

STM在微加工中的应用

王大文 白春礼

由王大文博士、白春礼研究员所撰写的这篇文章,学部委员朱洪元先生的评语是:“本文介绍了扫描隧道显微镜(STM)在微细加工中的应用,内容充实,表达清晰,是介绍最近几年才开始

发展起来的这一领域的一篇很好的文章,可以在本刊发表。”

王大文,女,1962年12月出生,1990年获清华大学工学博士学位。曾经从事分子束外延(MBE)及金属/半导体界面方面的基础研究工作,现在中国科学院化学研究所从事扫描隧道显微学及材料表面结构方面的研究工作。已在国内外学术刊物上发表论文十余篇。

白春礼,男,1953年9月26日出生。中国科学院化学研究所研究员,扫描隧道显微学研究室主任。1985年获博士学位,1985—1987年在美国加州理工学院做博士后研究,主要从事扫描隧道显微术和扩展X射线吸收精细结构谱(EXAFS)的工作。从事的研究领域有扫描隧道显微学、X射线晶体学、分子力学和结构化学。主持研制的扫描隧道显微镜获1990年国家科技进步二等奖,主持研制的原子力显微镜获中科院科技进步一等奖。另外作为负责人或主要参加者的项目获三项中科院科技进步二等奖,并获中国科协青年科技奖、中科院青年科学家奖、中国化学会青年化学奖,有突出贡献的博士学位获得者和全国先进工作者称号。在国内外学术刊物上共发表文章60余篇。现任中国材料研究学会理事、中科院工程师学会常务理事、《物理》常务编委、《真空科学与技术学报》编委等。

一、引言

有关STM在表面形貌及电子结构研究方面的应用已有多篇综述文章。实际上,STM不仅可作为表面分析的一种手段用来研究表面性质,它还可作为一种表面加工工具在毫微米级尺度上对各种表面进行刻蚀与修饰,实现毫微米加工。这是STM应用的一个重要领域,本文介绍STM在这些方面的应用。

STM工作时,探针将充分接近样品产生一高度空间限制的电子束,因此在成像工作时,STM具有极高的空间分辨率。与一般的聚焦电子束一样,这个高度空间限制的电子束也会在针尖所对应的样品表面微小区域中产生结构性缺陷、相变、化学反应、吸附质移位等干扰,并诱导化学淀积和腐蚀,这正是STM可用于微细加工领域中的客观依据。由于STM装置中针尖与样品的间距很小,为毫微米量级,这样产生的电流总是流至(或发射自)样品表面直径为毫微米量级大小的区域,由它产生的主要干扰区域将更小。因此,用STM进行表面加工一般是在毫微米尺度上进行的,即STM所进行的表面加工是毫微米加工,以后我们将看到利

用STM甚至可对表面单个原子进行操作。

自从STM问世十年来,把它做为一种毫微米加工工具的研究已涉及到表面直接刻写、电子束辅助淀积和刻蚀、微小粒子及单原子操作等方面。STM在该领域中的实际应用前景是相当广泛的。首先,通过STM所进行的光刻、微区淀积和刻蚀等操作,有可能将目前大规模集成电路线条宽度从微米量级降到毫微米量级,这是当今世界高技术领域追求的目标之一;当器件尺寸达到毫微米级甚至原子级时,量子效应可能起主要作用,有可能发现新效应。据此可设计出新器件,并用STM等手段实现这些新设想。其次,利用STM可修补表面掩膜及集成电路等的线路结构。STM在对表面进行加工处理的过程中可实时对表面形貌进行成像,用来发现表面各种结构上的缺陷和损伤,并用表面淀积和刻蚀等方法建立或切断连线,以消除缺陷,达到修补的目的,然后还可用STM进行成像以检查修补结果的好坏。另外,把STM的针尖作为工具可对原子团或原子在表面上的生长、迁移、扩散等物理过程及微小粒子间的相互作用,微小粒子与表面的相互

作用等进行基础研究,以达到按照人们的意愿有目的的控制和安排原子团甚至单个原子的目的。近年来通过用针尖直接刻写的办法,已在 Si(100)表面上写入了点的阵列,在 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 面积上的写入密度超过 10^4 。利用 STM 进行的电子诱导淀积,已在 Si 表面淀积出宽度为 20 nm 左右的金属点和线。将 STM 光刻技术与固体器件工艺技术结合起来,已成功地制得尺寸长 $2 \mu\text{m}$,宽 120 nm 的 Au-Pd 合金薄膜电阻,其室温电阻值为 $2.5 \text{ k}\Omega$ 。

