特輯

掃描探針顯微技術研製矽奈米結構

許鉦宗*　吳家豪**

*國立暨南國際大學電機工程學系　副教授
國家奈米元件實驗室及同步輻射研究中心　合聘研究員
國家奈米實驗室　兼聘研究員
**國家同步輻射研究中心　專案助理研究員

摘　要

奈米科技已然成為全世界科技發展的重點之一，它引發本世紀的材料、生化、光電、能源等等技術的革命，人類將可從此一先進科技中獲得巨大的實際效益。本文介紹掃描式探針微影技術在矽質晶片上進行奈米級結構圖案的微影轉換技術。利用原子力顯微鏡之探針對矽質晶片表面進行局部高電場導致氧化的方式，完成奈米結構圖形轉換。目前已成功地利用掃描式探針微影技術的多重像素線掃描方法，來進行電場陽極氧化反應製造出不同線寬大小的奈米氧化層結構，再配合氫氧化鉀非等向性蝕刻系統完成奈米結構圖形轉換的線性控制。目前的製程技術已能精準地控制在20奈米~ 40奈米之間，此一奈米微影技術對於未來奈米科技的研發與應用具有十分重大的意義。

關鍵詞

奈米科技(Nanotechnology)；掃描探針微影技術(Scanning Probe Lithography)；原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)；多重像素線掃描(Multi-pixel Scanning)；氫氧化鉀(KOH)

前言

近年來在電子產品追求輕薄短小的趨勢下，使得人類對微小化材料的需求甚殷，也使得電子元件已由深次微米(10^{-7}m)逐漸邁入奈米(Nanometer=10^{-9}m)範圍。然以現有的技術及設備材料的開發能力來看，已面臨瓶頸。以半導體製程為例，當CMOS製程技術推進到0.07μm、0.05μm等的奈米製程

時，即已將CMOS半導體製程推向極限，許多前驅的研究便開始跳開目前製程的桎梏，為求能突破技術瓶頸，近年來全球便興起奈米科技的研究風潮[1-3]。新興的奈米科技可說是二十一世紀的新產業革命動力，目前國內半導體廠商除了積極將IC推進到奈米領域，也希望藉由奈米技術的發展，將台灣半導體產業提昇至領先地位。此外，奈米新材料及量子理論的應用，也為聲、光、電磁與熱等領域之技術發展帶來新的前景。例如：利用奈米技術研發生物晶片，將可取代生理檢查時繁雜的檢驗工作，病變的基因與細胞亦可藉由奈米技術修護，使其恢復正常與健康。因此，為因應奈米電子時代的來臨，發展國內未來所需要之前瞻性研發技術，並協助國內電子產業進入奈米電子領域，以確保我國產業之國際競爭力。本實驗室利用掃描式探針顯微鏡(Scanning Probe Microscopy, STM/AFM)設備研發出一前端科技微影製程技術—『掃描式探針微影技術』(Scanning Probe Lithography)，來替代高操作成本的電子束直寫系統(E-beam Direct Writing System)，藉由此種先進的微影蝕刻技術，可研發製作出奈米級(Nano-scale)的結構及元件，不但可以應用於奈米級高頻電子元件的製作技術，並且可以縮短電子元件的設計週期與製程時間。此項微影技術的研發，對先期奈米研究具有十分重大意義。

掃描式探針顯微術基礎背景

掃描式探針顯微鏡(Scanning Probe Microscope, SPM)乃是一種創新研發的微影技術，自1990年起Dagata等人首次利用掃描穿隧式顯微鏡(Scanning Tunneling Microscope, STM)在氫鍵被覆(H^+-passivated)的矽質試片表面氧化出線寬約100奈米的氧化物結構。往後，其他相關研究人員也開始從事STM微影技術的奈米級氧化研究。而在1993年Snow和Campbell利用原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)在探針針尖與氫鍵被覆的矽質試片表面間施加一負偏壓，結果研究發現可氧化出高度約1~2奈米及線寬10~30奈米的線段結構[4-8]。在1995年Wang等人[9]研究發現以AFM微影技術亦可在鉻膜(Cr Films)試片表面氧化出20奈米大小的鉻氧化點結構。STM及AFM 在導體和半導體的表面上提供了氧化奈米結構的能力，亦提供了積體電路微影製程技術新的研發方向。其中又以原子力顯微鏡(AFM)因為對導體、半導體及絕緣體均有三維空間的空間顯像能力，所以成為最廣泛運用的掃描式探針顯微鏡[10-13]。掃描式探針顯微鏡(STM/AFM)應用的原理乃是利用一個長度約數微米長且直徑通常小於10奈米的尖銳探針針尖來探測試片表面的狀態。而此一尖銳的針尖則座附於一支長度約為100~200微米且不受約束控

