DIEGO KOPS PINTO

Nano-oxidação do silício utilizando sonda de AFM

São Paulo

2007

DIEGO KOPS PINTO

Nano-oxidação do silício utilizando sonda de AFM

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Elétrica

Orientador:
Prof. Dr. Sebastião Gomes dos Santos Filho

São Paulo
2007

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 16 de agosto de 2007.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

Pinto, Diego Kops

Nano-oxidação do silício utilizando sonda de AFM / D. K.

Pinto -- ed.rev. -- São Paulo, 2007.

92 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos

1. 1.Oxidação anódica local (LAO) 2. Microscópio de força atômica (AFM) 3. Nanolitografia 4. Silício I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Wilson Pinto e Liliana T. Kops Pinto, que me apoiaram nas minhas decisões de seguir meus sonhos e sempre estiveram comigo nos momentos difíceis. Deixo registradas minha admiração e gratidão pela compreensão, carinho, presença e incansável apoio durante o período de preparação desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Sebastião Gomes dos Santos Filho, que me apoiou e me deu uma oportunidade para trabalhar em um momento difícil da minha vida. Agradeço também a incomensurável paciência do Prof. para adequar meu conhecimento ao necessário para fazer o mestrado em Microeletrônica.

À Prof. Dra. Regina Maria Ricotta, que me forneceu o suporte necessário para conseguir meus objetivos e sempre me apoiou a seguir em frente, apesar das divergências de pensamento, considero-a como uma instrutora para a vida.

Ao meu primo, Ronald Kops de Carvalho, que sempre me deu conselhos valendo-se da sua experiência para que eu pudesse seguir o melhor caminho.

À minha irmã, Bruna Kops Pinto; e aos meus amigos de faculdade e do colegial, que me deram sempre apoio e incentivo para buscar meus sonhos: Lívia, Victor, Danilo, Henrique, Marcos, Alexandre, Alex, Rafael, Fábio, Gustavo, Ícarus, Fabrício, Carlos, Tiago e Ricardo Gagliano.

Aos amigos do grupo de Engenharia de Superfícies, que de uma maneira ou outra auxiliaram com discussões e sugestões: Ricardo, Ronaldo, Leandro, Willian, Giuliano, Cesar, Fernando e Ricardo Pestana.

Ao corpo técnico do laboratório de sistemas Integráveis (LSI) que mantém toda a estrutura em funcionamento: Nelson, Adir, Gilberto, Alexandre.

RESUMO

PINTO, D. K. **Nano-oxidação do silício usando sonda de AFM**. 2007. 94f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

A oxidação anódica local utilizando o Microscópio de Força Atômica (AFM - Atomic Force Microscopy) foi investigada aplicando-se uma tensão negativa entre sonda de nitreto de silício e superfícies de Si. Todas as amostras foram limpas em uma solução de 1 NH₄OH (30%): 1H₂O₂ (38%): 4H₂O(DI) a 80°C conhecida na literatura como SC1 (Standard Cleaning 1) ou, alternativamente, uma imersão em solução diluída de ácido hidrofúorídrico seguido de SC1 ou fervura em álcool isopropílico. As nano-oxidações consistiram de padrões quadrados localizados de óxido com área de 0,25 μm^2 e foram obtidos através do crescimento de linhas paralelas com espaço e comprimento interlinear constante (<2 nm) e várias varreduras dos quadrados em uma mesma área. Das análises de AFM, foram obtidos perfis transversais e 3D, os quais foram empregados na obtenção da espessura do óxido como função da tensão aplicada, número de varreduras e intervalo de tempo após a limpeza SC1. Foi observado que a espessura aumenta com a tensão negativa aplicada e com o número de varreduras. Também foram realizadas simulações para levantar as distribuições de tensão e de campo elétrico no sistema sonda-ar-silício ou sonda-ar-óxido-silício(substrato). Observou-se uma oxidação local assistida por um alto campo elétrico capaz de induzir difusão iônica local finita na extremidade da sonda. Foi simulado também o efeito das diferentes terminações de sonda do AFM, circular ou pontiaguda, no campo elétrico e na queda de tensão. Foram também realizadas oxidações com sondas recobertas com ouro em superfícies de Si precedidas de imersão simples em solução de ácido hidrofúorídrico seguido ou não do procedimento de limpeza SC1. Por fim, análises de absorção por infravermelho (FTIR) foram realizadas em superfícies de Si oxidadas por AFM para analisar a estrutura dos óxidos anódicos obtidos. A oxidação anódica utilizando sondas de nitreto de silício ocorre apenas após pré-limpeza terminada com SC1, sendo catalisada pelos altos campos elétricos ($\approx 10^6$ V/cm), tendo como elementos reagentes, as espécies H₂O adsorvidas e o óxido nativo hidrolisado na superfície após a etapa de limpeza SC1.

Palavras-chave: Oxidação Anódica Local (LAO), Microscópio de Força Atômica (AFM), nanolitografia, silício, óxido de silício.

ABSTRACT

PINTO, D. K. **Silicon nano-oxidation using AFM tips**. 2007. 94f. Dissertation (Master) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

Local anodic oxidation of silicon using Atomic Force Microscopy (AFM) was investigated by applying a negative voltage between silicon nitride tip and Si surfaces. All samples were cleaned with an ammonium-based solution known in literature as standard cleaning 1 (SC1) or a dip in a diluted hydrofluoric acid solution followed by SC1 or, also, boiling in isopropyl alcohol. Localized squares patterns of oxide, $0.25\ \mu\text{m}^2$ in area, were formed by growing parallel lines with constant interlinear spacing and length and several scans in the same area. From AFM analysis with non-biased tip, it was obtained 3D and section profiles, which were used to obtain the oxide thickness as a function of the applied voltage, number of scans and interval of time after SC1 cleaning. It was noteworthy that thickness increases with the applied negative voltage and with the number of scans. Simulations were performed in order to model voltage and electric field distributions of the system tip-air-silicon or tip-air-oxide-silicon(substrate) indicating a local oxidation assisted by high electrical field and local ionic diffusion of species. It was simulated the effect of tip termination, circular or sharpen, on the electric field and voltage distributions. In addition, oxidations were performed using Au coated tips onto Si surfaces previously dipped in diluted hydrofluoric acid solution followed or not by SC1 cleaning process. Finally, infrared absorption analysis (FTIR) were performed in order to analyse the structure of the obtained anodic oxides. The anodic oxidation using silicon nitride tips has occurred only after SC1 pre-cleaning step, being catalized by high electric field ($\approx 10^6\ \text{V/cm}$), having as reagents, the adsorbed water species and hydrolized native oxide on the surface after the SC1 cleaning step.

Keywords: Local Anodic Oxidation (LAO), Atomic Force Microscopy (AFM), nanolithography, silicon, silicon oxide.

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

FIGURA – 2.1. ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DO AFM (A) E DETALHE DA SONDA SOBRE A SUPERFÍCIE APLICANDO FORÇA CONSTANTE (B).....	21
FIGURA – 2.2. VISTA FRONTAL PARCIAL DO EQUIPAMENTO AFM DO LSI-PSI-EPUSP.....	22
FIGURA - 3.1. INÍCIO DA OXIDAÇÃO (A), SEGUIDO DA PRIMEIRA E SEGUNDA (B,C) HIPÓTESE DA FORMAÇÃO DO ÓXIDO, RESPECTIVAMENTE (18).....	28
FIGURA - 3.2. GRÁFICO DE CRESCIMENTO EXPONENCIAL COM O TEMPO (A) E LINEAR COM TENSÃO(B) DO ÓXIDO (18).	29
FIGURA - 3.3. DECRÉSCIMO EXPONENCIAL DA ESPESSURA DO ÓXIDO PELA VELOCIDADE DE VARREDURA (22).	31
FIGURA - 3.4. ALTURA DO ÓXIDO Z EM FUNÇÃO DA TENSÃO DA AMOSTRA U_{ox} PARA DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA DURANTE A OXIDAÇÃO (26).	32
FIGURA - 3.5. (A)-(D) ESTÁGIOS INICIAIS DA PASSIVAÇÃO COM HF ATÉ A FORMAÇÃO DE ÓXIDO NATIVO. (E)-(G) ESPESSURA DO ÓXIDO NATIVO LIMITADA PELO CAMPO APLICADO ATRAVÉS DA SONDA CONDUTIVA DO AFM. FIGURA ADAPTADA A PARTIR DA REFERÊNCIA(19).....	35
FIGURA - 4.1. ARRANJO EXPERIMENTAL PARA A OXIDAÇÃO ANÓDICA LOCAL.	45
FIGURA - 4.2. PARTIÇÃO DO DOMÍNIO PARA AS SIMULAÇÕES NUMÉRICAS.	49
FIGURA - 4.3. SISTEMA DE SUB-REGIÕES E MALHA DE NÓS PARA SIMULAÇÃO COM ELEMENTOS FINITOS UTILIZANDO PASSO VARIÁVEL COM MAIOR DETALHAMENTO JUNTO À EXTREMIDADE DA SONDA (PASSO DE 0,1 NM)	50
FIGURA - 5.1.1. OXIDAÇÕES LOCAIS ANÓDICAS COM 10 VARREDURAS, 48 HORAS APÓS SC1, E PARA AS TENSÕES NEGATIVAS APLICADAS EM MÓDULO DE: (A) 15 V, (B) 17,5 V, (C) 20 V E (D) 22,5 V.....	54
FIGURA - 5.1.2. ESPESSURA DO ÓXIDO EM FUNÇÃO DA TENSÃO APLICADA PARA 10 VARREDURAS E 48 HORAS APÓS O SC1, 2 E 10 VARREDURAS E 96 HORAS APÓS A LIMPEZA SC1.	55
FIGURA - 5.1.3. OXIDAÇÕES ANÓDICAS LOCAIS DE 10 VARREDURAS, 24 HORAS APÓS IMERSÃO EM SOLUÇÃO DILUÍDA DE HF + SC1, E PARA TENSÃO APLICADA DE: (A) 15 V, (B) 17,5 V, (C) 20 V E (D) 22,5 V.	56
FIGURA - 5.1.4. ESPESSURA DO ÓXIDO PARA $V_{TIP} = -20V$ PARA DIFERENTES AMOSTRAS APÓS SC1, 2 E 10 VARREDURAS E PARA 0 OU 24 HORAS APÓS SC1.....	57
FIGURA - 5.2.1. ÓXIDOS ANÓDICOS LOCALIZADOS OBTIDOS EM SUBSTRATO DE Si(111) TIPO P^+ , COM POTENCIAL NEGATIVO DE -5V E 2 VARREDURAS UTILIZANDO: (A) SONDA DE SILÍCIO RECOBERTA COM 30 NM DE AU E (B) SONDA DE NITRETO DE SILÍCIO RECOBERTA COM 15 NM DE AU APÓS LIMPEZA QUÍMICA: IMERSÃO EM SOLUÇÃO DILUÍDA DE HF SEGUIDO DO PROCESSO DE LIMPEZA SC1.....	59
FIGURA - 5.2.2. ÓXIDO ANÓDICO LOCALIZADOS OBTIDOS EM SUBSTRATO DE Si(111) TIPO P^+ , À POTENCIAL NEGATIVOS DE -5 V E 2 VARREDURAS UTILIZANDO SONDA DE SILÍCIO RECOBERTA COM 30 NM DE AU PARA LIMPEZA QUÍMICA: IMERSÃO EM SOLUÇÃO DILUÍDA DE HF.	60
FIGURA - 5.2.3. ÓXIDO ANÓDICO LOCALIZADOS OBTIDOS EM SUBSTRATO DE Si(100) TIPO N^+ , À POTENCIAL NEGATIVO DE 10 V E 2 VARREDURAS UTILIZANDO SONDA DE SILÍCIO RECOBERTA COM 30 NM DE AU APÓS LIMPEZA QUÍMICA: IMERSÃO EM SOLUÇÃO DILUÍDA DE HF SEGUIDO DO PROCESSO DE LIMPEZA SC1.	61
FIGURA - 5.3.1. NANO-LINHAS DE ÓXIDO ANÓDICO LOCALIZADOS OBTIDOS EM SUBSTRATO DE Si(100) TIPO N^+ , À POTENCIAL NEGATIVO DE 10 V: (A) FIGURA DE TOPO E TRIDIMENSIONAL PARA LINHA OBTIDA APÓS IMERSÃO EM SOLUÇÃO DILUÍDA DE HF: ALTURA DA LINHA DE 0,67 NM E LARGURA DA LINHA DE 665,4 NM, (B) FIGURA DE TOPO E TRIDIMENSIONAL PARA LINHA OBTIDA APÓS IMERSÃO EM SOLUÇÃO DILUÍDA DE HF SEGUIDO DE SC1: ALTURA DA LINHA DE 1,45 NM E LARGURA DA LINHA DE 629,9 NM.	62

FIGURA - 5.4.1. ESPECTRO TÍPICO FTIR PARA UM ÓXIDO DE 20NM CRESCIDO ANODICAMENTE.	64
FIGURA - 5.5.1. DISTRIBUIÇÃO DE TENSÃO DO SISTEMA SONDA-ÓXIDO-AR-SILÍCIO.....	65
FIGURA - 5.5.2. DETALHE DOS VETORES DE CAMPO ELÉTRICO NO ÁPICE DA SONDA, 0,1 MM ACIMA DA SUPERFÍCIE DE SI.....	66
FIGURA - 5.5.3. DISTRIBUIÇÃO DE TENSÃO (A) E DE CAMPO ELÉTRICO (B) ATRAVÉS DO EIXO DE SIMETRIA DA SONDA.	67
FIGURA - 5.5.4. DISTRIBUIÇÃO DE TENSÃO DO SISTEMA SONDA-ÓXIDO-AR-SILÍCIO.....	68
FIGURA - 5.5.5. DETALHE DOS VETORES DE CAMPO ELÉTRICO NO ÁPICE DA SONDA, EM CONTATO COM A SUPERFÍCIE DE SI.	69
TABELA – 5.5.1. CAMPO ELÉTRICO E POTENCIAL PARA AS DIFERENTES TERMINAÇÕES E MATERIAIS DE SONDA.	69
TABELA - 5.5.2. CAMPO ELÉTRICO E POTENCIAL PARA SIMULAÇÕES COM ÓXIDO NATIVO E DE ACORDO COM AS DIFERENTES TERMINAÇÕES DE SONDA NÃO CONDUTORA.....	70
TABELA - A. RECEITAS PARA OXIDAÇÃO	82
FIGURA - B.1. DISTRIBUIÇÃO DE TENSÃO (A) E DE CAMPO ELÉTRICO (B) ATRAVÉS DA SONDA...	87
FIGURA - B.2. DISTRIBUIÇÃO DE TENSÃO DO SISTEMA SONDA-AR-SILÍCIO.....	88
FIGURA - B.3. DISTRIBUIÇÃO DE TENSÃO (A) E DE CAMPO ELÉTRICO (B) ATRAVÉS DA SONDA...	89
FIGURA - B.4. DISTRIBUIÇÃO DE TENSÃO DO SISTEMA SONDA-AR-SILÍCIO.....	90
FIGURA - C.1. DISTRIBUIÇÃO DE TENSÃO (A) E DE CAMPO ELÉTRICO (B) ATRAVÉS DA SONDA...	91
FIGURA - C.2. DISTRIBUIÇÃO DE TENSÃO DO SISTEMA SONDA-AR-SILÍCIO.....	92
FIGURA - C.3. DISTRIBUIÇÃO DE TENSÃO (A) E DE CAMPO ELÉTRICO (B) ATRAVÉS DA SONDA...	93
FIGURA - C.4. DISTRIBUIÇÃO DE TENSÃO DO SISTEMA SONDA-AR-SILÍCIO.....	94

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM	Atomic Force Microscopy
<i>ca</i>	Corrente Alternada
<i>cc</i>	Corrente contínua
CFI	Constant Force Imaging
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
LAO	Local Anodic Oxidation
MOS	Metal Oxide Semiconductor
PSD	Position-Sensitive Detector
SC1	Standard Cleaning 1
SFM	Scanning Force Microscope
STM	Scanning Tunneling Microscope