电磁聚焦的电子束甚至离子束或 X 光束也可用于毫微米加工领域。STM 在芯片光刻技术等方面并无竞争能力,但自有其独到的特点。首先,STM 不仅可工作在隧道电流模式,也可工作在场发射模式。在后一种模式下工作时,针尖与样品仍相当接近,此时用不很高的外加电压(最低可到 10 V 左右)就可产生足够高的电场,电子在其作用下将穿越针尖的势垒向空间发射。这些电子具有一定的束流和能量,由于它们在空间运动的距离极小,至样品处来不及发散,故束径很小,一般为毫微米量级,所以可能在毫微米尺度上引起化学键断裂,发生化学反应。其次,STM 也可在样品表面微小区域上产生局部的接触作用力或静电力。这时 STM 装置要处于隧道状态,只要使控制单元的反馈功能停止作用,再将针尖向样品移动至与表面接触就可产生接触力;当然靠改变参考电流或偏置电压的大小也可使针尖向样品移动,最后达到与样品接触的目的;依靠这个微区作用力可直接在样品表面上进行刻写。另外,STM 是目前能提供具有毫微米级尺寸的低能(0—20 eV)电子束的唯一手段。在控制和研究诸如迁移、化学反应、化学键断裂、微小粒子移动等过程时,由于每个原子的活化能小于 10 eV,要求探测束粒子的能量必须足够低,这时 STM 的重要性就更加显而易见了。

二、STM 对表面的直接刻写

当 STM 在恒流状态下工作时,突然缩短针尖与样品的间距或在针尖与样品的偏置电压上加一脉冲,针尖下样品表面微区中将会出现毫微米级的坑、丘等结构上的变化,这无疑是 STM 所能产生的最普通的毫微米级结构。产生这些结构时,并不需要在样品表面上涂覆抗蚀膜,也不需要特定的气体或液体氛围,可将它们看成是针尖在样品表面上的直接写入。针尖进行写入操作后一般并未损坏,仍可用它对表面原子进行成像,以实时检验刻写结果的好坏。对于不同的刻写操作方式,产生毫微米级结构的机理并不一样,目前有些问题正在研究中。

首先让我们来看通过缩短针尖与样品的间距在表面上产生结构性变化的情况。移动针尖的办法主要有两种,一是在反馈电路正常工作时,通过调节参考电流或偏置电压的大小来调节针尖与样品间的接触电阻,

达到控制针尖移动的目的。当加大参考电流或减小偏压时为保证恒流工作,反馈将控制针尖移向样品,从而减小接触电阻。对单个原子接触的情况,理论分析及实验结果均表明,此时接触电阻大于 $10 \text{ k}\Omega$ 。在进行刻写操作时,接触电阻有时可小到 200Ω 。另一办法是当 STM 处于隧道状态时,固定反馈线路的输出信号,关闭反馈,然后通过改变控制 Z 向运动的压电陶瓷上所加电压的大小来改变针尖与样品的间距,这种方法较前者能够更线性地控制隧道结宽度的变化,相对来说是较为理想的办法。大量实验表明,通过移动针尖的方式可在诸如 Au、Ag 等金属, Si、Ge 等半导体表面上进行直接刻写,所用针尖材料多为 W,也可用 Ir、Pt 及其合金等其它材料。实验结果还表明,刻写的具体结果与针尖的清洁程度有密切关系。

用第一种移动针尖的办法已经成功地在 Ge(111)的 $C-(2 \times 8)$ 重构表面上形成了一原子级刻写结构。超高真空中,当 STM 处于恒流(20 pA)状态时,将针尖偏压从成像时的 -1.0 V 变到 -4.0 V ,必然引起针尖移向样品,结果在表面上形成一直径为 8 \AA 的小丘,刻写前后 STM 图像如图 1 所示,作者将这一现象主要归因于针尖材料 W 在 Ge 表面的淀积。

Gimzewski 和 Möller^[2]曾在超高真空中运用后一种移动针尖的方法在 Ag 表面上进行了刻写实验,所用针尖仍为 W。他们发现,经过几小时使用的已经污染的针尖接触表面后将产生一小坑,未使用过的清洁的针尖接触表面则产生一小丘。当针尖向表面移进 2.5 nm 时,表面上留下的坑(或丘)的直径为 10 nm ,深(或高)为 2 nm 。清洁针尖在表面上产生小丘的原因是由于它与表面有粘接现象,此时若想使针尖与样品的间距恢复到与表面接触前的情况,针尖必须退回更多,这从另一个角度说明针尖的粘接已使表面产生一凸起部分。针尖的污染将会阻止它对表面的粘接,故使用过的针尖接触表面后将会刻出一个小坑,坑的周围还会有原先在坑内的原子翻出堆成的凸起边缘。

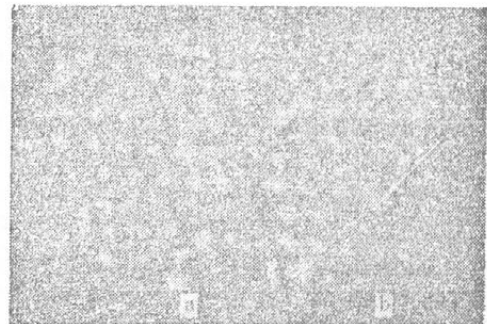


图 1 刻写前(a),和刻写后(b) Ge(111)重构表面的 STM 图,扫描范围为 $50 \times 65 \text{ \AA}$,成像时隧道电流为 20 pA,针尖置 -1.0 伏偏压。图(b)中(箭头所指)亮点即为刻写形成的小丘。