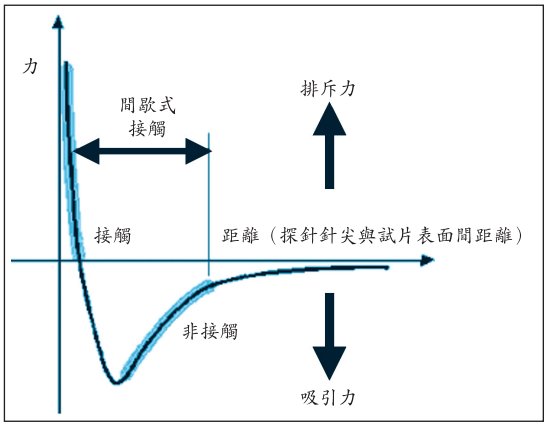
制的懸臂樑(Cantilever)末端，如圖一所示。

一般而言，掃描式探針顯微鏡乃是利用原子與原子間的凡德瓦爾力(Vander Waals Force)來促使AFM懸臂樑產生偏斜，進而利用此偏斜程度轉換成相對應的表面型態圖。當AFM探針尖端與試片材料表面間的距離小到只有幾個奈米距離時，探針尖端的原子與試片材料表面原子間會產生一相互吸引力，這種力就是所謂的凡德瓦爾力，AFM探針針尖與試片表面間的凡德瓦爾力與距離的相對關係曲線，如圖二所示。凡德瓦爾力來源主要是電偶極(Dipole)間的交互作用，力的大小與距離的七次方成反比。當AFM操作在接觸模式(Contact Mode)時，探針針尖與試片材料表面間的距離小到1Å到5Å時，探針針尖與試片材料表面之間會產生排斥力，此乃是因為探針針尖原子的波函數與試片材料表面原子的波函數產生重疊，探針針尖原子與試片材料表面原子的外層電子會有佔相同量子狀態的情形產生，依據包立不相容原理(Pauli Exclusion Principle)得知，其中必須有電子躍遷至較高的能量態中，如此，系統位能便會增加因而產生了排斥力；此外，探針針尖與試片材料表面之間的庫倫排斥力也是排斥力的來源之一。當AFM操作在非接觸模式(Non-contact Mode)時，則是利用探針針尖與試片材料表面之間的吸引力（凡德瓦爾力）。一般而言，AFM在大氣中操作，試片材料表面通常會吸附一層水膜，所以在探討AFM探針針尖與試片材料表面之間的交互作用時，必須考慮其間水膜的毛細現象。

我們所使用的AFM操作模式為接觸模式，乃是利用AFM探針針尖與試片材料表面之間的排斥力(Repulsive Force)，原子力間的排斥力對於距離的變化是非常靈敏的，所以就AFM的操作模式比較起來，接觸模式比較能夠獲得原子尺寸的解析度。一般的接觸式量測中，探針和試片材料間的作用力約為0.1nN~100nN之間，但是當掃描的接觸面積極小時，相對地形成過大的作用力可能會損壞探針以及樣品試片，尤其是軟性材質的樣品試片。因此，設定適當的作用力是非常重要的。



