



НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

ISSN 1813-8586

Том 20. № 12. 2018

- Нанотехнологии
- Зондовая микроскопия
- Микромашины и наносистемы
- Молекулярная электроника
- Биоактивные нанотехнологии
- Элементы датчиков и биочипы
- Микроэлектромеханические системы
- Микрооптоэлектромеханические системы
- Биомикроэлектромеханические системы

NANO- and MICROSYSTEMS
TECHNOLOGY

Vol. 20, No. 12, 2018

The articles are published
in Russian and English

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Российская академия наук
Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН
ГНЦ РФ НПК «Технологический центр»

Проводят 6-ю международную
научно-техническую конференцию

«Технологии микро- и наноэлектроники в микро- и наносистемной технике»

20-22 февраля 2019 г.

в Институте нанотехнологий
микроэлектроники РАН, г. Москва.

Программа конференции

Конференция предполагает обсуждение следующих вопросов:

- Кремний-углеродная нано- и микроэлектроника.
- Нанотехнологии электронных изделий.
- Инновационные элементы наноэлектроники, автономных источников питания и автономных микросистем.

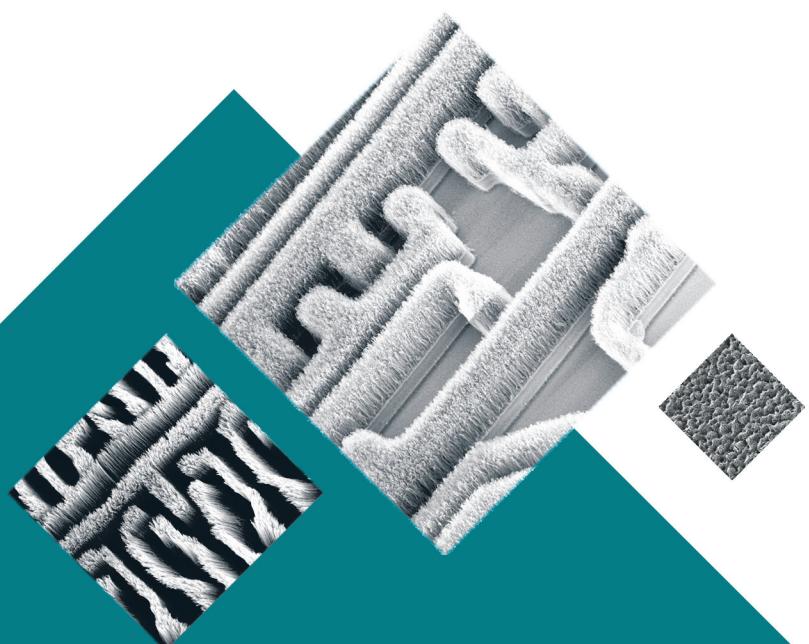
21 февраля 2019 года, в период
работы конференции, пройдет
круглый стол

«Разработка специализированных интегральных микросхем для аппаратуры космического назначения»

Электронный вариант тезисов
(MS Word) следует выслать на адрес
электронной почты conf@inme-ras.ru
до 15 января 2019 г. Российским
участникам следует отправить в
адрес организационного комитета
конференции 3 документа (можно
копии, а затем сдать оригиналы по
приезде на конференцию): акт экспертизы, гарантейное письмо
об оплате организационного взноса,
тезисы доклада.

Будут работать секции

1. Нанотехнологии в нано- и микроэлектронике.
2. Нано- и микроэлектроника.
3. Источники питания для нано- и микроэлектронных устройств.
4. Новое диагностическое и технологическое оборудование
nanoэлектроники и нанотехнологий.



НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

Том 20. № 12 ◆ 2018

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ И ПРИКЛАДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Журнал включен в международные базы данных на платформе Web of Science: Chemical Abstracts Service (CAS), которая входит в Medline, и Russian Science Citation Index (RSCI).

Журнал индексируется в системе Российского индекса научного цитирования (РИНЦ) и включен в международную базу INSPEC.

Журнал включен в Перечень международных реферируемых баз данных по научному направлению 02.00.00 химические науки и в Перечень научных и научно-технических изданий ВАК России по научным направлениям: 01.04.00 физика, 05.27.00 электроника.

Журнал выпускается при научно-методическом руководстве Отделения нанотехнологий и информационных технологий Российской академии наук

Статьи имеют DOI и печатаются в журнале на русском и английском языках

ISSN 1813-8586 DOI: 10.17587/issn1813-8586

Главный редактор

Мальцев П. П., д.т.н., проф.

Зам. гл. редактора

Лучинин В. В., д.т.н., проф.

Шур М., д.ф.-м.н., проф. (США)

Редакционный совет:

Асеев А. Л., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН

Грибов Б. Г., д.х.н., чл.-кор. РАН

Ковальчук М. В., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН

Кульчин Ю. Н., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН

Лабунов В. А., д.т.н., проф., акад. НАНБ (Беларусь)

Рыжий В. И., д.ф.-м.н., проф., чл.-кор. РАН

Сауров А. Н., д.т.н., проф., акад. РАН

Сигов А. С., д.ф.-м.н., проф., акад. РАН

Чаплыгин Ю. А., д.т.н., проф., акад. РАН

Шевченко В. Я., д.х.н., проф., акад. РАН

Редакционная коллегия:

Абрамов И. И., д.ф.-м.н., проф. (Беларусь)

Андреев А., к.ф.-м.н. (Великобритания)

Астахов М. В., д.х.н., проф.

Бакланов М. Р., д.х.н., проф. (Китай)

Басаев А. С., к.ф.-м.н.

Викулин В. В., к.х.н., д.т.н., проф.

Горнев Е. С., д.т.н., проф.

Кальнов В. А., к.т.н.

Карякин А. А., д.х.н., проф.

Кузнецов В. И., д.т.н. (Нидерланды)

Леонович Г. И., д.т.н., проф.

Панин Г. Н., к.ф.-м.н., проф. (Южная Корея)

Панич А. Е., д.т.н., проф.

Пожела К., д.ф.-м.н. (Литва)

Рыжий М. В., д.т.н., проф. (Япония)

Сантос Э. Х. П., PhD, Ful. Prof. (Бразилия)

Сингх К., к.т.н. (Индия)

Телец В. А., д.т.н., проф.

Тимошенков С. П., д.т.н.

Хабибуллин Р. А., к.ф.-м.н.

Шашкин В. И., д.ф.-м.н., проф.

Щубарев В. А., д.т.н., проф.

Редакция:

Антонов Б. И. (директор изд-ва)

Лысенко А. В. (отв. секретарь)

Чугунова А. В.

Фокин В. А., к.х.н. (ред. перевода)

Щетинкин Д. А. (сайт)

СОДЕРЖАНИЕ

Издается с 1999 г.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

Мустафаев А. Г., Мустафаев Г. А., Черкесова Н. В. Моделирование полупроводникового детектора тепловых нейтронов 707

Лукичев В. Ф., Кальнов В. А., Белевцев А. М., Крючков В. Л., Епанешникова И. К., Дрягин И. О. Об одной методике проектирования топологии ВЧ МЭМС-ключа 713

Афанасьев А. В., Голубков В. А., Иванов А. С., Ильин В. А., Лучинин В. В., Курташ В. А., Серков А. В. Исследование возможности создания полевого источника электронов триодного типа на основе 4Н—SiC-структурь с полуизолирующими эпитаксиальным слоем 719

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

Попов А. А., Билевич Д. В., Сальников А. С., Калентьев А. А. Реализация схемы контроля процесса химико-механической планаризации на основе виртуальной метрологии 727

Пауткин В. Е. Исследование плоскостей кремниевых структур, полученных травлением в растворе гидроксида калия 738

Степцора С. В., Маляр И. В., Харитонова П. Г., Глуховской Е. Г. Свинецодержащие островковые покрытия для модификации свойств полупроводниковых структур 745

Ковалевский А. А., Строгова А. С., Кузнецов Д. Ф., Воронец Я. С. Разложение моносилана в газовой фазе с использованием катализатора $\text{CO}_{40}\text{Fe}_8\text{PT}_{50}\text{Ni}_2$ на полимицном носителе 756

Указатель статей, опубликованных в журнале "Нано- и микросистемная техника" в 2018 г. 765

Аннотации и статьи на русском и английском языках доступны на сайте журнала (<http://microsystems.ru>; <http://novtex.ru/nmst/>) в разделе "Архив статей с 1999 г."

ПОДПИСКА:

по каталогу "Пресса России" (индекс 27849)

в редакции журнала (тел./факс: (499) 269-55-10)

Адрес для переписки:

107076 Москва,

Стромынский пер., д. 4

e-mail: nmst@novtex.ru

Учредитель:

Издательство "Новые технологии"

NANO- and MICROSYSTEMS TECHNOLOGY

(*Title "NANO- I MIKROSISTEMNAYA TEKHNIKA"*)

ISSN 1813-8586 DOI: 10.17587/issn1813-8586

Vol. 20
No. 12
2018

CHIEF EDITOR

Maltsev P. P., Dr. Sci. (Tech.), Prof.

DEPUTY CHIEF EDITOR

Luchinin V. V., Dr. Sci. (Tech.), Prof.

DEPUTY CHIEF EDITOR

Shur M. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof. (USA)

Editorial council:

Aseev A. L., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS
 Chaplygin Ju. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. RAS
 Gribov B. G., Dr. Sci. (Chem.), Cor.-Mem. RAS
 Kovalchuk M. V., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS
 Kuljchin Yu. N., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS
 Labunov V. A. (Belorussia), Sci. (Tech.), Acad. NASB
 Ryzhii V. I., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Cor.-Mem. RAS
 Saurov A. N., Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. RAS
 Shevchenko V. Ya., Dr. Sci. (Chem.), Prof., Acad. RAS
 Sigov A. S., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Acad. RAS

Editorial board:

Abramov I. I. (Belorussia), Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof.
 Andreev A. (UK), Cand. Sci. (Phys.-Math.), Prof.
 Astahov M. V., Dr. Sci. (Chem.), Prof.
 Baklanov M. R., Dr. Sci. (Chem.), Prof. (China)
 Basaev A. S., Cand. Sci. (Phys.-Math.)
 Gornev E. S., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
 Kalnov V. A., Cand. Sci. (Tech.)
 Karjakin A. A., Dr. Sci. (Chem.), Prof.
 Khabibullin R. A., Cand. Sci. (Phys.-Math.)
 Kuznetsov V. I., Dr. Sci. (Tech.) (Netherlands)
 Leonovich G. I., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
 Panich A. E., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
 Panin G. N., PhD, Prof. (South Korea)
 Pozhela K. (Lithuania), Dr. Sci. (Phys.-Math.)
 Ryzhii M. V., (Japan), Dr. Eng., Prof.
 Santos E. J. P., PhD, Prof. (Brasil)
 Shubarev V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
 Shashkin V. I., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof.
 Singh K., PhD (India)
 Telets V. A., Dr. Sci. (Tech.), Prof.
 Timoshenkov S. P., Dr. Sci. (Tech.)
 Vikulin V. V., Cand. Chem. Sci., Dr. Sci. (Tech.), Prof.

Editorial staff:

Antonov B. I. (Director Publ.)
 Lysenko A. V. (Executive secretary)
 Chugunova A. V.
 Fokin V. A., Cand. Sci. (Chem.)
 Shchetinkin D. A. (site)

The Journal is included in the international databases of the chemical sciences — Chemical Abstracts Service (CAS) and of the engineering sciences — INSPEC, and it is also indexed in the Russian Science Citation Index (RSCI) based on the Web of Science platform. The Journal is included in the Russian System of Science Citation Index and the List of Journals of the Higher Attestation Commission of Russia. Its articles have DOI and are printed in the Journal in Russian and English languages. The Journal is published under the scientific-methodical guidance of the Branch of Nanotechnologies and Information Technologies of the Russian Academy of Sciences.

CONTENTS

MODELLING AND DESIGNING OF MNST

- Mustafaev A. G., Mustafaev G. A., Cherkesova N. V.** Modeling of Semiconductor Thermal Neutron Detector 710
Lukichev V. F., Kalnov V. A., Belevtsev A. M., Kryuchkov V. L., Epaneshnikova I. K., Dryagin I. O. The Method for Designing the Topology of the RF MEMS Switch About 717

- Afanas'ev A. V., Golubkov V. A., Ivanov A. S., Ilyin V. A., Luchinin V. V., Kurtash V. A., Serkov A. V.** Investigation of a Possibility of Development of a Triode Type Electron Field Source Based on 4H—SiC-Structure with a Semi-Insulating Epitaxial Layer 724

SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

- Popov A. A., Bilevich D. V., Salnikov A. S., Goryainov A. E.** Implementation of the Virtual Metrology-Based Control Process over the Chemical-Mechanical Planarization 734

- Pautkin V. E.** Investigation of the Planes of Silicon Structures Obtained by Etching in a Solution of Potassium Hydroxide 742

- Stetsyura S. V., Malyar I. V., Kharitonova P. G., Glukhovskoy E. G.** Lead-Containing Island Coatings for Modification of Semiconductor Structures Properties 751

- Kovalevskii A. A., Strogova A. S., Kuzniatsou D. F., Voronec Y. S.** Decomposition of Monosilane in the Gas Phase with the Use of CO₄₀FE₈PT₅₀NI₂ Catalyst on a Polyimide Carrier 761

- Index** of articles published in the journal "NANO and MICROSYSTEM TECHNOLOGY" in 2018 765

Our:

Web: www.microsystems.ru/eng; e-mail: nmst@novoex.ru

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

MODELLING AND DESIGNING OF MNST

УДК 621.382

DOI: 10.17587/nmst.20.707-712

А. Г. Мустафаев, д-р техн. наук, проф., e-mail: arslan_mustafaev@mail.ru,
Дагестанский государственный университет народного хозяйства, г. Махачкала,
Г. А. Мустафаев, д-р техн. наук, проф., **Н. В. Черкесова**, канд. техн. наук, доц.,
Кабардино-Балкарский государственный университет, г. Нальчик

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ДЕТЕКТОРА ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНОВ

Поступила в редакцию 10.08.2018

Полупроводниковые структуры являются перспективными для обнаружения тепловых нейтронов в силу их физической и химической стабильности. В работе проведено приборно-технологическое моделирование полупроводникового детектора тепловых нейтронов на основе *p-i-n*-структурь. Разработана конструкция полупроводникового детектора с конверсионным слоем на основе обогащенного атомами ^{10}B борофосфосиликатного стекла. Рассчитана эффективность детектирования нейтронов с конверсионным слоем и без него, определено, что средняя эффективность составляет 4,5 %.

Ключевые слова: моделирование, полупроводниковый детектор, борофосфосиликатное стекло, нейtron

Нейтроны — незаряженные частицы, поэтому они не вызывают прямую ионизацию. Однако при их взаимодействии с веществом образуются вторичные ионизирующие частицы, и регистрация таких частиц позволяет зарегистрировать нейтроны [1]. Нейtronные детекторы являются важными инструментами в области ядерной энергетики, физики частиц, медицине и обеспечения личной безопасности [2]. У полупроводниковых детекторов средняя энергия образования пары носителей на порядок меньше, чем у газовых ионизационных камер, и на два порядка меньше, чем у сцинтилляционных счетчиков.

Большинство распространенных полупроводниковых материалов имеют малую вероятность взаимодействия с тепловыми нейтронами, что определяется сечением захвата [3, 4]. Например, сечение захвата тепловых нейтронов для встречающегося в природе кремния составляет ~ 1 барн — нейtron должен пройти в кремнии расстояние ~ 20 см (длина свободного пробега) до того, как произойдет рассеяние или захват. На рис. 1 приведены значения сечений захвата распространенных полупроводниковых материалов.

Наибольшее сечение захвата среди распространенных полупроводниковых материалов имеет изотоп ^{10}B (3840 барн). При взаимодействии теплового

нейтрона и ^{10}B происходит реакция с образованием α -частицы и ядра лития. Обе образовавшиеся частицы обладают способностью к ионизации в активной области полупроводникового интегрального изделия, толщина области сравнима с пробегами этих частиц, причем α -частица и ядро лития движутся после реакции в противоположных направлениях.

Одним из способов увеличения вероятности взаимодействия нейтронов с полупроводниковыми материалами и повышения эффективности обнаружения является интеграция материала с большим сечением захвата в структуру полупроводникового устройства [5—8].

Практически все полупроводниковые детекторы, используемые в экспериментальной физике, изготавливают на основе монокристаллического кремния по стандартным технологиям полупроводников, что определяет их широкое применение. В работе проведено моделирование полупроводникового детектора тепловых нейтронов на основе *p-i-n*-структурь с конверсионным слоем из борофосфоросиликатного стекла (БФСС), обогащенной атомами изотопа ^{10}B . Использовался программный пакет GEANT4, позволяющий моделировать прохождение частиц различной энергии через вещество [9, 10]. Программное обеспечение и исход-

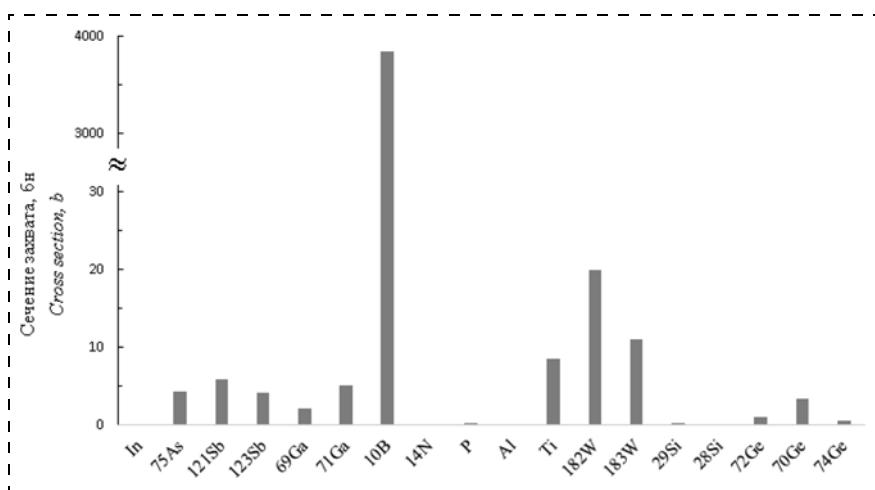
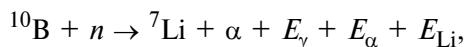


Рис. 1. Сечения захвата для реакции (n, α) у полупроводниковых материалов
Fig. 1. Capture cross-sections for reaction (n, α) of the semiconductor materials

ный код GEANT4 свободно доступны на веб-сайте проекта [11].

В рамках GEANT4 для моделирования прохождения релятивистских частиц через детекторные системы со сложной геометрией используют современные методы объектно-ориентированного программирования. Гибкая организация программного пакета GEANT4 позволяет полностью описывать физический эксперимент: геометрию системы с использованием произвольного набора материалов, типы частиц, участвующих в эксперименте, и физические процессы, происходящие при взаимодействии частиц.

В экзотермической реакции $^{10}\text{B}(n, \alpha)$ возникают α -частицы и ядро ^7Li ,



где $E_\gamma = 0,48 \text{ МэВ}$ — энергия γ -кванта, $E_\alpha = 1,47 \text{ МэВ}$, $E_{\text{Li}} = 0,83 \text{ МэВ}$ — кинетическая энергия α -частицы и ядра лития соответственно [12]. Образованные в результате реакции частицы имеют длины торможения 4 мкм у α -частицы и 2 мкм у ядра лития при плотности пленки БФСС 2,3 г/см³.