在室温下这些在 Au 及 Ag 等金属表面上形成的微细结构在室温下总是不稳定的,由于金属原子的扩散,这些结构最多在几小时内就会模糊以至消失。

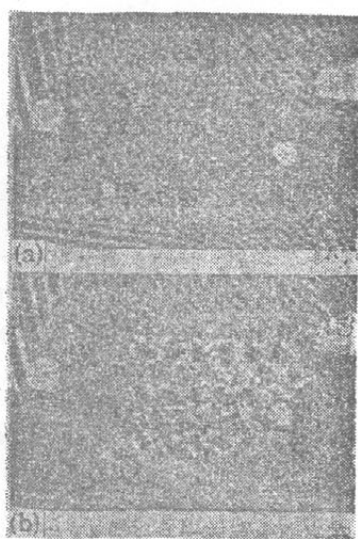


图2 刻写前(a),刻写后(b) Si(110)重构表面的STM图,成像与刻写为同一W针尖,小坑间隔为10 nm,扫描范围为 $130 \times 100 \text{ nm}$ 。

在其他材料如 Si(110)、Si(100)等表面上运用STM刻出稳定的结构却是可能的。运用上述移动针尖的方法,在超高真空环境中已在 Si(110)和 Si(100)表面上刻出了小坑和由小坑组成的图形。W针尖置入真空室后并未经过任何清洁处理,故它不会粘接表面,从而使得表面刻写结构为坑。图2为 Si(110)表面刻写前后的STM图,所刻结构为相距10 nm的小坑组成的六角形阵列,每个小坑周围仍有原子堆积成的凸起边缘,边缘外面的其它表面区域没有任何改变。刻写时,针尖向样品移进2 nm时,小坑深(从边缘算起)0.7 nm。在室温条件下及超高真空中,这些图形具有高稳定性,经很长时间后亦不发生变化。

进行刻写实验时,刻写前针尖与样品的间距要处于能产生隧道电流的状态。此时若对针尖或样品加偏压,则有隧道电流产生;这时如缩小针尖与样品的间距进行刻写,会同时伴有隧道电流的增加。但研究发现即使这时隧道电流变得很大,如增加到30 nA,刻写结果(如坑的形状及大小等)与不加偏压因而也就没有隧道电流,仅靠缩小针尖与样品的间距进行刻写时的结果一致,这说明此时隧道电流产生的效果可以忽略不计。通过缩短针尖与样品的间距在表面上形成图形的主要原因是由于二者之间快速接触产生的接触力使样品表面原子发生了机械位移,这个突然接触并不会损坏针尖的尖锐程度,因而刻写后仍可用原针尖进行原子级成像。当然在某些情况下,针尖与样品接触时还会存在针尖材料或污染物的淀积现象。

与在表面形成坑或丘一样,当针尖与样品接触时在表面水平移动针尖,表面会形成沟槽等图形。但对于弹性较大的材料,仅仅靠减小针尖与样品的间距是

不会在样品表面上产生任何结构的,例如对于石墨,即使针尖故意深入进样品表面达1000 Å,仍不可能对石墨表面产生任何损伤。这时采用在针尖(或样品)上加一电压脉冲或增加隧道电流的方法,就有可能使表面出现毫微米级结构。有关工作已在金属化玻璃、石墨、Si、Ge等半导体表面及金属表面上进行。对不同材料,细微结构的具体形成机理很不相同。

在高真空中用急冷技术可制备出玻璃态的 Rh_xZr_y ,用上述方法可在这种金属化玻璃上进行刻写操作。刻写时增加样品所置偏压至+2 V,然后再增加隧道电流至300 nA,针尖所对应的衬底上就可形成一高150 Å、直径为300 Å的小丘,小丘的大小随偏压的增加而增加。产生小丘的原因可能是由于高电流密度引起了衬底的局部熔化,这些熔化物质在针尖负偏压产生的静电场的作用下,会形成一突起的泰勒锥,电流去掉后,这个锥立即冷却下来,在表面上形成一小丘。由此显见并不是在所有的表面上都可如此形成小丘的。衬底的熔点决定了局部熔化时所需的热量;对于点源电子束,衬底实际获取热量不仅与电流密度有关,还取决于电子在其中的平均自由程及所用衬底的热传导系数;对于无序的金属化玻璃 Rh_xZr_y ,由于电子在其中的平均自由程较晶体及多晶金属小一百倍,且熔点不是非常高,为1340 K,因此电子束入射时其获取热量较多,相对较易被熔化,故容易在其上如此形成小丘。对某些表面,如多晶Ir样品,其熔点高达2683 K,用同样实验方法及条件观察不到小丘的形成的。

对于石墨这一成像工作时最常用的表面,在其上已进行了较多的刻写工作^[9]。刻写时,并不需要在表面上故意进行涂覆或沾污。当STM以恒流方式工作时,在大气中用在隧道结上加脉冲电压(3—8 V, 10—100 μs)的方法,可以在石墨表面上形成许多小坑及由它们组成的图形。小坑的形状和尺寸与针尖有关,其直径可小到20 Å。通过逐层剥离石墨可以证实,小坑的形成是由于针尖下局部区域内一层或几层石墨原子被移走所造成的。在MoS₂及外延金属表面上,也可以照这种方法进行刻写。