◀圖一　原子力顯微鏡(AFM)的探針SEM圖



◀圖二　原子與原子間的凡得瓦爾力與距離的特性曲線

特輯

奈米氧化層結構氧化成長機制—電場陽極氧化

本實驗研究乃是利用原子力顯微鏡以接觸模式操作，將一導電AFM探針外加一個偏壓(-5V~-10V)在矽晶片或金屬薄膜（如：鈦、鉻）表面上製作奈米級氧化物結構，藉由調整改變實驗參數（如：所施加的外加偏壓、掃描速度、接觸力的大小以及環境的相對濕度等），來瞭解其參數對於製造奈米級氧化物結構高度與寬度的對應關係，藉由此相對關係來瞭解其氧化成長機制。Cabrera和Mott在1947年曾提出金屬氧化生成理論，他們假設金屬薄膜表面和介面氧化層因接觸而形成一接觸電位，而此一接觸電位會形成一個電場，將金屬離子由薄膜內部拉離到達金屬薄膜表面，然後與氧離子結合形成氧化層。本研究實驗中矽質材料與金屬的氧化過程可視為一種電化學反應，AFM探針與樣品試片分別置於兩個不同的電極，樣品試片表面與探針表面因為暴露於空氣中，因而表面會附著一層水膜，當AFM探針與樣品試片表面非常接近時，因為毛細現象會形成一層水橋(Water Bridge)。當導電AFM探針外加一個適當的偏壓條件時，可以促使樣品試片表面產生電化學反應，使得樣品薄膜表面生成奈米級氧化物。此種方法稱之為探針誘發氧化(Tip-induced Oxidization)或是電場陽極氧化(Electric Filed Anodization)。當AFM的探針相對於樣品試片表面為負偏壓時，在兩電極間會有極微量的電流產生，而樣品試片與吸附水分子間的介面(Interface)以及AFM探針與吸附水分子間的介面產生了電化學反應，而使得AFM探針下方的樣品試片表面局部區域形成了奈米級氧化物結構。

在陽極（樣品試片）的電化學反應式：

$M+H_2O \rightarrow MO_n+2nH^++2ne^-$， 此處M用來表示矽質材料或金屬薄膜

在陰極（AFM探針針尖）的電化學反應式：

$2nH_2O+2ne^- \rightarrow nH_2+2nOH$

此外，濕式化學蝕刻法廣泛地用於半導體製作過程中，我們利用此種非等向性濕式蝕刻圖形轉移的方式，可以成功地將奈米級氧化物結構圖案轉移至矽質材料或金屬薄膜上。由於某些蝕刻溶液對於半導體結晶平面的某一晶向蝕刻地特別快速，因而形成了非等向性蝕刻。對於鑽石晶格與鋅化物晶格而言，(111)平面比(100)平面堆積得更緊密，因此，(111)平面具有較慢的蝕刻速率。一般常用於矽質材料的非等向性蝕刻溶液均包含有氫氧化鉀(KOH)、水和以二醇(Isopropyl Alcohol)溶液。本實驗室採用了濃度為20%及34%的氫氧化鉀蝕刻溶液來進行蝕刻，在蝕刻溫度50°C下，20%的氫氧化鉀蝕刻溶液其各晶面蝕刻速率的比值為(110):(100):(111)=600:400:1。在

(100)方向的矽質材料表面，利用AFM探針陽極氧化的二氧化矽來當作光罩(Hard Mask)，其進行方向相依非等向性蝕刻可以得到V-形狀的深溝，其邊緣為(111)平面，且與(100)平面相交於54.7°的角度。如果二氧化矽光罩的窗口距離足夠大，或者是蝕刻的時間較短的話，將可蝕刻出U-形深溝。倘若我們使用(110)方向的矽質材料晶片，來進行非等向性蝕刻，便可以蝕刻出以(111)平面為邊的垂直壁狀深溝結構，所以我們可以利用此蝕刻速率的高度方向相依非等向蝕刻的特性，來製造出奈米級的元件結構。

