

以探針引發式離子佈植術產生 奈米氧化物和奈米氧化物成分鑑定

文/馬遠榮、呂文綺

本文於大氣下展示原子力顯微鏡探針引發式大面積氧化隆起物於二氧化矽表層和氧化點突於大面積氧化隆起物。場發射掃描電子顯微鏡的背向式電子影像顯示氧化隆起物不是二氧化矽表層，X 光能量分佈光譜圖展現氧化隆起物較二氧化矽表層含更多的氧。氧化隆起物的氧矽比值可以簡單地以氧化點突的體積膨脹率的反比而獲得。

介紹

自從 Dagata 等人第一次展示[1]藉由掃描穿隧式顯微鏡技術於大氣下，利用探針引發式局部陽極氧化於氫氣所覆蓋 *n* 型矽(111)晶面上，奈米尺寸的功能性表面氧化物圖案已經明顯地吸引許多的關注於奈米電子元件，如金屬氧化物半導體場效電晶體[2-9]，以及其他有創意的應用[10-15]。如今原子力顯微鏡探針引發式局部陽極氧化已不僅應用至矽，還應用至其他材料，如鈦[4,11,16-17]、鋁[12]、鉻[18]、二硫化鉬[10]、氮化鈦[19]、氮化矽[15,20]、砷化鎵[21]、二氧化矽[22]等。雖然許多因素可能影響探針引發式局部陽極氧化，如電壓、脈衝時間、空氣溼度、與針尖形狀等，但被廣為接受的因素為探針針尖與樣品表面之間的局部強電場，扮演一個重要角色於大氣下的局部陽極氧化[23-26]。儘管如此對於二氧化矽樣品，局部陽極氧化事發生於二氧化矽與矽接觸的介面上、或於二氧化矽層內，這仍然是模糊的。

為釐清這個問題，於矽(111)晶面的二氧化矽層表面上，以移動之探針局部引發大面積之陽極氧化隆起物，並以原子力顯微鏡、場發射掃描電子顯微鏡、與 X 光能量分佈光譜儀觀察與分析。大面積氧化隆起物的形貌不僅可由原子力顯微鏡影像顯示，也可由場發射掃描電子顯微鏡的二次電子影像顯示。不過，場

發射掃描電子顯微鏡的優點為其背向散射電子影像，可提供樣品表面的化學成分分佈、或不同結構區域分佈之訊息。例如在這個例子中，二次電子影像顯示出二氧化矽表層與大面積氧化隆起物的影像相差不同，這表示二氧化矽表層的原子結構不同於大面積氧化隆起物。

此外，二氧化矽表層與大面積氧化隆起物的 X 光能量分佈光譜顯示大面積氧化隆起物比起二氧化矽表層含有較多的氧。這個結果直接地證明探針引發式大面積陽極氧化隆起物為多氧化矽，不是二氧化矽，而且所含的氧與矽的比大於 2。這是因為 O_2 和 OH 離子被探針針尖與樣品表面之間的電場所加速，而順著電場方向植入於二氧化矽層中，進而使二氧化矽層轉成多氧化矽層。藉由點狀氧化突起物生長於二氧化矽層與多氧化矽的生長率比，可知探針引發式大面積陽極氧化隆起物的氧與矽的比大約為 5.1。

實驗

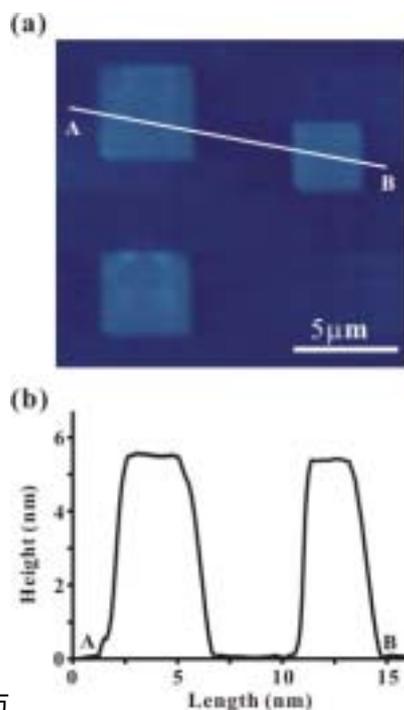
從商業用的 *n* 型矽(111)晶片(摻銻雜質，電阻約為 0.1 Ω cm)切下一片 7 公釐見方的樣品，其表面於室溫下溼度約 35%時覆蓋一層薄的二氧化矽表層。這二氧化矽表層分別被丙酮和酒精各清洗五分鐘於超音波中，然後由氮氣吹乾。利用大氣下的原子力顯微鏡(俄國莫斯科 NT-MDT 公司 Solver-P47 型)於室溫下