实验中还发现在空气中或有水蒸气存在的条件下,小坑很易形成,但在超高真空中即使加高达10 V的电压脉冲亦不能在石墨上刻出小坑等结构。这说明在石墨上的写入机理含有化学过程,当然机理具体如何目前还不清楚。在石墨上刻写时,在相对较小的脉冲偏压下,有时还会有小丘生成。同样方法在Si、Ge等半导体表面上及Au等金属表面上也可产生坑及丘,在Au等金属上产生的结构仍是不稳定的。综合说来,用加脉冲偏压或增加隧道电流的办法在表面上进行刻写,其实验方法非常明确简单,产生的效果均是增加了作用在表面局部区域上的电场及电流密度,但各种具体结构的形成机理还很不清楚。(待续)

STM在微细加工中的应用

◇ 王大文 ◇ 白春礼

(续前) 已提出的各种可能机理有束流引起的化学反应, 高电流密度使表面局部区域内原子加热导致的局部原子的蒸发、熔化、再结晶等, 有些结构可能是由于污染物或针尖材料在表面上的沉淀而产生的。当样品表面有覆层或处于特定的气体或液体氛围下时, 用 STM 仍可在其上产生各种细微结构, 其主要方法可分为两类, 其一是电子束光刻, 其二是电子束辅助淀积和刻蚀, 以下分别进行讨论。

三、电子束光刻

电子束光刻及电子束辅助淀积和刻蚀是聚焦电子束所通常应用的领域。STM 同样可应用在这些领域中, 尽管这些应用还很不成熟, 而且 STM 明显的在某些方面无竞争能力, 但由于 STM 所具有的独到的优点, 使得用它所进行的工作能获得许多新信息, 得到许多新结果。

用聚焦电子束进行光刻时, 可在涂覆抗蚀膜的样品表面上直接刻写曝光, 以形成各种图形。通常所用的抗蚀膜有聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA), 含有尿烷

的聚丁二烯 (P4BCMU) 等, 它们一般只对低能电子 ($< 20\text{eV}$) 敏感。故对通常所用的透镜聚焦的电子束来说, 由于入射电子能量很高 ($> 5\text{keV}$), 这些抗蚀膜只能通过与一次入射束产生的二次电子的相互作用来曝光,

加之存在背散射电子, 结果导致抗蚀膜上实际曝光面积总是比一次束束径大许多。而对于 STM, 即使工作在场发射模式, 也能够提供能量很低的可直接与抗蚀膜发生作用的聚焦电子束, 由于针尖与样品的间距很近, 这个低能电子束在样品表面上的有效束径很小, 与该间距同一数量级; 另外 STM 装置可在水平方向上由计算机控制做精确的扫描, 故它非常适用于电子束光刻技术, 用来在抗蚀膜上进行直接刻写, 抗蚀膜的曝光只需通过与一次束的相互作用就可产生, 克服了由于与二次电子和背散射电子相互作用所引起的分辨率降低的缺点, 可获得更精细的结构, 最终提高集成电路的集成度。另外用 STM 进行光刻时, 在恒流模式及特定时间间隔内, 通过控制偏压 (电子能量) 就可精确控制曝光电子的能量, 研究在不同曝光电子能量下抗蚀膜的变化情况就可对抗蚀膜的曝光机理进行深入研究。还有, 诸如 PMMA、P4BCMU 等抗蚀膜在曝光时总是有化学反应发生, 故用 STM 进行光刻时, 它一般要工作在场发射模式, 以使电子具有足够高的能量而

引起化学反应发生。这时若忽略几何效应, 针尖与样品的间距与偏压成正比, 故增加偏压, 同时将增加所刻结构的线条宽度。

用 STM 进行光刻时, 首先要求将足够薄(厚度一般为几十毫微米量级)的抗蚀膜均匀涂覆在导电衬底(如 Si、GaAs、Au、石墨等)表面上, 这是因为抗蚀膜必须能使低能电子完全穿透进行曝光, 以防止膜表面有电荷聚集; 另外, 如果膜厚超过针尖与导电衬底之间的间距, 针尖就会插入其中损坏抗蚀膜。实验发现, 膜最厚可为 V_{nm} , V 为针尖与样品间的电压(以伏为单位), 所刻结构的最高分辨率与膜厚相等。常用的抗蚀膜有通常电子束曝光用的 PMMA、P4BCMU 等聚合物, 也有 GaF_3 、AlF₃ 等金属卤化物及无机硫化物等其它材料。膜的涂覆方法亦有多种, 如旋转镀膜、蒸发及利用一些 L-B 膜的制膜方法等。