Когда в конверсионном слое происходит взаимодействие нейтрона и ^{10}B , образованные заряженные частицы могут перемещаться в полупроводниковый материал, где они могут генерировать пары электрон — дырка [13]. Электронно-дырочные пары разделяются внешним электрическим полем и собираются на контактах. Для повышения эффективности сбора заряда и времени отклика детектора вместо $p-n$ -перехода используют $p-i-n$ -структурку [14—17].

Эффективность детектирования определяется как отношение числа зарегистрированных нейтронов в объеме полупроводникового детектора к числу падающих на устройство нейтронов. При ис-

пользовании планарных детекторов на основе ^{10}B предел эффективности составляет около 4,5 % [18]. Эффективность полупроводниковых детекторов может быть увеличена за счет перехода на "перфорированную" структуру устройства, которая включает в себя микроотверстия или канавки, вытравленные на поверхности диода и заполненные конверсионным материалом. Такие структуры могут повысить эффективность до 25 % [19].

Заряженная частица, пролетая через обедненную область детектора (рис. 2), производит пары электрон — дырка вдоль траектории движения. Средняя энергия,

необходимая для образования одной электронно-дырочной пары, составляет 3,62 эВ для кремния при комнатной температуре. Число электронно-дырочных пар пропорционально потерям энергии частицы. Под действием приложенного к детектору электрического поля электроны движутся к аноду, дырки — к катоду. Для создания электрического поля, под воздействием которого собираются заряды, образовавшиеся в детекторе в результате ионизации, производимой в чувствительном слое регистрируемой частицей, служит источник напряжения смещения.

Критическим параметром для детектора, определяющим эффективность обнаружения тепловых нейтронов, является толщина конверсионного слоя. Вероятность поглощения нейтрона в конверсионном слое растет с увеличением толщины слоя [20]. Увеличение толщины слоя БФСС более 10 мкм вызывает практически полное поглощение тепловых нейтронов в слое БФСС и приводит к низкой эф-

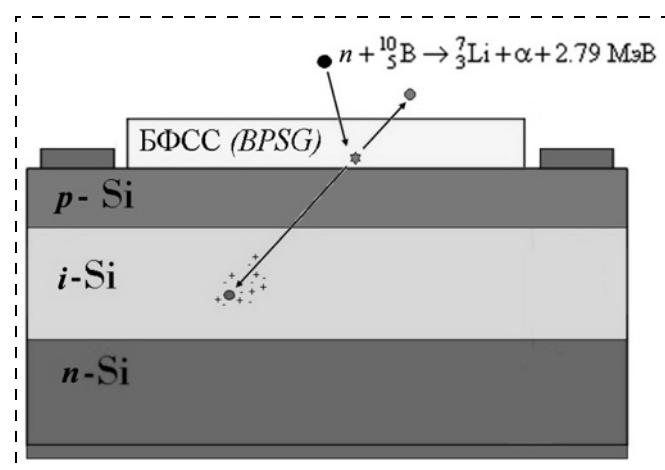


Рис. 2. Схематичное изображение $p-i-n$ -детекторной структуры
Fig. 2. A schematic image of the $p-i-n$ -detector structure

фективности детектирования нейтронов. Если слой БФСС расположен на расстоянии более 10 мкм от области обеднения (*i*-Si), то нейтроны практически не регистрируются, так как продукты реакции имеют меньшую длину свободного пробега. Поэтому обедненная область должна быть расположена в пределах свободного пробега частиц α и ^{7}Li . В работе [21] показано, что расстояние между слоем БФСС и обедненной областью должно быть менее 5 мкм для эффективного обнаружения нейтронов.

Параметры *p-i-n*-детекторной структуры приведены в таблице.

Была исследована эффективность детектирования нейтронов *p-i-n*-структурой с конверсионным слоем БФСС и без него (рис. 3). Наличие конверсионного слоя позволяет захватывать нейтроны тепловых энергий, с увеличением энергии нейтронов эффективность структур с конверсионным слоем и без него сопоставима.

На рис. 4 показана зависимость эффективности детектирования тепловых нейтронов от толщины слоя БФСС, обогащенного ^{10}B , рассчитанная с помощью GEANT4. Эти результаты хорошо согласуются со значениями, приведенными в работе [22]. Максимальная эффективность обнаружения составляет около 4,5 %.

Полупроводниковые структуры с конверсионным слоем на основе ^{10}B являются перспективными для обнаружения тепловых нейтронов и представляют альтернативу газовым нейтронным детекторам, поскольку могут работать в широком интервале температур в силу их физической и хи-

Параметры *p-i-n*-детекторной структуры Parameters of the *p-i-n*-detector structure

Слой <i>Layer</i>	Концентрация, см ⁻³ <i>Concentration, cm⁻³</i>	Толщина, мкм <i>Thickness, μm</i>
БФСС <i>BPSG</i>	B_2O_3 (15 %), P_2O_5 (10 %), SiO_2 (75 %)	3,5
<i>p</i>	10^{20}	1
<i>i</i>	$4 \cdot 10^{16}$	4
<i>n</i>	$2 \cdot 10^{20}$	1

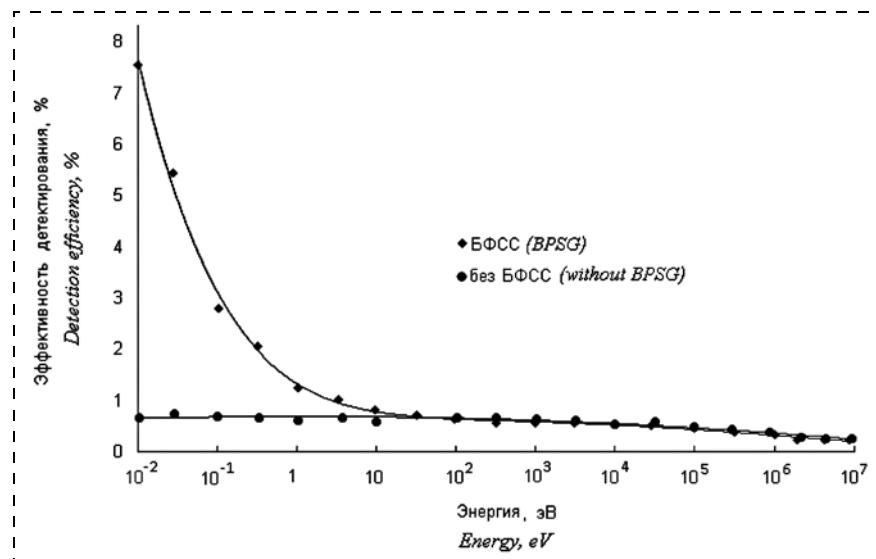


Рис. 3. Эффективность детектирования нейтронов различных энергий
Fig. 3. Efficiency of detection of the various energies neutrons

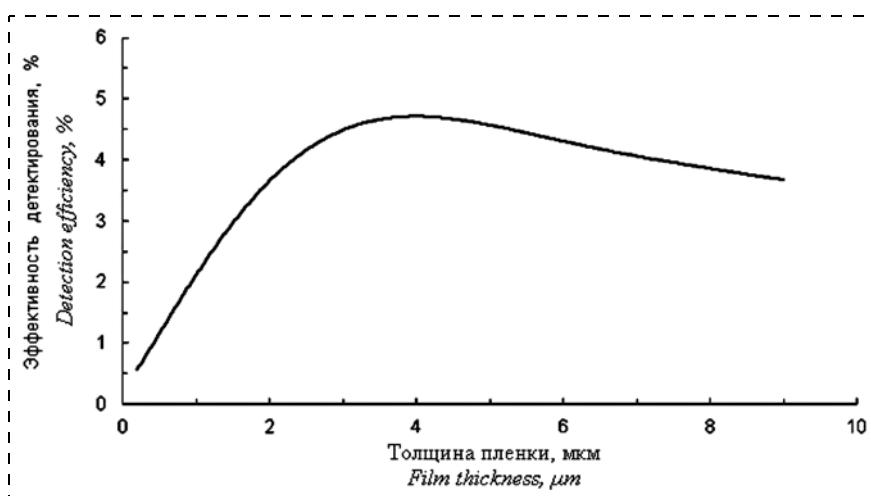


Рис. 4. Зависимость эффективности детектирования тепловых нейтронов от толщины слоя БФСС
Fig. 4. Dependence of the efficiency of the thermal neutrons detection on the BPSG layer thickness

мической стабильности. Малые размеры полупроводниковых детекторов расширяют возможности их применения не только в физическом эксперименте, но и в приборах технологического контроля, а также в медицинской технике.

Список литературы

- Раткин Л. С. Синхротронные и нейтронные исследования наносистем // Нано- и микросистемная техника. 2014. № 1. С. 3–6.
- Назаренко В. А. Нейтронные методы в исследовании структуры и свойств материалов // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 12. С. 4–7.
- Chadwick M. B., Normand E. Use of new ENDF/B-VI proton and neutron cross sections for single event upset calculations // IEEE Transactions on Nuclear Science. 1999. Vol. 46, N. 6. P. 1386–1394.

4. Национальный центр ядерных данных США. URL: <http://www.nndc.bnl.gov/exfor/endf00.jsp> (дата обращения: 20.02.2018).
5. Issa F., Ottaviani L., Szalkai D. et al. 4H-SiC neutron sensors based on ion implanted 10 B neutron converter layer // Proc. of 4th International Conference on Advancements in Nuclear Instrumentation Measurement Methods and their Applications (ANIMMA), Lisbon, 2015. P. 1–5.
6. Адамов Д. Ю., Матвеенко О. С. Дестабилизирующие факторы в нанометровых КМОП-микросхемах и методы борьбы с ними // Нано- и микросистемная техника. 2007. № 12. С. 51–57.
7. Harken D., Lundstedt C. N., Day E. E. et al. Neutron detection efficiency and capture product energy spectra of all-semiconducting-boron carbide and conversion-layer detectors // IEEE Symposium Conference Record Nuclear Science. 2004. Vol. 7. P. 4585–4589.
8. Ishida T., Miyajima S., Narukami Y. et al. Toward Neutron Radiography Using Two Arrays of Nb-Based Current-Biased Kinetic Inductance Detectors With 10B Converter Sandwiched In-Between // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. 2015. Vol. 25, N. 3. P. 1–4.
9. Arce P., Rato P., Canadas M. et al. GAMOS: A Geant4-based easy and flexible framework for nuclear medicine applications // Nuclear Science Symposium Conference Record. 2008. P. 3162–3168.
10. Enger S. A., Per Munck af Rosenschold, Rezaei A. et al. Monte Carlo calculations of thermal neutron capture in gadolinium: A comparison of GEANT4 and MCNP with measurements // Medical Physics. 2006. Vol. 33, N. 2. P. 337–341.
11. Geant4 simulation toolkit. URL: <http://geant4.web.cern.ch> (дата обращения: 20.12.2017).
12. Мухин К. Н. Экспериментальная ядерная физика. В 3-х тт. Т. 1. Физика атомного ядра. СПб.: Лань, 2008. 384 с.
13. Kozlov S. F., Konorova E. A., Tihomirova B. A. et al. Semiconductor Detectors for Neutron Field Investigation // IEEE Transactions on Nuclear Science. 1977. Vol. 24, N. 1. P. 238–239.
14. Wang P., Tian D., Wang S. et al. Research on the structure of ultrathin Si PIN detector // The 8th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, Suzhou. 2013. P. 629–632.
15. Jackson D. J., Persechini D. L. Large-area, high-speed PIN detectors in GaAs // Electronics Letters. 1986. Vol. 22, N. 4. P. 202–203.
16. Zhang Z., Yu M., Zhu Z. et al. Fabrication of 1.5mm thickness silicon pin fast neutron detector with guard ring structure // 2016 China Semiconductor Technology International Conference (CSTIC), Shanghai. 2016. P. 1–3.
17. Бараночников М. Л. Приемники и детекторы излучений. Справочник. М.: ДМК Пресс, 2012. 640 с.
18. Harken A. D., Robertson B. W. Comparative modelling of performance limits of solid-state neutron detectors based on planar B-rich capture layers // Journal of Physics D: Applied Physics. 2006. Vol. 39, N. 23. P. 4961–4968.
19. Pellegrini G., Garcia F., Balbuena J. et al. Fabrication and simulation of novel ultra-thin 3D silicon detectors // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2009. Vol. 604, N. 1–2. P. 115–118.
20. Hwang M., McKee W. R., Baumann R. C. Thermal neutron shielded integrated circuits. US Patent N. 6239479, 2001.
21. Singh A., Topkar A. Thin epitaxial silicon PIN detectors for thermal neutron detection with improved gamma (γ) discrimination // AIP Conference Proceedings. 2016. 1731, (060022).
22. McGregor D. S., Hammig M. D., Yang Y. et al. Design considerations for thin film coated semiconductor thermal neutron detectors — I: basics regarding alpha particle emitting neutron reactive films Li // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 2003. Vol. 500, N. 1–3. P. 272–308.

A. G. Mustafaev, Dr. Sci., Professor, arslan_mustafaev@mail.ru,

Dagestan State University of National Economy, Makhachkala, 367008, Russian Federation,

G. A. Mustafaev, Dr. Sci., Professor, **N. V. Cherkesova**, Senior lecturer

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, 360004, Russian Federation

Corresponding author:

Mustafaev Arslan G., Dr. Sci., Professor, Dagestan State University of National Economy, Makhachkala, 367008, Russian Federation, e-mail: arslan_mustafaev@mail.ru

Modeling of Semiconductor Thermal Neutron Detector

Received on August 10, 2018

Accepted on September 21, 2018

Neutron detectors are important tools in nuclear energy, particle physics, medicine and personal safety. Semiconductor structures are promising for detecting thermal neutrons because of their physical and chemical stability. Most common semiconductor materials have a low probability of interaction with thermal neutrons, which determined by the capture cross section. The largest capture cross section among the most common semiconductor materials is the 10 B. One way to increase the probability of interaction of neutrons with semiconductor materials and improve detection efficiency is the integration of a material with a high capture cross section into the structure of a semiconductor device. The device-technological simulation of the semiconductor thermal neutron detector based on the p-i-n structure carried out in the work. GEANT4 software package used to simulate the interaction of particles of different energy with matter. The design of a semiconductor detector with a conversion layer based on ^{10}B -rich borophosphosilicate glass was developed. Shown that the thickness of the conversion layer is the critical parameter that determines the efficiency of detecting thermal neutrons. The probability of neutron absorption in the conversion layer increases with increasing thickness of the conversion layer. Neutron detection efficiency is calculated with the conversion layer and without it, it is determined that the average efficiency is 4.5 %.

Keywords: modeling, semiconductor detector, borophosphosilicate glass, neutron

For citation:

Mustafaev A. G., Mustafaev G. A., Cherkesova N. V. Modeling of Semiconductor Thermal Neutron Detector, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2018, vol. 20, no. 12, pp. 707–712.

DOI: 10.17587/nmst.20.707-712

Neutrons are no net charged particles, therefore, they do not cause a direct ionization. However, during their interaction with a substance, the secondary ionizing particles are generated, and registration of such particles allows to register the neutrons [1]. The neutron detectors are important tools in the field of nuclear power engineering, physics of the particles, medicine and personal security [2]. The average energy for formation of a pair of carriers is by an order less, than of the gas ionizing chambers, and by two orders less, than of the scintillation counters.

Most of the widespread semiconductor materials have a small probability of interaction with the thermal neutrons, which is determined by the capture cross-section [3, 4]. For example, the capture cross-section of the thermal neutrons for the natural silicon is ~1 barn, — a neutron has to pass the distance of ~20 cm (length of a free path) in silicon before scattering or capture takes place. Fig. 1. shows the values of the capture cross-sections of the widespread semiconductor materials.

Isotope ^{10}B has the biggest capture cross-section among the widespread semiconductor materials (3840 barn). Because of interaction of a thermal neutron and ^{10}B occurs a reaction with formation of α -particle and lithium nucleus. Both generated particles can cause ionization in the active area of a semiconductor device, the thickness of which is comparable with the run of these particles, furthermore, after the reaction the α -particle and the lithium nucleus move in opposite directions.

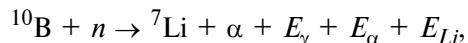
One of the ways to increase the probability of neutrons interaction with the semiconductor materials and improve efficiency is integration of a material with high capture cross-section into the structure of a semiconductor device [5–8].

Practically all the semiconductor detectors employed in the experimental physics are made based on the monocrystal silicon, by the standard technologies for the semiconductors, which determines their wide application. This work presents modeling of the semiconductor thermal neutrons detector based on $p-i-n$ -structure with a conversion layer of borophosphosilicate glass (BPSG) enriched with ^{10}B isotope. GEANT4 software package, allowing modeling the transition of the various energy particles through a substance, was used [9, 10]. The software and the initial GEANT4 code are freely available on the web-site of the project [11].

Within the GEANT4 the modern methods of the object-oriented programming are used for modeling of the transition of the relativistic particles through the detector systems with a complex geometry. A flexible or-

ganization of GEANT4 software package makes it possible to describe a physical experiment completely: the geometry of the system with the use of any set of materials, types of the particles participating in the experiment, and the physical processes occurring during interaction of the particles.

In an exothermic reaction of $^{10}\text{B} (n, \alpha)$, α -particles and ^7Li nucleus appear:



where $E_\gamma = 0.48 \text{ MeV}$ — energy of γ -quantum; $E_\alpha = 1.47 \text{ MeV}$; $E_{Li} = 0.83 \text{ MeV}$ — kinetic energy of α -particle and lithium nucleus, accordingly [12]. The particles generated because of the reaction have the braking lengths of 4 μm for α -particles and 2 μm for the lithium nucleus, at the density of BPSG film of 2.3 g/cm^3 .

After interaction of a neutron and ^{10}B in the conversion layer, the formed charged particles can move into the semiconductor material, where they can generate electron-hole pairs [13]. The electron-hole pairs divided by the external electric field and collect on the contacts. For improvement of the charge collection efficiency and the response time of the detector, a $p-i-n$ -structure is used instead of $p-n$ -junction [14–17].

The efficiency of detection is defined as the relation of the recorded neutrons number in the volume of a semiconductor detector, to the quantity of the neutrons falling on the device. When the planar detectors based on ^{10}B are used, the efficiency limit equals to about 4.5 % [18]. Efficiency of the semiconductor detectors can be increased due to transition to a "perforated" structure of the device, which includes microapertures or trenches etched on the surface of the diode and filled with a conversion material. Such structures can raise the efficiency up to 25 % [19].

A charged particle, flying through the depleted area of the detector (fig. 2), generates electron-hole pairs along the trajectory of its movement. The average energy, necessary for one electron-hole pair formation, equals to 3.62 eV for the silicon at 20 °C. The number of the electron-hole pairs is proportional to the losses of particle energy. Under the influence of the electric field, applied to the detector, the electrons move to the anode, while the holes move to the cathode. To create an electric field, under the influence of which the charges formed in the detector because of ionization produced in the sensitive layer by the detected particle, serve as the source of the bias voltage.

A critical parameter for the detector, which defines the efficiency of the thermal neutrons detection, is the thickness of the conversion layer. The probability of absorption of a neutron in the conversion layer grows with an increase of the layer thickness [20]. An increase of the thickness of the BPSG layer by more than 10 μm causes practically full absorption of the thermal neutrons in the BPSG layer and results in a low efficiency of the neutrons detection. If the BPSG layer is located at the distance more than 10 μm from the depleted area (i -Si), the neutrons practically not registered, because the reaction products have smaller length of the free path. Therefore, the depleted area should be located within the limits of the free path of particles α and ^7Li . In [21] showed, that for an effective neutrons detection the distance between the BPSG layer and the depleted area should be less than 5 μm .