LISTA DE SÍMBOLOS

3D	Tridimensional
Au	Ouro
k	Constante de mola
Δx	Alongamento no primeiro estágio do piezo-atuador
Δx_c	Alongamento no segundo estágio do piezo-atuador
ΔY	Máxima divergência entre as curvas de ida e volta da tensão versus o alongamento da cerâmica piezo
DI	Água deionizada
dHF	Solução diluída de ácido fluorídrico
e	Espessura da camada de óxido
E	Espessura da camada de óxido anódico obtido
E_0	Parâmetros de ajuste
F_{el}	Força elástica
h	Portador de carga positiva
H	Hidrogênio
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Água Oxigenada
HF	Ácido Hidrofluorídrico
m	Massa efetiva carregando a mola
NH ₄ OH	Hidróxido de amônio
O	Oxigênio
OH	Grupo hidroxila
R	Parâmetro de ajuste

R_{liq}	Taxa de oxidação induzida por água
R_{ox}	Taxa de oxidação
R_{vap}	Taxa de oxidação para vapor d'água do ambiente
Si	Silício
Si_3N_4	Nitreto de silício
SiO_2	Óxido de silício
SiO_x	Óxido de silício não estequiométrico
t	Tempo
t_{cr}	Tempo crítico característico do segundo estágio de alongamento do piezo-atuador
U_{ox}	Tensão de oxidação anódica
U_{th}	Tensão de limiar para iniciar-se a oxidação anódica
U_x	Potencial aplicado no piezo-atuador para deslocamentos no eixo x
U_y	Potencial aplicado no piezo-atuador para deslocamentos no eixo y
U_z	Potencial aplicado no piezo-atuador para deslocamentos no eixo z
V	Tensão aplicada
V_{tip}	Tensão aplicada do substrato à sonda do AFM
x	Deslocamento no eixo x
ω	Frequência da vibração externa
ω_0	Frequência de ressonância do <i>cantilever</i>
$Y_{m\acute{a}x}$	Máxima expansão da cerâmica piezo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO, JUSTIFICATIVAS, OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	15
1.1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS.....	15
1.2 OBJETIVOS.....	17
1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	18
2 MISCROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA.....	20
2.1 MICRO-ALAVANCAS E SONDAS.....	22
2.2 SISTEMA DE VARREDURA.....	24
2.2.1 <i>Problemas na imagem</i>	25
2.3 TÉCNICAS DE MEDIDA DE DEFLEXÃO DO <i>CANTILEVER</i>	26
2.4 IMAGEM TOPOGRÁFICA E RESOLUÇÃO DO SFM EM MODO CONTATO COM FORÇA CONSTANTE (CFI – <i>CONSTANT FORCE IMAGING</i>).....	27
3 OXIDAÇÃO ANÓDICA LOCAL.....	28
3.1 VARIAÇÃO DA ESPESSURA DO ÓXIDO EM FUNÇÃO DA TENSÃO APLICADA E DO TEMPO DO PULSO DE TENSÃO APLICADO	29
3.2 VARIAÇÃO DA ESPESSURA DO ÓXIDO DE ACORDO COM A VELOCIDADE DE VARREDURA	30
3.3 VARIAÇÃO DA ESPESSURA DO ÓXIDO COM A DOPAGEM DO SUBSTRATO	31
3.4 PRESENÇA DO ÓXIDO NATIVO NA REALIZAÇÃO DO LAO.....	33
3.5 FORMAÇÃO DE ÓXIDO NATIVO APÓS LIMPEZA EM SOLUÇÃO DE HF, SEGUIDO DE LAO	34
3.5.1 <i>LAO comparado com célula eletroquímica</i>	38
3.6 VARIAÇÃO DA ESPESSURA DO ÓXIDO COM A UMIDADE LOCAL E O MENISCO DE ÁGUA	39
3.7 USO E DESGASTE DAS SONDAS NA REALIZAÇÃO DO LAO	41
3.8 COMPARAÇÃO DO ÓXIDO TÉRMICO COM O ÓXIDO ANÓDICO	42
4 METODOLOGIA.....	44
4.1 LAO COM SONDAS DE NITRETO	44
4.2 LAO COM SONDAS DE SILÍCIO E DE NITRETO RECOBERTAS COM OURO	46
4.3 ANÁLISES FTIR DO ÓXIDO ANÓDICO	48
4.4 SIMULAÇÕES ELÉTRICAS	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1 LAO COM SONDAS DE NITRETO DE SILÍCIO.....	52
5.2 LAO COM SONDAS DE SILÍCIO E DE NITRETO RECOBERTAS COM OURO	57
5.4 ANÁLISES FTIR DO ÓXIDO ANÓDICO	63
5.5 SIMULAÇÕES ELÉTRICAS DO SISTEMA SONDA/SILÍCIO.....	64
5.6 MODELO PROPOSTO PARA A NANO-OXIDAÇÃO DO SILÍCIO UTILIZANDO SONDAS DE NITRETO DE SILÍCIO	71
6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	74
6.1 CONCLUSÕES	74
6.2 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	75
REFERÊNCIAS	77

ANEXO A – TABELA DOS PROCESSOS DE OXIDAÇÃO ANÓDICA ENCONTRADOS NA LITERATURA.....	82
ANEXO B – RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES UTILIZANDO PROGRAMAÇÃO QBASIC.....	87
ANEXO C – RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES UTILIZANDO ELEMENTOS FINITOS COM O PROGRAMA QUICKFIELD 5.3	91

1 INTRODUÇÃO, JUSTIFICATIVAS, OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

1.1 Introdução e Justificativas

Devido à miniaturização constante dos dispositivos na indústria de semicondutores, os mesmos já atingiram a escala nanométrica e, no momento, existem diversas pesquisas em andamento visando também a fabricação de dispositivos em escala atômica (1-5). Por outro lado, as técnicas de litografia convencional estão alcançando seus limites e a demanda por novas técnicas para produzir estruturas na escala nanométrica também se tornou importante incluindo a utilização de equipamentos de AFM (*Atomic Force Microscopy*) para esta finalidade (6-8).

O escalamento das dimensões dos dispositivos na faixa nanométrica criou uma demanda por técnicas de fabricação com altas capacidades de resolução (9-11). Recentemente, como já mencionado, equipamentos que operam por sonda tais como o microscópio de tunelamento (STM – *Scanning Tunneling Microscope*) e o microscópio de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscope*) têm atraído atenção como ferramentas em potencial para nano-fabricação visto que elas permitem obter imagens e manipular materiais em escala nanométrica (1).

Uma das mais promissoras técnicas que usa AFM ou STM para produzir padrões em superfícies semicondutoras visando a fabricação de nano-dispositivos é a oxidação anódica local (LAO – *Local Anodic Oxidation*) (2-7). Com o uso do AFM e a técnica LAO, é possível fabricar transistores de efeito de campo (8), pontos quânticos (9,10), transistores mono-elétron

(11-14), máscara para corrosão seletiva (12,15) e “pads” de contato (16), citando apenas algumas aplicações.

A modificação de superfície devido ao campo elétrico aplicado junto o silício passivado com hidrogênio foi investigado há uma década e meia atrás usando o STM (1). Hoje, diferentes técnicas estão sendo desenvolvidas visando melhorar a reprodutibilidade e eficiência do processo LAO na fabricação de micro-dispositivos, chegando a utilizar superfícies de silício terminadas em OH para diminuir a tensão aplicada, aumentar a velocidade de varredura e gerar óxidos de melhores características elétricas para os dispositivos nanométricos (17).

Um dos materiais mais usados na fabricação de nanoestruturas é o silício (Si), que é também um semicondutor muito utilizado em transistores MOS, assim como o seu respectivo óxido (SiO_2) (2,10-16,18). Durante o crescimento do óxido sobre uma lâmina de silício, algumas de suas características devem ser controladas como a espessura, a rugosidade, a pureza e a receita de crescimento, pois as propriedades da interface do Si/ SiO_2 determinam o desempenho e rendimento dos dispositivos semicondutores MOS (18).

Em geral, a oxidação local do silício é baseada em um mecanismo de anodização assistido por um alto campo elétrico ($\ll 10^7$ V/cm) entre a sonda condutora e o silício (19,20). Gordon (20) mostrou um modelo baseado em uma anodização limitada pela difusão devido ao alto campo elétrico (2×10^7 V/cm). Durante o processo de anodização, a espessura do óxido aumenta e o campo elétrico através do óxido diminui. O processo é auto-limitado porque quando o campo elétrico torna-se suficientemente pequeno, a difusão e a deriva de íons cessa (19,21). A espessura da camada de óxido gerada usando esta técnica alcança entre 1 e 10 nm, tipicamente.

É bem conhecido que a espessura do óxido é uma função linear da tensão aplicada, ou uma função exponencial do tempo (2,4-8,18,22-29). Muitos fatores, como a velocidade de

varredura e a força de contato, podem afetar a espessura durante a oxidação local, entretanto, é um fato aceito pela maioria dos autores que o forte campo elétrico entre o silício e a sonda é o parâmetro que desencadeia o processo de oxidação local (7). Também, grandes áreas de oxidação têm sido obtidas pelo crescimento de linhas paralelas com pequenos espaços interlineares de maneira a produzir nano-dispositivos com diferentes geometrias (21).

Outro parâmetro importante é a etapa de limpeza pré-oxidação. A maioria dos estudos utiliza superfícies de Si terminadas em hidrogênio após imersão em ácido fluorídrico diluído (6,7,19). Por outro lado, diversos autores têm também reportado o processo de anodização (LAO) em superfícies de Si oxidadas (2-4,18).

Neste trabalho, foi investigada a técnica LAO usando sondas de nitreto de silício (recobertas ou não com Au) em superfícies de silício e foram levantadas a distribuição de tensão e de campo elétrico nas mesmas visando propor um modelo para a nano-oxidação utilizando sondas dielétricas não condutoras. Cabe ressaltar que este é o primeiro trabalho realizado sobre nano-oxidação utilizando sondas dielétricas.

1.2 Objetivos

Nossos objetivos neste trabalho foram:

- (a) o estudo da nano-oxidação anódica do silício assim como o controle dos parâmetros de qualidade (espessura, rugosidade, etc.) do óxido formado pela técnica LAO utilizando sondas não-condutoras,
- (b) analisar e propor um modelo para o mecanismo de nano-oxidação localizada utilizando sonda não-condutora com a ajuda de simulações elétricas numéricas.

Ambos objetivos do nosso trabalho visam a elaboração futura de um sistema de controle do AFM flexível e de boa repetibilidade para nano-oxidações com geometrias pré-especificadas em áreas desde escalas nanométricas até escalas micrométricas..

1.3 Organização do Trabalho

Neste primeiro capítulo foram apresentados as justificativas e os objetivos do presente trabalho. Os demais capítulos estão organizados da seguinte forma:

Capítulo 2 - Nesse capítulo é apresentada uma introdução sobre funcionamento do AFM assim como os conceitos físicos e tecnológicos envolvidos nessa técnica.

Capítulo 3 - Nesse capítulo são apresentadas as características da oxidação anódica localizada reportadas na literatura, mostrando gráficos de crescimento de óxido segundo parâmetros como tempo e tensão negativa aplicada. É feita também uma descrição da física de crescimento de óxido limitada pelo alto campo elétrico junto à extremidade da sonda de AFM e as possíveis hipóteses relacionadas ao processo de crescimento do óxido. O detalhamento está centrado no processo LAO após limpeza em solução diluída de ácido fluorídrico.

Capítulo 4 - Nesse capítulo são apresentados os procedimentos experimentais utilizados ao longo do trabalho com especial ênfase para os procedimentos de limpeza de lâminas de Si, os procedimentos para realização da oxidação anódica localizada e os procedimentos utilizados nas simulações numéricas.

Capítulo 5 - Nesse capítulo são apresentados os resultados experimentais e discussões.

Capítulo 6 - Nesse capítulo são apresentadas às conclusões gerais do trabalho e as perspectivas futuras.

2 MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA

O Microscópio de Força Atômica (AFM) possui uma sonda fina com terminação atômica que varre uma superfície. Por meio de mecanismos de realimentação ligados a *scanners* piezelétricos, podemos manter uma força ou altura constante da sonda em relação à superfície (30). As sondas são tipicamente feitas de Si_3N_4 ou Si e, estão posicionadas no final de uma microalavanca (*cantilever*).

No modo AFM de contato, quando a sonda passa por uma elevação ou depressão, a deflexão do *cantilever* é alterada e, como resultado, através de um sistema de realimentação, uma tensão é aplicada a fim de manter a deflexão, resultando em força constante sobre a superfície. A força que a sonda exerce sobre a amostra é determinada pela deflexão do *cantilever*, dada pela lei de Hooke ($F_{el} = -kx$), sendo x o deslocamento do *cantilever* e k a sua constante de “mola” associada.

(a)

(b)

Figura – 2.1. Esquema de funcionamento do AFM (a) e detalhe da sonda sobre a superfície aplicando força constante (b).

Um feixe de luz LASER é refletido na microalavanca e atinge um sensor com duas seções, como indicado na figura 2.1, a abertura (*spot*) do LASER refletido gera uma tensão em cada seção do sensor, sendo proporcional a intensidade. A partir da diferença das intensidades entre as duas seções do sensor (A-B) obtém-se um sinal que é proporcional à deflexão da microalavanca. As deflexões, por sua vez, podem ser facilmente convertidas em

variações da altura sobre amostra (rugosidade) ou interação amostra/sonda (força) (30). A figura 2.2 ilustra o detalhe de um equipamento de AFM modelo *Nanoscope E* da Digital/Veeco onde estão indicados o LASER, a microalavanca (*cantilever*) + sonda, iluminador e lupa.

Figura – 2.2. Vista frontal parcial do equipamento AFM do LSI-PSI-EPUSP.

O AFM é um equipamento capaz de medir estruturas de tamanho nanométrico, tanto em superfícies condutoras como não-condutoras. Além disso, o AFM no modo contato é usado para gerar imagens de superfícies quando a sonda do mesmo é mantida não polarizada. Entretanto, para se realizar a oxidação anódica é necessário polarizar a sonda negativamente aplicando-se uma diferença de potencial entre a mesma e o substrato (2,18).

2.1 Micro-alavancas e sondas

As micro-alavancas (*cantilevers*) do AFM são normalmente fabricadas em silício ou nitreto de silício. Elas possuem dois formatos: retangular e em forma de “V”. A face de trás da micro-alavanca (a face que não está em contato com a sonda) é usualmente recoberta com

uma fina camada de metal (normalmente ouro) de maneira a melhorar a refletividade para a luz LASER incidente (veja figura 2.1). Isto é necessário porque a refletividade, por exemplo, do nitreto de silício é muito reduzida (31).

O componente mais crítico no SFM (Scanning Force Microscope, outra denominação para AFM) é certamente o tipo de efeito “mola” da micro-alavanca. Para alcançar alta sensibilidade, uma deflexão que pode ser razoavelmente grande (alguns microns) para uma dada força deve ser alcançada(31). Mais do que isso, o efeito “mola” deve ser tão “mole” quanto possível (baixa constante de mola e massa pequena). Combinado com esse fato, uma alta frequência de ressonância é necessária de modo a minimizar as vibrações mecânicas, particularmente enquanto o *cantilever* varre a superfície. A frequência de ressonância do *cantilever* é dada por:

$$\omega_0 = \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2} \quad (2.1)$$

na qual k é a constante de mola e m é a massa efetiva da micro-alavanca, É necessário um grande valor de ω_0 para uma mola relativamente mole (pequeno valor de m). Isto pode ser obtido mantendo-se a massa m e a dimensão geométrica do *cantilever*, as menores possíveis (32).

As micro-alavancas devem preencher vários requisitos:

1. A constante de mola deve ser pequenar o bastante para detecção de pequenas forças.
2. A frequência de ressonância ω_0 deve ser alta para minimizar a sensibilidade à vibrações mecânicas
3. Para estudos de SFM em resolução atômica, sondas pontiagudas com pequeno raio de curvatura efetivo são necessárias.