P4BCMU 是一种负型抗蚀膜, 经电子束曝光后将有关键形成。这些键不溶于氯仿中。将它涂覆于 Si (111) 等导电样品表面后, 就可用 STM 进行光刻研究^[6]。光刻一般在超高真空(10^{-10} 托)条件下进行。实验发现, 只要抗蚀膜足够薄, STM 就能对其表面形貌进行成像。对恒定电流 (50 pA), 要求恒定的成像电压才能获得可重复图像, 膜越厚, 这个电压越高, 对膜的光刻通过对针尖加一更高的负偏压来实现。光刻时, STM 的反馈回路最好正常工作以保证恒流, 这样就可通过调节偏压来调节曝光电子能量。在大多数情况下, P4BCMU 经低能电子束曝光后出现凸起结构, 而且只有当针尖偏压比负 8 伏更小时, 才有结构出现, 这些结构是稳定的, 可用 STM 进行实时成像。上述实验说明曝光电子能量存在阈值, 只有当电子能量高于一定值时, 才会使抗蚀膜出现交联键。在膜厚为 75 nm 时, 抗蚀膜经电子束作用出现结构的最小尺寸为 20 nm, 该尺寸与偏压值大小成正比, 这是由于在场发射区, 恒流工作时 STM 针尖与样品的间距与针尖所置偏压成正比, 而光刻时的最小分辨率等于这个间距。20 nm 这个最小结构尺寸小于用束径 10 nm, 能量 50 keV 的聚焦电子束进行曝光时所获结构尺寸的三分之一。

在进行光刻时, 总存在如何移动电子束通过表面非曝光区的问题, 这时要对曝光信号进行消隐。在一般电子束光刻技术中, 通过加偏转电压的办法就可在电子束通过电子光学系统时将其偏掉而不对样品曝光。在 STM 光刻技术中, 信号消隐有两种方法, 一是移开针尖, 使隧道电流减小为零; 另一种方法是减小偏压值, 当它低于曝光所需阈值时, STM 可对表面成像以检验曝光结果好坏, 而不会产生曝光效应。利用前一种方法可将针尖快速移动到别的曝光区, 从而提高曝光效率。

对于另一种抗蚀膜 PMMA, 仍可用 STM 进行光刻^[7], 随着曝光和显影条件的不同, PMMA 可为正型

或负型抗蚀膜。研究发现, 当电子能量高于 25 eV, 曝光量大于 10^{-2} 库仑/cm² 时, 涂覆在清洁 Si 表面上的 PMMA 为负型抗蚀膜, 电子入射处有交联键形成, 未曝光处将被丙酮腐蚀掉。在较低电子能量和曝光量下, 用 3:7 的溶剂剂-甲醇溶液做为显影液, PMMA 为正型抗蚀膜, 曝光处 PMMA 分子将发生断裂而溶于显影液中。实验中发现, 当电子能量低于 25 V 时, 即使曝光电子数量再大, PMMA 也不能为负型抗蚀膜。在用 X 光对 PMMA 进行曝光时, 同样发现在大曝光量下有交联键形成, PMMA 为负型抗蚀膜, 在小曝光量下, 键的切断占主导地位, PMMA 为正型抗蚀膜。

对于抗蚀膜上由于 STM 曝光形成的图形, 通过与固体器件工艺技术相结合, 可将其转化成衬底表面上金属薄膜所构成的图形。抗蚀膜曝光后进行显影, 衬底表面将形成由抗蚀膜组成的图形, 在其上淀积金属, 然后将抗蚀膜溶解掉, 这样淀积在抗蚀膜上的金属亦将被溶解掉, 最终在表面上形成由金属薄膜构成的图形。对于 Si 上覆 PMMA 的情况, 运用该技术已成功地制出了尺寸长 2 μ m, 宽 120 nm 的 Au-Pd 合金薄膜电阻, 其室温电阻值为 2.5 k Ω , Au-Pd 薄膜厚 13.5 nm^[7]。

用 STM 进行光刻, 目前仍处于研究阶段, 还有许多理论和技术上的问题有待解决。首先, STM 光刻时要求抗蚀膜足够薄, 一般为 nm 量级, 这就导致由此所形成的金属结构的线条不可能有很高的纵横比, 即金属淀积层不能过厚。另外, 用 STM 进行光刻的速度很低, 这就将其应用限制在研究领域中所使用的很小的单个器件上, 目前很难应用于大规模商业生产。

四、电子束诱导淀积和刻蚀

电子束诱导淀积和刻蚀是一种在液体或气体氛围下在表面上形成各种结构的方法, 它可以看成是气体或液体氛围下的光刻。这在通常的电子束、离子束和光束的光刻技术中已被广泛使用。用 STM 进行淀积和刻蚀操作的原理非常简单, 聚焦电子束被用来在一个非常小的区域内提供能量去分解化合物。分解产物中可包含金属成份而淀积在表面上, 或包含腐蚀成份而参加刻蚀反应, 并在表面上进行局域刻蚀。所用衬底有 Si、GaAs 等半导体及石墨、金属等。用在液体条件下工作的 STM 装置可提供实验要求的液体氛围, 此时 STM 针尖要进行一定的处理如表面涂蜡等以抑制法拉第电流; 当然也可将 STM 针尖做为电化学电极去产生局域的法拉第电流, 然后用此电流去诱导淀积或腐蚀, 此时所得结构的分辨率比直接用隧道(或场发射)电流时要低, 目前还达不到毫微米级水平。气体氛围通常是通过在真空中引入金属有机化合物气体来实现的。真空室本底压强为 10^{-7} — 10^{-8} Torr, 引入气体一般到几十毫托量级, 所用气体有二甲基镉(DMCd)、W(CO)₆、WF₆ 及 Au 的有机化合物等, 随