Parameters of the p - i - n -detector structure are presented in the table.

The efficiency of neutrons detection by a p - i - n -structure with the conversion layer of BPSG and without it (fig. 3) was investigated. Presence of a conversion layer makes it possible to capture the neutrons of the thermal energies, while with an increase of the neutrons energy the efficiencies of the structures, with a conversion layer and without it, become comparable.

Fig. 4 demonstrates the efficiency of thermal neutrons detection on the thickness of the BPSG layer enriched with ^{10}B and calculated by GEANT4. These results agree well with the values presented in the work [22]. The maximal detection efficiency is about 4.5 %.

The semiconductor structures with a conversion layer based on the ^{10}B are promising for the detection of the thermal neutrons and present an alternative to the gas neutron detectors, because they can work in a wide range of temperatures due to their physical and chemical stability. Small sizes of the semiconductor detectors expand opportunities for their application not only in a physical experiment, but also in the technological control devices, and in medical technologies.

References

1. Ratkin L. S. Sinhrotronnye i nejtronnye issledovaniya nanosistem, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2014, no. 1, pp. 3–6 (in Russian).
2. Nazarenko V. A. Nejtronnye metody v issledovanii struktur i svojstv materialov, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2005, no. 12, pp. 4–7 (in Russian).
3. Chadwick M. B., Normand E. Use of new ENDF/B-VI proton and neutron cross sections for single event upset calculations, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 1999, vol. 46, no. 6, pp. 1386–1394.
4. National Nuclear Data Center. Available at: <http://www.nndc.bnl.gov/exfor/endf00.jsp> (accessed 20.02.2018).
5. Issa F., Ottaviani L., Szalkai D., Vermeeren L., Vervisch V., Lyoussi A., Ferone R., Kuznetsov A., Lazar M., Klix A., Palais O., Hallén A. 4H-SiC neutron sensors based on ion implanted 10B neutron converter layer, *4th International Conference on Advances in Nuclear Instrumentation Measurement Methods and their Applications (ANIMMA)*, Lisbon, 2015, pp. 1–5.
6. Adamov D. Ju., Matveenko O. S. Destabilizirujushchie faktory v nanometrovyy KMOP-mikroschemah i metody bor'by s nimi, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2007, no. 12, pp. 51–57 (in Russian).
7. Harken A. D., Lundstedt C. N., Day E. E., Robertson B. W. Neutron detection efficiency and capture product energy spectra of all-semiconducting-boron carbide and conversion-layer detectors, *IEEE Symposium Conference Record Nuclear Science*, 2004, vol. 7, pp. 4585–4589.
8. Ishida T., Miyajima S., Narukami Y., Yoshioka N., Shishido H., Hidaka M., Fujimaki A. Toward Neutron Radiography Using Two Arrays of Nb-Based Current-Biased Kinetic Inductance Detectors With 10 B Converter Sandwiched In-Between, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2015, vol. 25, no. 3, pp. 1–4.
9. Arce P., Rato P., Canadas M., Lagares J. I. GAMOS: A Geant4-based easy and flexible framework for nuclear medicine applications, *Nuclear Science Symposium Conference Record*, 2008, pp. 3162–3168.
10. Enger S. A., Per Munck af Rosenschold, Rezaei A., Lundqvist H. Monte Carlo calculations of thermal neutron capture in gadolinium: A comparison of GEANT4 and MCNP with measurements, *Medical Physics*, 2006, vol. 33, no. 2, pp. 337–341.
11. Geant4 simulation toolkit. Available at: <http://geant4.web.cern.ch> (accessed 20.12.2017).
12. Muhin K. N. *Jeksperimental'naja jadernaja fizika. Fizika atomnogo jadra*, Saint Petersburg: Lan', 2008, 384 p. (in Russian).
13. Kozlov S. F., Konorova E. A., Tihomirova B. A. et al. Semiconductor Detectors for Neutron Field Investigation, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 1977, vol. 24, no. 1, pp. 238–239.
14. Wang P., Tian D., Wang S., Yu M., Jin Y. Research on the structure of ultrathin Si PIN detector, *The 8th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems*, 2013, Suzhou, pp. 629–632.
15. Jackson D. J., Persechini D. L. Large-area, high-speed PIN detectors in GaAs, *Electronics Letters*, 1986, vol. 22, no. 4, pp. 202–203.
16. Zhang Z., Yu M., Zhu Z., Wang H., Huang Y., Jin Y. Fabrication of 1.5 mm thickness silicon pin fast neutron detector with guard ring structure, *China Semiconductor Technology International Conference (CSTIC)*, 2016, Shanghai, pp. 1–3.
17. Baranochnikov M. L. *Priemniki i detektory izluchenij. Spravochnik*, Moscow: DMK Press, 2012, 640 p. (in Russian).
18. Harken A. D., Robertson B. W. Comparative modelling of performance limits of solid-state neutron detectors based on planar B-rich capture layers, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006, vol. 39, no. 23, pp. 4961–4968.
19. Pellegrini G., Garcia F., Balbuena J., Cabruja E., Lozano M., Orava R., Ullan M. Fabrication and simulation of novel ultra-thin 3D silicon detectors, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2009, vol. 604, no. 1–2, pp. 115–118.
20. Hwang M., McKee W. R., Baumann R. C. Thermal neutron shielded integrated circuits, *US Patent № 6239479*, 2001.
21. Singh A., Topkar A. Thin epitaxial silicon PIN detectors for thermal neutron detection with improved gamma (γ) discrimination, *AIP Conference Proceedings* 1731, (060022), 2016.
22. McGregor D. S., Hammig M. D., Yang Y., Gersch H. K., Klann R. T. Design considerations for thin film coated semiconductor thermal neutron detectors — I: basics regarding alpha particle emitting neutron reactive films Li, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2003, vol. 500, no. 1–3, pp. 272–308.

В. Ф. Лукичев, чл.-корр. РАН, д-р физ.-мат. наук, директор ФТИАН РАН,
В. А. Кальнов, канд. техн. наук, доц.,
Физико-технологический институт РАН (ФТИАН),
А. М. Белевцев, д-р техн. наук, проф., ambelevtsev@yandex.ru, **В. Л. Крючков**, канд. техн. наук, доц., vkruchkov@lemz.ru, **И. К. Епанешникова**, канд. техн. наук, доц., iepaneshnikova@yandex.ru,
И. О. Дрягин, аспирант, ivandryagin@yandex.ru,
ФГБОУ ВО Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)

ОБ ОДНОЙ МЕТОДИКЕ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ТОПОЛОГИИ ВЧ МЭМС-КЛЮЧА

Поступила в редакцию 14.09.2018

Рассмотрена одна из методик проектирования топологии высокочастотного МЭМС-ключа. Описана физика работы МЭМС-ключа, рассмотрены электрофизическая и механическая модели МЭМС-ключа с использованием средств математического моделирования при проектировании топологии.

Ключевые слова: МЭМС-ключ, электрофизическая модель, методика, топология, проектирование, расчет, СВЧ характеристики

Введение

В настоящее время в коммутационных высокочастотных (ВЧ) устройствах все чаще используют переключатели, выполненные по технологии микрорадиомеханических систем (МЭМС). Это связано, в первую очередь, с высоколинейными характеристиками переключателей в широком диапазоне частот. МЭМС-устройства имеют хороший уровень изоляции (> 30 дБ) и низкие вносимые потери ($< 0,15$ дБ) по сравнению с современными полупроводниковыми устройствами. Фазовращатели, матрицы переключателей, приемники и секции передатчика — вот ряд устройств, в которых успешно используют МЭМС-переключатели.

В этой связи задача создания методики проектирования ВЧ МЭМС является чрезвычайно актуальной.

Как и любой коммутатор, МЭМС-переключатель имеет два стабильных состояния: "on" и "off". Переключение между этими состояниями может быть достигнуто за счет движения мембранны (или в некоторых типах МЭМС-переключателей — кантилевера), перемещающейся с использованием целого ряда механизмов срабатывания: электростатического, пьезоэлектрического, электротермического и электромагнитного. Установлено, что вследствие низкого потребления энергии, малой площади электрода и относительно короткого времени переключения электростатический тип является наиболее привлекательным [1].

Методику проектирования топологии ВЧ МЭМС-ключа можно представить в виде последовательности взаимосвязанных этапов.

1. Расчет геометрических характеристик МЭМС-ключа

МЭМС-ключ представляет собой электромеханическое устройство, которое работает по принципу замыкания и размыкания СВЧ канала на землю через проходной конденсатор. Замыкание происходит за счет электрического притяжения одного из выводов проходного конденсатора при подаче на его обкладки напряжения.

Поскольку ИМС обычно копланарные по своей структуре, то копланарные проводящие линии (КПЛ) применяют обычно как часть интегрированных линий. Копланарная проводящая линия — это линия из трех проводников на односторонней линии передачи. При таком построении центральный проводник находится между двумя заземляющими плоскостями, лежащими с ним в одной плоскости. Для расчета ширины центрального проводника (W) и зазора (G) КПЛ воспользуемся программой TxLine 2003, интерфейс которой изображен на рис. 1.

В качестве исходных данных используется материал подложки — кремний с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_r = 11,9$, в качестве материала проводящих линий — золото. Для эффективного прохождения сигнала "на землю" в выключенном состоянии выбираем сопротивление проводящей линии, равное 50 Ом, частоту f выбираем, исходя из рабочих диапазонов частот переключателя, она составляет 4 ГГц.

Для выполнения расчета задаемся высотой подложки $H = 100$ мкм, толщиной проводящих ли-

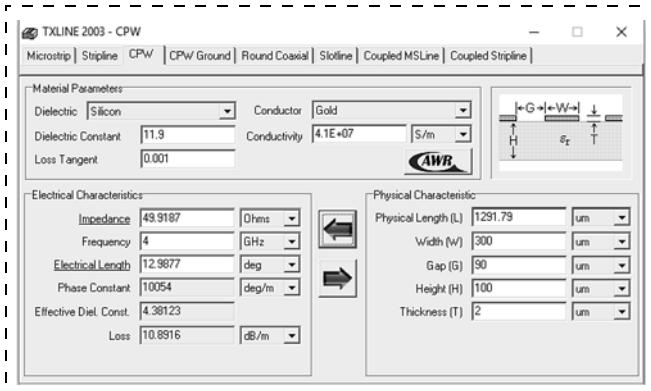


Рис. 1. Интерфейс программы TxLine 2003 (расчет геометрических параметров КПЛ)

Fig. 1. Interface of TxLine 2003 program, (Calculation of geometric parameters of CPW)

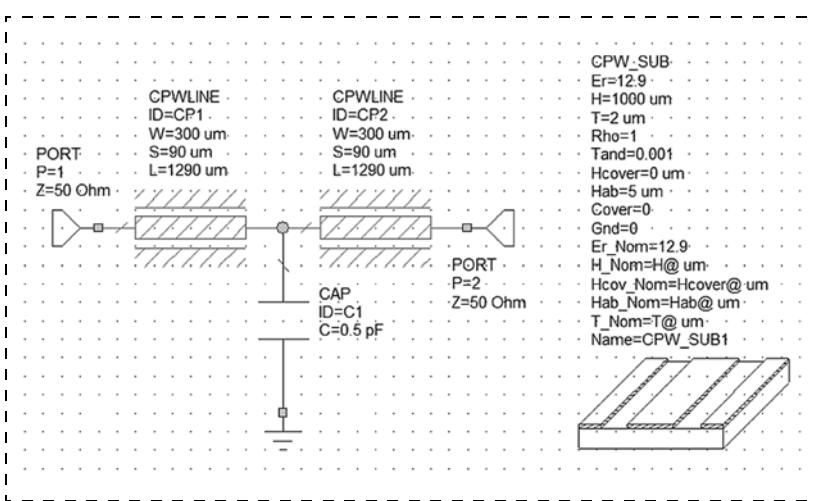


Рис. 2. Эквивалентная электрическая схема в разомкнутом состоянии МЭМС-ключа, построенная в программном комплексе AWR Microwave Office 2013

Fig. 2. Equivalent electric circuit in the open state of the MEMS switch, built in the AWR Microwave Office 2013 software package

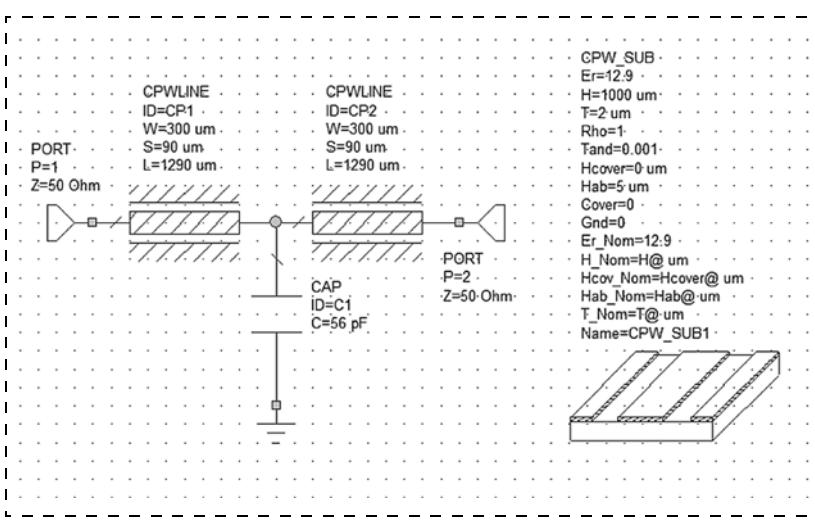


Рис. 3. Эквивалентная электрическая схема в замкнутом состоянии МЭМС-ключа, построенная в программном комплексе AWR Microwave Office 2013

Fig. 3. Equivalent electric circuit in the closed state of the MEMS switch, built in the AWR Microwave Office 2013 software package

ний T , равной 2 мкм, и принимаем физическую длину линий L равной 1290 мкм.

В результате расчета с помощью программы TxLine 2003 рассчитываем следующие параметры: ширину центрального проводника W и зазор между центральным и заземленным проводниками G . Они равны соответственно $W = 300$ мкм, $G = 90$ мкм.

2. Электрофизическая модель МЭМС-ключа

Для прохождения СВЧ сигнала частотой выше 3,9 ГГц, с потерями менее 0,3 дБ емкость открытого ключа (параллельная емкость) должна быть $< 0,5$ пФ, емкость закрытого ключа > 56 пФ.

При данных значениях обеспечивается эффективное прохождение сигнала "на землю" в выключченном состоянии. Сопротивление линии передач — 50 Ом. Напряжение управления является стандартным для такого типа ключей и определяется жесткостью и упругостью создаваемой перемычки. Максимальное значение рабочей мощности определяется экспериментально, так как сильно зависит от технологического процесса изготовления ключа и количества дефектов в нем. Волновое сопротивление ключа определяется волновым сопротивлением СВЧ тракта, в который он монтируется, и равно 50 Ом.

Эквивалентной схемой ключа является конденсатор, один из выводов которого заземляется (рис. 2, 3). Номинал конденсатора выбирается исходя из его минимого проходного сопротивления. Для хорошего контакта необходимо сопротивление менее 1 Ом:

$$R = \frac{1}{j\omega C} = \frac{1}{2\pi f C}, \quad (1)$$

откуда можно выразить и определить значение емкости:

$$1 > \frac{1}{8 \cdot 10^9 \pi C}; \quad (2)$$

$$C > 39 \text{ пФ}. \quad (3)$$

Результаты моделирования прохождения СВЧ сигнала через МЭМС-переключатель представлены на рис. 4. В принципиальной схеме (см. рис. 2, 3) рассчитывали идеальные элементы, не отражающие возникновения паразитных емкостей и индуктивностей в распределенных элементах на высоких частотах. Расчет СВЧ характеристи-

тик осуществляли в частотном диапазоне 0...4 ГГц в программном комплексе AWR Microwave Office 2013.

3. Топология МЭМС-ключа

Данная модель (рис. 5) позволяет определить геометрические характеристики мембраны — длину и ширину, что дает возможность рассчитать эффективную площадь обкладок конденсатора (в эквивалентной схеме МЭМС-ключа). Одной из обкладок является площадь КПЛ, ограниченная шириной мембранны, другой обкладкой — площадь мембранны, ограниченная шириной центрального проводника КПЛ. Определим ширину мембранны следующим образом.

Математическое описание модели:

$$w = \frac{C t_d}{W \varepsilon \varepsilon_0}, \quad (4)$$

где ε — диэлектрическая постоянная материала диэлектрика; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ — относительная диэлектрическая постоянная; w — ширина центрального проводника КПЛ; W — ширина мембранны; C — емкость МЭМС-ключа в разомкнутом состоянии; t_d — толщина диэлектрика.

4. Механическая модель МЭМС-ключа

Рассмотрим статическую механическую модель ключа (рис. 6). Такая модель используется для изучения нестабильности натяжения мембранны и определения зависимости критического напряжения V_c на мостике от геометрических размеров и свойств материала.

Значимые свойства и отношения объектов моделирования:

$E_{Au} = 76,52$ ГПа — модуль Юнга золота;

$\nu_{Au} = 0,41$ — коэффициент Пуассона;

$\rho_{Au} = 19,3 \cdot 10^3$ кг/м³ — плотность золота;

$\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ — относительная диэлектрическая постоянная;

$\varepsilon_1 = 7,6$ — диэлектрическая постоянная материала диэлектрика;

$L_1 = 280$ мкм — длина мембранны;

$L_2 = 120$ мкм — длина центрального проводника КПЛ;

$W = 90$ мкм — ширина мембранны;

$g_0 = 1,5$ мкм — зазор между мембранны и диэлектриком в разомкнутом состоянии;

$t = 1,5$ мкм — толщина мембранны;

$g_1 = 0,15$ мкм — толщина диэлектрического слоя.

На рис. 7 приведена зависимость критического напряжения от длины мостика при различном остаточном напряжении в мембранны.