Para micro-alavancas fabricadas com dimensão lateral típica de 100 μm e espessura cerca de 1 μm , a constante de mola está na faixa de 0,1 a 1 Nm^{-1} e as frequências de ressonância variam de 10 a 100 KHz. A alta frequência de ressonância faz o SFM

relativamente insensível à vibrações mecânicas de baixa frequência porque a transmissão da vibração externa de frequência ω através do sistema mecânico com frequência de ressonância ω_0 é reduzido por um fator de $(\omega/\omega_0)^2$. Adicionalmente, uma alta frequência de ressonância da micro-alavanca permite velocidades de varredura razoavelmente altas. As micro-alavancas em forma de “V” tem um aumento da rigidez lateral comparado com as micro-alavancas retangulares, conduzindo à uma sensibilidade menor às forças laterais (friccionais), as quais podem até causar deflexão lateral, podendo resultar em sérias degradações das imagens SFM (32).

Tanto as sondas piramidais como também as sondas cônicas, integradas em micro-alavancas de nitreto de silício (Si_3N_4) ou silício (Si), com raio menor que 30 nm têm sido produzidas. As mesmas provaram ser pontiagudas o suficiente para estudos com resolução nanométrica empregando o AFM no modo de contato (32).

2.2 Sistema de Varredura

O “coração” dos equipamentos AFM é a micro-alavanca que, como já foi mencionado, contém uma sonda micro-fabricada que deflete quando interage com a superfície da amostra. A mesma pode ser controlada através de piezo-atuador sendo que a deflexão da micro-alavanca pode ser medida de diferentes modos visando reproduzir a topografia da amostra. O módulo controlador do equipamento regula, coleta e processa os dados, direcionando a varredura do piezo-atuador. O módulo controlador consiste em um número variável de conversores analógicos/digitais (A/D) que recebem os dados do sistema de detecção de deflexão da micro-alavanca, alguns conversores digitais/analógicos (D/A) que enviam sinais para os piezo-atuadores e uma interface para computador que armazena os dados (31).

A amostra é varrida por meio de um piezo-atuador que é capaz de realizar deslocamentos mínimos da ordem de 0,1 nm com alta precisão até deslocamentos da ordem de 100 μm . Os atuadores piezelétricos empregados para a microscopia de força atômica são, em geral, tubos cilíndricos de diferentes dimensões com eletrodo interno aterrado e um externo segmentado em quatro partes. Infelizmente, os deslocamentos físicos do piezo-atuador induzidos por tensão aplicada são afetados por histerese e pela acomodação de alongamento (*creep*) (31).

2.2.1 Problemas na imagem

A histerese é um comportamento interessante associado aos atuadores piezelétricos, pois aplicando-se uma tensão crescente até um máximo obtemos também alongamentos crescentes, porém, quando decrescemos a tensão a partir do mesmo máximo, obtemos alongamentos não correspondentes às mesmas tensões.

A histerese é expressa como a razão entre a máxima divergência ΔY entre as curvas de ida e volta da tensão versus o alongamento do atuador piezelétrico, pela máxima expansão $Y_{\text{máx}}$ que a tensão pode produzir.

$$\text{Histerese} = \frac{\Delta Y}{Y_{\text{máx}}} 100 \quad (2.2)$$

Na direção z , a histerese ocorre quando temos a medida de um degrau na amostra, pois a tensão é elevada durante o início do degrau e, no final do mesmo, uma tensão oposta maior é observada, parecendo que esta parte depois da elevação está num plano menor do que estava inicialmente.

O fenômeno de acomodação de alongamento (*creep*) ocorre quando há uma mudança abrupta de tensão aplicada. No caso de uma cerâmica piezelétrica, a mesma alonga-se inicialmente de maneira rápida após a aplicação de tensão, contudo, há um segundo estágio mais demorado, no qual a cerâmica se estabiliza e chega ao seu máximo para uma dada tensão aplicada. O segundo estágio é chamado de acomodação de alongamento.

A acomodação de alongamento é expresso quantitativamente como a porcentagem $100\Delta x_c/\Delta x$, em que Δx_c é o alongamento no segundo estágio e Δx é o alongamento no primeiro estágio e, relaciona-se com um tempo crítico característico t_{cr} do segundo estágio entre cerca de 10 e 100s.

2.3 Técnicas de medida de deflexão do *cantilever*

A maioria dos projetos atuais de equipamentos AFM é baseada em métodos ópticos para detectar pequenos deslocamentos da micro-alavanca. Talvez o sistema óptico mais simples seja através de deflexão do feixe de luz LASER, como ilustrado na figura 2.1. Os deslocamentos da micro-alavanca são medidos pela detecção da deflexão do feixe de LASER que é refletido na parte de cima da mesma. A direção do feixe de LASER refletido é detetada por sensor de posição (PSD – *Position-Sensitive Detector*), tipicamente um fotodiodo com duas ou quatro células o qual consiste de dois ou quatro segmentos fotoativos (anodos) que são separados cerca de 10 μm um do outro e têm um catodo comum. Unidades de sensibilidade sub-Ångström na detecção de posição são rotineiramente alcançadas por meio desse método (32).

A deflexão do feixe de LASER é pouco sensível à rugosidade das superfícies e à contaminação da micro-alavanca. Entretanto, ainda assim é necessário ter superfície

espelhada na região onde o LASER incide sobre a micro-alavanca. Mais do que isso, para métodos de detecção óptica, a micro-alavanca deve ser grande o suficiente para refletir a luz sem introduzir muita difração (32).

O método de deflexão do feixe de LASER tem sido muito utilizado para microscopia de força atômica de contato onde resolução nanométrica pode ser rotineiramente alcançada (32).

2.4 Imagem topográfica e resolução do SFM em modo contato com força constante (CFI – *Constant Force Imaging*)

O modo mais importante de operação do SFM é o modo com força constante. A condição para manter a força constante é alcançada mantendo a deflexão da micro-alavanca constante por meio de um sistema realimentado. O sistema de realimentação costuma estar conectado à um piezo-atuador z . O sinal de saída realimentado U_z , que ajusta a posição vertical z da amostra para alcançar a deflexão constante da micro-alavanca (força constante), pode ser obtido no processo de aquisição de dados como uma função das coordenadas (x,y) , as quais são determinadas pelas correspondentes voltagens U_x e U_y aplicadas aos atuadores piezelétricos x e y . O sinal obtido $U_z(U_x, U_y)$ pode ser finalmente traduzido em topografia $z(x,y)$ se as sensibilidades dos três atuadores piezelétricos ortogonais forem conhecidas (32).

Medidas do SFM no regime de contato podem estar sujeitas também às forças de repulsão íon-íon, as quais decaem rapidamente com o aumento da separação sonda-amostra (32). Estas forças, apesar de influenciarem na adesão da sonda sobre a superfície, não afetam a deflexão constante da micro-alavanca durante a medida.

3 OXIDAÇÃO ANÓDICA LOCAL

Quando uma tensão negativa é aplicada na sonda do AFM e a mesma encosta sobre a superfície, os elétrons acumulam-se na extremidade da sonda e cargas positivas são induzidas na superfície do silício. Assim, o vapor d'água e o oxigênio do ar são dissociados produzindo íons OH^- e O^{2-} perto da sonda do AFM (18). Existem duas possíveis abordagens sobre a formação do óxido: a primeira menciona a difusão dos íons através da camada de óxido nativo devido ao forte campo elétrico entre a sonda e o substrato, oxidando na interface Si/SiO_2 , formando a protuberância de óxido. A segunda hipótese supõe que os íons dissociados não podem difundir completamente na camada de óxido nativo, mas continuam dentro da camada de óxido para formar o óxido na superfície (18). Estas hipóteses estão ilustradas na figura 3.1.

Figura - 3.1. Início da oxidação (a), seguido da primeira e segunda (b,c) hipótese da formação do óxido, respectivamente (18).

Os parâmetros do processo de oxidação anódica podem ser controlados na geração de diferentes padrões de óxido de espessuras e comprimentos diversos.

Segundo o trabalho de Lazzarino et al. (2), pode-se dizer que a espessura total do óxido é a espessura oxidada pelo LAO em uma dada tensão aplicada na sonda multiplicada por um fator de 1,5 para levar em conta o crescimento de óxido abaixo do nível de superfície original.

Pode-se dizer que as características e forma do óxido via AFM são influenciadas pela forma e raio da sonda; e pela espessura do filme de água acima da superfície e do óxido nativo já presente na amostra. De fato, estes parâmetros influenciam a distribuição do campo elétrico, alterando a espessura do óxido obtido por AFM (4).

3.1 Variação da espessura do óxido em função da tensão aplicada e do tempo do pulso de tensão aplicado

Vários autores já provaram que a espessura do óxido formado é diretamente proporcional à tensão aplicada na sonda do AFM (2,5,7,18,20,22-25,33-37) e varia exponencialmente com o tempo de duração do pulso de tensão aplicado durante a oxidação (7,18,20,26-28), conforme mostrado na figura 3.2.

Figura - 3.2. Gráfico de crescimento exponencial com o tempo (a) e linear com tensão(b) do óxido (18).

Ainda, segundo os estudos de Hu et al. (7), pulsos de tensão retangulares podem melhorar a estrutura do óxido formado, pois possivelmente diminui a difusão lateral dos íons oxigênio. É importante levar em conta e ajustar a amplitude, frequência de oscilação da microalavanca e taxa dos pulsos de tensão aplicados na microalavanca para obter melhores resultados.

Os estudos de Pérez-Murano et al. (26) mostram que a oxidação via AFM com modulação de tensão aumenta a taxa de crescimento do óxido assim como também melhora a razão de aspecto dos padrões de óxido e permite o controle das propriedades estruturais e elétricas do mesmo. A modulação da tensão é uma solução para a característica auto-limitante da oxidação AFM eliminando gradualmente o espaço de cargas junto ao óxido durante o crescimento (26). Nota-se que as técnicas de modulação de tensão são compatíveis com litografia contínua. No todo, é possível realizar um acréscimo na relação de aspecto por um fator de 10 para padrões de óxido AFM no silício usando modulação de tensão. A modulação *ca* neutraliza as cargas armadilhadas na interface Si/SiO₂ e o campo local no centro do padrão crescente mantém-se intenso. Desta forma, a modulação *ca* também pode permitir os oxigênions entrarem no óxido no centro ao invés das bordas, resultando numa oxidação vertical amplificada (26). Portanto, a modulação de tensão pode reduzir a largura do óxido SPM (26).

3.2 Variação da espessura do óxido de acordo com a velocidade de varredura

De maneira geral, vários autores concordam que, como a espessura cresce exponencialmente com duração do pulso de tensão aplicada, esta, por outro lado, também decresce exponencialmente com o aumento da velocidade de varredura (5,7,20,22,23,25,26,33), como mostra a figura 3.3.

Figura - 3.3. Decréscimo exponencial da espessura do óxido pela velocidade de varredura (22).

Por outro lado, segundo o estudo do Hu et al. (7), quando aumentamos muito a velocidade de varredura (maior do que cerca de 100 μm/s), não é possível oxidar todos os pontos das linhas de varredura e, como resultado, notamos o aparecimento de pontos de óxido ou falhas de oxidação.

3.3 Variação da espessura do óxido com a dopagem do substrato

Ley et al. e outros autores (23,33,34,37) mostraram que a oxidação necessita de uma tensão de limiar U_{th} (figura 3.4), abaixo da qual não é possível observar oxidação. Esta tensão de limiar não depende somente do tipo de dopagem, mas depende também de sua concentração. Os valores de U_{th} para o material tipo n^+ , p e p^+ são 2,7; 4,2 e 5,4 V, respectivamente. Acima da tensão de limiar, a espessura do óxido cresce linearmente com U_{ox} e, além disso, Ley et al (23) também mostraram que a curva de/dU_{ox} , onde e é a espessura do

óxido, cresce do material tipo n^+ para p seguido de p^+ sendo que o material tipo p^+ necessita de maior potencial para que a oxidação se inicie (23).

Figura - 3.4. Altura do óxido z em função da tensão da amostra U_{ox} para diferentes velocidades de varredura durante a oxidação (26).

Marchi et al. (37) reportaram que a tensão de limiar corresponde ao campo elétrico mínimo requerido para a absorção de hidrogênio e não depende da natureza dos oxianions ou da sua concentração (37).

Entretanto, Snow e Campbell (27) mostraram que no processo de oxidação anódica, os íons O^- combinam com as lacunas no Si para formar as ligações Si-O na superfície do Si. O intenso campo elétrico junto à sonda produz íons O^- que oxidam a superfície. A geração de lacunas na superfície não é um fator limitante nessa etapa de processo já que comportamentos similares são observados para materiais do tipo p e n . Por outro lado, o limitador nos estágios iniciais de crescimento do óxido é a taxa de formação de íons O^- na superfície do Si. Depois da formação inicial (~ 1 nm), observa-se que a taxa de crescimento decai o que implica que a oxidação é limitada pela difusão de íons O^- através da camada de óxido na superfície do Si (27).

Concordando com Snow e Campbell (27), Garcia, Calleja e Pérez-Murano (26) afirmam que lacunas devem estar disponíveis na interface Si/SiO₂ justamente porque a oxidação é anódica. O acúmulo de lacunas na interface Si/SiO₂ ocorre tanto para o substrato

tipo p (na direção da acumulação) como para o substrato tipo n (na direção da inversão forte). Além disso, pode ocorrer armadilhamento de carga no corpo do óxido que distorce ligeiramente a distribuição do campo ao longo do mesmo sem influenciar substancialmente o processo assistido por campo elétrico intenso (26,27).

3.4 Presença do óxido nativo na realização do LAO

Por outro lado, Gordon et al. (19) reportam que as superfícies de silício podem ser facilmente anodizadas após a formação do óxido nativo (19).

Com relação à espessura do óxido nativo, sabe-se que quanto maior a espessura do mesmo, menor a do filme de água (19) e o máximo campo elétrico deixa de estar na região central da sonda e passa para um duplo pico nas extremidades, pois a terminação da sonda é circular e a mesma não apresenta nano-rugosidade, dessa forma o campo elétrico fica distribuído ao redor do ápice(4). Assim, visualizando em 3 dimensões, o campo assume uma distribuição em forma de anel em torno do centro da sonda.

A utilização de um óxido inicial mais espesso no substrato antes do processo de nano-oxidação é uma estratégia possível para modificar a concentração de defeitos após-pulso dentro do óxido anódico (38). Um óxido inicial mais espesso implica em um número maior de oxianions que precisa ser injetado em um filme inicial mais espesso de maneira a obter o mesmo crescimento, obtendo-se óxidos anódicos mais finos (38).

Segundo os estudos de Tsau, Wang, D. e Wang, K. L. (39), as amostras protegidas com óxido nativo podem ser gravadas com sucesso depois de expostas ao ar durante um longo período de tempo tão longo quanto um ano. Para as amostras expostas ao ar durante vários dias ou mais, a altura do padrão de óxido crescido acaba sendo tão grande quanto 8 nm após a

nano-oxidação. Entretanto, após uma lavagem em clorofórmio por 5 min., a altura decresce para aproximadamente 1 nm, indicando que o óxido crescido após a nano-oxidação pode ser facilmente removido (39).

3.5 Formação de óxido nativo após limpeza em solução de HF, seguido de LAO

De acordo com o trabalho de Gordon et al. (19), a preparação da superfície de silício é de fundamental importância no processo de anodização porque a cinética inicial de oxidação depende de como o vapor de água do ambiente interage com o substrato.

A escolha da superfície passivada com ligações Si-H tem pelo menos duas vantagens: as geometrias finais podem ser definidas usando o óxido como uma máscara para corrosão e a velocidade de oxidação é maior uma vez que os íons de oxigênio gerados não precisam difundir através de um óxido pré-existente (27).

Na formação do óxido nativo, após superfície do silício ser passivada com ligações Si-H, esta deve inicialmente ser exposta à atmosfera. Tipicamente, a passivação do hidrogênio não é perfeita, existindo ligações Si-H e Si-F na superfície [Fig.3.5(a)]. As ligações Si-F são repostas rapidamente por ligações adicionais Si-OH do vapor de água do ambiente [Fig. 3.5(b)]. A reposição das ligações Si-H por ligações Si-OH é muito mais lenta por causa da natureza iônica do Si-H. Dependendo do grau de passivação, o recobrimento da superfície por espécies OH ocorre em diferentes taxas [Fig. 3.5(c)]. Devido à eletronegatividade do grupo OH, a carga é transferida da superfície do átomo de Si para o grupo OH, tornando a ligação OH polarizada. A polarização induz uma carga positiva no átomo de silício fazendo com que a ligação entre o átomo e seus vizinhos se torne também polarizada. Desta forma, as ligações polarizadas do silício são preferencialmente atacadas pelas moléculas de água como na

ligação Si-F inicial [Fig. 3.5(c)]. Isto é similar ao ataque do HF nas ligações polarizadas do silício durante a etapa de passivação. Os grupos OH eventualmente formam pontes e a camada de óxido nativo se forma até a espessura de 7 nm na temperatura ambiente [Fig. 3.5(d)] (19).