所需沉积金属的不同而不同。有三种可能的机理可以解释这些有机化合物分子的分解原因：其一是针尖与样品间的非弹性隧道电子直接打碎吸附在衬底表面上的分子；其二是高电流密度使针尖下表面微区升温引起吸附分子热解；其三是针尖与样品间的高电场发射电子使气体分子解离建立微区等离子体，并在表面上沉积分解析出的金属原子^[4]。无论哪种机理，均需使化学键断裂，这些能量来自针尖与样品间的电子，此时 STM 主要工作在场发射模式。

采用腐蚀性液体作为电解液时，可用 STM 在样品表面上进行直接刻蚀。例如用稀释的 HF 溶液 (0.05%) 作为电解液，将 STM 调节到 1nA 的隧道电流，1.4V 的针尖偏置电压 (此时漏电流最小) 后，通过控制面积扫描速度的快慢就可成功地在 Si 及 GaAs 等表面上进行成像和刻蚀。实验中发现，扫描速度存在一临界值，大于该值时，样品表面无明显刻蚀出现；小于该值时，刻蚀程度与面积扫描速度成负线性关系，如图 3 所示。当然刻蚀的绝对程度还与针尖的几何形状有关，也与隧道电流有密切关系。隧道电流越大，腐蚀区将越深越宽。运用这种方法可腐蚀出最小 20nm 宽的线条。出现腐蚀的原因可能是由于针尖对应区域在高电场的作用下有氧化物生成，这些氧化物随后被 HF 溶液腐蚀掉，形成各种刻蚀线条。当电解液中含有有机分子或金属离子时，通过对针尖偏压加脉冲的办法就可在针尖下方局部区域内产生沉积物。

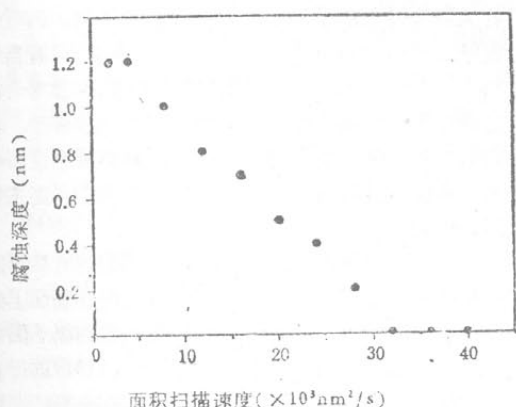


图 3 在 Si(100) 表面固定区域内进行刻蚀时，刻蚀程度与面积扫描速度的关系曲线，扫描长度 1600nm，频率 10kHz，隧道电流 1nA^[9]。

在金属有机化合物气氛下工作的 STM，只要升高针尖与样品间的偏压，吸附在针尖下样品局域表面上的气体分子就会分解，析出金属沉积在衬底上。利用这种方法可在衬底表面上构造出由金属沉积物组成的各种结构。进一步用俄歇谱 (AES) 分析表明，沉积物并不完全由金属组成，总是含有大量的碳，沉积物的组分随着沉积条件及所用气氛的不同而不同。在实验中，采用对针尖加脉冲电压的办法来瞬时提高偏压进

行沉积比较理想，因为此时反馈控制电路的反应速度无法跟上偏压的变化，因而也就不会改变针尖与样品的间距，从而保证能获得较细的沉积线条，脉冲偏压的存在只是使得隧道电流亦出现脉冲；如偏压升高缓慢，反馈将收缩针尖以保持恒流，针尖远离样品将导致所得沉积结构的线条变宽，在 DMCD 气氛下就是运用此方法将金属镉沉积到 Si(111) 及金属表面上的^[10]。实验发现，样品置 3V 以下的脉冲电压不会引起沉淀，脉冲电压超过 5V 后，沉积物尺寸有较快增加，且与脉冲频率无明显关系。所沉积线条最细为 10nm。用 AES 对沉积物成份进行分析表明，只有沉积物出现处才含有少量金属 Cd，但沉积物中却含有大量的碳。在研究 W(CO)₆ 气氛下 W 的沉积时同样发现，当针尖偏压为 -10V 至 -40V (此时 STM 工作在场发射区)，且电流超过一阈值时 (-20V 偏压时该阈值为 10nA) 时，有导电性沉积出现，AES 分析发现沉积物中仍含有较多碳，当然还含有 W，沉积物电阻率为 0.01Ωcm，比 W 的体材料的电阻率高三到四个数量级。当在 16 mTorr 的 W(CO)₆ 气氛下进行沉积时，若 STM 针尖置 -25V 偏压，以 20nA 电流工作，可获得高纵横比的沉积结构，它们相距 80nm，直径 25—30nm，高度可达 280nm。这就克服了用 STM 进行光刻时所获结构纵横比低的缺点。