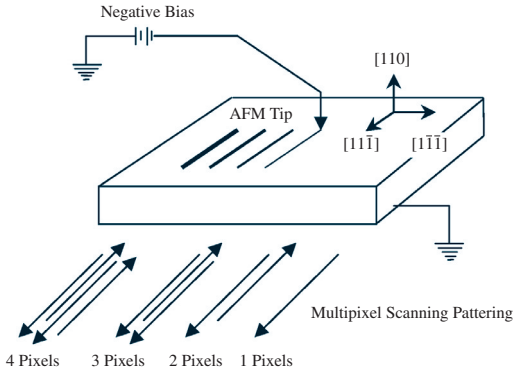
奈米結構圖形轉換的線性化控制

在實驗部份：我們選用了(110)-晶面方向 n型的矽晶片，晶片表面的電阻率約為1~10Ω-cm。在進行掃描式探針微影之前，由於矽晶片上通常都有一層約7Å厚度的原生氧化層(Native Oxide)，所以必須先將矽晶片以濃度1%氫氟酸(HF)溶劑浸泡10~15秒以去除該原生氧化層，然後再以去離子水洗淨，最後以氮氣(N_2)吹乾備用。利用原子力顯微鏡掃描影像的功能，此一氫鍵被覆的矽晶片表面粗糙度(Rq)約為0.733奈米。掃描探針採用重摻雜的矽質探針，其電阻率約為0.01~ 0.0025Ω-cm。實驗參數設定如下：實驗環境溫度為26.9±0.5°C，環境相對濕度為45±1%，其掃描面積範圍設定為為5μm×5μm，外加的探針偏壓設定為-8伏特，探針接觸力設定為0.1nN，並且讓探針的掃描速度固定維持在1.0μm/sec。電場陽極氧化的奈米氧化層結構的蝕刻溶液為濃度34 wt. %的氫氧化鉀溶液，蝕刻溫度為50°C，蝕刻時間設定為45秒。

我們利用掃描式探針微影技術的多重像素線掃描(Multi-pixel Scanning)方法，來進行奈米結構圖形轉換的線性控制，如圖三所示。利用此技巧，我們可以精準地控制及定義出奈米級的直線氧化層結構的線寬與高度。

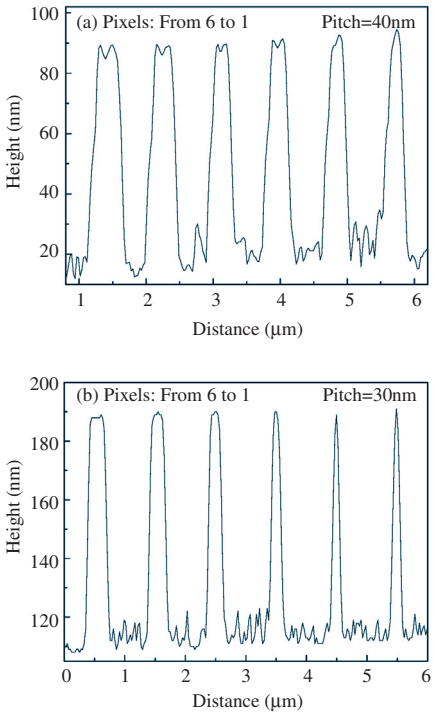
從我們的實驗結果發現：在使用掃描式探針微影技術的多重像素線掃描方法來進行電場陽極氧化時，掃描的像素線與像素線之間的間隔距離(Pitch)，將會影響陽極氧化所生成的奈米氧化層結構的緻密度，實驗結果如圖四所示。

圖四(a)為像素線間隔距離為40奈米的距離，其他實驗參數如：外加的探針偏壓、探針接觸力、陽極氧化時探針的掃描速度，以及周圍環境的相



◀ 圖三　多重像素線掃描探針微影技術示意圖

對濕度等控制參數均維持一定，掃描次數從1條像素線到6條像素線，來氧化定義出6條不同線寬的直線奈米氧化層結構。再經由濕式KOH非等向性蝕刻溶液浸泡35秒進行奈米圖案轉換，所獲得的AFM側面剖面影像圖。從圖中，我們可以清楚地看見在這些奈米結構頂端表面產生了鋸齒狀突起(Jag)的結構。當像素線間隔距離加大時，所產生的鋸齒狀突起結構將變得更為明顯。此一現象的發生，我們認為乃是由於過大的像素間隔距離將會使得所產生的直線氧化層結構不夠緻密，因而在進行濕式KOH非等向性蝕刻的時候，不夠緻密的氧化層區域將會較抵擋不住KOH非等向性蝕刻，因此，蝕刻過後奈米結構頂端表面便會產生此鋸齒狀突起結構。