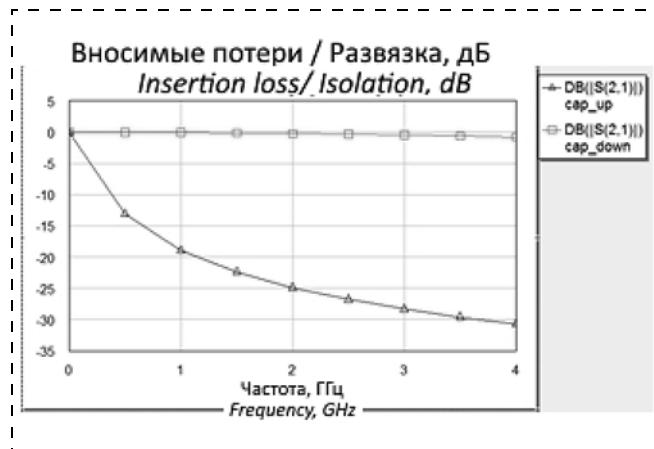


Рис. 4. Уровень вносимых потерь в разомкнутом состоянии и изоляции в замкнутом состоянии МЭМС-ключа при заданных электрических схемах в программном комплексе AWR Microwave Office 2013

Fig. 4. Level of the insertion losses in the open state and insulation in the closed state of the MEMS switch for the given electric circuits in the AWR Microwave Office 2013 software package

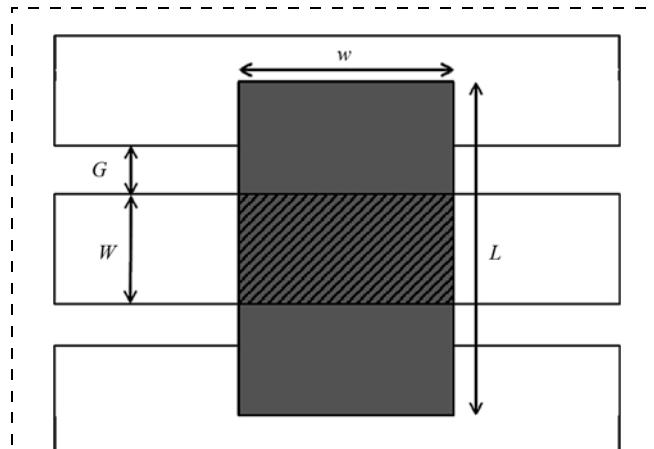


Рис. 5. Геометрическая модель МЭМС-ключа

Fig. 5. Geometrical model of the MEMS switch

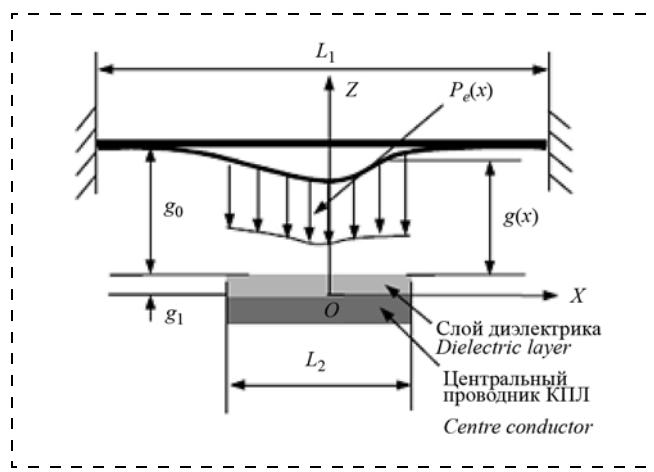


Рис. 6. Схема рассматриваемой модели

Fig. 6. Circuit of the model under consideration

Критические и остаточные механические напряжения
Critical and residual mechanical stresses

		Критическое подаваемое напряжение, В <i>Critical supplied voltage, V</i>						
		Остаточное напряжение σ , МПа <i>Residual stress σ, MPa</i>						
		0	20	40	60	80	100	120
Исходная форма мембранны	<i>The initial form of the membrane</i>	16	24,5	31	36	40	44	48
Предлагаемая форма мембранны	<i>The proposed form of the membrane</i>	6	19	26	31	36	40	44

Для уменьшения критического напряжения необходимо минимизировать остаточное механическое напряжение. С этой целью предлагается изменить форму мостика (рис. 8, *a* — исходная; *b* — предлагаемая) [2].

Сравнение критических и остаточных механических напряжений для различных структур с зазором между мембраной и диэлектриком, равным 1,5 мкм, приведено в таблице.

Заключение

В данной работе рассмотрен метод проектирования топологии ВЧ МЭМС-ключа. Построена, рассчитана и оптимизирована геометрическая модель МЭМС-ключа, включающая размеры центрального проводника и заземленных линий КПЛ, размеры и форму мембранны. Разработана электрофизическая модель МЭМС-ключа, включающая построение эквивалентной схемы и расчет электрофизических характеристик ключа. Результаты моделирования прохождения СВЧ сигнала через МЭМС-переключатель показали приемлемые СВЧ характеристики для заданного диапазона частот.

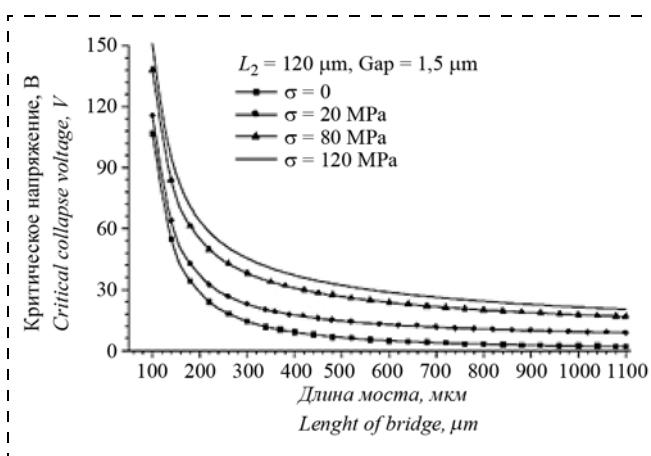


Рис. 7. Зависимость критического напряжения от длины мостика
Fig. 7. Dependence of the critical voltage on the length of the bridge

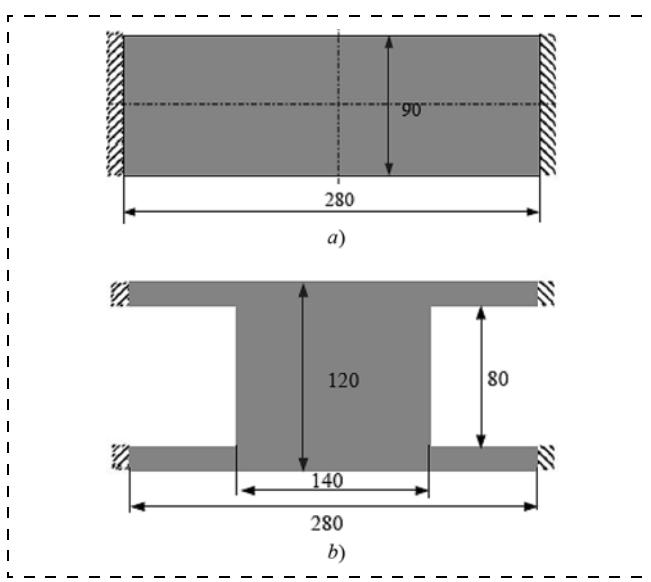


Рис. 8. Исходная (*a*) и предлагаемая (*b*) формы мембранны
*Fig. 8. The initial (*a*) and the proposed (*b*) forms of the membrane*

Список литературы

1. Мальцев П. П., Майтама М. В., Павлов А. Ю., Щаврук Н. В. Расчет и изготовление узкополосного СВЧ микроэлектромеханического переключателя для частотного диапазона 10...12 ГГц на подложках арсенида галлия // Нано- и микросистемная техника. 2014. № 6. С. 30—33.
2. Gabriel M. R. RF MEMS: Theory, Design, and Technology / Copyright John Wiley & Sons, Inc. 2003.
3. Bandana Mishra, Alex Z. C. Reduced height RF MEMS for low GHz frequency // Applied Electromagnetics Conference (AEMC), 2011 // IEEE. 2011. P. 1—3.
4. Noel J. G. Review of the properties of gold material for MEMS membrane applications // Circuits Devices & Systems IET. 2016. Vol. 10, N. 2. P. 156—161.
5. Белевцев А. М., Дрягин И. О., Анферова М. С., Разбаш Р. В. Преимущества ВЧ МЭМС-переключателей над современными полупроводниковыми переключателями // Гагаринские чтения — 2018: XLIV Международная молодежная научная конференция: Сб. тезисов докладов. М.: Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 2018. 417 с.
6. Епанешникова И. К., Дрягин И. О. Выбор характеристик для разработки переключателя на основе МЭМС-технологий // Гагаринские чтения — 2017: XLIII Международная молодежная научная конференция: Сб. тезисов докладов. М.: Московский авиационный институт (НИУ), 2017. С. 616—619.

V. F. Lukichev, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., RAS, Director, **V. A. Kalnov**, Ph. D. (Tech.), Associate Professor, Physical-Technological Institute of RAS,
A. M. Belevtsev, Dr. Sci. (Tech.), Prof, ambelevtsev@yandex.ru, **V. L. Kryuchkov**, Ph. D. (Tech.), Associate Professor, vkruchkov@emz.ru, **I. K. Epaneshnikova**, Ph. D. (Tech.), Associate Professor, iepaneshnikova@yandex.ru, **I. O. Dryagin**, Postgraduate Student, ivandryagin@yandex.ru, Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, 125080, Russian Federation

Corresponding author:

Vladimir A. Kalnov, Ph. D. (Tech.), Associate Professor, Physical-Technological Institute of RAS, Moscow, Russian Federation, e-mail: vkalnov@ftian.ru

The Method for Designing the Topology of the RF MEMS Switch About

Received on September 14, 2018
Accepted on October 01, 2018

The work is devoted to a method for designing of the topology of a high-frequency MEMS switch. It describes the physics of operation of the MEMS switch, and the electrophysical and the mechanical model of the MEMS switch with the use of the means of mathematical modeling in topology designing.

Nowadays, the switching high-frequency (HF) devices more and more frequently use the switches made by the technology of the micro-electromechanical systems (MEMS). This is connected, first of all, with the high-linear characteristics of the switches in a wide range of frequencies. MEMS devices have a good level of insulation (>30 dB) and low insertion loss (<0.15 dB) in comparison with the modern semi-conductor devices. Phase changers, matrixes of switches, receivers and transmitter sections are some of the devices, which employ successfully the MEMS switches. Therefore, the problem of development of a technique for designing of HF MEMS is extremely topical.

Just like any switch, the MEMS switch has two stable states: "on" and "off". Switching between these states can be ensured due to the movement of the membrane (or in some types of the MEMS switches — of a cantilever) with the use of a whole variety of the actuation mechanisms: electrostatic, piezoelectric, thermal-electric and electromagnetic ones. It was established, that because of a low consumption of energy, small area of the electrode and relatively short time of switching the electrostatic type was the most attractive one. The technique for designing of the topology of HF MEMS switch can be presented in the form of the following sequence of the interconnected stages.

Keywords: MEMS switch, electrophysical model, technique, topology, designing, calculation, microwave characteristics

For citation:

Lukichev V. F., Kalnov V. A., Belevtsev A. M., Kryuchkov V. L., Epaneshnikova I. K., Dryagin I. O. The Method for Designing the Topology of the RF MEMS Switch About, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2018, vol. 20, no. 12, pp. 713–719.

DOI: 10.17587/nmst.20.713-719

Introduction

Nowadays, the switching high-frequency (HF) devices more and more frequently use the switches made by the technology of the micro-electromechanical systems (MEMS). This is connected, first of all, with the high-linear characteristics of the switches in a wide range of frequencies. MEMS devices have a good level of insulation (>30 dB) and low insertion loss (<0.15 dB) in comparison with the modern semi-conductor devices. Phase changers, matrixes of switches, receivers and transmitter sections are some of the devices, which employ successfully the MEMS switches [5].

Therefore, the problem of development of a technique for designing of HF MEMS is extremely topical.

Just like any switch, the MEMS switch has two stable states: "on" and "off". Switching between these states can be ensured due to the movement of the membrane (or in some types of the MEMS switches — of a cantilever) with the use of a whole variety of the actuation mechanisms: electrostatic, piezoelectric, thermal-electric and electromagnetic ones. It was established, that

because of a low consumption of energy, small area of the electrode and relatively short time of switching the electrostatic type was the most attractive one [1].

The technique for designing of the topology of HF MEMS key can be presented in the form of the following sequence of the interconnected stages.

1. Calculation of the geometrical characteristics of a MEMS key

A MEMS key is an electromechanical device, which operates on the principle of connection and disconnection of the microwave channel to the earth through a duct capacitor. A connection is implemented due to the electric attraction of one of the leads of the duct capacitor, when voltage is supplied to the capacitor plates.

Since IC are usually coplanar by their structure, the coplanar waveguides (CPW) are usually applied as a part of the integrated lines. A coplanar waveguide is a line of three conductors on a one-way transmission line. In case of such a design the central conductor is located between the two earthed planes laying in one

plane with it. For calculation of the width of the central conductor (W) and the gap (G) of CPW we will use TxLine 2003 program, the interface of which is presented in fig. 1.

Silicon, the material of the substrate with dielectric permeability of $\epsilon_r = 11.9$ is used as the initial data, while gold is used as the material of the conducting lines. For an effective transmission of a signal "to the earth" in the switched off state we select the resistance of the conducting line equal to 50Ω , and we select frequency f proceeding from the working ranges of the switch frequencies, which is equal to 4 GHz.

For the purpose of calculation we assume that the height of the substrate $H = 100 \mu\text{m}$, the thickness of the conducting lines T is equal to $2 \mu\text{m}$ and the physical length of the lines L is equal to $1290 \mu\text{m}$.

As a result of the calculation by means of TxLine 2003 program we count the following parameters: the width of the central conductor W and the gap between the central and earthed conductors G . Accordingly, they are equal to: $W = 300 \mu\text{m}$, $G = 90 \mu\text{m}$.

2. Electrophysical model of the MEMS key

For transmission of a microwave signal with frequency over 3.9 GHz, with losses less than 0.3 dB:

- the capacity of the open key (parallel capacity) should be $< 0.5 \text{ pF}$;
- the capacity of the closed key should be $> 56 \text{ pF}$.

The given values ensure an effective transmission of a signal "to the earth" in the switched off state. The resistance of the transmission line equals to 50Ω . The control voltage is standard for such type of keys and is determined by the rigidity and elasticity of a created crosspiece. The maximal value of the operating power is determined experimentally, because it depends to a great extent on the technological process and the number of defects in it. The wave resistance of the key is determined by the wave resistance of the microwave tract, into which it is embedded, and is equal to 50Ω .

An equivalent circuit of the key is the condenser, one of the leads of which is earthed (fig. 2, 3). The condenser nominal is selected, proceeding from its imaginary transmission resistance. For a good contact the resistance should be less than 1Ω .

$$R = \frac{1}{j\omega C} = \frac{1}{2\pi f C}. \quad (1)$$

From which it is possible to express and determine the value of the capacity:

$$1 > \frac{1}{8 \cdot 10^9 \pi C}; \quad (2)$$

$$C > 39 \text{ pF}. \quad (3)$$

The results of modeling of the transmission of a microwave signal through the MEMS switch are presented

in fig. 4. In the basic circuit (see fig. 2, 3) the ideal elements were calculated, not reflecting occurrence of the parasitic capacities and inductances in the distributed elements on high frequencies. Calculation of the microwave characteristics was carried out in the frequency range of 0...4 GHz in AWR Microwave Office 2013 software package.

3. Topology of the MEMS key

The given model (fig. 5) allows us to calculate the geometrical characteristics of the membrane — its length and width, which gives us an opportunity to calculate the effective area of the capacitor plates (in the equivalent circuit of the MEMS key). One of the plates is the CPW area limited by the width of the membrane, the other plate is the area of the membrane limited by the width of the central conductor of CPW. We will determine the width of the membrane in the following way:

Mathematical description of the model:

$$w = \frac{C t_d}{W \varepsilon \varepsilon_0}, \quad (4)$$

where ε — dielectric constant of the dielectric material; $\varepsilon_0 = 8.85 \text{ e}^{-12}$ — relative dielectric constant; W — width of the central conductor of CPW; w — width of the membrane; C — capacity in the open state; t_d — thickness of the dielectric.

4. Mechanical model of the MEMS key

Let us consider the static mechanical model of the key (fig. 6). Such a model is used for studying of the instability of a membrane tension and determination of the dependence of critical voltage V_c on the bridge on the geometrical sizes and properties of a material.

Significant properties and relations of the objects of modeling:

$E_{\text{Au}} = 76.52 \text{ GPa}$ — Young modulus of gold;

$\nu_{\text{Au}} = 0.41$ — Poisson ratio;

$\rho_{\text{Au}} = 19.3 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ — Density of gold;

$\varepsilon_0 = 8.85 \text{ e}^{-12}$ — Relative dielectric constant;

$\varepsilon_1 = 7.6$ — Dielectric constant of the dielectric material;

$L_1 = 280 \mu\text{m}$ — Length of the membrane;

$L_2 = 120 \mu\text{m}$ — Length of the central conductor of CPW;

$W = 90 \mu\text{m}$ — Width of the membrane;

$g_0 = 1.5 \mu\text{m}$ — Gap between the membrane and the dielectric in the open state;

$t = 1.5 \mu\text{m}$ — Thickness of the membrane;

$g_1 = 0.15 \mu\text{m}$ — Thickness of the dielectric layer.

Fig. 7 presents the dependence of the critical voltage on the length of the bridge at various levels of the residual stress in the membrane.

In order to reduce the critical voltage it is necessary to minimize the residual mechanical stress. With this aim in mind we suggest to change the form of the bridge (fig. 8, *a* — the initial form, *b* — the proposed one) [2].

Comparison of the critical voltage and the residual mechanical stresses for various structures (fig. 8) with a gap between the membrane and the dielectric equal to 1.5 μm is presented in table.

Conclusion

This work presents a method for designing of the topology of a microwave MEMS key and also a built, calculated and optimized geometrical model of a MEMS key, including the sizes of the central conductor and earthed lines of CPW, the sizes and forms of the membrane. An electrophysical model of the MEMS key was developed, including construction of an equivalent circuit and calculation of the electrophysical characteristics of the key. The results of modeling of the transmission of a microwave signal through a MEMS switch demonstrated acceptable microwave characteristics for the set range of frequencies.

References

1. Maltcev P. P., Maytama M. V., Pavlov A. Yu., Shchavruk N. V. / Raschet i izgotovlenie uzkopolosnogo SVCH mikroelektromekhanicheskogo pereklyuchatelya dlya chastotnogo diapazona 10–12 GHz na podlozhkah arsenida galliya, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2014, no. 6, pp. 30–33.
2. Rebeiz G. M. RF MEMS: Theory, Design, and Technology. Copyright 2003 John Wiley & Sons, Inc.
3. Bandana Mishra, Z. C. Alex. Reduced height RF MEMS for low GHz frequency, *Applied Electromagnetics Conference (AEMC) 2011 IEEE*, pp. 1–3, 2011.
4. Julien G. Noel. Review of the properties of gold material for MEMS membrane applications, *Circuits Devices & Systems IET*, 2016. Vol. 10, no. 2, pp. 156–161.
5. Belevtsev A. M., Dryagin I. O., Anferova M. S., Razbash R. V. Preimushchestva RCH MEMS-pereklyuchatelej nad sovremennymi poluprovodnikovymi pereklyuchatelyami // *Gagarinskie chteniya — 2018: XLIV Mezhdunarodnaya molodyozhchnaya nauchnaya konferenciya: Sbornik tezisov dokladov*: M.; Moskovskij aviacionnyj institut (nacional'nyj issledovatel'skij universitet), 2018. — 417 p.
6. Epaneshnikova I. K., Dryagin I. O. Vybor harakteristik dlya razrabotki pereklyuchatelya na osnove MEMS tekhnologij // *Gagarinskie chteniya — 2017: XLIII Mezhdunarodnaya molodyozhchnaya nauchnaya konferenciya: Sbornik tezisov dokladov*: Moscow, Moskovskij aviacionnyj institut (NIU), 2017, pp. 616–619.

УДК 621.385.032

DOI: 10.17587/nmst.20.719-726

А. В. Афанасьев, канд. техн. наук, доц., **В. А. Голубков**, инженер, **А. С. Иванов**, канд. техн. наук, доц., **В. А. Ильин**, канд. физ.-мат. наук, доц., **В. В. Лучинин**, д-р техн. наук, проф., **В. А. Курташ**, студент, **А. В. Серков**, инженер
Федеральное государственное автономное учреждение высшего профессионального образования
"Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ"
им. В. И. Ульянова (Ленина)".
e-mail: ilyincmid@gmail.com, vavantess@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ ПОЛЕВОГО ИСТОЧНИКА ЭЛЕКТРОНОВ ТРИОДНОГО ТИПА НА ОСНОВЕ 4Н—SiC-СТРУКТУРЫ С ПОЛУИЗОЛИРУЮЩИМ ЭПИТАКСИАЛЬНЫМ СЛОЕМ

Поступила в редакцию 05.10.2018

Приведены результаты исследований по разработке и созданию источника электронов триодного типа на основе эпитаксиальной структуры " n^+ -4Н—SiC — полуизолирующий эпитаксиальный слой 4Н—SiC(V)". На основании результатов моделирования предложен вариант конструкции и разработан технологический маршрут изготовления источника. Исследованы свойства эпитаксиально выращенного слоя полуизолирующего 4Н—SiC(V), определены ограничения при его использовании в качестве спейсера в автоэмиссионных катодах.