在气体氛围下进行沉积实验时还发现，在未导入金属有机化合物的情况下，用 STM 进行沉积操作，也同样可能有沉积物出现^[10]。这是由于所用衬底表面总是吸附着一层有机污染物，当 STM 针尖在样品表面上扫描时，入射电子使得这层污染物聚合或分解，最后在表面上产生碳的沉积。这些由污染产生的沉积结构也同样是很有实用价值的，它们本身可做为各种表面结构的连线，或做为表面刻蚀的掩模用来在表面上形成各种结构。例如在覆有 100nm 厚 Au 的 Si 表面上用 STM 形成由污染物产生的沉积结构后，沉积物对其下的 Au 层起保护作用，用离子溅射除去未被保护的 Au 层，就可在 Si 上得到宽约为 0.1μm 的 Au 线。

五、单原子操作

STM 不仅可以在各种样品表面上进行直接刻写、光刻以及诱导沉积和刻蚀等，它还可以把吸附在表面上的吸附质如金属小颗粒、原子团及单个原子等从表面上某处移向另一处，即对这些小粒子进行操作，STM 在这些方面的应用为用不同材料的微小粒子构造器件的研究提供了有用的工具，它还可用来研究粒子之间或粒子与衬底间的相互作用，用 STM 甚至有可能用一个原子构造分子或者把分子分解成一个个原子。

表面上最简单的吸附质是单个原子，运用 STM 可以按照人们的意愿有目的的移动这些单个原子。我们知道，STM 装置中针尖与样品间总是存在着一定的

作用力,它由范德华力和静电力两部分组成.调节针尖的位置和偏压就有可能改变这个作用力的大小和方向,而沿着表面移动单个原子所需力比使该原子离开表面所需力小,这样通过调节针尖的位置与偏压就有可能运用它来移动吸附在表面上的原子,而不使它们从表面上解离.移动操作的最终结果必然可以使表面上吸附的原子按照一定的规律进行排列.

把如上考虑变成现实的极有创造性的工作是由 Eigler 和 Schweizer 首先完成的^[11]. 他们所研究的体系为吸附在金属镍(110)面上的氙原子,如此选择是由于 Ni(110) 面的表面势起伏大小合适,使得 Xe 原子易于在其上移动,但又不易于脱离 Ni 表面. 实验是在极高真空环境下和极低温度(4K)下进行的,只有如此才能确保由于残余气体吸附产生的污染足够小而在几星期内不影响实验. 在极低温度下,经一定量 Xe 气曝露后, Ni(110) 表面将有 Xe 原子吸附, 图 4(a) 为吸附 Xe 原子后 Ni(110) 表面的 STM 像,由图中可清晰地看到 Xe 原子散乱地吸附在表面上. 该图是在 0.01 伏偏压和 1nA 的隧道电流下获得的,所用针尖材料为 W. 实验中发现,在此条件下,针尖和 Xe 原子间的作用力非常弱,在成像过程中 Xe 原子基本不移动.

为了移动某个 Xe 原子就必须增加针尖与它的作用力. 当针尖扫描至该原子上面时,停止移动,然后增加参考电流的大小,这时 STM 的反馈控制系统必然要驱动针尖向 Xe 原子移动以增加隧道电流最后达到新的稳定状态. 在此新的状态下针尖与对应 Xe 原子的作用力增大了,此时再移动针尖,对应 Xe 原子将随之移动到新的位置; 停止移动针尖并将其恢复到原来高度,由于作用力的降低,对应的 Xe 原子将停留在新的位置,而不会再随针尖移动,此后针尖就可移向别的氙原子进行新的操作. 这样就可达到用 STM 系统有目的的移动吸附在 Ni(110) 面上的 Xe 原子的目的. Eigler 和 Schweizer 就是运用这个办法,通过将参考电流升至 10—60nA,并以 $4\text{Å}/\text{s}$ 的速度移动针尖,成功地移动了吸附在 Ni 表面上的 Xe 原子的. 在此基础上,他们在世界上首次用单个原子成功地排列出了 IBM 的图样,如图 4(a)-(f) 所示.

运用同样方法在表面上移动分子也是可能的. 在移动 Ni 表面上吸附的 Xe 原子后, Eigler 和 Schweizer 又成功地移动了吸附在铂表面上的 CO 分子,并用这些分子排列成一八人形结构. 实验发现, CO 分子是直立在表面上的, O 原子在上面,人形结构中的 CO 分子间距约为 5Å , 一氧化碳人形从头到脚高 5nm. 移动分子同样是靠增加隧道电流从而减小分子与衬底间的结合力,增加针尖与分子间的作用力,使分子随针尖的移动而移动来实现的. 当然,并不是任何吸附体系都可用如上方法进行操作的,例如吸附在 Ni 上的 O 原子就很难被移动.