▶圖四　利用多重像素掃描探針微影技術所製造出的6條不同線寬直線奈米結構AFM側面剖面影像圖。(a)像素線間隔距離爲40奈米；(b)像素線間隔距離30奈米

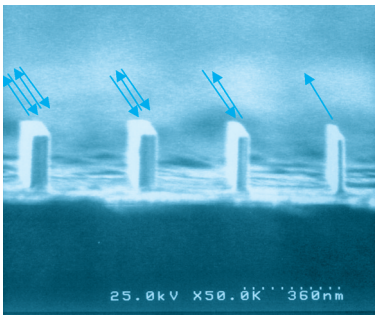
圖四(b)為像素線間隔距離為30奈米的距離，所定義出6條不同線寬的直線奈米氧化層結構。再經由濕式KOH非等向性蝕刻溶液浸泡35秒進行奈米圖案轉換，所獲得的AFM側面剖面影像圖。從圖中可清楚地發現，在這些奈米結構頂端表面先前的鋸齒狀突起結構的現象，因為降低了像素線間隔距離而獲得明顯的改善。因此，我們可以利用此掃描式探針微影技術，適當地控制像素線間隔距離(Pitch Interval)與掃描次數，將可製造出良好的線性關係特性，利用此一技巧將可製造出不同線寬要求的奈米級結構圖案。我們藉由控制不同像素的掃描次數從1條像素線到4條像素線，在(110)-晶面方向的試片上定義出不同的奈米直線結構的線寬。每一個像素線與像素線間隔設定為15奈米的距離。經過掃描式探針微影的陽極氧化過程後，將所形成不同線寬的奈米氧化層結構浸入50°C的氫氧化鉀(34 wt.%)蝕刻溶液中45秒，進行奈米圖案轉換。

圖五為不同線寬奈米結構SEM圖像。這些奈米結構圖案乃是利用掃描式探針微影技術的多重像素線掃描方法所產生的。從SEM圖像中，我們可以發現四個不同線寬的奈米結構圖形其(111)晶向側面壁與底部的(110)晶向表面呈現90°的垂直特性。利用SEM設備量測得知， 此四個不同線寬奈米結構圖形其平均高度約為200奈米，而四

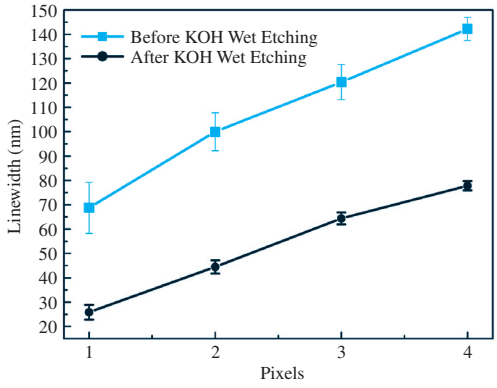
個不同線寬分別為26.25奈米、42.19奈米、63.75奈米以及74.06奈米。實驗得知：在50°C的蝕刻溫度環境下，進行非等向性蝕刻奈米圖形轉換時，其線寬結構縮減(Shrinking)變窄了27.78%。我們認為此現象乃是由於當氧化層結構試片操作在較高溫的蝕刻環境裡，(110)-晶面方向的蝕刻速率與(111)-晶面方向的蝕刻速率皆隨著蝕刻溫度增加而呈指數形式遞增，因而會產生線寬結構縮減變窄的效應。此外，利用電場陽極氧化所生成的氧化層邊緣結構厚度通常較薄且不緻密，此脆弱的氧化層邊緣結構在進行非等向性蝕刻時，也會使得線寬結構產生縮減的效應。

從上述的結果，利用掃描式探針微影技術的多重像素線掃描方法，是可以進行奈米結構圖形轉換的線性控制。利用此技術，藉由掃描式探針微影設備並配合KOH非等向性蝕刻系統，我們可以很容易且精準的線性控制在(110)晶向矽表面上定義出所要的奈米結構圖案的線寬與高度。圖六為奈米結構圖形轉換的線性特性曲線，從圖中我們可以觀察到，奈米結構圖形的線寬隨著多重像素線掃描次數的增加而遞增，呈現線性的變化。

從研究結果得知，利用掃描式探針顯微鏡設備進行的磁場陽極氧化反應，所造成對奈米級氧化物的結構形狀影響最明顯的操控參數為探針針尖與樣品試片間所施加的偏壓大小。圖七(a)為改變探針針尖與樣品試片表面間所施加偏壓的氧化特性曲線，從此實驗結果可以看出：當增加所施加在試片表面的偏壓時，陽極氧化出的直線奈米氧化物結構，其寬度和高度亦隨著所施加的偏壓加大而有變大的趨勢。圖七(b)為改變探針與樣品試片兩者之間的接觸力所進行的氧化特性曲線實驗結果，接觸力參數的設定乃是在調整設定探針針尖與樣品試片表面間的接觸力，所設定的接觸力愈大時，則探針針尖與樣品試片表面之間的距離也相對的減小，因此當設定的接觸力愈大時，所製造出的奈米級氧化層結構的線寬與高度也有隨之變大的趨勢。當利用掃描式探針顯微鏡設備進行的磁場陽極氧化反應時，其探