溼度約 45%時執行探針引發式局部陽極氧化，原子力顯微鏡探針(ρ 型矽懸臂，電阻約為 0.01 cm，力常數為 0.6 N/m)於接觸模式下與於 10 伏特電壓下大面積來回掃描二氧化矽表面，掃描速度為 10 000 nm/s。藉由大氣下的原子力顯微鏡和場發射掃描電子顯微鏡(美國 JEOL 公司 JSF-6500F 型)觀察探針引發式氧化隆起物、或氧化點突，並藉由 X 射線能量分佈光譜儀(英國牛津儀器 Inca x-sight, 7557 型)分析其化學性質。

結果與討論

當原子力顯微鏡探針接觸與掃描一大片二氧化矽層的表面上時，由於 10 伏特靜電壓，就可生成大面積的氧化隆起物。圖一(a)的原子力顯微鏡影像顯示 3 個探針引起的大面積正方形氧化隆起物於二氧化矽層的表面上，一線從 A 點至 B 點通過二個大面積氧化隆起物，圖一(b)顯示 AB 線的高低起伏，以表示大面積氧化隆起物的輪廓。明顯地，其最大半高寬為~4 微米與~3 微米，高度為 5.5 奈米與 5.2 奈米。如本文前述中提及，針尖與樣品表面之間的電場，為探針引發式局部陽極氧化機制中最重要的一個因素。為明瞭針尖與樣品表面之間的電場，對動態的局部陽極氧化的影響，我們以場發射掃描電子顯微鏡與 x 光能量分佈光譜技術等，觀察與分析二氧化矽表層上的大面積氧化隆起物。

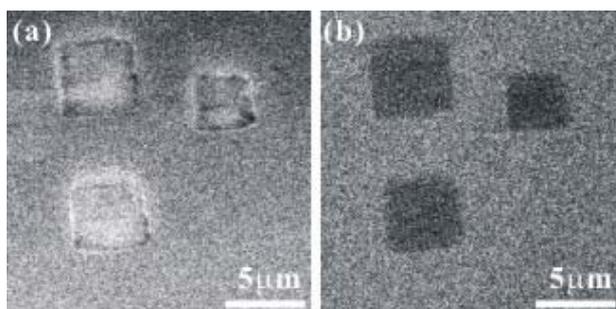
圖二為場發射掃描電子顯微鏡的二次電子影像與背向散射電子影像，影像中顯示如圖一(a)中三個探針引起的大面積正方形氧化隆起物。於圖二(a)中的二次電子影像顯示三個大面積正方形氧化隆起物的表面形貌，而於圖二(b)中的背向散射電子影像展示二氧化矽表層的影像相差與氧化隆起物的影像相差不同。影像相差的不同透露二氧化矽表層的原子排列、或化學成分與氧化隆起物的不同，也暗示因探針引發式局部陽極氧化，而將二氧化矽表層的轉變為多氧化矽層隆起二氧化矽表面。這個結果也證實局部陽極氧化的發生，起因為探針引起的離子佈植，而這個離子佈植的產生，是由於介於探針與樣品表面間的強電場可將空氣中的水氣(或吸附二氧化矽表層上的水)、與氧氣，



方

圖一：(a)的原子力顯微鏡影像顯示 3 個探針引起的大面積正方形氧化隆起物於二氧化矽層的表面上。圖一(b)顯示 AB 線(於(a)圖中，一線從 A 點至 B 點通過二個大面積氧化隆起物)的高低起伏，以表示大面積氧化隆起物的輪廓。