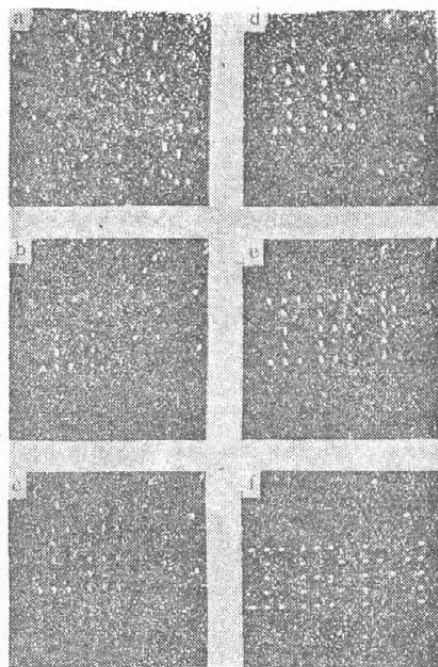


图4 (a)一(f)用 STM 针尖移动吸附在 Ni(110)表面上的 Xe 原子以构造 IBM 图样过程中所获得的一系列 STM 形貌图. Ni 表面的原子结构并未分辨出来. 图(a)为 Xe 原子未被移动而散乱吸附时的情况,图(b)一(f)为图样构造过程中不同阶段时的情况,每个字母长为 50Å ^[11].

在移动 Ni 上吸附的 Xe 原子时发现,尽管所用针尖最尖端处原子的性质与结构并不清楚,但对一给定针尖和确定偏压,总是存在一临界高度,只有当针尖与 Xe 原子之间的间距小于此临界高度,即参考电流一定增加到一定程度时, Xe 原子才有可能被移动. 初步的研究还发现,偏压的大小和方向对临界高度影响不大,这说明针尖与 Xe 原子间的作用力可能主要是范德华力.

与用针尖移动单个原子同样的原因,对原子团进行操作也是可能的. 在用 STM 对吸附在表面上的原子团进行成像时,经常会遇到针尖引起的原子团移动的现象. 从前面的讨论中可以看出用 STM 进行表面加工有一很大的好处,这就是加工前后能实时地对表面进行成像,从而对实验结果给出迅速反馈. 通过本节的讨论可以发现,在进行具体实验时一定要小心,因为成像本身可能会影响实验结果.

运用其它方式仍可能对单原子进行操作. 日本科学家在室温下,已成功地运用加电场脉冲的方法在二硫化钼晶体表面上书写了 Peace 91 字样,字体小于 15Å . 将距表面仅 0.3nm 的 STM 针尖对准硫原子,然后加一强的电场脉冲,该电场将推开围绕该原子的电子使之离子化,离子化的硫原子会在晶体表面上消失掉,由这些消失掉原子的空位就可组成各种结构. 该

技术为研制高密度数据存储器提供了科学依据。

本文叙述了 STM 在毫微米加工领域中的应用。尽管其应用前景非常广阔，但由于 STM 本身才诞生十年，它在该领域中的应用还需要做更深入更细致的研究，以便进一步了解其加工与刻蚀机理。若希望 STM 能在器件制造领域中得到实际应用，还需解决一系列技术问题，这些问题主要是需获得稳定、耐用和分辨率足够高的针尖，写入或沉积方法本身必须具有足够的可靠性，所获得结构对时间和环境都必须足够稳定等。(续完) (编者按：参考文献省略。)

上接第209页

热点是合成新化合物。无论是用原子取代，还是从外部加成、从内部加成，或是将原子“植入”碳60分子内，都将产生大量新的化合物。而且，将原子“植入”另一个分子壳内是一个令人瞩目的全新的化学研究领域。

碳60分子的球状结构，决定了它具有不同寻常的电子结构，并预示着可能会发生一些出人意料反应，产生出一些前所未有的崭新物质。

科学家们发现，碳60在某种特定条件下会表现出磁性，这在以碳为主的化学分子中是十分罕见的。在碳60晶体中，分子被锁在晶体的晶格位置上，通常情况下，它可以任意旋转，吸收环境中的热能。碳60还具有非线性光学特性，即在光通过时，能在改变光本身密度的方向上使光的振动频率发生变化，除

原射入光外，还可获得频率加倍后的出射光，其折射方向依光的强度而变化，这一发现可能会使碳60成为光电子计算机的元器件开关材料。碳60还可能为人工制造钻石开辟新的途径。据可靠消息，法国科学家最近采用特殊的高压方法成功地将C₆₀转化为金刚石，他们已为该项技术申请专利，这是碳的应用领域的一个新突破。另有报告说，已有人用碳60作为催化剂，在实验室中进行了催化反应实验，并取得了一些进展。

天外来客

更为新奇的是，天文学家们从星际物质的吸收和发射光谱上竟发现了碳60分子的某些特征谱带。因此，碳60还可能是存在于太空中的一种星际分子。有人认为，碳60分子在宇宙空间普遍存在，而且可能是一种最古老的分子。其理论根据

是：碳60的产生有两种可能，一是在实验室内无氢、无氧、高温(2200~2600°C)条件下生成；另一则可能是在100~200亿年前从红巨星的炽焰中产生。如果此猜想成立，将有助于人们了解宇宙物质的形成过程。

某些化学家把碳60的发现同19世纪苯的发现相提并论。具有环状结构的苯分子导致了化学中一类“芳香族有机分子”的问世，这类分子已成为构成许多工业原料和生活日用品的基本结构物质，对近代文明的发展产生了不可估量的影响。如今，有着球状结构的碳60及其系列分子，正面临着同样的发展趋势。

诺贝尔化学奖获得者克莱姆教授预言：“一门新的化学学科将从碳60系列物质中产生”，毫无疑问，它将开辟碳素化学和有机化学的新纪元。