◀圖五　不同線寬的奈米結構SEM圖像

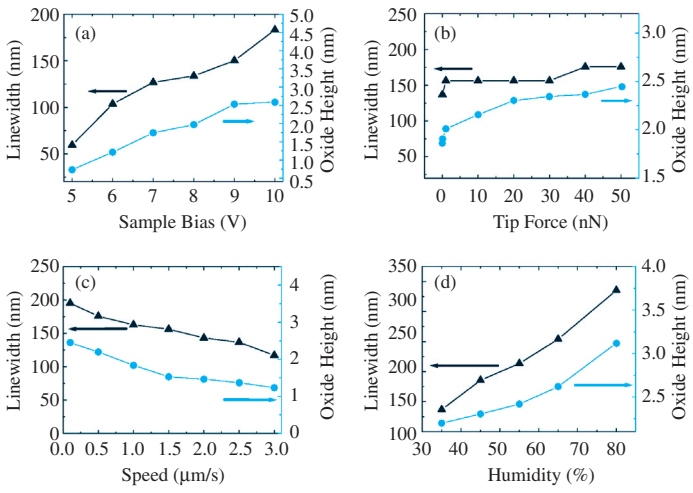


▼圖六　奈米結構圖形轉換的線性特性曲線

針掃描速度也將會影響奈米級氧化物的結構形狀。氧化成長速率與氧化的時間成正比關係。當探針掃描速度加快時，則將減少在每一個微小區域的陽極氧化時間，因而所產生的氧化層結構，其高度與寬度將隨著掃描速率的增加而遞減。

通常空氣的相對濕度對於陽極氧化過程中產生的氧化層影響最為複雜，環境中過對濕度高相將導致陽極氧化產生巨大且低解析度的氧化層結構。實驗結果發現，環境的相對濕度將會影響樣品試片表面上吸附水膜的厚度，進而影響到探針誘發的陽極氧化反應。因此，周圍環境相對濕度的大小關係著奈米級氧化層結構的生長速度。當濕度變大時，樣品試片表面的水氣層厚度就會變得比較厚，而由探針針尖和樣品試片表面之間的毛細現象作用形成的水膜會因而增大。此現象將導致探針與試片表面的外加電場強度呈現發散(Defocusing)的現象，因而降低線寬的解析度。所以在較高的相對濕度環境裡，電場陽極氧化反應生成的氧化層結構其面積通常會相對增大許多。此外，因為試片表面所吸附的水膜面積擴增，將造成試片表面的電阻值減少，探針與試片表面間所通過電流亦相對地增加，這也是造成較大的氧化層結構的原因。

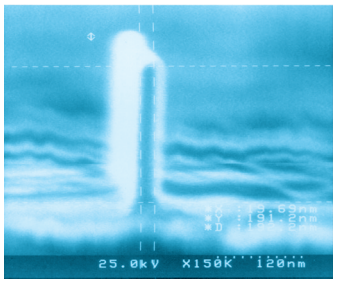
▼圖七　掃描探針微影技術的氧化參數關係特性曲線圖(a)外加偏壓的影響；(b)掃描探針施力的影響；(c)掃描速度的影響；(d)相對濕度的影響



我們藉由適當的控制相關實驗參數：實驗環境溫度為25.5±0.5°C，環境相對濕度為45±1%，其掃描面積範圍設定為為5μm×5μm，外加的探針偏壓設定為-8伏特，探針接觸力設定為0.1nN，並且讓探針的掃描速度固定維持在1.0μm/s，經過掃描式探針微影的陽極氧化過程後，將所形成的奈米氧化層結構浸入50°C的氫氧化鉀(34 wt.%)蝕刻溶液中50秒，進行奈米圖案轉換，成功地在(110)-晶向矽表面上製造出10:1高深寬比(Aspect Ratio)的奈米線結構圖形，此一奈米線結構的高度約為191.2奈米，線寬約為19.69奈米，如圖八所示。

未來發展

因應奈米電子時代的來臨，近年來國內半導體廠商也積極地將積體電路的發展趨勢往奈米級領域推進。利用掃描式探針微影技術的多重像素線掃描方法，來進行電場陽極氧化反應，製造出不同線寬大小的奈米氧化層結構，然後再配合KOH非等向性蝕