Ключевые слова: автоэлектронная эмиссия, источник электронов, полуизолирующий карбид кремния, реактивное ионно-плазменное травление, удельное сопротивление

Введение

Расширение функциональных возможностей приборов современной вакуумной электроники (включая вакуумную микро- и наноэлектронику) во многом определяется практическим использованием в них эффективных источников электро-

нов с автоэмиссионными катодами (АЭК), которые для некоторых приборных приложений характеризуются рядом известных преимуществ по сравнению с традиционными катодами на эффекте термоэлектронной эмиссии. Прогресс в этом направлении возможен путем реализации новых

конструкторско-технологических решений, материалов и адаптированных микро- и нанотехнологий твердотельной электроники и микросистемной техники [1–3]. Несмотря на прогнозируемую перспективность АЭК для вакуумной эмиссионной электроники, их практическое использование в приборах сдерживается ограничениями по достигнутым значениям плотности тока автоэмиссионной эмиссии и интегрального тока катода, а также их недостаточной стабильностью. Увеличение эмиссионного тока и улучшение стабильности работы может быть достигнуто за счет применения в качестве материалов для полевых катодов новых материалов — карбида кремния, алмаза или их композиций, а также за счет формирования на основе этих материалов упорядоченных матричных многоострийных структур с двухуровневым увеличением напряженности электрического поля [4, 5, 10]. Полученные на лучших образцах катодов такой конфигурации плотности тока полевой эмиссии ($\sim 100 \text{ mA/cm}^2$) являются достаточными для некоторых приборных приложений (например, для миниатюрных рентгеновских трубок), но они явно недостаточны для вакуумных приборов СВЧ электроники (необходимые плотности тока $\sim 10\ldots 15 \text{ A/cm}^2$). Дальнейшее повышение плотности тока до требуемых значений может быть реализовано в трехэлектродной конструкции автоэмиссионного источника электронов.

Моделирование ячейки АЭК с управляемым электродом на основе SiC

Проведенные в СПбГЭТУ "ЛЭТИ" исследования [6] показали принципиальную возможность создания матричного АЭК с управляемым электродом на основе SiC, который характеризуется плотностью тока, сопоставимой с плотностями тока современных катодов с термоэлектронной эмиссией. В программном пакете MAGIC моделировали трехэлектродную конфигурацию источника, приведенную на рис. 1, с размерами отдельных элементов ячейки $7 \times 7 \text{ мкм}$ и интегральными размерами ячейки $21 \times 21 \text{ мкм}$. Расстояние катод — анод составляло 20 мкм , расстояние катод — управляемый электрод — 6 мкм .

Результат моделирования зависимости плотности тока от напряжения на управляемом электроде для принятой конфигурации источника приведен на рис. 2. Для такой ячейки напряжение начала эмиссии составляет 200 В . При напряжении на управляемом электроде 500 В интегральная плотность тока, отбираемого с ячейки, превышает 30 A/cm^2 .

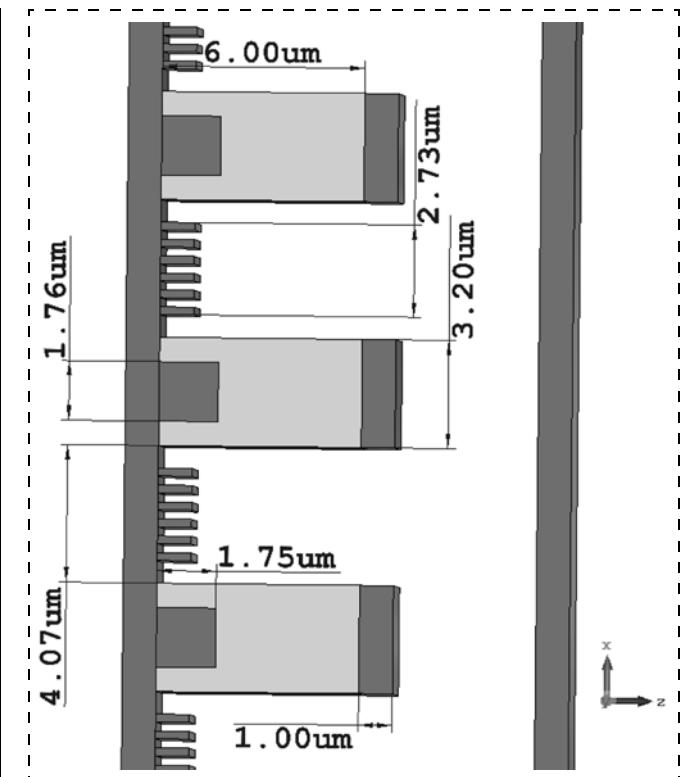


Рис. 1. Структура автоэмиссионного источника электронов с SiC-катодом, диэлектрическим спейсером, полевым (управляющим) электродом и анодом (в правой части рисунка)

Fig. 1. Structure of a field-emission source of electrons with a SiC cathode, dielectric spacer, field (control) electrode and anode (in the right part of the figure)

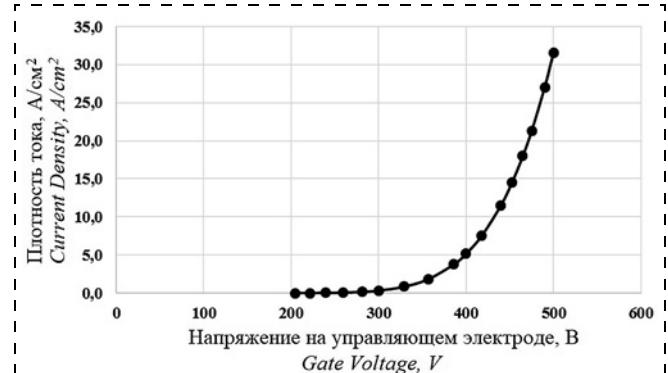


Рис. 2. Интегральная плотность тока автоэмиссионной ячейки с размерами $21 \times 21 \text{ мкм}$ в зависимости от напряжения на управляемом электроде

Fig. 2. Integrated density of the current of a field-emission cell with the sizes of $21 \times 21 \mu\text{m}$ depending on the voltage on the control electrode

Рассматриваемая структура автоэмиссионного источника электронов содержит диэлектрический спейсер толщиной 6 мкм . Использование в качестве материала спейсера классических для технологий микроэлектроники и микросистемной техники диэлектриков (например, SiO_2 , Si_3N_4) нежелательно ввиду механических напряжений, определяемых различием температурных коэффициентов

расширения SiC-катода и диэлектрического слоя. В данной работе была исследована возможность использования в качестве материала для спейсера полуизолирующего карбид кремния, легированного ванадием в процессе эпитаксиального роста.

По литературным данным, в зависимости от режимов роста слоя и условий легирования он характеризуется удельным сопротивлением $10^6\ldots10^{10}$ Ом·см, что является приемлемым для обеспечения электрической изоляции управляющего электрода от катода источника электронов. При этом устраняются отмеченные недостатки, присущие классическим материалам диэлектрического слоя. Таким образом, разрабатываемый технологический маршрут АЭК триодного типа был ориентирован на использование эпитаксиальной структуры " n^+ -4H-SiC(N) — эпитаксиальный слой 4H-SiC(V)" как базового элемента создаваемого устройства. В отличие от топологии автоэмиссионного источника, принятой при моделировании, на стадии изготовления была использована периодическая линейная конфигурация расположения областей эмиссии и управляющих электродов.

Технологический маршрут формирования АЭК с управляющим электродом

Схема технологического маршрута изготовления элемента АЭК триодного типа на основе эпитаксиальной структуры " n^+ -4H-SiC — 4H-SiC(V)" представлена на рис. 3.

Операции, проводимые при формировании данной структуры, можно разделить на три основные группы:

- формирование металлизации для контактов (рис. 3, a—c);
- фотолитография и формирование топологического рисунка (рис. 3, d—g);
- формирование массива микроострий методом реактивного ионно-плазменного травления (РИПТ) с использованием алюминиевой маски (рис. 3, h—j).

Эпитаксиальный слой полуизолирующего 4H-SiC(V) 1 выращивался CVD-методом на грани (0001-Si) подложки n^+ -4H-SiC и легировался ванадием в процессе роста. Толщина слоя составила 7,5 мкм.

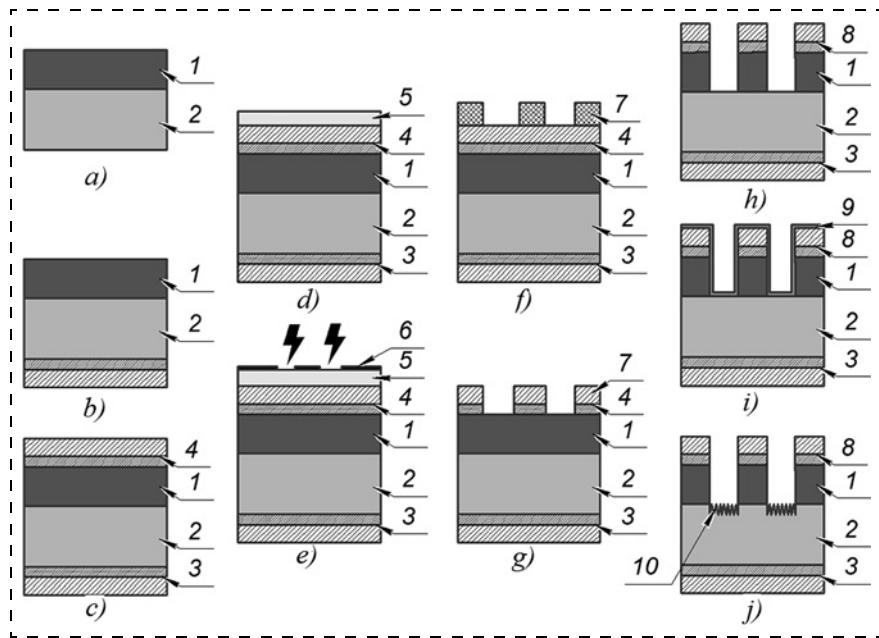


Рис. 3. Технологический маршрут формирования элемента АЭК с управляющим электродом на основе эпитетаксиальной структуры n^+ -4H-SiC — 4H-SiC(V): 1 — эпитетаксиальный слой полуизолирующего 4H-SiC(V); 2 — n^+ -подложка 4H-SiC(N); 3 — Ni/Ti-омический контакт; 4 — Ni/Ti — слои для управляющего электрода; 5 — маскирующее фоторезистивное покрытие; 6 — фотошаблон; 7 — фоторезистивная маска; 8 — управляющий электрод; 9 — алюминиевая маска; 10 — массив SiC-микроострий

Fig. 3. Technological route for formation of FEC element with a control electrode on the basis of the epitaxial structure of n^+ -4H-SiC — 4H-SiC(V): 1 — epitaxial layer of semi-insulating 4H-SiC(V); 2 — n^+ -substrate of 4H-SiC(N); 3 — Ni/Ti-ohmic contact; 4 — Ni/Ti — layers for the control electrode; 5 — masking photoresistive coating; 6 — a photo mask; 7 — a photoresistive mask; 8 — control electrode; 9 — aluminum mask; 10 — mass of SiC — microtips

Базовый омический контакт формировался методом магнетронного осаждения с использованием Ti и Ni мишней. Толщина адгезионного подслоя Ti составила 15 нм, а толщина слоя Ni — 200 нм. Быстрый термический отжиг для линеаризации свойств контакта осуществлялся на установке "As One" (вакуум 10^{-6} мм рт. столба, 1050 °C, 3 мин). При этом удельное контактное сопротивление составило 10^{-4} Ом·см².

В качестве материалов металлической пленки 4 использовали Ni с подслоем Ti, также наносившиеся методом магнетронного осаждения. Толщина пленки Ni составляла 300 нм, а толщина подслоя Ti — 50 нм. На Ti/Ni-пленку наносили маскирующее фоторезистивное покрытие 5, и с помощью фотошаблона 6 формировали фоторезистивную маску. Образованная жидкостным химическим травлением металлическая маска 9 служила для последующего реактивного ионно-плазменного травления эпитетаксиального слоя на глубину 7,5 мкм. Массив SiC микроострий 10 создавался методом реактивного ионно-плазменного травления структуры через тонкую (200 нм) пленку Al. Микроострия имели форму конусов с радиусом закругления порядка 20...30 нм и диаметром основания ~200 нм. Поверхностная плотность микроострий в массиве

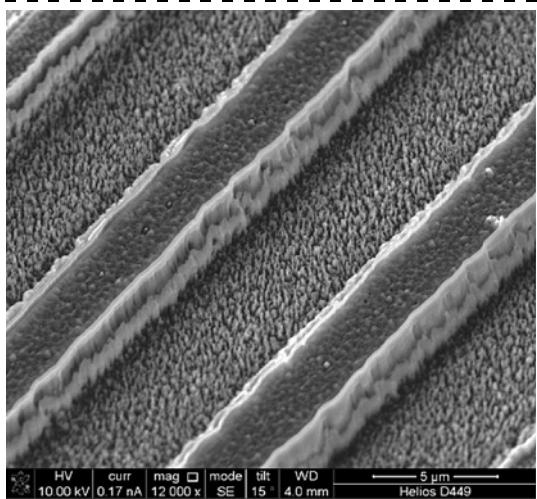


Рис. 4. РЭМ-изображение изготовленного АЭК с управляемым электродом с линейной конфигурацией расположения областей эмиссии и управляемых электродов

Fig. 4. REM image of FEC made with a control electrode with a linear configuration of the arrangement of the areas of emission and the control electrodes

составила $\geq 10^8 \text{ см}^{-2}$. На рис. 4 приведено РЭМ-изображение изготовленного АЭК с линейной конфигурацией расположения областей эмиссии и управляемых электродов.

Характеризация эпитаксиального слоя 4Н—SiC(V)

Эпитаксиальный слой 4Н—SiC(V) в АЭК с управляемым электродом должен выполнять функцию изолятора — спейсера с малыми токами утечки между управляемым электродом и катодом. Как известно, наличие протяженных ростовых дефектов, с одной стороны, приводит к неоднородности распределения компенсирующей примеси ванадия (и, следовательно, к возникновению утечек по областям с меньшим удельным сопротивлением), с другой стороны, ухудшает морфологию

поверхности слоя и затрудняет проведение литографических процессов. В эпитаксиальных слоях, используемых в источнике электронов, наблюдалось три характерных типа ростовых дефектов, РЭМ-изображения которых приведены на рис. 5.

Наличие такого рода дефектов в выращенном эпитаксиальном слое связано с высокой концентрацией ванадия, исходной ориентацией подложки (рост происходил на неотклоненной (0001-Si)-грани) и эффектом наследования дефектов типа "б" эпитаксиальным слоем в процессе роста. Измерения тока растекания, проведенные в сканирующем зондовом микроскопе Dimension 3100, показали, что в области наблюдаемых протяженных дефектов проводимость слоя выше, чем в среднем по сканируемой поверхности.

Характеризация электрофизических свойств эпитаксиального слоя 4Н—SiC(V) проводилась на предварительно сформированной матрице (Ti/Ni)-контактов (рис. 6). Вольт-амперные характеристики измерялись пикоамперметром — источником напряжения Keithley 6487.

Типичная ВАХ контакта, измеренная в широком диапазоне напряжений, приведена на рис. 7. Измерения проводили при отрицательном потенциале на n^+ -подложке, поскольку такая полярность напряжения соответствует рабочей для АЭК. При положительном потенциале на базовом контакте вид ВАХ существенно изменяется, что свидетельствует о различных механизмах транспорта носителей заряда при "прямом" и "обратном" смещении. Общий вид ВАХ характерен для структур, в которых происходит монополярная инжеция электронов из контакта в тонкий диэлектрик с ловушечными центрами [7]. При напряжениях до ~ 10 В соблюдается закон Ома, т.е. проводимость в эпитаксиальном слое обусловлена равновесными носителями заряда. С увеличением напряжения на-

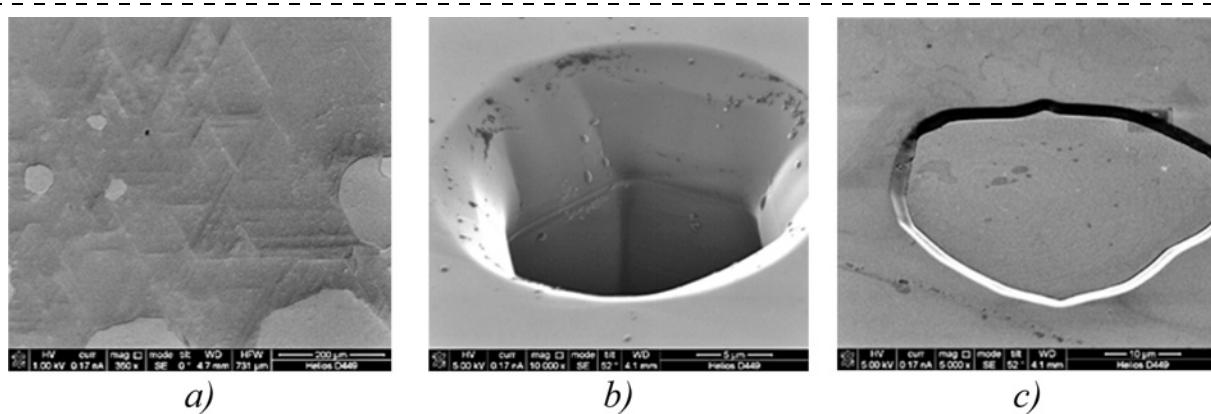


Рис. 5. РЭМ-изображение типичных ростовых протяженных дефектов в эпитаксиальном слое полуизолирующего 4Н—SiC(V): а — антифазные домены; б — микропоры; в — морфологические дефекты

Fig. 5. REM image of the typical growth lengthy defects in the epitaxial layer of semi-insulating 4H—SiC(V): a — antiphase domains; b — micropores; c — morphological defects

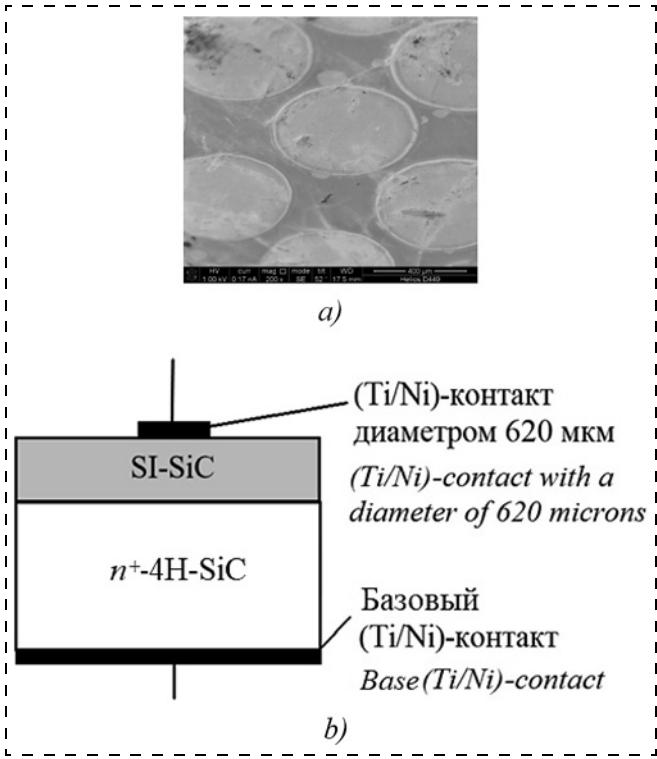


Рис. 6. Образец для измерения ВАХ эпитаксиального слоя SiC(V) на n⁺-4H-SiC подложке: а — РЭМ-изображение поверхности образца; б — сечение

Fig. 6. The sample for measurement of VAC of the epitaxial layer of SiC(V) on n⁺-4H-SiC substrate: a — REM image of the surface of the sample; b — cross-section

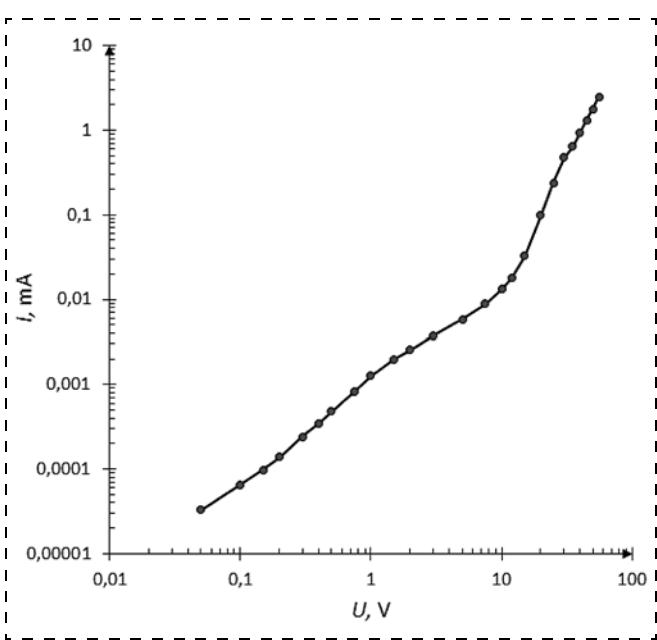


Рис. 7. ВАХ образца при отрицательном потенциале на базовом контакте. Если при малых напряжениях удельное сопротивление слоя ρ_v превышает $10^6 \Omega \cdot \text{см}$, то уже при напряжении ~100 В удельное сопротивление уменьшается на два порядка

Fig. 7. VAC of the sample at the negative potential on the base contact. If at low voltages the specific resistance of layer ρ_v exceeded $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, already at voltage of ~100 V the specific resistance decreased by two orders

блюдается режим токов, ограниченных пространственным зарядом, с квадратичной зависимостью тока от напряжения.