Figura - 3.5. (a)-(d) Estágios iniciais da passivação com HF até a formação de óxido nativo. (e)-(g) Espessura do óxido nativo limitada pelo campo aplicado pela da sonda condutiva do AFM. Figura adaptada a partir da referência (19).

Elétrons na faixa de condução do silício podem tunelar para as espécies absorvidas da superfície do substrato e isto resulta em espécies de íons oxigênio. Por outro lado, uma camada dupla de cargas existirá na superfície devido a diferentes eletronegatividades entre o silício e a camada inicial de SiO_x . Esta camada dupla produz um campo elétrico interno que melhora a difusão dos íons através do filme crescente [Fig. 3.5(e)]. Os íons então combinam com as lacunas no substrato do silício para permitir a formação contínua de óxido [Fig. 3.5(f)] (19).

Na anodização por sonda, a tensão na extremidade da mesma decai durante o crescimento do óxido limitando o mecanismo de difusão. Elétrons podem tunelar da sonda condutora do AFM até a faixa de condução do silício para criar íons de oxigênio carregados negativamente [Fig. 3.5(e)]. Como a espessura do filme de óxido aumenta, o campo elétrico através do óxido decai. Quando o campo não é mais suficiente para a difusão iônica, o processo auto-termina como no caso de crescimento natural de óxido nativo (19).

Concordando com Gordon et al. (19), Avouris, Hertel e Martel (20) mostraram que, baseado no modelo de Cabrera e Mott (40), o campo elétrico permite diminuir a energia de ativação associada à barreira que controla o fluxo das espécies iônicas através do óxido. O decréscimo da taxa de crescimento é atribuído à redução do campo elétrico ao longo do óxido a medida que o mesmo cresce (20,28).

Sheu et al. (35) discorda de Gordon et al. (19) e Avouris, Hertel e Martel (20), pois este óxido induzido por campo, gerado sob diferentes tempos de crescimento, não segue a relação linear, como nos resultados do modelo de Cabrera e Mott (40). A divergência de conclusões é devido ao fato da variação do campo elétrico durante o processo de crescimento de óxido ter sido levado em consideração por Sheu et al. (35) e não por Gordon et al. (19, 20).

Dagata et al. (38) e Sheu et al. (35) vão mais a fundo na modelagem dos mecanismos de oxidação anódica, enunciando que a oxidação ocorre quando os oxiânions, como o O^- e OH^- , produzidos eletroquimicamente na interface ar-óxido pela sonda, são direcionados pelo campo elétrico através do óxido crescente e reagem com as lacunas, h^+ , na interface silício-óxido para produzir o óxido de silício, SiO_2 . Entretanto, uma vez que o pulso de tensão termina, os oxiânions presentes dentro do óxido irão recombinar com as espécies carregadas positivamente, H^+ , na interface silício-óxido.

A reação de oxidação envolvendo íons hidroxila, $\text{Si} + 4\text{H}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}^+$, é uma fonte de espécies hidrogênicas, com $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ sendo a reação de neutralização na interface Si/SiO₂ (38).

Outra interpretação da cinética de oxidação é aquela reportada por Lee et al. levando em conta a força aplicada durante a oxidação. Segundo Lee et al. (41) a superfície do substrato de Si tem 2 ligações livres para cada átomo de Si e estas ligações livres estão saturadas com átomos de hidrogênio devido ao processo de passivação na solução de HF (41). O raio nominal típico de uma sonda de nitreto de silício é cerca de 20 nm. Por causa de apenas o ápice da sonda estar em contato com a superfície H-passivada, a força aplicada pela sonda pode influenciar a área de contato entre a sonda e a amostra. Uma força extremamente pequena na sonda não pode quebrar as ligações Si-H, mas uma força relativamente maior pode expor os átomos internos à superfície livre como se fosse uma “aragem” da área local da superfície passivada (41).

A ocorrência de óxido anódico obtido através de tensões negativas, como mostrado por todos os outros autores, pode ser explicado pela cinética de crescimento de óxido anódico enunciada por Marchi et al (37). O crescimento de óxido nesse caso foi proposto como um mecanismo de três passos:

1. A remoção da passivação da superfície pela desorção de átomos de hidrogênio assistida por alto campo elétrico acima de um limiar de 10^7 V/m.
2. Formação de oxiânions no menisco de água entre a sonda e a superfície, uma etapa complicada que pode envolver tanto processos eletrolíticos quanto processos de dissolução.
3. Difusão de oxiânions assistido pelo campo elétrico através do óxido anódico crescido (SiO_x-Si).

É importante destacar que o primeiro e o terceiro passos necessitam de polarização positiva da amostra (37). Devido à remoção da passivação pela varredura da sonda, átomos de Si ficam descobertos e expostos (sem ligação Si-H). Esses átomos descobertos são instáveis energeticamente e reagem com oxigênio livre ou com a água do ambiente (41).

3.5.1 LAO comparado com célula eletroquímica

Para Snow, Jernigan e Campbell (42), no processo de oxidação, a sonda eletricamente carregada do microscópio de força atômica (AFM) operando na umidade ambiente atua como célula eletroquímica nanoscópica para oxidar localmente a superfície da amostra.

É interessante observar que a dependência da espessura com o tempo e com a tensão são modeladas de forma ligeiramente diferente comparado à equação de Avouris, Hertel e Martel (20):

$$de/dt = R \cdot \exp(-E_0 e/V) \quad (3.1)$$

em que R e E_0 são parâmetros de ajuste e V/e é o campo elétrico produzido por uma tensão aplicada através de uma camada de óxido de espessura e . A integração da equação (3.1) resulta em:

$$e(t, V) = V / E_0 \ln [RE_0 t / V + 1] \quad (3.2)$$

a qual permite fazer ajustes entre os dados experimentais e teóricos de LAO.

A taxa de oxidação é limitada pela criação de ânions O^- que é proporcional à densidade das moléculas de H_2O . A oxidação máxima ocorre quando há a formação de uma ponte de água entre a sonda e a amostra (42).

Particularmente, na oxidação através da técnica LAO, as moléculas de água da umidade proveniente do ambiente fazem o papel de eletrólito. Em uma célula convencional de anodização, o eletrólito supri a reação de oxidação como fonte de ânions O_2^- ou OH^- . Na técnica LAO, essa fonte não existe e os ânions acabam sendo criados a partir da umidade do ambiente. Nesse tipo de modelagem, a taxa de produção dos ânions é proporcional à densidade das moléculas de água do ambiente na interface sonda/amostra (42).

3.6 Variação da espessura do óxido com a umidade local e o menisco de água

Outro parâmetro importante e essencial para a realização da oxidação anódica é a espessura do filme de água na superfície do substrato e a umidade do ambiente (4,7,20,26). Assim, quanto menor o filme de água sobre a superfície, maior será o campo elétrico nas extremidades ao redor do centro da sonda. Esse efeito pode ser reduzido diminuindo-se a camada de óxido nativo ou o raio da sonda (4).

Os estudos de Kremmer et al. (4) mostram que a adesão da água com a sonda pode variar de acordo com a composição da superfície da sonda e influências de ambiente. O filme de água tem um efeito muito forte na distribuição do campo elétrico, pois quanto maior a espessura do filme, menor será a taxa de decaimento do campo elétrico com a distância a partir do centro da sonda. Ciente desse fato, a largura lateral do óxido anódico depende fundamentalmente da espessura do filme de água (4). Baseado nesse dado, sabendo-se que a oxidação anódica começa em um certo campo elétrico e a espessura é uma função do mesmo, pode-se prever a forma do óxido pelo espalhamento do campo junto às bordas da sonda e pela sua dependência com a espessura do filme de água (4).

A umidade relativa do ambiente tem um papel importante no fornecimento contínuo de água na interface sonda-amostra (4). Os experimentos de Avouris, Hertel e Martel (20) confirmam a atuação do campo, pois a diminuição da umidade relativa durante a oxidação de 61% para 14%, reduz a largura lateral do óxido local por um fator de aproximadamente 4 e a espessura reduz muito pouco (20).

Segundo Marchi et al. (37), em concordância com o Gordon et al. (19), a difusão limitada por campo elétrico varia de acordo com a espessura de óxido para campos maiores do que 1×10^7 V/cm. Marchi (37) ainda afirma que o modo contato é preferido em relação ao modo de não-contato ou modo intermitente porque o menisco de água está sempre presente na interface sonda-amostra, evitando, então, falhas na oxidação durante a litografia já que o menisco de água formado não é interrompido durante o processo.

Ainda, de acordo com Marchi et al. (37), o volume do menisco é grosseiramente o mesmo que o volume de óxido formado abaixo da sonda. Portanto, os oxigênios nativos no menisco de água são por muitas ordens de grandeza insuficientes para fornecer as espécies necessárias para o crescimento de óxido. Conseqüentemente, algum processo fora do equilíbrio (dissociação de água e troca com a atmosfera) deve estar ocorrendo conforme reportado (37).

Os resultados de Snow, Jernigan e Campbell (42) mostraram uma taxa de oxidação para água junto à sonda, R_{liq} , da ordem de 10^7 nm/s. Experimentos comparáveis realizados em superfícies hidrofóbicas de Si mostraram tempos mínimos de exposição de 1ms de tal forma que a taxa máxima de oxidação para vapor d'água do ambiente, R_{vap} , resultou 10^3 nm/s. A diferença significativa entre esses dois experimentos foi a mudança resultante de quatro ordens de grandeza (10^4) na taxa de oxidação (42).

A equação (3.1) permite levar em consideração os efeitos de menisco de água e o aumento da taxa de oxidação através de um ajuste adequado de R e pela introdução de uma

tensão de desvio (*offset*) abaixo da qual o menisco não se forma (42). O valor $R = R_{ox}$ é aproximadamente igual ao valor de R_{liq} estimado anteriormente por medida direta da taxa de oxidação máxima em superfícies hidrofílicas. O aumento de R_{ox} por um fator de 10^4 é causado pela transição do crescimento de óxido impulsionado pelo vapor d'água para o crescimento de óxido impulsionado pela água, no qual a densidade de moléculas de água é muito maior (42).

Ainda, segundo os estudos de Snow, Jernigan e Campbell (42), concordando com Dagata et al. (38), uma possibilidade é que os ânions O^- são produzidos pela reação dirigida pelo campo, $H_2O + h^+ \rightarrow O^- + 2H^+$ onde h^+ representa as lacunas tunelando do substrato de Si através do óxido anódico. A taxa desta reação é proporcional à densidade de moléculas de água no ambiente multiplicado pela corrente de tunelamento de lacunas.

Em níveis moderados de umidade e tempo de pulso curto, as moléculas de água são supridas pela umidade do ambiente. Em altos níveis de umidade e tempos de pulso longo, um menisco de água desenvolve-se entre a sonda e a amostra o que aumenta a concentração de água por um fator de aproximadamente 10^4 (38).

3.7 Uso e desgaste das sondas na realização do LAO

Kremmer et al. (4) mostra como resultado das simulações e experimentos, um aumento do campo elétrico na superfície em oxidação com a diminuição do raio da sonda. Porém, é observada uma diminuição do campo elétrico na interface Si/SiO₂ com a diminuição do raio da sonda.

No que diz respeito ao desgaste da sonda, os estudos de Birkelund et al. (16,43) mostram que a sonda do AFM é rapidamente desgastada durante o processo de gravação, provavelmente devido a forças eletrostáticas. Depois de apenas algumas varreduras com a

tensão aplicada, a micro-alavanca não pode ser mais usada para litografia uma vez que a cobertura metálica acaba sendo removida do ápice da sonda. Quando uma tensão é aplicada na sonda durante a varredura, forças eletrostáticas atraem a sonda e a micro-alavanca na direção da superfície varrida. Esta atração causa uma curvatura na micro-alavanca, resultando em uma mudança de direção no feixe de LASER refletido de tal maneira que o sistema de realimentação do AFM responde como se houvesse uma força repulsiva adicional presente. Não há diferença se uma tensão negativa ou positiva é aplicada, o que concorda com a noção de que as forças eletrostáticas são sempre atrativas.

Garcia, Calleja e Pérez-Murano (28) concordam com a afirmação de Birkelund et al. (16,43) mencionando que a reprodutibilidade de um experimento de oxidação induzida por um SPM simples é fortemente dependente do tempo de vida da sonda. Mostrou-se que a sonda sofre de um considerável desgaste quando a litografia é realizada no modo contato do AFM devido aos efeitos combinados de forças eletrostáticas atrativas e friccionais.

3.8 Comparação do óxido térmico com o óxido anódico

Segundo Dagata et al. (38), estudos recentes mostram que óxidos anódicos têm menor densidade ($2,05$ vs $2,27 \text{ g cm}^{-3}$), uma maior constante dielétrica ($5,2$ vs $3,9$), e maior quantidade de H_2O ($4\%\sim 5\%$ pela largura) comparado aos óxidos térmicos.

Tsau, Wang, D. e Wang, K. L. (39) mostraram que após a remoção do óxido anódico por uma imersão em solução de 10% de HF durante 30s, há o aparecimento de trincheira. A profundidade da trincheira parece ser a mesma que a altura da linha de óxido nativo, o que concorda com os resultados da oxidação térmica do Si, no qual a formação do óxido de espessura e consome uma camada de Si de espessura $0,45e$. Portanto, a oxidação ocorre

abaixo da superfície original do silício, isto é, observa-se consumo de silício durante a oxidação (39).

Finalmente, o ANEXO A apresenta um sumário de uma extensa revisão bibliográfica dos processos de oxidação anódica, incluindo os casos de AFM de contato discutidos na presente revisão bibliográfica assim como os casos de AFM modo *tapping* não diretamente ligados ao escopo da dissertação, mas que também são de interesse na área de oxidação anódica.

4 METODOLOGIA

Neste capítulo, descrevemos os procedimentos experimentais empregados ao longo do trabalho. Inicialmente apresentamos os procedimentos relativos à nano-oxidação utilizando sondas de nitreto de silício. Na sequência, descrevemos os procedimentos empregados relativos a nano-oxidação com sondas de silício e nitreto de silício recobertas com ouro e, finalizamos com a descrição dos equipamentos empregados na caracterização física juntamente com a descrição da simulação elétrica.

4.1 LAO com sondas de nitreto

Para a oxidação local anodizada, foi utilizado amostras de silício tipo p^+ (111) com resistividade na faixa de 0,008 a 0,02 Ωcm , ou tipo n^+ (100), com resistividade de aproximadamente 0,1 Ωcm . Todas as amostras foram limpas usando o procedimento SC1 (fervura em $1\text{NH}_4\text{OH}$ (30%): $1\text{H}_2\text{O}_2$ (38%): $4\text{H}_2\text{O}(\text{DI})$) (46,47), algumas delas foram previamente imersas em solução diluída de HF ($20\text{H}_2\text{O}(\text{DI})$: $1\text{HF}(60\%)$) de forma a remover o óxido nativo formado antes da etapa SC1 e também evitar formação de óxido nativo. O equipamento de AFM usado em todos os experimentos foi o Nanoscope E da Digital/Veeco com uma sonda de nitreto de silício NP20 (raio da sonda na faixa de 10 a 20 nm). As tensões negativas aplicadas entre a sonda e a amostra (V_{tip}) foram: -15 V, -17,5 V, -20 V e -22,5 V. Para cada tensão, padrões quadrados de óxido, 500nm x 500nm de área, foram formados pelo crescimento de linhas paralelas com espaço e comprimento interlinear constante ($< 2\text{nm}$) repetidos de duas a dez vezes na mesma área (2 ou 10 varreduras).

A figura 4.1 mostra o arranjo experimental para oxidações locais incluindo as dimensões típicas da sonda e da micro-alavanca. As amostras limpas previamente foram fixadas em um porta-amstras metálico usando cola de carbono (figura 4.1).

Figura - 4.1. Arranjo experimental para a oxidação anódica local.