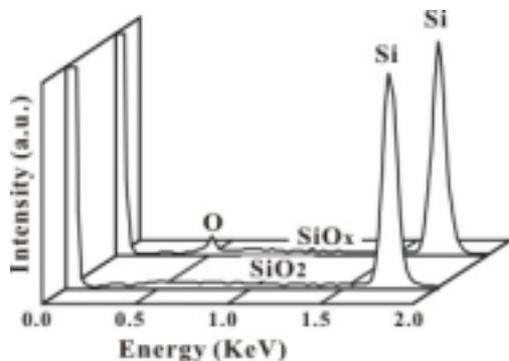
解離後而產生 O_2 和 OH 離子於探針針尖附近。如同筆者等人之前的報導[22]，這些陰離子順著電場的向，進入二氧化矽層中打斷其矽的鍵結，進而反應而產生非晶形的矽石於二氧化矽層中，所以探針引起的大面積氧化隆起物是非晶形的矽石。



圖二：為場發射掃描電子顯微鏡的二次電子影像(a)與背向散射電子影像(b)，影像中顯示如圖一(a)中三個探針引起的大面積正方形氧化隆起物。

為了解探針引起的大面積氧化隆起物的化學性質，我們進一步用 X 光能量分佈光譜儀分析二氧化矽表層與大面積氧化隆起物。圖三為二氧化矽表層與大面積氧化隆起物的 X 光能量分佈光譜。前面的 X 光

能量分佈光譜為二氧化矽表層，而光譜中只有二個峰值，一個代表二次電子的背景值，另一個為矽元素的成分。因為二氧化矽表層非常薄，所以氧於 X 光能量分佈光譜的強度遠低於從矽(111)晶體來的矽的強度，故沒有峰值的出現。但是後面的 X 光能量分佈光

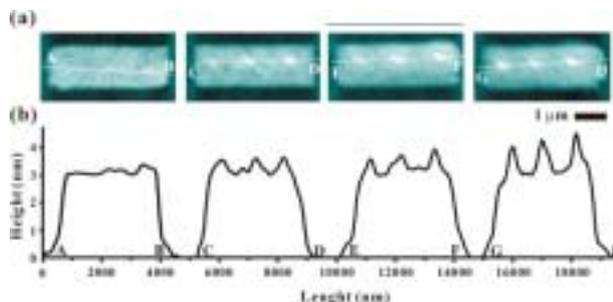


圖三：為二氧化矽表層與大面積氧化隆起物的 X 光能量分佈光譜。

譜為大面積氧化隆起物，卻有光譜中有三個峰值，由左到右分別代表二次電子的背景值、氧元素、與矽元素的成分等。根據圖一(b)，大面積氧化隆起物的高度僅超過 5 奈米而已，卻已足夠提供氧的強度於 X 光能量分佈光譜。比較兩個 X 光能量分佈光譜，很明顯地得知大面積氧化隆起物的氧的成分較二氧化矽表層的多很多，這個結果進一步證明由二氧化矽表層轉變而來的大面積氧化隆起物是多氧化矽，氧與矽的比大於 2。與二氧化矽層的天然結晶比，非晶形矽石的結構是非常雜亂的。二氧化矽的結構是以四面體的四氧化矽為架構，其中的氧原子為共享，但非晶形矽石的結構可能包含連結性的四面體四氧化矽排列，例如，矽酸鹽結構。矽酸鹽的氧與矽的比大於 2，所以在相同的分子量下矽酸鹽的體積將比二氧化矽的體積大，因此在二氧化矽局部表層，探針引發式氧化隆起物的發生起因於多氧化矽層的體積膨脹。

為了解電壓脈衝於大面積氧化隆起物的定量性影響，圖四(a)顯示原子力顯微鏡影像，影像中一系列氧化突點是分別藉由 1 秒、2 秒、4 秒、8 秒、10 秒、12 秒、15 秒、20 秒、25 秒、30 秒、60 秒、和 120 秒的 10 伏特脈衝所引起於大面積氧化隆起物上。明顯

地，如同圖四(b)所示氧化突點的平均半高寬為 200 奈米，其高度隨脈衝時間增加而增加，這指出氧化突點於大面積氧化隆起物上的體積膨脹，主要是沿著電場的方向(垂直於樣品表面)隨著時間增加而增加。這實驗結果與先前所報導[22,25-26]有關於不同靜電壓、和不同脈衝時間電壓之陽極氧化的實驗結果相似。



