,  $U_C(t)$  — разность потенциалов на обкладках конденсатора (падение напряжения в слое оксида),  $C(t)$  — удельная емкость конденсатора, определяемая как  $\epsilon_o/h(t)$ ,  $\epsilon_o$  — абсолютная диэлектрическая проницаемость оксида.

С использованием уравнений (14)–(16) можно получить зависимость толщины оксида от времени локально-го анодного окисления

$$h(t) = \sqrt{\alpha \frac{M_o \epsilon_o}{\rho_o F_a}} \sqrt{U} \frac{\exp(t/\tau) - 1}{\exp(t/\tau) + 1}, \quad (17)$$

где

$$\tau = 2rL \sqrt{\alpha \frac{\rho_o F_a \epsilon_o}{M_o U}}. \quad (18)$$

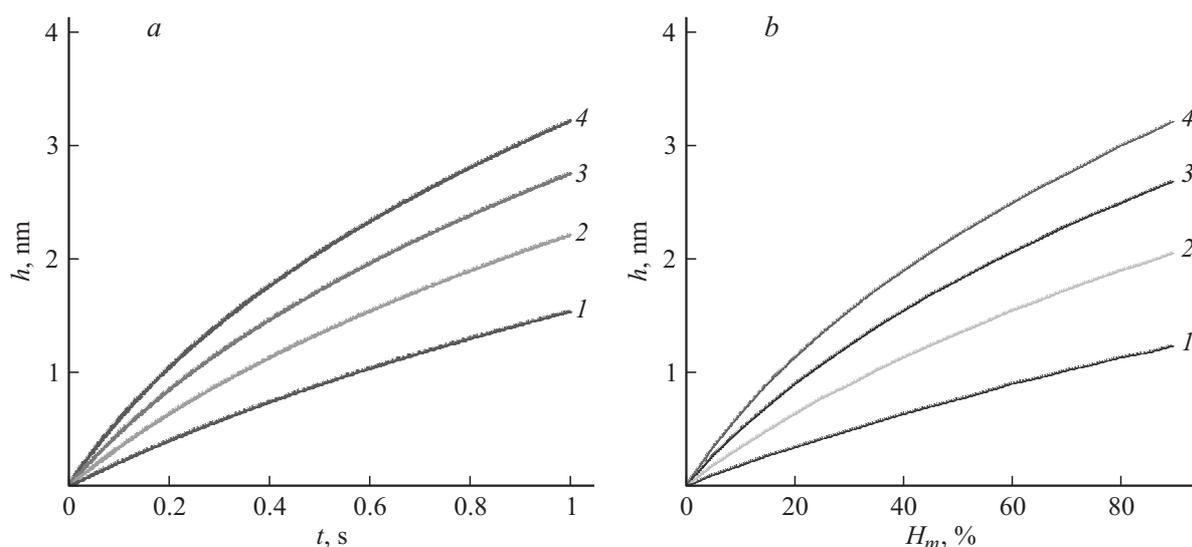
Кроме того, учитывая, что химическая реакция окисления вызывает истощение подложки, можно рассчитать соотношение высоты оксида  $h_1$  над уровнем подложки к его глубине залегания  $h_2$ :

$$h_1 : h_2 = \left(1 - \frac{M_s \rho_o}{\rho_s M_o}\right) : \frac{M_s \rho_o}{\rho_s M_o}, \quad (19)$$