Primeiramente, as amostras foram limpas com SC1 e o LAO foi realizado de 0 a 144 horas após a limpeza SC1. Este procedimento foi adotado de maneira a analisar a influência do intervalo de tempo após a limpeza e da tensão negativa na espessura do óxido. Alternativamente, as amostras foram limpas através de imersão em solução diluída de HF seguido de limpeza SC1 e, mais tarde, LAO foi realizado de 0 a 24 horas após o procedimento de limpeza.

Na seqüência, varreduras quadradas de 500nm x 500nm foram obtidas com a ajuda do AFM, no modo contato e sem tensão aplicada, para verificar a rugosidade da superfície. Sem sair desta região selecionada, estabeleceu-se uma tensão negativa entre a sonda e o substrato

utilizando um gerador de tensão HP E3631A para fazer as oxidações locais. Para investigar se a oxidação do silício ocorreu ou não, duas análises de AFM foram realizadas sem nenhuma tensão aplicada em áreas superiores à área oxidada, uma em $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ e outra em $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$, de modo que a região previamente oxidada de $500\text{nm} \times 500\text{nm}$ estivesse sempre dentro da área de análise para obtenção das alturas. A partir destas medidas dos perfis 3D e transversais, foi extraída a altura média através da média em cinco diferentes posições nos padrões de óxido. Mais tarde, os dados das médias de altura (espessura) foram plotados como uma função da tensão negativa aplicada, do intervalo de tempo após a limpeza, e do número de varreduras ou tipo de limpeza.

Por fim, utilizando amostras de silício tipo p^+ (111) com resistividade na faixa de 0,008 a 0,02 Ωcm limpas usando imersão simples em solução diluída de HF (20 $\text{H}_2\text{O}(\text{DI})$: 1 HF(60%)), seguido ou não de fervura em álcool isopropílico durante 5 minutos, foram oxidadas com a tensão negativa de 20 V. Estes experimentos tiveram como objetivo verificar se o silício oxida ou não quando a superfície adquire característica hidrofílica após fervura em álcool isopropílico (49). É sabido que essa característica hidrofílica está associada ao fato da fervura em álcool fazer com que o potencial zeta da superfície fique substancialmente menor comparado à superfície terminada com imersão simples em solução diluída de HF (49).

4.2 LAO com sondas de silício e de nitreto recobertas com ouro

Em um segundo estágio de nano-oxidações, foram utilizadas amostras de silício tipo p^+ (111) com resistividades na faixa de 0,008 a 0,02 Ωcm , ou tipo n^+ (100) com resistividade de aproximadamente 0,1 Ωcm limpas usando imersão simples em solução diluída de HF (20 $\text{H}_2\text{O}(\text{DI})$: 1 HF(60%)), seguido ou não do procedimento SC1 (fervura em 1 NH_4OH (30%):

1H₂O₂ (38%): 4H₂O(DI)) (46,47). O equipamento de AFM usado em todos os experimentos foi novamente o Nanoscope E da Digital/Veeco com sondas de nitreto de silício NP20 (raio da sonda na faixa de 10 a 20 nm) ou sondas de silício recobertas com 15 ou 30 nm de Au. As tensões negativas aplicadas entre a sonda e a amostra (V_{tip}) foram 5 V e 10 V. Para cada tensão, padrões quadrados de óxido, com área de 500nm x 500nm foram formados pelo crescimento de linhas paralelas com espaço e comprimento interlinear constante (< 2nm) repetidos de uma, duas ou dez vezes na mesma área (1, 2 ou 10 varreduras). Utilizou-se o mesmo arranjo mostrado na figura 4.1.

As oxidações foram realizadas após os procedimentos de limpeza com o objetivo de confirmar os experimentos descritos na literatura para sondas condutoras operando em potenciais negativos mais baixos (<15V), utilizando o mesmo procedimento de varredura e oxidação descrito na seção 4.2.

No caso da definição de linhas de óxido, adotou-se como procedimento inicial, varreduras quadradas de 5μm x 5μm, no modo contato e sem tensão aplicada, para verificar a rugosidade da superfície. Em seguida, ajustou-se o *scan size* em 1 nm e a frequência de varredura em 10 Hz e estabeleceu-se uma tensão negativa entre a sonda e o substrato para fazer as oxidações locais. Após contato, através de um movimento horário do parafuso do micrômetro de deslocamento horizontal da amostra, foi feito um deslocamento manual, chamado por nós de modo arraste, na direção do eixo y.

Para investigar se a oxidação de nano-linhas no silício ocorreu, análises de AFM foram realizadas sem nenhuma tensão aplicada em áreas de 5μm x 5μm, de modo que a linha previamente oxidada estivesse sempre dentro de cada nova varredura. A partir destas medidas, perfis 3D e transversais foram extraídos.

4.3 Análises FTIR do óxido anódico

Visando analisar a composição química dos óxidos anódicos obtidos através da técnica LAO, amostras de Si(100) tipo n^+ , com resistividade de 0,1 Ωcm , foram limpas utilizando imersão simples em solução diluída de HF (20 $\text{H}_2\text{O}(\text{DI})$: 1 $\text{HF}(60\%)$), seguido do procedimento SC1 (fervura em 1 NH_4OH (30%): 1 H_2O_2 (38%): 4 $\text{H}_2\text{O}(\text{DI})$).

O equipamento de AFM usado em todos os experimentos foi novamente o Nanoscope E da Digital/Veeco com sondas de silício recobertas com 30 nm de Au. A tensão negativa aplicada entre a sonda e a amostra (V_{tip}) foi -10 V. Padrões quadrados de óxido, 13 x 13 μm de área, foram formados pelo crescimento de linhas paralelas com espaço e comprimento interlinear constante ($< 2\text{nm}$) repetidos duas vezes (2 varreduras). Utilizou-se o mesmo arranjo mostrado na figura 4.1.

As oxidações foram realizadas após os procedimentos de limpeza. O critério de escolha do tipo de sonda, assim como a limpeza foram no sentido de obter um óxido anódico mais espesso, visando maximizar a resposta da medida FTIR. Nas condições descritas acima, gerou-se óxidos com espessura da ordem de 20 nm.

4.4 Simulações Elétricas

Para analisar as distribuições de campo elétrico e de tensão na sonda não-condutiva de nitreto de silício, simulações numéricas foram realizadas baseadas em discretizações e equações básicas já conhecidas para meios dielétricos e condutivos (45).

Inicialmente, utilizando programação em QBasic, resolvemos a equação de Poisson usando o método das diferenças finitas tendo o domínio particionado em sub-regiões como

mostra a figura 8. O limite do domínio foi a extremidade superior do micro-alavanca no potencial $V_{tip} = -20V$ e o substrato de silício aterrado. Dois eixos de simetria estão também indicados na figura 4.2.

Figura - 4.2. Partição do domínio para as simulações numéricas.

Outros sistemas de sub-regiões foram simulados: uma fina camada de óxido entre a sonda e o substrato; e uma fina camada de ar entre a sonda e o substrato.

As simulações foram realizadas resolvendo-se a equação discreta de Poisson considerando três meios (veja figura 4.2): a sonda de nitreto de silício, o ar e o substrato de silício. Baseado nas simulações numéricas, as distribuições de potencial e de campo elétricas foram plotadas para o sistema metal/sonda/ar/silício como definido na figura 4.2.

Visando confirmar os resultados obtidos com as simulações através do método das diferenças finitas, simulações utilizando o método dos elementos finitos com o programa QuickField 5.3 Versão Estudantil foram realizadas (45). A figura 4.3 mostra o esquema geométrico e a malha utilizada para a realização das simulações com elementos finitos.

Figura - 4.3. Sistema de sub-regiões e malha de nós para simulação com elementos finitos utilizando passo variável com maior detalhamento junto à extremidade da sonda (passo de 0,1 nm)

Nesse caso, repetimos as mesmas condições de contorno utilizadas nas simulações com diferenças finitas, colocando a extremidade superior da micro-alavanca no potencial de $V_{tip} = -20V$ e o substrato de silício aterrado. A discretização típica do domínio empregado no presente trabalho está apresentada na figura 4.3

Assim como nas simulações com Qbasic, três sub-regiões foram definidas nas simulações com elementos finitos: sonda de nitreto envolta em ar tocando a superfície de silício (veja figura 4.3). Também simulou-se uma camada de óxido entre a sonda de nitreto de silício envolta em ar e o substrato de silício; e uma camada de ar entre a sonda de nitreto de

silício envolta em ar e o substrato de silício. Os resultados também foram organizados na forma de gráficos das distribuições de potencial e de campo elétrico em função das distâncias.

Ainda utilizando elementos finitos, foram realizadas simulações para evidenciar as diferenças de campo elétrico e de decaimento de tensão para sondas com terminação pontiaguda e sondas com terminação circular.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 LAO com sondas de nitreto de silício

Primeiramente, para as lâminas de Si(111) tipo p^+ , a limpeza SC1 foi comparada com uma única imersão em HF diluído (dHF: 1 HF (49%) + 20 H_2O (DI)). Verificamos que a etapa SC1 final é uma pré-condição necessária para a oxidação anódica ocorrer usando potenciais negativos (V_{tip}) variando em módulo de 15 V a 22,5 V (limite do equipamento) na sonda dielétrica. A oxidação anódica não ocorre para amostras limpas através de imersão simples em solução diluída de HF para potenciais negativos em módulo menores que 22,5V, ocorrendo até adesão da sonda com o substrato devido ao alto potencial negativo da sonda. Mesmo fazendo-se fervura em álcool isopropílico após a imersão simples em solução de HF, não ocorre oxidação anódica para potenciais negativos em módulo menores que 22,5V (limite do equipamento). Verificamos também que a oxidação anódica não ocorre para lâminas de Si(100) tipo n^+ utilizando sondas de nitreto de silício para potenciais negativos em módulo abaixo de 22,5 V (limite do equipamento), seja com limpeza em HF diluído seguido de SC1, seja com imersão simples em HF diluído.

Por outro lado, para potenciais negativos (V_{tip}) em módulo menores que 15 V, a oxidação anódica não ocorre mesmo para limpeza SC1. Entretanto, a literatura (6,7) reporta tensões negativas começando em alguns volts para sondas condutoras. Além disso, é notável que nossa sonda não-condutora também promova oxidação anódica local, mas para potenciais negativos maiores. Como a sonda é não-condutiva, seu carregamento negativo não é proporcionado pelo gerador de tensão, mas muito provavelmente pelo ar local e vapor de ionização para campos elétricos maiores que 30 kV/cm (51). Nos itens 5.5 e 5.6, será mostrado que o processo de formação de íons ocorre na interface ar/sonda e o processo de

anodização começa quando o campo elétrico alcança cerca de 1×10^6 V/cm no ápice da sonda do AFM.

É interessante salientar que durante as oxidações com sonda de nitreto de silício, após a aplicação do potencial negativo, a sonda na micro-alavanca (*cantilever*) sofre um deslocamento vertical anômalo representado por uma leitura de tensão do sensor de posição (A-B) muito negativa ($\sim 10V$) (veja figura 2.1). A explicação para esse fenômeno foi elaborada por Birkelund et al. (16), mostrando que quando a tensão elétrica é aplicada na sonda durante a varredura, forças eletrostáticas atraem a sonda e o micro-alavanca na direção da superfície varrida. Esta atração causa uma curvatura no micro-alavanca, resultando em uma mudança no feixe de LASER refletido de tal maneira que o sistema de realimentação do AFM responde como se houvesse uma força atrativa adicional presente .

A figura 5.1.1 mostra imagens 3D para oxidações locais de 10 varreduras, 48 horas após SC1, e para tensões negativas aplicadas de -15; -17,5; -20; -22,5; respectivamente. É observado nesta figura o aumento da espessura do óxido com o aumento da tensão anódica. Adicionalmente, é possível observar qualitativamente pontos levemente oxidados para 15V e padrões quadrados bem-definidos para potenciais negativos em módulo maiores que 17,5V. É importante salientar que a área de varredura foi 500nm x 500nm para todos os experimentos.

Figura - 5.1.1. Oxidações locais anódicas com 10 varreduras, 48 horas após SC1, e para as tensões negativas aplicadas em módulo de: (a) 15 V, (b) 17,5 V, (c) 20 V e (d) 22,5 V.

A figura 5.1.2 mostra a espessura média de óxido como função da tensão negativa aplicada, o número de varreduras (duas ou dez) e número de horas após o SC1 (48 e 96 horas). Um comportamento típico que é observado comparando 2 com 10 varreduras foi a maior espessura obtidas para 10 varreduras em 15 V, 17,5 V e 20 V. Para 22,5V, a espessura média resultou similar para 2 ou 10 varreduras. Este comportamento típico foi também observado para 0 e 24 horas após SC1.

Figura - 5.1.2. Espessura do óxido em função da tensão aplicada para 10 varreduras e 48 horas após o SC1, 2 e 10 varreduras e 96 horas após a limpeza SC1.

Por outro lado, outra característica típica mostrada na figura 5.1.2 é observada comparando-se 48 e 96 horas após SC1 para 10 varreduras. Foi estabelecido que quanto maior os intervalos de tempo após SC1, maior a espessura do óxido anódico. Esta característica pode ser compreendida considerando que para maiores intervalos de tempo após o SC1, maior a quantidade de água absorvida. Adicionalmente, este comportamento foi também observado para 2 varreduras. Finalmente, para 10 varreduras e 96 horas após o SC1, foi sistematicamente observado a tendência de saturação da espessura (veja figura 5.1.1) para potenciais negativos em módulo na faixa de 17,5 a 22,5 V. Com a ajuda das simulações numéricas, estes comportamentos típicos, apresentados até agora, serão novamente comentados.

Com relação ao experimento usando imersão em HF diluído (dHF) seguido de limpeza SC1, a figura 5.1.3 mostra imagens 3D para oxidações locais em regiões de $500 \times 500 \text{ nm}^2$ usando 10 varreduras para oxidações locais de 15, 17,5, 20 e 22,5V, 24 horas após o procedimento de limpeza. É interessante observar que quanto maior a tensão negativa, maior a

espessura e, os padrões de óxido obtidos em 15 V apresentam melhor uniformidade quando imersão em solução de HF diluído é feito antes do SC1. Isto contrasta com o comportamento típico mostrado na figura 5.1.1 para um único SC1. Neste último caso, o óxido nativo não-uniforme original, não removido pela solução diluída de HF, é possivelmente inibidor da oxidação local pelo decréscimo do campo elétrico local resultando em oxidações em pontos localizados (compare figura 5.1.1a com 5.1.3b).

Figura

Figura - 5.1.3. Oxidações anódicas locais de 10 varreduras, 24 horas após imersão em solução diluída de HF + SC1, e para tensão aplicada de: (a) 15 V, (b) 17,5 V, (c) 20 V e (d) 22,5 V.

A figura 5.1.4 mostra a espessura do óxido para diferentes amostras, diferentes varreduras e diferentes intervalos de tempo após dHF + SC1 para um potencial negativo fixo em módulo de 20 V. Como no caso de uma simples limpeza SC1, as amostras, que foram limpas com dHF + SC1, apresentaram características típicas similares, isto é, quanto maior o

número de varreduras ou intervalo de tempo após a limpeza, maior a espessura. Entretanto, a espessura para dHF + SC1 é menor do que para apenas SC1 considerando a mesma tensão negativa, o mesmo número de varreduras e o mesmo intervalo de tempo (figuras correspondentes não apresentadas), possivelmente porque foi feita uma remoção prévia do óxido nativo através da imersão em solução de HF diluído, resultando mais tarde, após a etapa SC1, em óxido nativo hidrolisado de menor espessura. Isto significa menor quantidade de espécies absorvidas de água e, portanto, menos nano-oxidação. Uma proposta de modelo consistente para a nano-oxidação será apresentado no item 5.6.

Figura - 5.1.4. Espessura do Óxido para $V_{tip} = -20V$ para diferentes amostras após SC1, 2 e 10 varreduras e para 0 ou 24 horas após SC1.