◀圖八　利用掃描式探針微影技術完成之深寬比爲10:1的奈米線結構SEM圖像。高度約爲193奈米，線寬約爲19奈米

刻系統完成奈米結構圖形轉換的線性控制。我們可以很容易且精準的線性控制在(110)晶向矽表面上定義出所要的奈米結構圖案的線寬與高度。藉由改變多重像素線掃描次數，再經由掃描式探針顯微鏡設備電場陽極氧化出不同的線寬奈米結構。目前利用掃描式探針微影技術的奈米結構線寬製程技術，約能控制在20奈米~40奈米之間，此一研發技術不但可以應用於未來奈米級電子元件的製作技術（如：單電子電晶體、奈米導線、量子點結構、量子線結構等的製作），並且也可以應用於奈米機電系統(Nano Electro-Mechanical Systems, NEMS)，製作高容量資料儲存(Data Storage Device)元件，以及生化科技(Biote-chnology)元件的研發。未來將朝著更小線寬（< 20奈米）的製程技術推進。值得一提的是此微影技術雖在量產上仍然問題重重，但對於基礎研究與未來奈米科技的研發卻是意義重大。

參考文獻

1. J. A. Dagata, J. Schneir, H. H. Harrary, C.J.Evans, M.T.Pstek, and J.Bennet, Appl. Phys. Lett. 56, 2001-2003, 1990.
2. P. A. Peterson, Z. J. Radzimski, S. A. Schwalm, and P. E. Russell, “Low-voltage electron beam lithography”, J. Vac. Sci. Technol. B, 10(6): 3088-3093, Nov/Dec 1992.
3. Kathryn Wider, Calvin F. Quate, Bhanwar Singh and David F. Kyser, “Electron beam and scanning probe lithography: A comparison”, J. Vac. Sci. Technol. B, 16(6): 3864-3873,1998.
4. M. L. Grilli, D. Ristau, M. Dieckmann, U. Willamowski, “Thermal conductivity of e-beam coatings”, Appl. Phys. A : Materials Science & Processing, 71(1): 71-76, 2000.
5. E. S. Snow, D. Park, and P. M. Campbell, “Single-atom point contact devices fabricated with an atomic force microscope”, Appl. Phys. Lett., 69(2): 269-271, July 1996.
6. C. F. Quate, “Scanning probes as a lithography tool for nanostructures”, Surface Science, 386(1-3): 259-264, October 1997.
7. S. Gwo, C. -L. Yeh, P. -F. Chen, Y. -C. Chou, T. T. Chen, T. S. Chao, S. -F. Hu, and T. -Y. Huang, “Local electric-field-induced oxidation of titanium nitride films”, Appl. Phys. Lett., 74(8): 1090-1092, February 1999.
8. F. S. -S. Chien, C. -L. Wu, Y. -C. Chou, T. T. Chen, S. Gwo, and W. -F. Hsieh, “Nano-machining of (110)-oriented silicon by scannong probe lithography and anisotropic wet etching”, Appl. Phys. Lett., 75(16): 2429-2431, October 1999.
9. F. S. -S. Chien, J. -W. Chang, S. -W. Lin, Y. -C. Chou, T. T. Chen, S. Gwo, T. -S. Chao, andW. -F. Hsieh, “Nanometer-scale conversion of Si_3N_4 to SiO_x”, Appl. Phys. Lett., 76(3): 1-3, January 2000.
10. D. Wang, P. C. Hoyle, J. R. A. Cleaver, G. A. Porkolab, and N.C. MacDonald, J. Vac. Sci. Technol. B 13, 1984 (1995).
11. Phaedon Avious, Tobias Hertel, and Richard Martel, “Atomic force microscope tip-induced local oxidation of silicon: kinetics, mechanism, and nanofabrication”, Appl. Phys. Lett., 71(2): 285-287, July 1997.
12. A. E. Gordon, R. T. Fayfield, D. D. Litfin, and T. K. Higman, “Mechanism of surface anodization produced by scanning probe microscopes”, J. Vac. Sci. Technol. B, 13(6): 2805-2808, 1995.
13. E. S. Snow, G. G. Jernigan, and P. M. Campbell, “The kinetics and mechanism of scanned probe oxidation of Si”, Appl. Phys. Lett., 76(13): 1782-1784, March 2000.
14. J. T. Sheu, C. H. Wu, K. S. You and K. M. Chang, “Linearity of scanning probe lithography on (110) Silicon Wafer”, IEEE-NANO 2001, pp. 23-26, Oct. 28 ~30, Hawaii, 2001.