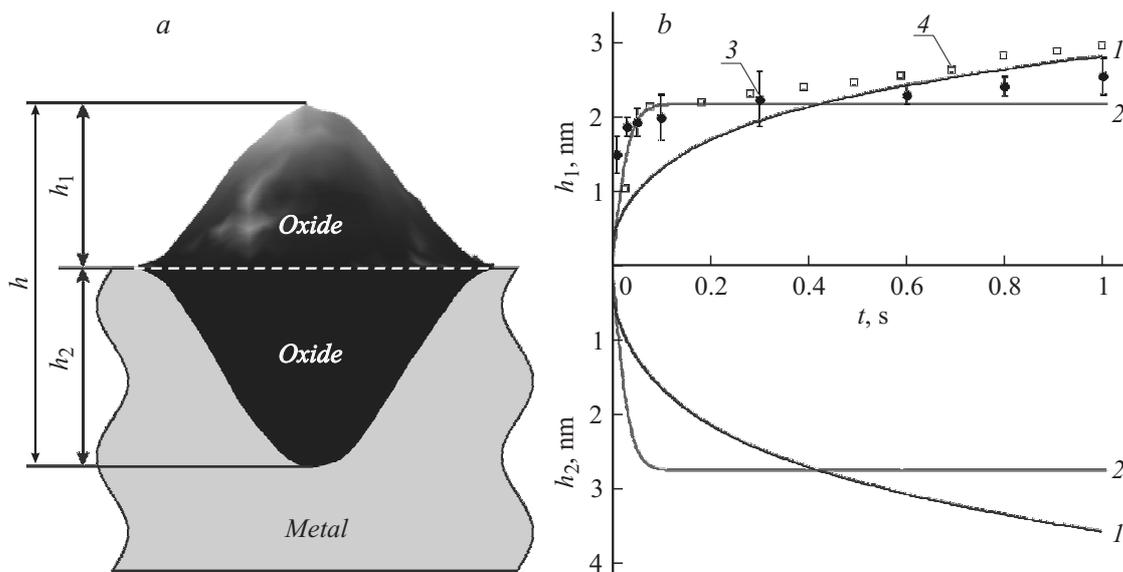
где  $M_s$  — молекулярный вес окисляемого материала,  $\rho_s$  — плотность подложки. Согласно выражению (19), для диоксида титана соотношение высоты оксида над уровнем подложки к его глубине залегания составляет 0.44:0.56.

## Результаты и обсуждение

В результате проведенного моделирования были построены зависимости толщины пленки диоксида титана от длительности импульса приложенного напряжения (рис. 3) для трех возможных источников окислителя при следующих параметрах:  $U = 10 \text{ V}$ ,  $L = 3 \text{ nm}$ ,  $H_m = 90\%$ . Анализ полученных зависимостей показал, что при окислении в сухом воздухе толщина ОНС титана в 5–8 раз меньше, чем при ЛАО в парах воды и в 10–30 раз меньше, чем при ЛАО в пленке, адсорбированной на поверхности воды. Следовательно, рост ОНС происходит преимущественно за счет ионов кислорода, полученных



**Рис. 4.** Зависимость толщины пленки диоксида титана: *a* — от длительности импульса приложенного напряжения при ЛАО при различной влажности воздуха, %: 1 — 30, 2 — 50, 3 — 70, 4 — 90; *b* — от относительной влажности воздуха при различной длительности импульса приложенного напряжения при ЛАО, ms: 1 — 250, 2 — 500, 3 — 750, 4 — 1000.



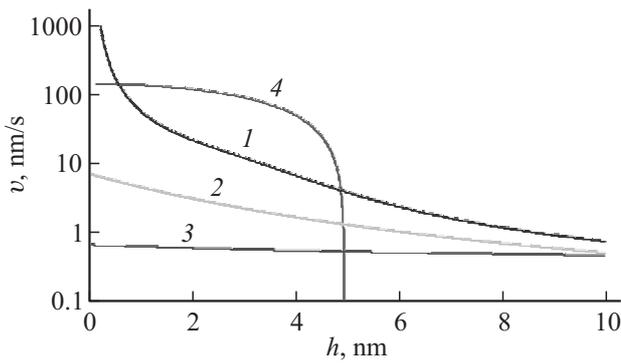
**Рис. 5.** Зависимость высоты и глубины оксидных наноразмерных структур титана от длительности импульса приложенного напряжения при ЛАО, полученные: 1 — с использованием основной модели, 2 — с уточнением на начальном этапе роста, 3, 4 — экспериментальные результаты [3,11].

в результате разложения в электрическом поле молекул паров и адсорбированной на поверхности подложки воды.

Так как относительная влажность является одним из основных параметров процесса ЛАО и определяет концентрацию молекул воды в воздухе, были рассчитаны теоретические зависимости высоты ОНС для окисления в парах воды при различных значениях длительности ЛАО и влажности воздуха (рис. 4). Анализ этих зависимостей показал, что повышение относительной влажности приводит к увеличению толщины пленки ди-

оксида титана, что связано с увеличением концентрации молекул воды в атмосфере и увеличением скорости роста окисла. Результаты расчетов по разработанной модели, представленные на рис. 4, позволяют объяснить экспериментальные результаты, представленные в работе [3], согласно которым процесс ЛАО пленки титана протекает при температуре 120°C, что выше точки кипения воды.

Поскольку при нормальных условиях процесс ЛАО происходит и из пленки адсорбированной на поверхности подложки воды и из паров воды, можно сделать



**Рис. 6.** Зависимость скорости локального анодного окисления от толщины пленки диоксида титана, рассчитанная для: 1 — модели окисления в пленке адсорбированной воды, 2 — модели окисления в парах воды, 3 — модели окисления в сухом воздухе, а 4 — уточнения на начальном этапе роста.