Результаты, полученные в ходе измерения электрофизических параметров эпитаксиального слоя, показали, что при напряжении на управляемом электроде АЭК порядка 500 В, обеспечивающем высокую плотность тока автоэмиссионной эмиссии, уровень токов утечки в цепи управляемого электрода будет слишком высоким. В связи с этим представляют интерес результаты работы [8] и [9], авторы которых показали, что после бомбардировки 4Н—SiC ионами аргона с энергией 53 МэВ можно получать полуизолирующие слои достаточной толщины (~10 мкм) с $\rho_v = 10^8 \dots 10^9 \Omega \cdot \text{см}$ вплоть до напряжений 700 В.

Заключение

Проведенное исследование показало, что увеличение плотности тока и интегрального тока в источниках электронов с автоэмиссионным SiC-катодом на основе упорядоченных матричных многоострийных структур возможно за счет введения в конструкцию дополнительного управляемого электрода, изолированного от SiC-катода эпитаксиальным слоем с высоким удельным сопротивлением. При выборе типа полуизолирующего слоя необходимо учитывать возможную модуляцию сопротивления, обусловленную монополярной инжекцией электронов в эпитаксиальный слой.

В дальнейшем целесообразно проводить исследования в направлении использования радиационных технологий для создания сплейсеров в карбидокремниевых автоэмиссионных источниках электронов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, проект № 03.G25.31.0243.

Список литературы

- Григорьев А. Д., Иванов А. С., Ильин В. А., Лучинин В. В. Вакуумная электроника: ренессанс или стагнация // Наноиндустрия. 2018. Т. 11, № 5. С. 356—368.
- Трубецков Д. И., Краснова Г. М. О современном состоянии сверхвысокочастотных вакуумных электронных и микроэлектронных приборов с управляемой эмиссией // Изв. вузов. ПНД. 2013. Т. 21, № 1. С. 35—39.
- Fang X., Bando Y., Gautam U. K., Ye C. Inorganic semiconductor nanostructures and their field-emission application // J. Mater. Chem. 2008. N. 18, P. 509—522.
- Golubkov V. A., Ivanov A. S., Ilyin V. A., Luchinin V. V., Bogdanov S. A., Chernov V. V., Vikharev A. L. Stabilizing effect of diamond thin film on nanostructured silicon carbide field emission array // J. Vac. Sci. Technol. Nov/Dec 2016. Vol. 34, No. 6. P. 062202-1—062202-5.
- Ivanov O. A., Bogdanov S. A., Vikharev A. L., Luchinin V. V., Golubkov V. A., Ivanov A. S., Ilyin V. A. Emission properties of undoped and boron-doped nanocrystalline diamond

films coated silicon carbide field emitter array // Journal of Vacuum Science and Technology B: Nanotechnology and Microelectronics. 1 March 2018. Vol. 36, Is. 2.

6. Иванов А. С., Голубков В. А., Ильин В. А. и др. Матричный полевой катод с управляющим электродом на основе карбida кремния // 30th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC). 2017.

7. Lampert R., Mark P. Current Injection in Solids. New York: Academic Press, 1970; M.: Mir, 1973.

8. Иванов П. А., Кудояров М. Ф., Козловский М. А. и др. Полуизолирующие слои 4Н-SiC, полученные имплантацией высоконергетических (53 МэВ) ионов аргона в эпитакси-

альные пленки n-типа проводимости // Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50, вып. 7. С. 937—940.

9. Иванов П. А., Кудояров М. Ф., Козловский М. А. и др. Влияние термообработки на электрические характеристики полуизолирующих слоев, полученных с помощью облучения n-SiC высоконергетическими ионами аргона // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44, вып. 6. С. 11—16.

10. Афанасьев А. В., Голубков В. А., Ильин В. А., Лучинин В. В., Пронин В. П., Серков А. В. Матричные автоэмиссионные катоды на основе карбida кремния сnanoструктурой поверхностью // Нано- и микросистемная техника. 2015. № 12(185). С. 49—55.

A. V. Afanas'ev, Associate Professor, **V. A. Golubkov**, engineer, **A. S. Ivanov**, Professor, **V. A. Ilyin**, Associate Professor, **V. V. Luchinin**, Professor, **V. A. Kurtash**, student, **A. V. Serkov**, Engineer, Department of Micro and Nanoelectronics, Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, Russian Federation
e-mail: vavantess@mail.ru

Corresponding author:

Golubkov Vladimir A., engineer, Department of Micro and Nanoelectronics, Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, Russian Federation, e-mail: vavantess@mail.ru

Investigation of a Possibility of Development of a Triode Type Electron Field Source Based on 4H—SiC-Structure with a Semi-Insulating Epitaxial Layer

Received on October 5, 2018

Accepted on October 15, 2018

The aim of the work is to conduct a study concerning development of a source of electrons of a triode type based on the epitaxial structure of " n^+ -4H—SiC — semi-insulating epitaxial layer of 4H—SiC(V)". Based on the simulation results a specific source design with the matrix structure of microtip SiC and a control electrode was proposed. A technological route was developed for manufacturing of the source, including the standard processes for the micro- and nanotechnologies for microelectronics and microsystem technology. The properties of the epitaxially grown layer of 4H—SiC(V) semi-insulating were investigated. It was demonstrated that an increase of the current density and integral current of the cathode was possible due to introduction of an additional control electrode into the structure, isolated from the SiC cathode by an epitaxial layer with high specific resistance. In selection of a type of a semi-insulating layer it is necessary to take into account a possible modulation of the resistance due to an unipolar injection of the electrons into the epitaxial layer. In future, it is advisable to conduct the further research in the direction of employing of the radiation technologies for development of spacers in the silicon carbide field emission sources of electrons.

Keywords: field emission, electron source, semi-insulating silicon carbide, reactive-ion etching, specific resistance

For citation:

Afanas'ev A. V., Golubkov V. A., Ivanov A. S., Ilyin V. A., Luchinin V. V., Kurtash V. A., Serkov A. V. Investigation of a Possibility of Development of a Triode Type Electron Field Source Based on 4H—SiC-Structure with a Semi-Insulating Epitaxial Layer, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2018, vol. 20, no. 12, pp. 719—726.

DOI: 10.17587/nmst.20.719-726

Introduction

Expansion of the functionalities of the devices of the modern vacuum electronics (including the vacuum micro- and nano-electronics) in many respects is defined by the practical use in them of the effective sources of electrons with the field-emission cathodes (FEC), which for some instrument applications are characterized by a number of known advantages in comparison with the traditional cathodes based on the effect of the thermionic emission. A progress in this direction is possible due to realization of the new design-technological solutions, materials and adapted micro- and nanotechnologies of the solid-state electronics and the microsys-

tem technologies [1—3]. Despite the promising future of FEC predicted for the vacuum emission electronics, their practical use in the devices is restrained by the restrictions on the reached values of the current density of the field (autoelectronic) emission and an integrated current of the cathode, and also their insufficient stability. An increase of the emission current and improvement of the stability of operation can be achieved due to application of the silicon carbide, diamonds or their compositions as the materials for the field cathodes of the new materials, and also due to formation on the basis of these materials of the ordered matrix multiple-point structures with a two-level strengthening of the

intensity of the electric field [4, 5, 10]. The density of current of the field emission (~ 100 mA/cm 2) received on the best samples of the cathodes of such configuration are sufficient for certain instrument applications (for example, for tiny x-ray tubes), but they are obviously insufficient for the vacuum devices of the microwave electronics (the necessary densities of the current are $\sim 10\ldots 15$ A/cm 2). The further increase of the density of the current up to the demanded values can be realized in a three-electrode design of a field-emission source of electrons.

Modeling of a FEC cell with the control electrode on the basis of SiC

The research done in LETI [6] demonstrated a basic feasibility of development of a FEC matrix with the control electrode on the basis of SiC, which would be characterized by the density of the current comparable with the densities of the current of the modern cathodes with the thermionic emission. The three-electrode configuration of the source presented in fig. 1 was modeled in MAGIC software package, with the sizes of the separate cell elements of 7×7 μm and the integrated sizes of a cell of 21×21 μm . The cathode-anode distance was 20 μm , while the cathode-control electrode distance was 6 μm .

The result of modeling of the dependence of the current density on the voltage on the control electrode for the accepted configuration of the source is presented in fig. 2. For such a cell the voltage of the initial emission equals to 200 V. At the voltage of 500 V on the control electrode the integrated density of the current taken from a cell exceeds 30 A/cm 2 .

The considered structure of the field-emission source of electrons contains a dielectric spacer with thickness of 6 μm . The use of the spacer as a material for the classical technologies of microelectronics and the microsystem technologies of the dielectrics (for example, SiO $_2$, Si $_3$ N $_4$) is undesirable in view of the mechanical tensions determined by the differences of the temperature coefficients of expansion of SiC cathode and of the dielectric layer. The given work presents a study of the possibility of the use as a spacer material of the semi-insulating silicon carbide alloyed by vanadium in the process of the epitaxial growth.

According to the literary data, depending on the modes of the layer growth and the conditions of doping, it is characterized by the specific resistance of $10^6\ldots 10^{10}$ $\Omega \cdot \text{cm}$, which is acceptable for ensuring of the electric insulation of the control electrode from the cathode of the source of electrons. At that, the above drawbacks, inherent to the classical materials of the dielectric layer, are eliminated. Thus, the developed technological route of FEC of the triode type was focused on the use of the epitaxial structure of " n^+ -4H-SiC(N) — epitaxial layer of 4H-SiC(V)" as the base element of

the created device. Unlike the topology of the field-emission source accepted for modeling, at the manufacturing stage the periodic linear configuration of the arrangement of the areas of emission and control electrodes was used.

The technological route for formation of FEC with a control electrode

The circuit of the technological route for manufacturing of FEC element of a triode type on the basis of the epitaxial structure of n^+ -4H-SiC — 4H-SiC(V) is presented in fig. 3.

The operations done during formation of the given structure can be divided into three basic groups:

- Formation of metallization for the contacts (fig. 3, a—c);
- Photolithography and formation of a topological figure (fig. 3, d—g);
- Formation of a mass of microtips by the method of the reactive-ion etching (RIE) with the use of an aluminum mask (fig. 3, h—j).

The epitaxial layer of the semi-insulating 4H-SiC(V) 1 was grown by the CVD method on a facet (0001 Si) of the substrate of n^+ -4H-SiC and alloyed by vanadium in the course of the growth. The thickness of the layer was 7.5 μm .

The basic ohm contact was formed by the method of the magnetron deposition with the use of Ti and Ni targets. The thickness of the adhesion sublayer of Ti was 15 nm, while the thickness of Ni layer was 200 nm. Fast thermal annealing for linearization of the properties of the contact was done on As One installation (vacuum of 10^{-6} mm of mercury, 1050 °C, 3 min). At that, the specific contact resistance was $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Ni with the intermediate layer of Ti, also deposited by the method of the magnetron deposition, was used as the material of metal film 4. Thickness of Ni film was 300 nm, while thickness of the intermediate layer of Ti was 50 nm. Masking photoresistive coating 5 was deposited on Ti/Ni film and by means of photo mask 6 a photoresistive mask was formed. The metal mask formed by liquid chemical etching 9 served for the subsequent reactive-ion etching of an epitaxial layer to the depth of 7.5 μm . Mass of SiC microtips 10 was created by the method of the reactive-ion etching of the structure through a thin (200 nm) film of Al. The microtips had the form of cones with the curvature radius of about $20\ldots 30$ nm and diameter of the basis ~ 200 nm. The surface density of the microtips in a mass was $\geq 10^8$ cm $^{-2}$. Fig. 4 presents a REM image of FEC made with a linear configuration of the arrangement of the areas of emission and the control electrodes.

Characterization of the epitaxial layer of 4H-SiC(V)

The epitaxial layer of 4H-SiC(V) in FEC with a control electrode has to play the function role of the in-

sulator — spacer with small leakage currents between the control electrode and the cathode. As is known, on the one hand, the presence of the extensive growth defects leads to the heterogeneity of distribution of the compensating impurity of vanadium (and, hence, to occurrence of leakages in the areas with a smaller specific resistance), on the other hand, it worsens the morphology of the surface of the layer and complicates the lithographic processes. In the epitaxial layers, used in the source of the electrons, three characteristic types of the growth defects were observed, the REM images of which are presented in fig. 5.

Presence of such defects in the grown epitaxial layer is connected with a high concentration of vanadium, the initial orientation of the substrate (the growth occurred on the undeflected (0001-Si)-facet), and the effect of inheritance of the defects of *b* type by the epitaxial layer in the course of the growth. Measurements of the current spreading, done by Dimension 3100 scanning probe microscope, demonstrated that in the field of the observed lengthy defects the conductivity of the layer was higher, than on average on the scanned surface.

The characterization of the electrophysical properties of the epitaxial layer of 4H—SiC⟨V⟩ was done on a preliminary formed matrix of (Ti/Ni) contacts (fig. 6). The volt-ampere characteristics were measured by a picoamperemeter — Keithley 6487 source of voltage.

A typical VAC of the contact, measured in a wide range of voltages, is presented in fig. 7. The measurements were done at the negative potential on n^+ -substrate, because such polarity of voltage corresponded to the working one for FEC. At the positive potential on the base contact the kind of VAC changed essentially, which testified to various mechanisms of transportation of the charge carriers at "a direct" and "a return" displacements. The general view of VAC was typical for the structures, in which a monopolar injection of the electrons occurred from the contact into the thin dielectric with the trap centres [7]. At voltages up to ~ 10 V the Ohm law, i.e. the conductivity in the epitaxial layer was observed due to the equilibrium of the charge carriers. With a voltage increase the mode of the currents limited by a spatial charge, with a square-law dependence of the current on voltage, was observed.

The results received during the measurement of the electrophysical parameters of the epitaxial layer demonstrated that at the voltage on the control electrode of FEC of about 500 V, ensuring high density of the current of the autoelectronic emission, the level of the leakage currents in the circuit of the control electrode would be too high. In this connection, of interest are the results of the work [8] and [9], the authors of which demonstrated, that after a bombardment by 4H—SiC ions of argon with 53 MeV energy it was possible to receive the semi-insulating layers of a sufficient thickness ($\sim 10 \mu\text{m}$) with $\rho_v = 10^8 \dots 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ up to the voltages of 700 V.

Conclusion

The carried out research demonstrated, that an increase of the density of the current and of the integrated current in the sources of the electrons with the field-emission SiC cathode on the basis of the ordered matrix multiple-point structures was possible due to introduction into the design of an additional control electrode isolated from the SiC cathode by an epitaxial layer with a high specific resistance. During selection of a type of a semi-insulating layer it is necessary to consider a possible modulation of the resistance determined by a monopolar injection of the electrons in the epitaxial layer.

In future it will be expedient to carry out the research in the direction of the use of the radiation technologies for development of spacers in the silicon-carbide field-emission sources of electrons.

The work was implemented with the financial support of the Ministry of Science of the Russian Federation, project № 03.G25.31.0243.

References

1. Grigor'ev A. D., Ivanov A. S., Ilyin V. A., Luchinin V. V. Vakuumnaja elektronika: renessans ili stagnacija, *Nanoindustrija*, 2018, vol. 11, no. 5, pp. 356—368. 2018.
2. Trubeckov D. I., Krasnova G. M. O sovremennom sostojaniyu sverhvysokochastotnyh vakuumnyh jelektronnyh i mikrojelektronnyh priborov s upravljajemoj jemissiej, *Izv. Vuzov. PND*. 2013. Vol. 21, no. 1, pp. 35—39.
3. Fang X., Bando Y., Gautam U. K., Ye C. Inorganic semiconductor nanostructures and their field-emission application, *J. Mater. Chem.* 2008, no. 18, pp. 509—522.
4. Golubkov V. A., Ivanov A. S., Ilyin V. A., Luchinin V. V., Bogdanov S. A., Chernov V. V., Vikharev A. L. Stabilizing effect of diamond thin film on nanostructured silicon carbide field emission array, *J. Vac. Sci. Technol. B* Nov/Dec 2016, 34 (6), pp. 062202-1—062202-5.
5. Ivanov O. A., Bogdanov S. A., Vikharev A. L., Luchinin V. V., Golubkov V. A., Ivanov A. S., Ilyin V. A. Emission properties of undoped and boron-doped nanocrystalline diamond films coated silicon carbide field emitter array, *Journal of Vacuum Science and Technology B: Nanotechnology and Microelectronics*. March 2018, vol. 36, no. 2, 1.
6. Ivanov A. S., Golubkov V. A., Il'in V. A. i dr. Matrichnyj polevoj katod s upravljajushhim jelektrodom na osnove karbida kremnija, *30th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC)*, 2017.
7. Lampert R., Mark P. *Current Injection in Solids*. New York, Academic Press, 1970; Mir, Moscow, 1973.
8. Ivanov P. A., Kudjarov M. F., Kozlovskij M. A. i dr. Poluzolirujushchie sloi 4H-SiC, poluchennye implantacijey vysokoenergetichnyh (53 MeV) ionov argona v jepitaksial'nye plenki n-tipa provodimosti, *Fizika i tehnika poluprovodnikov*. 2016, vol. 50, no. 7, pp. 937—940.
9. Ivanov P. A., Kudjarov M. F., Kozlovskij M. A. i dr., Vlijanie termoobrabotki na jelektricheskie harakteristiki poluzolirujushhih sloev, poluchennyh s pomosh'ju obluchenija *n*-SiC vysokojenergeticheskimi ionami argona, *Pis'ma v ZTF*, 2018, vol. 44, no. 6, pp. 11—16.
10. Afanas'ev A. V., Golubkov V. A., Il'in V. A., Luchinin V. V., Pronin V. P., Serkov A. V. Matrichnye avtoemissionnye katody na osnove karbida kremniya s nanostrukturirovannoj poverhnost'yu, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2015, no. 12(185), pp. 49—55 (in Russian).