圖四：(a)顯示原子力顯微鏡影像，影像中一系列氧化突點是分別藉由 1 秒、2 秒、4 秒、8 秒、10 秒、12 秒、15 秒、20 秒、25 秒、30 秒、60 秒、和 120 秒的 10 伏特脈衝所引起於大面積氧化隆起物上。圖四(b)所示氧化突點的平均半高寬為 200 奈米，其高度隨脈衝時間增加而增加。

圖五為氧化點突(實心圓圈代表)於二氧化矽表層[22]與氧化點突(實心方塊代表)於大面積氧化隆起物的高度與電壓脈衝時間比的趨勢圖。這裡須注意，氧化點突的高度是由原子力顯微鏡剖面圖功能所量測，平均五次。兩組資料分別符合兩個指數式成長，如下：

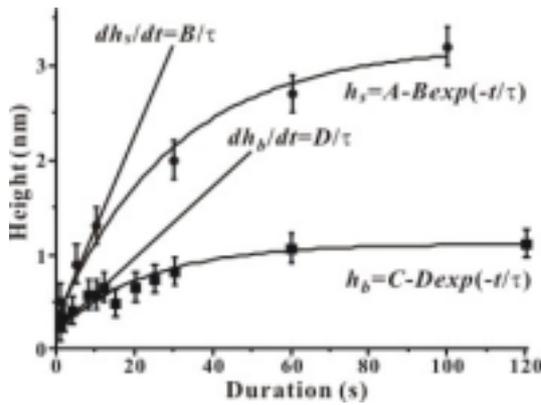
$$h_s = A - B e^{-t/30}, \quad (1)$$

和

$$h_b = C - D e^{-t/23.6}, \quad (2)$$

h_s 和 h_b 代表氧化點突於二氧化矽表層、與於大面積氧化隆起物的高度， t 為時間， $A (=3.2)$ ， $B (=2.9)$ ， $C (=1.2)$ 和 $D (=0.9)$ 為起始參數。

根據圖五氧化點突的指數式成長強烈地與積材有關，這指出積材的氧與矽比值(x 值)將影響探針引發式氧化突起物的體積膨脹。氧與矽比值愈小，可提供愈多的矽鍵結於探針引發式陽極氧化。因此，可利用氧化點突的體積膨脹速率(亦稱為成長速率)來探求探針引發式大面積氧化隆起物的氧與矽比值。從式(一)與式(二)得知，氧化點突於二氧化矽表層、與於大面積氧化隆起物的體積膨脹速率分別為



圖五：為氧化點突(實心圓圈代表)於二氧化矽表層[22]與氧化點突(實心方塊代表)於大面積氧化隆起物的高度與電壓脈衝時間比的趨勢圖。

$$dh_s/dt = (B/\tau) e^{-t/\tau} \cong 0.1 e^{-t/30}, \quad (3)$$

和

$$dh_b/dt = (D/\tau) e^{-t/\tau} \cong 0.03 e^{-t/23.6}. \quad (4)$$

因此，在 $t=0$ 時，得到 $dh_s/dt=0.097$ 和 $dh_b/dt=0.038$ ，其為兩指數式成長於初始狀態之斜率，如圖五。如果積材的氧與矽比值(x 值)與斜率成反比，則大面積氧化隆起物的氧與矽比值(x 值)為

$$x = 2 \times (0.1/0.03) \cong 5.1, \quad (5)$$

此處 2 為二氧化矽表層的氧與矽比值。這個結果不僅顯示探針引發式大面積氧化隆起物為 5.1 多氧化矽，與二氧化矽表層比，其結構為相當混亂，且含許多矽氧陰離子。因此，這結果也提供依各簡單、有效的方法，來探測氧化矽積板的化學成分的数量，這或許對其他半導體氧化、或金屬氧化的技術，了解其化學計量也非常有用。

結論

場發射掃描電子顯微鏡的背向式電子影像和 X 光能量分佈光譜圖顯示藉由局部陽極氧化二氧化矽表層被轉成多氧化矽隆起於表面上，也證明 OH 和 O^{2-} 離子承受一強電場而擴散進入二氧化矽層，而於二氧化矽層中行程氧化物，這宛如探針引發式離子佈植。

而於大面積氧化隆起物上的氧化點突的高度也是隨著時間而指數式成長，因此氧矽比值與氧化點突於初始狀態時的體積膨脹速率成反比，所以大面積氧化隆起物為 5.1 氧化矽層。