вывод, что физико-химические процессы при локальном анодном окислении носят комплексный характер, и для уточнения механизма ЛАО необходимо проведение дополнительных исследований.

На рис. 5 представлены зависимости высоты и глубины ОНС титана от длительности ЛАО, рассчитанные с использованием разработанной модели. Анализ показал, что при длительности импульса приложенного напряжения более 200 ms экспериментальные зависимости хорошо описываются выражением (13), в то время как при длительности импульса приложенного напряжения от 10 до 200 ms экспериментальные зависимости хорошо описываются выражением (17) [3,4,13].

Зависимость, полученная по основной модели (зависимость 1), хорошо коррелирует с экспериментальными результатами (зависимости 3, 4), полученными в работах [3,4,13] при длительности ЛАО более 200 ms. При этом зависимость, полученная с использованием уточнения (зависимость 2), хорошо коррелирует с экспериментальными результатами на начальных этапах окисления при длительности ЛАО от 10 до 200 ms [3,4,13]. Таким образом, при увеличении длительности ЛАО металлов наблюдается смена механизма окисления, которая также наблюдается на зависимости скорости роста оксида от его толщины (рис. 6).

### Заключение

В результате работы проведен анализ механизмов локального анодного окисления металлической подложки. Разработана комплексная модель формирования ОНС, рассматривающая массоперенос ионов кислорода в зазоре зонд-подложка. Показано, что основным источником окислителя является пленка адсорбированной на поверхности подложки воды. Также показано влияние уровня относительной влажности воздуха на интенсивность окисления подложки. Результаты, полученные с использованием разработанной модели, хорошо коррелируют с

данными экспериментальных исследований роста оксидных наноразмерных структур титана при длительности ЛАО более 200 ms. Для описания процессов ЛАО на начальной стадии проведено уточнение, основанное на расчете тока, протекающего через эквивалентную электрическую схему системы зонд-подложка. Показано, что использование уточнения позволяет адекватно описать процесс локального анодного окисления на начальных стадиях роста оксида титана (при длительности ЛАО от 10 до 200 ms). Таким образом, была получена комплексная модель формирования оксидных наноразмерных структур на поверхности металлической подложки методом локального анодного окисления.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических процессов изготовления элементов микро- и нанoeлектроники на основе оксидных наноразмерных структур методом локального анодного окисления.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-07-31322 мол\_а.

Результаты получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования и Научно-образовательного центра „Нанотехнологии“ Южного федерального университета.

### Список литературы

- [1] Cerofolini G. // Springer. 2009. P. 201.
- [2] Агеев О.А., Солодовник М.С., Рукомойкин А.В., Авилов В.И., Смирнов В.А. // Изв. вузов. Электроника. 2012. № 94. С. 43–50.
- [3] Агеев О.А., Коноплев Б.Г., Поляков В.В., Сербу Н.И., Смирнов В.А. // Изв. вузов. Электроника. 2010. № 2 (82). С. 23–31.
- [4] Агеев О.А., Коноплев Б.Г., Поляков В.В., Светличный А.М., Смирнов В.А. // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 1 (90). С. 14–16.
- [5] Lee J.S. // J. Materials Chemistry. 2011. Vol. 21. № 37. P. 14097–14112.
- [6] Chiu C.C., Yoshimura M., Ueda K. // Diamond and Related Materials. 2009. Vol. 18. P. 355–359.
- [7] Агеев О.А., Коноплев Б.Г., Поляков В.В., Светличный А.М., Смирнов В.А. // Микроэлектроника. 2007. Т. 36. № 6. С. 403–408.
- [8] Szot K., Rogala M., Speier W., Klusek Z., Besmehn A., Waser R. // Nanotechnology. 2011. Vol. 22. P. 1–21.
- [9] Orians A., Clemons C.B., Golovaty D., Young G.W. // Surface Science. 2006. V. 600. N 16. С. 3297–3312.
- [10] Шевяков В.И. // Изв. ЮФУ. Технические науки. 2011. Т. 117. № 4. С. 35–39.
- [11] Dagata J.A., Perez-Murano F., Abadal G., Morimoto K., Inoue T., Itoh J. // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 76. P. 2710–2713.
- [12] Нанотехнологии в электронике / Под ред. Ю.А. Чаплыгина. М.: Техносфера, 2005. 448 с.
- [13] Агеев А.Л. Нанотехнологии в полупроводниковой электронике. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. 368 с.