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ SCIENCE OF MATERIALS AND TECHNOLOGICAL BASICS OF MNST

УДК 621.3.049

DOI: 10.17587/nmst.20.727-738

А. А. Попов, магистрант, e-mail: part.94@yandex.ru, Д. В. Билевич, магистрант, e-mail: bilevichdmityr@ya.ru, А. С. Сальников, канд. техн. наук, доц., e-mail: ansalnikov@gmail.com, А. А. Калентьев, канд. техн. наук, доц., e-mail: Alexey.Kalentyev@gmail.com, Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, г. Томск

РЕАЛИЗАЦИЯ СХЕМЫ КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССА ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ПЛАНАРИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ ВИРТУАЛЬНОЙ МЕТРОЛОГИИ

Поступила в редакцию 06.08.2018

Исследованы методы реализации технологии виртуальной метрологии для технологического процесса химико-механической планаризации, применяемого при производстве микроелектроники и микросистемной техники. Проведен анализ данных с датчиков оборудования химико-механической планаризации, а также экстракция дополнительных признаков для повышения предсказательной способности моделей. Разработаны модели на основе методов машинного обучения, позволяющие предсказывать значения средней скорости удаления материала полируемого слоя по данным с датчиков установки химико-механической планаризации.

Ключевые слова: виртуальная метрология, машинное обучение, полупроводниковое производство, химико-механическая планаризация, контроль техпроцессов, предсказательное моделирование, искусственные нейронные сети, линейная регрессия, контроль подложек, метод опорных векторов

Введение

Технологический процесс химико-механической планаризации (ХМП) широко применяется в производстве полупроводниковых интегральных схем для шлифования, полирования и планаризации рельефа поверхности подложек [1]. Для оценки производительности и осуществления контроля техпроцесса ХМП проводят измерения толщины полируемого слоя до и после полирования и далее определяют скорость удаления материала полируемого слоя (*MRR*). На данный момент существуют два основных подхода, используемых для контроля техпроцессов полупроводникового производства: контроль "от партии к партии" (L2L), где этап метрологии проходит небольшая доля всех обрабатываемых пластин, и контроль "от подложки к подложке" (W2W), где контролю подвергается каждая обрабатываемая пластина. С точки зрения стабильности технологии W2W-контроль является более предпочтительным в сравнении со схемой L2L, так как W2W-контроль позволяет уменьшить технологический разброс и обеспечить высокий процент выхода годной продукции. Однако применение та-

кой схемы контроля предполагает измерение результата техпроцесса для каждой пластины, что существенно увеличивает продолжительность производственного цикла.

Для решения данной проблемы была предложена виртуальная метрология (*IM*) — передовая технология контроля, позволяющая предсказывать результат метрологии для каждой подложки на основе данных с датчиков технологической установки и предыдущих результатов физических измерений [2]. В основе технологии виртуальной метрологии лежит поведенческая (предсказательная) модель с использованием методов машинного обучения, в которой результат проведения технологического процесса (физического измерения) является функцией от результатов традиционной метрологии и данных с датчиков установки для текущего и предыдущих этапов производства. Согласно терминологии машинного обучения входные данные (данные с датчиков установки) принято называть признаками, а выходные данные (результаты традиционной метрологии/результаты предсказывания) — ответами. Каждое наблюдение (измерения значений признаков и ответов) приня-

то называть объектом. Стоит отметить, что в настоящее время методы машинного обучения активно применяют при исследовании целого ряда технических задач [3]. Кроме того, существуют исследования, посвященные созданию приборов, принцип работы которых основан на функционировании нейронной сети — одного из наиболее распространенных методов машинного обучения [4].

Системы на основе технологии *VM* были предложены для нескольких типов технологических процессов. Ввиду сложности описания физико-химических процессов, протекающих при проведении ХМП, в работе исследуется возможность применения технологии *VM* для данного типа техпроцесса. Для установления взаимосвязей между переменными процесса и контролируемым параметром был изучен механизм процесса ХМП и существующие физические модели. Процесс полирования был описан на уровне частиц [5], кристалла [6] и подложки [7]. В работе [8] был выполнен обзор и проведено исследование свойств всех перечисленных выше моделей, в результате которого было обнаружено, что на процесс полирования в значительной мере влияет состояние полировальника установки ХМП: скорость полирования значительно снижается без своевременного качественного кондиционирования полировальника. В работе [9] исследовали факторы, влияющие на кондиционирование полировальника. Также было проведено моделирование процесса кондиционирования в целях установления взаимосвязей данного процесса со скоростью полирования [10]. Тем не менее существующие физические модели процесса ХМП не позволяют с достаточной точностью описать поведение его оборудования в реальных условиях производства: ввиду присутствия других неизвестных факторов и параметров среды не удается определить соответствующие коэффициенты модели. В связи с этим наиболее распространенными на сегодняшний день подходами к моделированию процесса ХМП являются методы на основе анализа данных.

При использовании подходов на основе анализа данных виртуальная метрология сводится к задаче восстановления регрессии, где результат метрологии предсказывается моделью на основе методов машинного обучения.

Для реализации технологии *VM* были исследованы и применены как линейные, так и нелинейные методы машинного обучения. Среди линейных наиболее часто используется метод частных наименьших квадратов [11] и регрессия "лассо" [12]. Вариант применения метода частных наименьших квадратов для предсказательного моделирования процесса ХМП был представлен в работе [13]. Искусственные нейронные сети и регрессия на осно-

ве метода опорных векторов являются наиболее распространенными нелинейными методами, используемыми в технологии *VM* [14]. В работе [15] был разработан модуль виртуальной метрологии для контроля толщины пленки, получаемой путем химического осаждения из газовой фазы (*CVD*-осаждения). В качестве математической модели данного модуля выступала нейронная сеть на основе радиальной базисной функции.

Технология химико-механической планаризации

Планаризация — это процесс, используемый при изготовлении полупроводниковых интегральных схем и предназначенный для уменьшения перепада высоты между низшими и высшими точками рельефа на подложке вплоть до получения полностью плоской поверхности по всей ее площади. При изготовлении современных сверхбольших интегральных схем в качестве технологического процесса планаризации используется химико-механическое полирование или планаризация (ХМП) [16]. На рис. 1 представлена схема установки для реализации процесса ХМП. Основным элементом установки является стол, на поверхности которого закреплен полировальник, изготовленный из достаточно мягких синтетических материалов с развитой пористой поверхностью. К поверхности полировальника с контролируемым усилием прижимается полируемая пластина, закрепленная с помощью пленки-носителя во вращающемся вок-

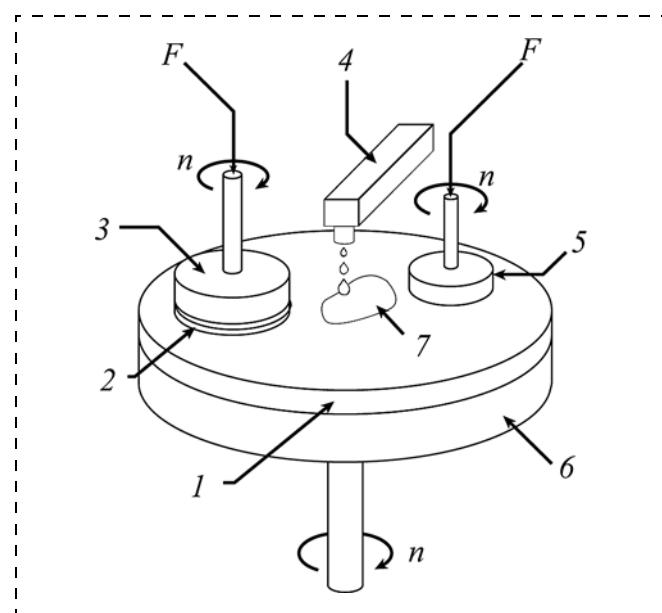


Рис. 1. Схема установки ХМП: 1 — полировальник; 2 — подложка; 3 — головка; 4 — диспенсер для подачи суспензии; 5 — кондиционер; 6 — стол; 7 — суспензия; F — прижимная сила; n — частота вращения

Fig. 1. CMP tool description: 1 — polishing pad; 2 — wafer; 3 — wafer carrier; 4 — slurry dispenser; 5 — dresser; 6 — table; 7 — slurry; F — force; n — rotational frequency

руг собственной оси держателе (головке). На поверхность полировальника через специальный диспенсер подается жидкая суспензия, включающая в свой состав жидкий химический реагент и абразивный порошок с нужным размером твердых частиц. Также в состав установки входит кондиционер, представляющий собой вращающийся абразивный алмазный диск. Кондиционер предназначен для выравнивания поверхности полировальника, поскольку во время полирования пластины последний изнашивается и перед каждым новым процессом требуется выравнивать его поверхность.

Операция планирования полировальника называется кондиционированием и выполняется посредством удаления изношенного слоя полировальника абразивом кондиционера. Ввиду быстрого изнашивания полировальника его необходимо менять после обработки 100–1000 пластин (в зависимости от степени мягкости полировальника).

Описание данных для построения поведенческих моделей

В качестве объекта исследования выступали данные, предоставленные организаторами международного конкурса по машинному обучению РНМ Data Challenge 2016.

Основной целью данного конкурса являлась разработка поведенческой модели процесса ХМП для предсказывания средней скорости удаления материала полируемого слоя [17]. Участникам было предоставлено два набора данных: обучающая и контрольная выборки. Обучающая выборка представляла собой данные с датчиков оборудования ХМП, собранные в течение проведения различных этапов техпроцесса для определенных подложек. MRR была определена по результатам измерений толщины слоя до начала техпроцесса ХМП и после его окончания. Число подложек в обучающей выборке составило 1981 шт., в контрольной — 424 шт.

Обработка данных и экстракция признаков

На предыдущих этапах исследования был проведен предварительный визуальный анализ данных, в ходе которого были устранены выбросы (ошибки измерений MRR). Также проведение анализа позволило выделить три поднабора данных, соответствующих различным режимам проведения техпроцесса. Данные режимы отличаются значениями скорости полирования и номерами камер установки ХМП [18]. В результате исследования данных для выявленных режимов было обнаружено, что в некоторых камерах подложки обрабатывались значительно дольше, чем в остальных: среднее время полирования пластин в камере 1

сравнимо с суммарным временем полирования пластин в камерах 2 и 3, а среднее время полирования в камере 4 приблизительно равно среднему времени полирования в камерах 5 и 6. В связи с этим при формировании признаков для обучения предсказательной модели значения данных с датчиков усредняли в соответствии со средним временем полирования. Отдельные признаки были получены при усреднении по времени обработки в камере 1 и по суммарному времени обработки в камерах 2, 3. По аналогии были определены средние значения данных с датчиков, полученных во время обработки пластин в камере 4 и за общее время обработки пластин в камерах 5, 6.

При построении предсказательных моделей следует проводить предварительный анализ признаков, поскольку не все параметры влияют на результат техпроцесса. В данном исследовании признаки из исходного набора данных отбирали на основе физической модели на уровне частиц, описанной в работе [8]. В связи с этим из списка входных параметров был удален признак "состояние воды в кондиционере".

В процессе анализа данных было установлено, что значения скоростей удаления материала полируемого слоя для подложек, которые обрабатывались последовательно друг за другом, взаимосвязаны между собой. Пусть $MRR(t)$ — средняя скорость удаления материала при обработке текущей подложки, тогда $MRR(t - 1)$ — средняя скорость удаления материала при обработке предыдущей подложки. Исходный набор данных был отсортирован по начальному времени полирования подложек, после чего были построены диаграммы разброса $MRR(t)$ и $MRR(t - 1)$ для первого поднабора данных, как показано на рис. 2, a. Также было установлено, что коэффициент корреляции между средней скоростью удаления материала для текущей и предыдущих подложек имеет наибольшее значение, если относительно текущей $MRR(t)$ рассматривается первая предыдущая подложка $MRR(t - 1)$ (рис. 2, b).

Таким образом, при построении предсказательных моделей в качестве дополнительного входного параметра (признака) был использован предыдущий результат метрологии (MRR для предыдущих подложек). Для того чтобы учесть в предсказательных моделях износ оборудования ХМП, также был экстрагирован дополнительный набор признаков. В исходных данных с датчиков оборудования имеются переменные, характеризующие износ отдельных частей установки ХМП. В ходе исследования было сделано предположение, что если рецепт процесса (потоки суспензий, давление, частота вращения) не изменяется значительно с течением времени, то на скорость удаления материала в зна-

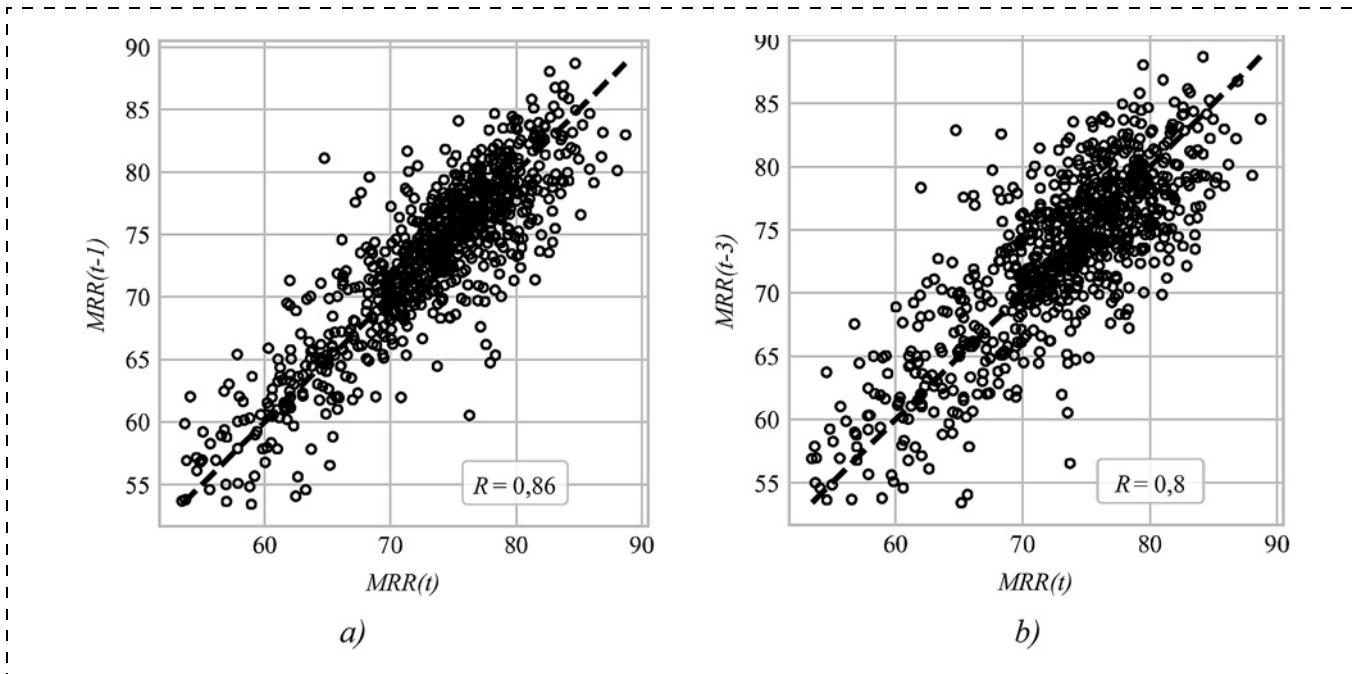


Рис. 2. Диаграмма разброса значений MRR : a — для t -й и $(t - 1)$ -й подложек; b — для t -й и $(t - 3)$ -й подложек
Fig. 2. Diagram of the spread of MRR values: a — for the t -th and $(t - 1)$ -th wafers; b — for the t -th and $(t - 3)$ -th wafers

чительной мере будет влиять изменение параметров оборудования (т.е. степень износа отдельных компонентов установки). Для проверки данной гипотезы была разработана регрессионная модель на основе метода k ближайших соседей [19]. Суть метода ближайшего соседа заключается в том, чтобы по заданному объекту найти такой ответ в обучающей выборке, которому соответствует объект с минимальным различием признакового описания. Обобщение метода на случай k ближайших соседей позволяет найти k ближайших объектов к интересующему объекту в обучающей выборке и усреднить ответы для данных объектов.

В качестве признаков данной модели были использованы переменные, характеризующие износ оборудования, а именно: износ пленки-носителя; кондиционера; полировальника; столика кондиционера; мембранны; поверхностного слоя головки.

В качестве ответов выступали результаты измерений MRR . После обучения модели на вход поступают значения параметров изнашивания оборудования, и алгоритм находит в обучающей выборке k объектов, для которых отличие от входных параметров изнашивания минимально. Ответом алгоритма является усредненное значение MRR . В ходе эксперимента были построены регрессионные модели для всех режимов по данным обучающей выборки. Для тестирования моделей использовали данные контрольной выборки. Результаты тестирования регрессионной модели на основе метода k

ближайших соседей по второму поднабору данных представлены на рис. 3, a).

Также было установлено, что существует оптимальный параметр регрессионной модели (число ближайших соседей k), при котором коэффициент корреляции между измеренным и предсказанным значениями MRR принимает наибольшее значение (рис. 3, b). С учетом дополнительных признаков для обучения поведенческих моделей было доступно более 40 входных параметров.

Для уменьшения размерности задачи был применен метод отбора признаков на основе статистического F -теста [20]. Суть метода заключается в вычислении коэффициентов корреляции между отдельными признаками и соответствующими ответами. Далее на основе рассчитанных коэффициентов вычисляется статистический критерий Фишера и определяется соответствующий уровень значимости. Уровень значимости характеризует вероятность того, что включение данного признака в модель окажется неправильным. Следовательно, в модель необходимо включать признаки, для которых было получено минимальное значение уровня значимости. Для автоматизации процедуры отбора признаков были определены соответствующие пороговые значения для каждого поднабора данных.