5.2 LAO com sondas de silício e de nitreto recobertas com ouro

As sondas recobertas com ouro mostraram-se efetivas na realização das oxidações anódicas, sendo que as sondas de nitreto de silício recobertas mostraram-se ser mais

suscetíveis a desgaste. Para as deposições de ouro com espessura abaixo de 15 nm, foi possível realizar nano-oxidações ao passo que para deposições de 30 nm, as sondas de nitreto ficaram inutilizadas tanto para medidas de topografia como também para as nano-oxidações porque as imagens de AFM convencional em superfícies de silício apresentaram protuberâncias inexistentes. As sondas comerciais de silício recobertas apresentaram alta durabilidade após deposições de 30 nm de Au tanto para oxidação como para medição dos perfis 3D após as oxidações. Através das sondas recobertas, obteve-se óxidos anódicos para os substratos de Si(111) tipo p^+ e de Si(100) tipo n^+ , com imersão simples em solução diluída de HF, seguido ou não do procedimento SC1. As espessuras obtidas com sondas condutoras para tensões anódicas menores (5 e 10 V) são comparáveis às aquelas já reportadas (2, 7, 16, 22, 24, 25, 29, 33-36) para superfícies tratadas com imersão simples em HF. Não foram encontrados dados na literatura referentes a superfícies com tratamento final em SC1.

A figura 5.2.1 mostra óxidos obtidos em substrato de Si(111) tipo p^+ com potenciais negativos de -5V obtidos com 2 varreduras utilizando sonda de silício recoberta com 30 nm de Au (figura 5.2.1a) e sonda de nitreto de silício recoberta com 15 nm de Au (figura 5.2.1b) após imersão em solução diluída de HF seguido do processo de limpeza SC1. Observa-se padrões de óxido bem definidos para ambos os tipos de sondas.

Figura - 5.2.1. Óxidos anódicos localizados obtidos em substrato de Si(111) tipo p⁺, com potencial negativo de -5V e 2 varreduras utilizando: (a) sonda de silício recoberta com 30 nm de Au e (b) sonda de nitreto de silício recoberta com 15 nm de Au após limpeza química: imersão em solução diluída de HF seguido do processo de limpeza SC1.

Como mostra a figura 5.2.1, pode-se observar que o tipo de sonda empregada modifica a espessura do óxido anódico obtido. Para a sonda de silício recoberta com 30 nm de Au, obtivemos um óxido de espessura média de $(3,23 \pm 0,13)$ nm, enquanto que para sonda de nitreto de silício recoberta com 15 nm de Au, obtivemos uma espessura média bem menor de $(0,41 \pm 0,07)$ nm. Possivelmente a aderência da deposição de ouro foi melhor sobre as pontas de silício o que pode ter assegurado a maior durabilidade das sondas de silício recobertas.

Na figura 5.2.2, é mostrado um óxido anódico obtido em substrato de Si(111) tipo p⁺ com potencial negativo de -5V e 2 varreduras utilizando sonda de silício recoberta com 30 nm de Au após imersão simples em solução diluída de HF (1 HF(49%):20 H₂O). Comparando com a figura 5.2.1a, sob mesmas condições de oxidação e tipo de sonda utilizado, porém com etapa adicional SC1, podemos observar que os óxidos formados após imersão em HF seguido de SC1 possuem uma espessura maior comparado com óxidos formados após imersão simples em HF $[(0,81 \pm 0,04)$ nm] indicando que a etapa SC1 final deve ter induzido mudança

superficial compatível com maior taxa de oxidação. Como a superfície fica hidrofílica após a etapa SC1 (46,52), a presença das moléculas de água deve estar favorecendo a oxidação.

Figura - 5.2.2. Óxido anódico localizados obtidos em substrato de Si(111) tipo p^+ , à potencial negativos de -5 V e 2 varreduras utilizando sonda de silício recoberta com 30 nm de Au para limpeza química: imersão em solução diluída de HF.

As amostras de Si(100) tipo n^+ , obtidos em potenciais negativos na faixa de 5 a 10V com 2 varreduras, geraram padrões de óxido com boa reprodutibilidade e bem definidos. A figura 5.2.3 mostra um padrão de óxido obtido em amostra de Si(100) tipo n^+ utilizando potencial negativo de -5V para 2 varreduras. A espessura final $[(3,39 \pm 0,13) \text{ nm}]$ sobre Si n^+ resultou similar àquela obtida sobre substratos p^+ indicando que o tipo de substrato não influencia o processo de oxidação para superfícies pré-limpas com limpeza SC1.

Figura - 5.2.3. Óxido anódico localizados obtidos em substrato de Si(100) tipo n^+ , à potencial negativo de 10 V e 2 varreduras utilizando sonda de silício recoberta com 30 nm de Au após limpeza química: imersão em solução diluída de HF seguido do processo de limpeza SC1.

É importante salientar que, após a aplicação do potencial na sonda recoberta, não houve deslocamento vertical anômalo do sistema sonda/micro-alavanca do AFM, como havia acontecido com as sondas de nitreto de silício (item 5.1), provavelmente porque o carregamento de portadores pela sonda é menor nesse caso comparado com o caso da sonda não-condutora, uma vez que existe caminho para escoamento de cargas. A espessura final obtida sobre Si(100) tipo n^+ resultou da mesma ordem que a espessura obtida no Si (111) tipo p^+ ($3,23 \pm 0,10 \text{ nm}$).

5.3 Obtenção de nano-linhas

Na figura 5.3.1a é mostrado uma nano-linha obtida com tensão de -10V após a imersão em solução diluída de HF e na figura 5.3.1b é mostrado uma nano-linha obtida com tensão de -10V após a imersão em solução diluída de HF seguido de SC1. Esses resultados

são comparáveis àqueles reportados por Hattori et al. e por Marchi et al. (24, 37), cuja altura típica das linhas de óxido anódico foram em torno de 1,5 a 2 nm.

(a)

(b)

Figura - 5.3.1. Nano-linhas de óxido anódico localizados obtidos em substrato de Si(100) tipo n^+ , à potencial negativo de 10 V: (a) figura de topo e tridimensional para linha obtida após imersão em solução diluída de HF: altura da linha de 0,67 nm e largura da linha de 665,4 nm, (b) figura de topo e tridimensional para linha obtida após imersão em solução diluída de HF seguido de SC1: altura da linha de 1,45 nm e largura da linha de 629,9 nm.

Novamente, assim como o obtido com os padrões de óxido anódico, a limpeza em imersão em solução diluída de HF seguido de SC1 permitiu obter nano-linhas de óxido mais espessas comparando com a imersão simples em solução diluída de HF, entretanto, ambos os processos resultaram em larguras laterais semelhantes.

5.4 Análises FTIR do óxido anódico

Com a ajuda da técnica FTIR, analisamos a composição dos óxidos anódicos obtidos. Os picos de absorção que ocorrem na região de 1075 cm^{-1} (modo de vibração “stretching”), de 456 cm^{-1} (modo de vibração “rocking”) e de 810 cm^{-1} (modo de vibração “bending”) estão relacionados com as ligações Si-O (54). Absorções em torno de 1256 cm^{-1} , também relacionados com as ligações Si-O, indicam a formação de filmes isolantes de boa qualidade estrutural (54). Por outro lado, se existir absorção em torno de 610 cm^{-1} , estas são atribuídas às interações fônon-fônon Si-Si no corpo do substrato de silício (55). De modo geral, observamos picos bem definidos nos comprimentos de onda de $447,5\text{ cm}^{-1}$, $810,1\text{ cm}^{-1}$, $1064,7\text{ cm}^{-1}$ e $1230,6\text{ cm}^{-1}$ referentes às ligações Si-O, como mostra a figura 5.4.1. Ainda na figura 5.4.1, cabe destacar que o pico no comprimento de onda $1230,6\text{ cm}^{-1}$ com largura substancialmente mais fina indica a boa qualidade estrutural dos filmes de SiO_2 crescidos anodicamente.

Figura - 5.4.1. Espectro típico FTIR para um óxido de 20nm crescido anodicamente.

5.5 Simulações elétricas do sistema sonda/silício

Após a realização de diversas medidas experimentais apresentadas até aqui, optamos por fazer simulações numéricas das distribuições de campo e potencial no sistema sonda/silício, visando criar uma base sólida para a modelagem do processo de nano-oxidação. As simulações numéricas foram realizadas usando uma rede discreta finita como apresentado nas figuras 4.2 e 4.3.

A figura 5.5.1 mostra as linhas equipotenciais para a sonda sobre uma superfície de Si oxidada (100nm) onde fica claro que as mesmas estão concentradas principalmente na extremidade da sonda, embora o material seja não-condutivo. É interessante observar na figura 5.5.1 que há uma queda de tensão de aproximadamente 5 V ao longo da sonda entre o potencial de polarização típico de -20 V e o extremo de uma sonda de Si₃N₄. A figura 5.5.2

mostra a distribuição dos vetores campo elétrico no extremo da sonda com módulo de cerca de $1 \times 10^6 \text{V/cm}$, significando que a oxidação local é assistida por alto campo, porém, uma ordem de grandeza inferior comparado com àquele reportado para sondas condutoras (Veja também ANEXO B).

Figura - 5.5.1. Distribuição de tensão do sistema sonda-óxido-silício (ar ao redor da sonda).

Figura - 5.5.2. Detalhe dos vetores de campo elétrico no ápice da sonda, 0,1 μm acima da superfície de Si.

Referente às simulações realizadas utilizando elementos finitos, as figuras 5.5.3a e 5.5.3b mostram, respectivamente, a distribuição de tensão e de campo elétrico através dos eixos de simetria da sonda dielétrica para o método das diferenças finitas no caso da sonda em contato com o substrato de silício.

Ao comparar-se as simulações realizadas com diferenças finitas em programação Qbasic com as simulações realizadas com elementos finitos com o programa QuickField 5.3, podemos observar que em ambos os casos o campo elétrico chega ao valor da ordem de 1×10^6 V/cm, o que corrobora o campo elétrico de 1×10^6 V/cm como sendo o valor que desencadeia o processo de nano-oxidação junto às sondas não condutoras. Além disso, podemos concluir para sondas não-condutoras que a oxidação anódica é auxiliada pelo alto campo elétrico no ápice da sonda mesmo sendo uma ordem de grandeza menor comparado ao campo presente no ápice das sondas condutoras durante o processo de nano-oxidação.

(a)

(b)

Figura - 5.5.3. Distribuição de tensão (a) e de campo elétrico (b) através do eixo de simetria da sonda.

A figura 5.5.4 mostra as linhas equipotenciais onde fica claro que as mesmas estão concentradas principalmente na extremidade da sonda, embora o material seja não-condutivo. (simulações com elementos finitos, resultado similar àquele obtido por diferenças finitas

(figura 5.5.1)). A figura 5.5.5 mostra um grande aumento nos vetores de campo elétrico no extremo da sonda. Tanto a figura 5.5.4, quanto a figura 5.5.5, reforçam os resultados e conclusões obtidas nas figuras 5.5.1 e 5.5.2 das simulações com diferenças finitas. Resultados similares foram obtidos para os casos de camada de 1nm de óxido nativo ou camada de ar entre a sonda e a substrato de silício (ANEXO C).

Figura - 5.5.4. Distribuição de tensão do sistema sonda-óxido-silício (ar ao redor da sonda).

Figura - 5.5.5. Detalhe dos vetores de campo elétrico no ápice da sonda, em contato com a superfície de Si.

A Tabela 5.5.1 mostra os resultados obtidos através de simulações de sondas pontiagudas ou circulares, com ou sem a presença de uma camada de 1 nm de óxido nativo.

Tabela 5.5.1 - Campo elétrico e potencial para as diferentes terminações e materiais de sonda.

Tipo de sonda e condição simulada	Tensão no ápice da sonda (V)	Campo elétrico no ápice da sonda (10^5 V/cm)
Sonda triangular	-8,21	7,72
Sonda com terminação circular	-8,37	1,28
Sonda triangular condutiva (4)	-7,50	300,00
Sonda condutiva com terminação circular (4)	-7,50	155,00

Na tabela 5.5.1, o potencial na micro-alavanca para as sondas não condutivas foi de -20V significando tensão na extremidade da sonda de cerca de -8V, enquanto que, para

sondas condutivas, não há queda de tensão na sonda, resultando na extremidade em $-7,5\text{V}$ (mesma tensão aplicada na micro-alavanca). Por outro lado, o campo elétrico nas sondas não-condutoras pode chegar a ser duas ordens de grandeza menor que o campo elétrico para sondas condutoras, tornando o processo de oxidação anódica mais difícil de ser realizado.

É notável também, tanto para sondas não-condutoras como sondas condutoras, que há uma queda substancial do campo elétrico quando mudamos da sonda com terminação triangular para a sonda com terminação circular. Nesse último caso, o campo elétrico fica distribuído através do raio da sonda enquanto que, para sondas com terminação triangular, o campo elétrico concentra-se no ápice (veja tabela 5.5.2).

Tabela 5.5.2 - Campo elétrico e potencial para simulações com óxido nativo e de acordo com as diferentes terminações de sonda não condutora.

	Tipo de sonda e condição simulada	Tensão na Sonda (V)	Campo elétrico na sonda (10^5 V/cm)
No ápice	Sonda com terminação triangular com camada de 1 nm de óxido nativo	-10,75	18,04
	Sonda com terminação circular com camada de 1 nm de óxido nativo	-10,92	18,66
Na interface SiO_2/Si junto ao ápice	Sonda com terminação triangular com camada de 1 nm de óxido nativo	-10,58	5,31
	Sonda com terminação circular com camada de 1 nm de óxido nativo	-10,65	5,86

Comparando a tabela 5.5.2 com a tabela 5.5.1, constatamos que a presença de uma camada óxido nativo aumenta em uma ordem de grandeza o campo elétrico no ápice da sonda não-condutora, melhorando o processo de oxidação anódica. Entretanto, a presença de óxido nativo diminui sensivelmente o campo elétrico nas sondas condutoras com terminação triangular e circular (fato não mostrado nas tabelas, mas constatado via simulação).

5.6 Modelo proposto para a nano-oxidação do silício utilizando sondas de nitreto de silício

Baseado nos conjuntos de dados experimentais e nas simulações elétricas apresentadas ao longo do presente trabalho, vamos propor um modelo coerente que descreve o processo de nano-oxidação utilizando sondas de nitreto de silício. Inicialmente vamos listar alguns fatos estabelecidos até o presente estágio:

- a) O processo de nano-oxidação com sonda de nitreto de silício é fortemente influenciado pelo procedimento de limpeza química pré-oxidação. Foi estabelecido que apenas as superfícies com limpeza terminada com etapa SC1 foram oxidadas com sonda de nitreto e, mesmo assim, em campos elétricos relativamente menores (10^6 V/cm) comparado com aqueles presentes em sondas condutoras (10^7 V/cm).
- b) Foi repetido o processo de nano-oxidação para sondas condutoras de acordo como descrito na literatura. Neste caso, a tensão anódica empregada foi substancialmente menor (≥ 5 V) e as superfícies com limpeza terminadas em limpezas SC1, imersão em solução diluída de HF ou mesmo terminadas com fervura em álcool isopropílico (IPA) oxidaram prontamente devendo-se destacar que a limpeza SC1 induziu espessuras em até uma ordem de grandeza maior comparado com imersão em HF ou fervura em IPA.
- c) Através de análises FTIR, ficou comprovado que durante a nano-oxidação do silício, são formadas ligações do tipo Si-O.

d) Por meio de simulações elétricas, estabeleceu-se que o campo elétrico máximo na extremidade das sondas de nitreto de silício é cerca de uma ordem de grandeza menor ($\approx 10^6 \text{ V/cm}$) comparado com as sondas condutoras ($\geq 10^7 \text{ V/cm}$). É interessante destacar que existe uma queda de tensão na sonda de nitreto de silício entre a micro-alavanca e a extremidade da sonda que é de aproximadamente 5 V para uma polarização anódica de 20 V e pode variar de acordo com a espessura do óxido anódico crescido (a queda é de cerca de 10 V para um óxido anódico de 1nm). Além disso, o campo elétrico decai quando passamos do ápice da sonda para a interface SiO_2/Si (veja tabela 5.5.2).

e) Da literatura, sabe-se que o tratamento de superfícies de silício com solução química SC1 (52) resulta num óxido nativo hidrolisado cujas reações químicas básicas conhecidas são as listadas a seguir. O silício pode reagir com água resultando:

O óxido hidrolisado ou a dissolução do SiO_2 pelo H_2O é dado por:

Por outro lado, o SiO_2 pode reagir com o OH^- proveniente do hidróxido de amônio:

Baseado em todos os fatos apresentados, fica claro que o processo de nano-oxidação com sonda dielétrica é assistido por campo elétrico mais baixo ($\approx 10^6 \text{ V/cm}$) e a limpeza terminada com SC1 é essencial para que o processo ocorra.