感謝

這項實驗是由國科會計畫 (NSC-92-2112-M-259-013) 所贊助。

參考資料

- [1] J. A. Dagata, J. Schneir, H. H. Harary, C. J. Evans, M. T. Postek and J. Bennet, Appl. Phys. Lett. **56**, 2001 (1990).
- [2] S. C. Minne, H. T. Soh, Ph. Flueckiger and C. F. Quate, Appl. Phys. Lett. **66**, 703 (1995).
- [3] P. M. Campbell, E. S. Snow and P. J. McMarr, Appl. Phys. Lett. **66**, 1388 (1995).
- [4] M. S. Hagedom, D. D. Litfin, G. M. Price, A. E. Gordon and T. K. Higman, J. Vac. Sci. Technol. **B 14**, 4153 (1996).
- [5] P. M. Campbell, and E. S. Snow, Semicond. Sci. Technol. **11**, 1558 (1996).
- [6] P. M. Campbell, E. S. Snow and P. J. McMarr, Physica **227**, 315 (1996).
- [7] P. M. Campbell, E. S. Snow and P. J. McMarr, Surf. Sci. **361/362**, 870 (1996).
- [8] P. M. Campbell, and E. S. Snow, Mater. Sci. Eng. **B51**, 173 (1998).
- [9] E. S. Snow and, P. M. Campbell, Materials Fabrication and Patterning at the Nanoscale. Symposium, edited by F. Cerrina, and C. Marrian, (Mater. Res. Soc. Pittsburgh, PA, USA, 1995), p. 131.
- [10] Y. Kim and C. M. Lieber, Science **257**, 375 (1992).
- [11] E. S. Snow and P. M. Campbell, Science **250**, 1639 (1995).
- [12] E. S. Snow, D. Park and P. M. Campbell, Appl. Phys. Lett. **69**, 269 (1996).

- [13]E. S. Snow, W. H. Juan Park, S. W. Pang and M. Campbell, Appl. Phys. Lett. **66**, 1729 (1995).
- [14]R. Held, T. Heinzl, P. Studerus, K. Ensslin and M. Holland, Appl. Phys. Lett. **71**, 2689 (1997).
- [15]T. Yasuda, S. Yamasaki, and S. Gwo, Appl. Phys. Lett. **77**, 3917 (2000).
- [16]H. Sugimura, T. Uchida, N. Kitamura and H. Masuhara, Appl. Phys. Lett. **63**, 1288 (1993).
- [17]K. Matsumoto, M. Ishii, K. Segawa, Y. Oka, B. J. Vartanian and J. S. Harris, Appl. Phys. Lett. **68**, 34 (1996).
- [18]D. Wang, L. Tsau and K. L. Wang, Appl. Phys. Lett. **67**, 1295 (1995).
- [19]S. Gwo, C.-L. Yeh, P.-F. Chen, Y.-C. Chou and T. T. Chen, Appl. Phys. Lett. **74**, 1090 (1999).
- [20]F. S.-S. Chien, J.-W. Chang, S.-W. Lin, Y.-C. Chou, T. T. Chen, S. Gwo, T.-S. Chao and W.-F. Hsieh, Appl. Phys. Lett. **76**, 360 (2000).
- [21]Y. Okada, Y. Iuchi, M. Kawabe, J. S. Harris, Jr., J. Appl. Phys. **88**, 1136 (2000).
- [22]Y.-R. Ma, C. Yu, Y.-D. Yao, Y. Liou and S.-F. Lee, Phys. Rev. B **64**, 195324 (2001).
- [23]H. Sugimura, T. Uchida, N. Kitamura and H. Masuhara, J. Phys. Chem. **98**, 4352, (1994).
- [24]A. E. Gordon, R. T. Fayfield, D. D. Litfin and T. K. Higman, J. Vac. Sci. Technol. **B 13**, 2805, (1995).
- [25]Ph. Avouris, T. Hertel and R. Martel, Appl. Phys. Lett. **71**, 285, (1997).
- [26]R. Garcia and M. Calleja, Appl. Phys. Lett. **72**, 2295, (1998).

作者簡介：

馬遠榮，英國諾丁翰大學物理學博士，現任職國立東華大學應用物理研究所暨物理學系副教授，研究專長為掃描探針顯微術、一維奈米材料製作與分析、磁性物質觀察與量測。

Email: ronma@mail.ndhu.edu.tw