Portanto, o processo é assistido por campos elétricos da ordem de 10^6 V/cm e pela presença de água (H_2O) na camada de óxido nativo original. Podemos então inferir que a água presente no óxido deve estar reagindo na interface SiO_2/Si ativada pelo campo elétrico (53) como segue:

Na seqüência, o hidrogênio pode eventualmente reagir com as moléculas de OH^- formando mais água e os elétrons escoam para o silício polarizado positivamente.

ou ainda a espécie OH^- pode evoluir para O_2 e H_2O gerando elétrons como segue:

O resultado final será a reação das espécies H_2O na interface SiO_2/Si , para onde o OH^- migrou devido ao campo.

Concluindo, a presença de água no óxido nativo gerado na limpeza SC1 explica porque a nano-oxidação pode ocorrer em campos elétricos menos intensos ($\approx 10^6$ V/cm) comparado ao caso das sondas condutoras.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

6.1 Conclusões

A oxidação anódica local (LAO) do silício usando o Microscópio de Força Atômica (AFM) foi investigada aplicando uma tensão negativa entre uma sonda de nitreto de silício e uma superfície de Si(111) tipo p^+ ou Si(100) tipo n^+ . Todas amostras foram limpas com uma solução de limpeza conhecida como Standard Cleaning 1 (SC1) ou, alternativamente, foi utilizada uma imersão em solução diluída de ácido hidrofúorídrico (dHF) seguido de SC1. A tensão negativa na sonda variou de 15 à 22,5 V e as oxidações foram realizadas de 0 a 144 horas após o procedimento de limpeza SC1 ou foram realizadas de 0 a 24 horas após o processo de limpeza dHF + SC1. Foi constatado o LAO usando sondas de nitreto de silício ao invés de sondas condutivas. Não foi obtido óxidos anódicos para as amostras de Si(100) tipo n^+ , utilizando sonda não-condutora.

Para as amostras de Si(111) tipo p^+ , padrões quadrados localizados de óxido foram crescidos para 2 ou 10 varreduras e a tensão negativa aplicada foi variada de 15 à 22,5 V. As alturas dos degraus foram medidas com o auxílio do AFM no modo contato sem tensão aplicada na sonda. Verificou-se que a espessura do óxido aumenta com a tensão negativa aplicada. Foi mostrado, através de diversas simulações, que o processo de anodização é assistido pelo alto campo elétrico da ordem de 10^6 V/cm na extremidade da sonda dielétrica e há queda de tensão na sonda de aproximadamente 5V.

Análises FTIR confirmaram que durante a nano-oxidação do silício, são formadas ligações do tipo Si-O. Por outro lado, a utilização de sondas de nitreto de silício e de silício recoberta com ouro mostrou-se eficaz na realização de padrões quadrados de óxido anódico

para amostras de Si(111) tipo p^+ ou Si(100) tipo n^+ limpas por imersão em solução diluída de ácido hidrofúorídrico seguido ou não de SC1, sob potenciais negativos mais baixos, variando de 5 a 10 V, já que, devido às características condutoras das sondas, não há queda de potencial nas mesmas.

O modelo para a oxidação anódica utilizando sondas não-condutoras propõe que a pré-limpeza é um fator crucial para a realização da oxidação. A etapa final de limpeza SC1 mostrou êxito na oxidação anódica pela presença de um óxido nativo hidrolisado e espécies de água adsorvidas. Os campos elétricos presentes nas sondas dielétricas ($\approx 10^6$ V/cm) são uma ordem de grandeza menor que os atuantes nas sondas condutoras ($\geq 10^7$ V/cm), e têm como papel catalisar a reação da água com o silício e difundir as espécies carregadas através do óxido até a interface SiO_2/Si , gerando mais moléculas de água na interface e aumentando mais a taxa de reação de oxidação.

6.2 Perspectivas Futuras

Como perspectivas futuras, em continuação ao presente trabalho, temos os seguintes desafios:

- a) Utilização de nano-tubos de carbono e sistemas de multi-sondas de nitreto de silício para realização do LAO.
- b) Medir a passagem de corrente pelo substrato de silício durante a oxidação anódica, com auxílio de um amperímetro ultra-sensível;

- c) Utilizar modulação de voltagem durante o processo de oxidação anódica;
- d) Projetar e executar um sistema de controle e automação acoplado ao AFM utilizando o LabVIEW ou outro projeto-sistema, visando a automação do processo LAO e criando possibilidades de geração de padrões de óxido com diferentes formas, além do padrão quadrado e linha já obtidos. Visamos, futuramente, elaboração de um sistema de controle do AFM flexível e de boa repetibilidade para nano-oxidações com geometrias pré-especificadas em áreas de até $15\text{ }\mu\text{m} \times 15\text{ }\mu\text{m}$.
- e) Projetar e executar um nano-CNC para obtenção de padrões de óxido anódico.

REFERÊNCIAS

- (1) Dagata, J. A. et al. Modification of hydrogen-passivated silicon by a scanning tunneling microscope operating in air. **Applied Physics Letters**, v.56, n.20, p.2001-2003, mai. 1990.
- (2) Lazzarino, M. et al. Atomic force microscope anodic oxidation studied by spectroscopic microscopy. **Applied Physics Letters**, v.81, n.15, p.2842-2845, out. 2002.
- (3) Legrand, B. Deresmes, D. Stiévenard D. Silicon nanowires with 10 nm lateral dimensions: From atomic force microscope lithography based fabrication to electrical measurements. **Journal of Vacuum Science and Tecnology B – Microeletronics and Nanometer Structures**, v.20, n.3, p.862-870, mai-jun. 2002.
- (4) Kremmer, S. et al. Modification and characterization of thin silicon gate using conducting atomic force microscopy. **Materials Science and Engineering B**, v.102, p.88-93, out. 2003.
- (5) Dubois, E. Bubbendorf, J.-L. Nanometer scale lithography on silicon, titanium and PMMA resist using scanning probe microscopy. **Solid-State Eletronics**. v.43, p.1085-1089, 1999.
- (6) Lazzarino, M. et al. AFM anodization studied by spectromicroscopy. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**. v.200, p.46-51, 2003.
- (7) Hu, X. et al. Nanoscale oxide structures induced by dynamic electric field on Si with AFM. **Applied Surface Science**. V.217, p.34-38, 2003.
- (8) Campbell, P.M. et al. AFM-based fabrication of Si nanostructures. **Physica B**, v227, n.1-4, p.315-317, set. 1996.
- (9) Keyser, U. F. et al. Fabrication of quantum dots with scanning probe nanolithography. **Physica Status Solid B - Basic Research**, v. 224, n.3, p.686-684, abr. 2001.
- (10) Snow, E. S. Park, D. Campbell, P. M. Single-atom point contact devices fabricated with an atomic force microscope. **Applied Physics Letters**, v.69, n.2, p.269-271, mai. 1996.
- (11) Matsumoto, K. Ishii, M. Segawa, K.J. Application of scanning tunneling microscopy nanofabrication process to single electron transistor. **Journal of Vacuum Science and Tecnology B – Microeletronics and Nanometer Structures**, v.14, n.2, p.1331-1335, dez. 1995.
- (12) Campbell, P.M. Snow, E. S. Proximal probe-based fabrication of nanometer-scale devices. **Materials Science and Engineering B - Solid State Materials for Advanced Technology**, v51, p.173-177, fev. 1998.
- (13) Campbell, P.M. Snow, E. S. McMarr, P. J. Fabrication of nanometer-scale side-gated silicon field effect transistors with atomic force microscope. **Applied Physics Letters**, v.66, n.11, p.1388-1390, mar. 1995.

- (14) Minne, S. C. et al. Fabrication of 0.1 μm metal oxide semiconductor field-effect transistors with atomic force microscope. **Applied Physics Letters**, v.66, n.6, p.703-705, fev. 1995.
- (15) Day, H. C. Allee, D. R. Selective area oxidation of silicon with a scanning force microscope. **Applied Physics Letters**, v.62, n.21, p.2691-2693, mai. 1993.
- (16) Birkelund, K. et al. Combined AFM and laser lithography pn hydrogen-passivated amorphous silicon. **Superlattices and Microstructures**, v.20, n.4, 1996.
- (17) Yang, M. et al. Scanned probe oxidation on an octadecyl-terminated silicon (111) surface with an atomic force microscope: kinetic investigations in line patterning. *Nanotechnology*, v. 17, p.330-337, dez. 2006.
- (18) Ma, Y.-R. et al. Tip-induced local anodic oxidation on the native SiO_2 layer of Si(111) using an atomic force microscope. **Physical Review B**, v.64, n.195324, 2001.
- (19) Gordon, A. E. et al. Mechanism of surface anodization produced by scanning probe microscopes. **Journal of Vacuum Science and Technology B – Microelectronics and Nanometer Structures**, v.13, n.6, p.2805-2808, nov-dez. 1995.
- (20) Avouris, Ph. Hertel, T. Martel, R. Atomic force microscope tip-induced local oxidation of silicon: kinetics, mechanism, and nanofabrication. **Applied Physics Letters**, v.71, n.2, p.285-287, jul. 1997.
- (21) Hill, D. et al. Characterising the surface roughness of AFM grown SiO_2 on Si, **Microelectronic Reliability**, v.41, n.7, p.1077-1079, jul. 2001.
- (22) Fontaine, P.A. Dubois, E. Stiévenard, D. Characterization of scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy-based techniques for nanolithography on hydrogen passivated silicon. **Journal of Applied Physics**. V.84, n.4, p.1776-1781, aug. 1998.
- (23) Ley, L. et al. Kinetics of field-induced oxidation of hydrogen-terminated Si(111) by means of a scanning force microscope. **Journal of Vacuum Science and Technology B – Microelectronics and Nanometer Structures**, v.14, n.4, p.2845-2849, jul-ago. 1996.
- (24) Hattori, T. et al. Fabrication of nanometer-scale structures using atomic force microscope with conducting probe. **Journal of Vacuum Science and Technology A – Vacuum, Surfaces and Films**, v.12, n.4, p.2586-2590, jul-ago. 1994.
- (25) Stiévenard, D. Fontaine, P.A. Dubois, E. Nanooxidation using a scanning probe microscope: An analytical model based on fields induced oxidation. **Applied Physics Letters**, v.70, n.24, p.3272-3274, jun. 1997.
- (26) Pérez-Murano et al. Voltage modulation scanned probe oxidation. **Applied Physics Letters**, v.75, n.2, p.199-202, jul. 1999.
- (27) Snow, E. S. Campbell, P.M. Fabrication of Si nanostructures with an atomic force microscope. **Applied Physics Letters**, v.64, n.15, p.1932-1934, abr. 1994.

- (28) Garcia, R. Calleja, M. Pérez-Murano, F. Local oxidation of silicon by dynamic force microscopy: Nanofabrication and water bridge formation. **Applied Physics Letters**, v.72, n.18, p.2295-2297, mai. 1998.
- (29) Snow, E. S. et al. Si nanostructures fabricated by anodic oxidation with an atomic force microscope and etching with an electron cyclotron resonance source. **Applied Physics Letters**, v.66, n.14, p.1729-1731, apr. 1995.
- (30) Li, Y.-Q. Atomic Force Microscopy Student Module. UNIVERSITY OF GUELPH. Ontário, Canadá. Disponível em: <http://www.chembio.uoguelph.ca/educmat/chm729/afm/firstpag.htm>. Acesso em: 30 de mar. 2004.
- (31) Capella, B. Dieltler, G. Force-distance curves by atomic force microscopy. **Surface Science Reports**, v. 34, p.1-104, 1999.
- (32) Cohen, S. H. Bray, M. T. Lightbody, M. L. Atomic Force Microscopy/Scanning Tunneling Microscopy. Plenum Press, 1999. p. 210-231.
- (33) Teuschler, T. et al. Nanometer-scale field-induced oxidation of Si(111):H by a conducting-probe scanning force microscope: Doping dependence and kinetics. **Applied Physics Letters**, v.67, n.21, p.3144-3146, nov. 1995.
- (34) Yasutake, M. Ejiri, Y. and Hattori, T. Modification of Silicon surface using Atomic Force Microscope with conducting probe. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.32, n.7B, p.L1021-1023, jul. 1993.
- (35) Sheu, J. T. et al. Single-electron transistor structures based on silicon-on-insulator silicon nanowire fabrication by scanning probe lithography and wet etching. **Journal of Vacuum Science and Technology B – Microelectronics and Nanometer Structures**, v.20, n.6, p.2824-2828, nov-dez. 2002.
- (36) Lazzarino, M. et al. AFM anodization studied by spectromicroscopy. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.200, p.46-51, out. 2003.
- (37) Marchi, F. et al. Growth of silicon oxide on hydrogenated silicon during lithography with an atomic force microscope. **Journal of Vacuum Science and Technology B – Microelectronics and Nanometer Structures**, v.16, n.6, p.2952-2956, nov-dez. 1998.
- (38) Dagata, J. A. et al. Understanding scanned probe oxidation of silicon. **Applied Physics Letters**, v.73, n.2, p.271-273, jul. 1998.
- (39) Tsau, L. Wang, D. and Wang, K. L. Nanometer scale patterning of silicon (100) surfaces by an atomic force microscope operating in air. **Applied Physics Letters**, v.64, n.16, p.2133-2135, abr. 1994.
- (40) Cabrera, N. Mott, N. F. Theory of the oxidation of metals. **Rep. Prog. Phys.** v. 12, pg. 163-184, 1948-1949.

- (41) Lee, H. T. et al. Nanometer-scale lithography on H-passivated Si (100) by atomic force microscope in air. **Journal of Vacuum Science and Technology A – Vacuum, Surfaces and Films**, v.15, n.3, p.1451-1454, mai-jun. 1997.
- (42) Snow, E. S. Jernigan, G. G. Campbell, P. M. The kinetics and mechanism of scanned probe oxidation of Si. **Applied Physics Letters**, v.76, n.13, p.1782-1784, mar. 2000.
- (43) Birkelund, K. et al. New approaches to atomic force microscope lithography on silicon. **Journal of Vacuum Science and Technology B – Microelectronics and Nanometer Structures**, v.15, n.6, p.2912-2915, nov-dez. 1997.
- (44) Teuschler, T. et al. Nanometer-scale modification of the tribological properties of Si(100) by scanning force microscope. **Applied Physics Letters**, v.66, n.19, p.2499-2501, mai. 1995.
- (45) Selberherr, S. in: **Analysis and Simulation of Semiconductor Devices**. New York: Springer-Verlag Wien, 1984.
- (46) Kern, W. Puotinen, D.A. Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. **RCA Review**, v.31, n.21, p.187-&, 1970
- (47) Santos Filho, S. G. dos et al. A Less Critical Cleaning Procedure For Silicon Wafers Using Diluted Hf Dip And Boiling In Isopropyl Alcohol As Final Steps. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 3, p. 902-907, 1995.
- (48) Ramsier, R. D. Ralich, R. M. Lyuksyutov, S. F. Nanolithography on silicon: An approach for investigating tip-surface interactions during writing. **Applied Physics Letters**, v.79, n.17, p.2820-2822, oct. 2001.
- (49) Ohmi, T.; Sudoh, S.; Mishima, H. Static charge removal with IPA solution. **IEEE Trans. on Semiconductor Manufacturing.**, v. 7, n. 4, p. 440, 1994.
- (50) QuickField Finite Element Analysis System - Version 5.3 – User's Guide. Produced by Tera Analysis. Disponível em: < <http://www.quickfield.com>>. Acesso em: set. 2005.
- (51) Dascalescu, L. et al. Electrostatic discharges from charged cylindrical bodies to grounded or floating surfaces. **IEEE Transactions on Industry Applications**, v.37, n.5, p.1483-1491, set-out. 2001.
- (52) Kern, W. The evolution of silicon wafer cleaning technology. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 137, n. 6, p. 1887, 1990.
- (53) Jorgensen, P. J. Effect of an electric field on silicon oxidation. **J. Chem. Phys.**, v. 37, p. 874, 1962.
- (54) Lange, P et al. Growth Rate and Characterization of Silicon Oxide Films Grown in N₂O Atmosphere in a Rapid Thermal Processor. **Electrochemical Society**, v. 141, n. 1, p. 259, jan. 1994.

(55) Mito, H. and Sekiguchi, A. Induction heated plasma assisted chemical vapor deposition of SiN. **Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 4, n. 3, p. 475-479, may 1986.

ANEXO A – Tabela dos processos de oxidação anódica encontrados na literatura

Tabela - A. Receitas para oxidação

Ref	Tensão Negativa Aplicada	Tipo de substrato e preparação	Óxido Nativo	Espessura Crescida	Tipo de Sonda	Tipo de Equipamento e Análise
(2)	6 a 14V	Silício tipo n (4Ωcm), sem tratamento, com marcadores de ouro depositados por técnica de litografia padrão	Camada fina de 1nm	1,7nm a -6V 2,9nm a -8V 4,0nm a -10V 4,7nm a -12V 5,6nm a -14V	Sondas de silício comerciais	AFM em ar, umidade de 65%, velocidade de varredura de 0,5 μm/s
(18)	Pulsos de 10V de duração entre 1 a 100s. Varreduras DC de 2 a 10V.	Silício tipo n comercial (100), (0,1Ωcm), dopado com Sb	Crescido na temperatura ambiente, umidade de 35%.	Crescimento exponencial para pulsos (0,5 a 3,2 nm). Crescimento linear de 1,8 a 5,5 nm para varredura.	Micro-alavancas de Silício tipo p, dopado com B (0,01Ωcm)	AFM em ar, modo contato, umidade entre 60 a 68%, velocidades de scan 5, 10, 15 e 20 μm/s.
(29)	Tensão constante de 4 a 7 V.	Silício tipo n (100), (0,01 Ωcm). Limpo com solventes, exposto em UV de O ₃ , dip final em solução de 10% HF.	Óxido térmico de 4,7 nm.	De 3 a 4 nm de óxido contaminado com C	Sondas padrão de Si ₃ N ₄ piramidal coberta com 30 nm de Ti por evaporação	AFM em ar, modo contato, umidade de 50%, velocidades de scan entre 1 a 10 μm/s.
(4)	Tensão constante de 7,5V.	Silício tipo p dopado com boro, resistividade de 50 Ωcm.		Varia de 4,5 a 11,8nm.	Sondas de Si tipo p++ dopadas com B e recobertas de diamante. Raio de 50 a 100nm.	AFM no modo contato.
(8)	Entre 4 a 6V.	Silício tipo n (100), dopado entre 10 ¹⁵ a 10 ¹⁷ cm ⁻³ .		Em torno de 10nm.	Sondas cobertas com 30nm de Ti depositado.	AFM, modo contato, com velocidade de scan entre 1 a 10 μm/s.
(12)	Entre 2V a 8V.	Silício tipo n (100), com dip em solução de 10% HF por 1 mim.		Em torno de 10nm.	Sondas comerciais ou cobertas com 30nm de Ti depositado.	AFM em ar, com umidade maior que 20% e velocidade de scan de 1 a 10 μm/s.
(7)	De 3 a 7V para tensões DC, e de 8 a 10V para pulsos quadrados de 200Hz e taxa de 80%.	Silício tipo n (100) e (111).		Em torno de 0,5 a 2nm crescendo linearmente para voltagem DC, e 2 a 3,5nm para pulsos.	Sonda SC12/W ₂ C, com raio de 30 nm	AFM, no modo contato, com a base superior coberta em um recipiente de vidro, com vapor de água e N ₂ para controlar umidade de 50 a 55% e 80%, com velocidade de 0,5 a 1μm/s e 100 μm/s.

Continua

Ref	Tensão Negativa Aplicada	Tipo de substrato e preparação	Óxido Nativo	Espessura Crescida	Tipo de Sonda	Tipo de Equipamento e Análise
(5)		Silício n+ (10 a 0,05 Ωcm), silício p (14 a 21 Ωcm) e solução p+ (0,001 Ωcm).		Entre 1 a 10nm, variando de acordo com a tensão e o tipo de dopagem do Si.		STM/AFM operando no ar.
(22)	De 1 a 13V.	Silícios (100) e (111), tipo n (As ou P) e tipo p (B). As amostras são preparadas com oxidação térmica seca, 80min. a 1000°C, seguido de RCA padrão, mergulhado em solução 49% HF (Seguido de solução de 40% de NH_4F por 2min. no caso de lâminas de orientação (111)).		Para o Si tipo n, o óxido variou até 3nm linearmente com a tensão e não com a dopagem, a tensão menor que limiar de -1V. Para o Si tipo p, além do aumento da espessura com a tensão, houve diferenciando das retas de acordo com a dopagem. A espessura do óxido aumenta quanto menor for a velocidade de scan (gráficos).	Sondas caseiras, feitas por métodos eletroquímicos, ou sondas comerciais de Si_3N_4 ou Si tipo n+ cobertas com 5nm de Ti seguido de 10 nm Pt, para evitar oxidação. O raio de curvatura vai de 40 a 80nm.	AFM no modo contato, velocidade de scan de até 200 $\mu\text{m/s}$.
(13)	Tensão constante de 4 a 6 V.	Silício tipo n (100), limpo com solventes, exposto em UV de O_3 , dip final em solução de 10% HF.	Óxido térmico de 200 nm.	1,5 nm.	Sondas padrão de Si_3N_4 piramidal coberta com 30 nm de Ti por evaporação.	AFM em ar, modo contato, velocidades de scan entre 1 a 10 $\mu\text{m/s}$.
(26)	Tensão constante de 0 a 10 V.	Silício tipo p+ (0,005-0,01 Ωcm), tipo p (5,6-10,4 Ωcm) e tipo n+ (0,01-0,02 Ωcm). Todas limpas em solução de NH_4F durante 3 min., lavadas em água de-ionizada.	Óxido nativo abaixo de 0,1 nm.	Ver figura 1 abaixo.	Sondas de Si tipo n+ (entre 0,01-0,02 Ωcm) com raio de ~20 nm.	AFM no ar, com umidade relativa de 60%, com velocidade de varredura variável (ver gráfico nos Conceitos Teóricos Relevantes)
(24)	Tensão constante de 3 a 9 V.	Silício tipo n (2-6 Ωcm), limpo em solução de 40 % de NH_4F .	Óxido térmico de 20 nm.	De 0,5 a 4 nm.	Sonda de Si, recobertas com 10 nm de Au.	AFM no ar, no modo contato, com velocidade de varredura variável (para as espessuras dadas nesta tabela, a velocidade de scan foi de 0,1 $\mu\text{m/s}$)

continuação

Ref	Tensão Negativa Aplicada	Tipo de substrato e preparação	Óxido Nativo	Espessura Crescida	Tipo de Sonda	Tipo de Equipamento e Análise
(16)	Tensão constante de 5 a 10 V.	Silício tipo n(100): com 500nm de óxido térmico e 100 nm de Si amorfo dopado com B; óxido de 100nm com 13 nm de Si amorfo. Limpos em solução de 5% de HF por 1 mim., secadas em N ₂ .		Na faixa de 0,5 a 5,0 nm.	Sondas padrão de Si ₃ N ₄ coberta com 15 nm de Ti por evaporação	AFM no ar, em modo contato, com velocidade de varredura de 20 µm/s.
(27)	1,5 V e 2,5 V	Silício tipo p ou n (0,01 Ωcm), mergulhado em solução de 10% de HF durante 1 mim.		De 1 a 2 nm.	Sondas padrão de Si ₃ N ₄ piramidal coberta com 30 nm de Ti por evaporação. Raio da sonda de 80 nm.	AFM operando no ar, no modo contato, com velocidade de scan de 1 µm/s para as linhas mais curtas e 10 µm/s para as linhas mais longas.
(14)	12 V e 25 V	Silício tipo p (10 a 20 Ωcm), seguido de deposição de óxido térmico e filme de silício amorfo. Limpo em solução de 5:1 H ₂ O:HF por 5 mim.	8,7 nm	3,3 nm	Sondas padrão de Si ₃ N ₄ piramidal coberta com 30 nm de Ti por evaporação.	AFM operando no ar, no modo contato, com velocidade de scan de 0,55 µm/s.
(26)	V _{ox} de 8 a 10 V e V _{res} de 2 a 8 V.	Silício tipo n (0,01 a 0,02 Ωcm) e tipo p (2 a 10 Ωcm), limpo em solução de HF.		2 nm para DC e 3,5 nm para AC no Si tipo n.	Micro-alavancas cobertos com 20 nm de Ti.	AFM operando no ar, no modo contato. Umidade ambiente de 40%.
(15)	De 2 a 25 V.	Duas amostras de silício tipo p ⁺ .	Um com 10 nm de óxido térmico e ou com apenas óxido nativo.	De 3 a 4,5 nm para Si com óxido nativo.	Sondas de Si ₃ N ₄ coberta com 30 nm de Cr ou 3 nm de Cr seguido de 30 nm de Au.	AFM operando no ar, no modo contato.
(19)	De 7 a 8 V.	Amostras de silício tipo p, n e n ⁺ .		Até 8 nm.	Sondas de Si ₃ N ₄ piramidal coberta com 30 nm de Ti por evaporação	AFM operando no ar, no modo contato com velocidade de varredura de 0,5 µm/s.

continuação

Ref	Tensão Negativa Aplicada	Tipo de substrato e preparação	Óxido Nativo	Espessura Crescida	Tipo de Sonda	Tipo de Equipamento e Análise
(25)	De 4 a 10 V.	Silício tipo p (100) dopado com Boro (17 a 25 Ωcm). Óxido limpo com RCA, seguido de dip em solução de 50% de HF.	100 nm	De 0,4 nm a 3,25 nm dependendo da vltagem (linearmente) e da velocidade de varredura.	Sondas recobertas de metal	AFM no ar, em modo contato, com velocidade de varredura de 4 a 128 $\mu\text{m/s}$. Umidade do ar de 70%
(20)	Pulsos de 2 até 20 V, com duração de 10ms até 1000s	Silício tipo n (100) (8 –12 Ωcm). Amostras limpas em solução de HF 10% .		De 0 a 6nm, dependendo da tensão e do tempo do pulso aplicado.	Sondas de Si tipo p++, com raio menor que 10 nm.	AFM de contato, com umidade constante durante os experimentos, variando de 10% até 95%
(28)	De 5 a 10 V, tanto para dc quanto para pulsos de 0,5 até 150 s. Pulsos modulados de 20 V _{pp} ac.				Sondas microfabri-cadas com Si dopado com B, geometria cônica de 20° e raio de 20 nm. Dois recobrimen-tos foram usados: 10nm W ₂ C e 10nm Ti.	AFM de contato no ar, com umidade constante de 60%.
(42)	Pulsos de 0 a 12 V, com duração de 1s e 30ms.	Silício tipo-p (10 Ωcm). Limpas 30s em solução de 10% de HF, seguido de lavagem de 60s em água DI.		De 0 a 3 nm.	Micro-alavancas de Si tipo-p ⁺⁺	AFM de contato em ambiente úmido de N ₂ , mantendo a umidade em 95%.
(33)	De 0 a 10 V (fig. 1).	Silício tipo-p ⁺ (0,005-0,01 Ωcm), Silício tipo-p (5,6-10,4 Ωcm) e Silício tipo-n ⁺ (0,01-0,02 Ωcm). Limpeza terminada em dip de 3 min. em solução de NH ₄ F e 3s e água ultrapura.	Óxido nativo abaixo de 0,1 nm após 3 horas da limpeza.	De 0 a 4nm (fig. 1).	Micro-alavancas retângula-res de Silício tipo-n ⁺ (0,01 – 0,02 Ωcm) sem cobertura metálica. Sonda de raio de 20 nm.	AFM de contato operando no ar com umidade relativa de 60%, temperatura ambiente. Velocidade de varredura de 2 $\mu\text{m/s}$.
(44)	9 V.	Silício tipo-p ⁺ (0,025 Ωcm). Limpeza RCA terminada em dip de 30 s. em solução de HF e enxaguado em água ultrapura.			Micro-alavancas retângula-res de Silício tipo-n ⁺ (0,01 – 0,02 Ωcm). Sonda de raio de 20 nm.	AFM de contato operando no ar com umidade relativa de 70%, temperatura ambiente. Velocidade de varredura de 2 $\mu\text{m/s}$.

continuação

Ref	Tensão Negativa Aplicada	Tipo de substrato e preparação	Óxido Nativo	Espessura Crescida	Tipo de Sonda	Tipo de Equipamento e Análise
(41)		Silício tipo-n (0,025 Ω cm). Limpeza RCA terminada em dip de 1 min.. em solução de 20% de HF.				AFM de contato.
(34)	De 0 até 10V, acrescentando de 2,5V. Pulsos de 0,25, 1, 4 e 16 ms.	Amostras de Si (100).	Óxido nativo de 0,1 nm.	De 0 a 3 nm.	Sondas condutoras de Si_3N_4 , recobertas com fina camada de 10 nm de Au.	AFM de contato operando no ar.
(39)	Acima de 3V. Sem oxidação para tensões positivas.	Silício (100) tipo-n (1 a 12 Ω cm). Com e sem a limpeza Shiraki terminada em dip de 1 min. em solução de 10% HF..		Em torno de 1 nm.	Sondas de Si tipo-p ⁺ , com raio de ~10 nm, com ou sem cobertura de ouro e irídio. (sem diferenças entre as recobertas e não recobertas)	AFM de contato operando no ar. Velocidade de varredura variando de 4 a 8 $\mu\text{m/s}$.
(43)	8 V	Silício (100) tipo-p (0,6 10^{-3} Ω cm). Limpeza com dip de 1 min. em solução de 5% de HF.		Na faixa de 0,5 a 5 nm.	Catilevers padrão de Si_3N_4 recoberta com 15 nm de Ti.	AFM de contato operando no ar com umidade relativa de 30%.
(35)	De 6 a 10V.	Silício tipo SOI (100)		De 2 até 4 nm.		AFM de contato operando no ar com umidade relativa de 40%, temperatura de 25°C. Velocidade de varredura de 1 $\mu\text{m/s}$.
(36)	De 6V a 14V.	Silício tipo-n, coberto com óxido nativo, sem limpeza química para minimizar contaminação.		De 2 até 5,6 nm.		AFM de contato operando no ar. Velocidade de varredura de 0,5 $\mu\text{m/s}$.
(37)	De -15 a +15V.	Si (100) tipo-n (de 1 e 0,01 Ω cm) e tipo-p (de 1 e 0,01 Ω cm). Amostras limpas com RCA seguido de remoção de óxido nativo em solução de BHF.		Não foi observado óxido para tensões positivas.	Micro-alavanca comercial de Si tipo-n (0,01 Ω cm), recobertos ou não com uma fina camada metálica de Ti, Co-Cr.	AFM de contato operando no ar com umidade relativa entre 40% e 50%. Velocidade de varredura de 0,1 até 8 $\mu\text{m/s}$.

ANEXO B – Resultados das simulações utilizando programação Qbasic

Resultados das simulações no caso da sonda em contato com o substrato:

(a)

(b)

Figura - B.1. Distribuição de tensão (a) e de campo elétrico (b) através da sonda.

Figura - B.2. Distribuição de tensão do sistema sonda-silício (ar ao redor da sonda).

Resultados das simulações no caso de uma linha de ar entre a sonda e o substrato:

(a)

(b)

Figura - B.3. Distribuição de tensão (a) e de campo elétrico (b) através da sonda.

Figura - B.4. Distribuição de tensão do sistema sonda-ar-silício.

ANEXO C – Resultados das simulações utilizando elementos finitos com o programa QuickField 5.3

Resultados das simulações no caso de uma linha de 1nm de óxido nativo entre a sonda e o substrato:

(a)

(b)

Figura - C.1. Distribuição de tensão (a) e de campo elétrico (b) através da sonda.

Figura - C.2. Distribuição de tensão do sistema sonda- silício (ar ao redor da sonda).

Resultados das simulações no caso de uma linha de ar entra a sonda e o substrato:

(a)

(b)

Figura - C.3. Distribuição de tensão (a) e de campo elétrico (b) através da sonda.

Figura - C.4. Distribuição de tensão do sistema sonda-silício (ar ao redor da sonda).