Для проверки эффективности использования дополнительных признаков было построено три поведенческих модели процесса ХМП на основе линейной регрессии для каждого из поднаборов

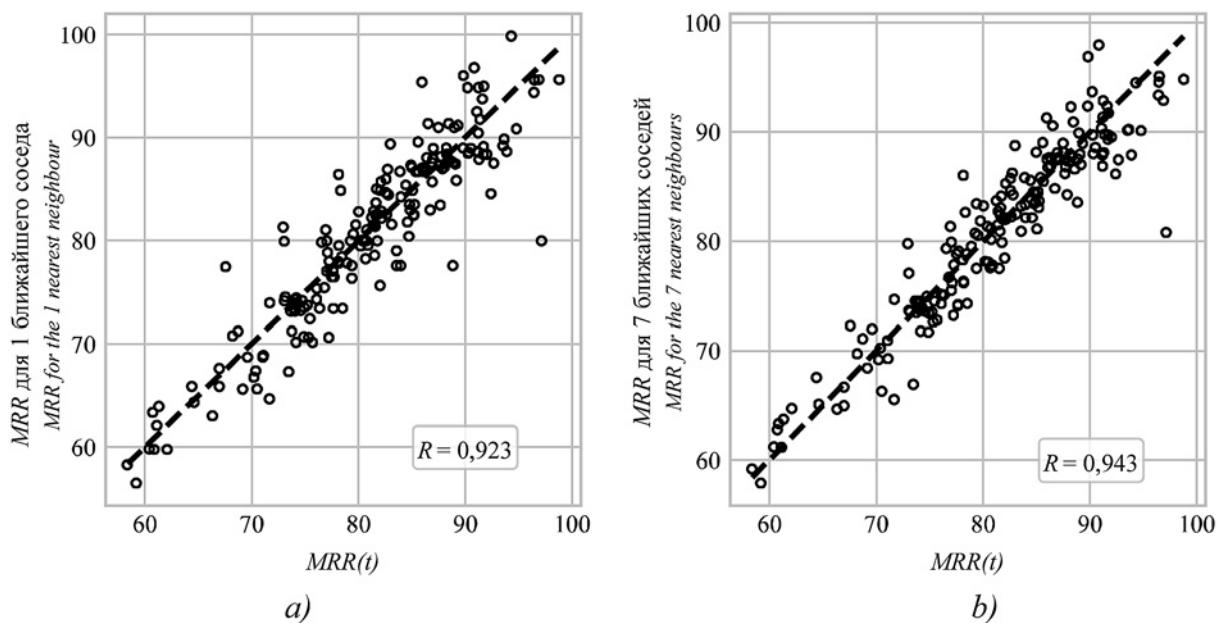


Рис. 3. Диаграмма разброса измеренных и предсказанных значений MRR : а — при $k = 1$; б — при $k = 7$

Fig. 3. Diagram of the spread of the measured and predicted values of MRR : a — for $k = 1$; b — for $k = 7$

данных. Предсказанные значения скорости удаления материала полирующего слоя, полученные с помощью данных моделей, были объединены в таблицу и сравнивались со значениями контрольной выборки. В табл. 1 представлены значения коэффициента детерминации [21] и средней квадратичной ошибки при использовании дополнительных признаков и без них.

При построении поведенческих моделей на основе линейной регрессии использовался описанный ранее метод отбора признаков. Из табл. 1 видно, что применение дополнительных признаков позволяет существенно уменьшить ошибку предсказания MRR .

Построение предсказательных моделей

Для оценки предсказательной способности модели на всей контрольной выборке предсказанные ответы для трех поднаборов данных были объединены в общую таблицу. Далее рассчитывали показатели точности для данных контрольной выборки и общей таблицы предсказанных ответов. Общие показатели точности для трех наборов данных представлены на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что на уровне всей контрольной выборки построенные модели на основе линейной регрессии обладают высокой точностью: средняя абсолютная ошибка предсказания MRR в процентах ($MAPE$) составляет 2,35 %, в то время как коэффициент детерминации равен 0,991. В процес-

Таблица 1
Table 1

Оценки качества регрессионных моделей с различными признаками

Estimations of the quality of the regression models with various features

Критерий качества модели <i>Criterion of quality of a model</i>	Тип входных параметров модели (признаков) <i>Types of the input parameters of the models (features)</i>		
	Средние значения данных с датчиков установки и время полирования <i>Average values of the data from the sensors of the tool and the polishing time</i>	Средние значения данных с датчиков установки, время полирования и MRR для предыдущих подложек <i>Average values of the data from the sensors of the tool, the time of polishing and MRR for the previous wafers</i>	Средние значения данных с датчиков установки, время полирования и MRR для предыдущих подложек и MRR для k ближайших соседей по степени износа оборудования <i>Average values of the data from the sensors of the tool, the time of polishing and MRR for the previous wafers and MRR for k nearest neighbors by the degree of the usage of the equipment</i>
Средняя квадратичная ошибка MSE <i>Quadratic mean MSE</i>	20.97	10.60	7.64
Коэффициент детерминации R^2 <i>Coefficient of determination R^2</i>	0.976	0.988	0.991

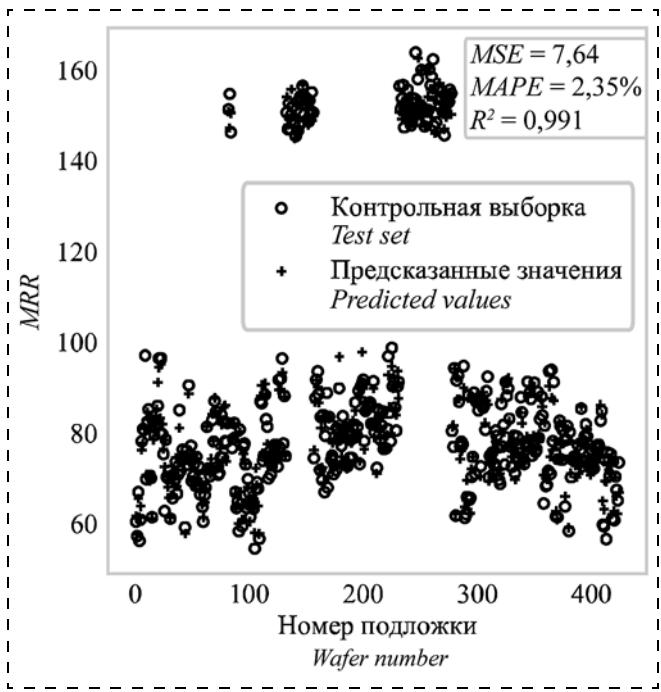


Рис. 4. Результат построения предсказательной модели на основе линейной регрессии

Fig. 4. Result of construction of the predictive model on the basis of the linear regression

се исследования были также построены поведенческие модели процесса ХМП на основе следующих методов машинного обучения:

- метод опорных векторов;
- искусственная нейронная сеть;
- композиция решающих деревьев.

В табл. 2 представлены оценки предсказательной способности построенных моделей на уровне всей контрольной выборки, а также для отдельных поднаборов данных. В целях сравнения также приведены оценки для модели на основе линейной регрессии.

Из табл. 2 видно, что все использованные методы способны предсказывать значение *MRR* с высокой точностью. В качестве предсказательной модели процесса ХМП можно использовать так называемую интегрированную модель, где для каждого поднабора данных используется метод машинного обучения, для которого было получено наименьшее значение ошибки предсказания (*MSE*, *MAPE*) и наибольший коэффициент детерминации *R²*. Исходя из значений ошибок, представленных в табл. 2, интегрированная поведенческая модель может включать в себя следующие методы машинного обучения:

- искусственная нейронная сеть для первого поднабора данных (режим *A*, камеры 4, 5, 6);
- метод опорных векторов для второго поднабора данных (режим *B*, камеры 4, 5, 6);
- линейная регрессия для третьего поднабора данных (режим *A*, камеры 1, 2, 3).

Заключение

В данной работе предложен вариант реализации технологии *IM* для процесса ХМП. Для построения предсказательных моделей были использованы следующие методы машинного обучения: ли-

Таблица 2
Table 2

Результаты построения предсказательных моделей процесса ХМП
Results of construction of the predictive models of the CMP process

Номер поднабора данных <i>Numbers of the data subsets</i>	Критерий качества модели <i>Quality criteria of the model</i>	Метод машинного обучения <i>Machine learning method</i>			
		Линейная регрессия <i>Linear regression</i>	Метод опорных векторов <i>Support vector regression</i>	Искусственная нейронная сеть <i>Artificial neural network</i>	Композиция решающих деревьев <i>Tree ensembles</i>
I режим А, камеры 4, 5, 6 <i>I mode A, chambers 4, 5, 6</i>	<i>MSE</i> <i>MAPE</i> <i>R²</i> <i>R</i>	5.96 2.47 0.855 0.926	5.92 2.47 0.856 0.927	5.90 2.45 0.857 0.926	6.17 2.49 0.850 0.923
II режим B, камеры 4, 5, 6 <i>II mode B, chambers 4, 5, 6</i>	<i>MSE</i> <i>MAPE</i> <i>R²</i> <i>R</i>	8.20 2.54 0.887 0.943	8.08 2.54 0.889 0.943	8.33 2.53 0.886 0.942	8.13 2.53 0.888 0.943
III режим А, камеры 1, 2, 3 <i>III mode A, chambers 1, 2, 3</i>	<i>MSE</i> <i>MAPE</i> <i>R²</i> <i>R</i>	10.01 1.60 0.307 0.643	10.12 1.62 0.299 0.641	10.06 1.61 0.303 0.646	10.74 1.65 0.256 0.630
Вся контрольная выборка <i>The whole of the control sample</i>	<i>MSE</i> <i>MAPE</i> <i>R²</i> <i>R</i>	7.64 2.35 0.991 0.996	7.59 2.36 0.991 0.996	7.68 2.34 0.991 0.996	7.82 2.36 0.991 0.996

нейная регрессия, искусственная нейронная сеть, регрессия на основе метода опорных векторов, композиция решающих деревьев. Эффективность данных моделей была протестирована на данных международного конкурса по машинному обучению PHM Data Challenge 2016. Задача данного конкурса состояла в корректном предсказании средней скорости удаления материала полируемого слоя — ключевого параметра контроля производительности процесса ХМП.

В процессе исследования был проведен анализ данных с датчиков оборудования ХМП, выявлены режимы для построения поведенческих моделей, а также дополнительные признаки, введение которых позволило существенно повысить предсказательную способность всех использованных методов машинного обучения. Предложенный метод построения предсказательных моделей может применяться для поведенческого моделирования других технологических процессов полупроводникового производства.

Дальнейшие исследования будут направлены на повышение робастности предсказательных моделей и применение предложенных методов для контроля техпроцессов действующего производства в реальном времени.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (договор (соглашение) № 12906ГУ/2018 от 27.04.2018 г.).

Список литературы

1. Steigerwald J. M., Murarka S. P., Gutmann R. J. Chemical mechanical planarization of microelectronic materials. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2007. 337 p.
2. Chang Y., Kang Y., Hsu C. et al. Virtual Metrology Technique for Semiconductor Manufacturing // The 2006 IEEE International Joint Conference on Neural Network Proceedings, Vancouver, BC. 2006. pp. 5289–5293.
3. Ходашинский И. А., Дель В. А., Анфилофеев А. Е. Выявление вредоносного сетевого трафика на основе ансамблей деревьев решений // Доклады ТУСУР. 2014. Т. 32. Вып. 2. С. 202–206.
4. Малышев К. В. Квазипериодические полупроводниковые короткие сверхрешетки для нейроподобных сетей // Нано- и микросистемная техника. 2015. № 2 (175). С. 45–52.
5. Luo J., Dornfeld D. A. Material removal mechanism in chemical mechanical polishing: theory and modeling // IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing. 2001. Vol. 14, N. 2. P. 112–133.
6. Stine B. E., Ouma D. O., Divecha R. R. et al. Rapid characterization and modeling of pattern-dependent variation in chemical-mechanical polishing // IEEE Transactions on Semiconductor manufacturing. 1998. Vol. 11, N. 1. P. 129–140.

7. Hocheng H., Tsai H. Y., Chen L. J. A kinematic analysis of CMP based on velocity model // Proc. of the second CMP-MIC Conference, Santa Clara. 1997. P. 277–280.

8. Luo J., Dornfeld D. A. Integrated modeling of chemical mechanical planarization for sub-micron IC fabrication. From particle scale to feature, die and wafer scales. Berlin: Springer-Verlag, 2004. 331 p.

9. Tso P. L., Ho S. Y. Factors influencing the dressing rate of chemical mechanical polishing pad conditioning // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2007. Vol. 33, N. 7–8. P. 720–724.

10. Yeh H. M., Chen K. S. Development of a pad conditioning simulation module with a diamond dresser for CMP applications // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2010. Vol. 50, N. 1–4. P. 1–12.

11. Hirai T., Kano M. Adaptive virtual metrology design for semiconductor dry etching process through locally weighted partial least squares // IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing. 2015. Vol. 28, N. 2. P. 137–144.

12. Park C., Kim S. B. Virtual metrology modeling of time-dependent spectroscopic signals by a fused lasso algorithm // Journal of Process Control. 2016. Vol. 42. P. 51–58.

13. Hirai T., Hazama K., Kano M. Application of locally weighted partial least squares to design of semiconductor virtual metrology // 2014 IEEE Conference on Control Applications (CCA), Juan Les Antibes. 2014. P. 1771–1776.

14. Su Y., Lin T. Cheng F. et al. Accuracy and real-time considerations for implementing various virtual metrology algorithms // IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing. 2008. Vol. 21, N. 3. P. 426–434.

15. Khan A. A., Moyne J. R., Tilbury D. M. An approach for factory-wide control utilizing virtual metrology // IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing. 2007. Vol. 20, N. 4. P. 364–375.

16. Данилина Т. И., Кагадей В. А., Анищенко Е. В. Технология кремниевой наноэлектроники: учебное пособие. Томск: В-Спектр, 2011. 265 с.

17. PHM Data Challenge 2016 / The Prognostics and Health Management Society. Electronic data. New York, 2016. URL: <https://www.phmsociety.org/events/conference/phm/16/data-challenge> (access date 15.07.2018).

18. Попов А. А., Билевич Д. В., Сидорюк Т. Ю. Визуальный анализ данных технологического процесса химико-механической планаризации для построения поведенческой модели // Сб. избранных статей научной сессии ТУСУР. Томск: В-Спектр, 2018. Ч. 2. С. 144–147.

19. Воронцов К. В. Математические методы обучения по прецедентам (теория обучения машин) // MachineLearning.ru. Профессиональный информационно-аналитический ресурс, посвященный машинному обучению, распознаванию образов и интеллектуальному анализу данных. 2011. URL: <http://www.machinelearning.ru/wiki/images/6/6d/Voron-ML-1.pdf> (дата обращения: 09.07.2018).

20. Сенин А. Методы отбора переменных в регрессионные модели // Технологии анализа данных / BaseGroup Labs. Электрон. дан. URL: <https://basegroup.ru/community/articles/feature-selection> (дата обращения: 18.07.2018).

21. Коэффициент детерминации // MachineLearning.ru. Профессиональный информационно-аналитический ресурс, посвященный машинному обучению, распознаванию образов и интеллектуальному анализу данных. URL: <http://www.machinelearning.ru> (дата обращения: 07.07.2018).

A. A. Popov, Student of Solid State Electronics Master's program, e-mail: part.94@yandex.ru,
Bilevich D. V., Student of Solid State Electronics Master's program, e-mail: bilevichdmitry@ya.ru,
Salnikov A. S., Ph. D., Associate professor, e-mail: ansalnikov@gmail.com,
Kalentyev A. A., Ph. D., Associate professor, e-mail: Alexey.Kalentyev@gmail.com
Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, 634050, Russian Federation

Corresponding author:

Popov Artem A., Student of Solid State Electronics Master's program, Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, 634050, Russian Federation, e-mail: part.94@yandex.ru

Implementation of the Virtual Metrology-Based Control Process over the Chemical-Mechanical Planarization

Received on August 06, 2018
Accepted on September 10, 2018

Chemical mechanical planarization is widely applied in the modern semiconductor manufacturing as an essential wafer polishing process. The CMP process performance is evaluated by measuring of the layer thickness before and after polishing and calculation of the material removal rate. The latter was chosen as one of the main performance indicators of the CMP process. The currently employed process of control of the systems of wafer processing strongly depends on the physical measurements ensured by the metrological instruments. A continuous node scaling results in a demand for measuring of the quality of every wafer after each process step in order to track the wafer faults. However, this is a costly and time consuming process. In recent decades a virtual metrology was proposed as a solution for the wafer-to-wafer control. This technology allows prediction of the crucial process performance indicators without using extra metrology tools. The core component of the virtual metrology is a predictive model based on machine learning techniques. The paper deals with implementation of the virtual metrology for a chemical mechanical planarization process control applied in microelectronics and the microelectromechanical systems. An analysis of the sensor data of a chemical mechanical planarization tool was carried out. Additional features were extracted in order to increase the predictive strength of the machine learning models. The models for prediction of a material removal rate by the sensor data of a chemical mechanical planarization tool were developed.

Keywords: virtual metrology, machine learning, semiconductor manufacturing, chemical mechanical planarization, process control, predictive modeling, artificial neural networks, linear regression, wafer-to-wafer control, support vector machine, material removal rate, KNN regression

For citation:

Popov A. A., Bilevich D. V., Salnikov A. S., Goryainov A. E. Implementation of the Virtual Metrology-Based Control Process over the Chemical-Mechanical Planarization, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2018, vol. 20, no. 12, pp. 727–738.

DOI: 10.17587/nmst.20.727-738

Introduction

The technological process of the chemical-mechanical planarization (CMP) is applied in the manufacturing of the semiconductor integrated circuits for grinding, polishing and planarization of the relief of the surface of the wafers [1]. For evaluation of the productivity and implementation of the control over the technological process of CMP, measurements are done of the thickness of the polished layer before and after the polishing, and the speed is defined of the removal of the material of the polished layer (*MRR*). There are two basic approaches used for control of the technological processes in the semiconductor manufacturing: "lot-to-lot control" (L2L), in which only a small share of all the processed wafers go through the metrology stage, and "wafer-to-wafer control", which envisages control for each processed wafer. From the point of view of the technology stability the W2W control is more preferable in comparison with L2L: because W2W control allows us to reduce the technological spread and to ensure a

high yield. However, application of such a system envisages measurement of the result of the technological process for each wafer, which increases essentially the duration of the production cycle.

For solving of the problem a virtual metrology (*VM*) was suggested, an advanced control technology allowing us to predict a result of the metrology for each wafer on the basis of the sensor data from a technological installation and previous results of the physical measurements [2]. At the heart of *VM* technology is the behavioral (predictive) model based on machine learning methods, in which the result of carrying out of a technological process (physical measurement) is a function of the results of the traditional metrology and the data from the installation sensors for the current and the previous production stages. According to the machine learning terminology, the input data (the data from the installation sensors) are usually called features, while the output data (results of the traditional metrology/results of prediction) are called outputs. Each observation (measurement of the values of the features and the out-

puts) is usually called an object. It is necessary to point out, that the machine learning methods are used actively for research of a number of technical problems [3]. Besides, there are the research works devoted to creation of the devices, the principle of operation of which is based on functioning of a neural network — one of the most widespread methods of the machine learning [4].

The systems based on *VM* technology are suggested for several types of the technological processes. In view of the complexity of the description of the physical and chemical processes proceeding during CMP, in this work we study a possibility of application of *VM* technology for the given type of the technological process. In order to establish the interrelations between the process variables and the controllable parameter, the mechanism of the CMP process and the existing physical models were studied. The polishing process was described at the level of the particles [5], the die [6] and the wafer [7]. In [8] a review and a research were done of the properties of all the above models, as a result of which it was discovered that the polishing process is to a great extent influenced by the state of the polishing pad of a CMP installation: the speed of polishing reduces considerably without a quality conditioning of the polishing pad. In [9] the factors were studied, influencing the conditioning of the polishing pad. Also a modeling was done of the conditioning process for the purpose to establish the relationships between the conditioning and the speed of polishing [10]. Nevertheless, the existing physical models of the CMP process do not allow us to describe with sufficient accuracy the behavior of the CMP equipment in the real conditions of manufacturing: in view of the presence of the other unknown factors and parameters of the environment it is not possible to define the corresponding coefficients of the model. In this connection the most widespread approaches to modeling of the CMP process are the methods on the basis of the data analysis.

In case of the use of the approaches based on the data analysis, the virtual metrology boils down to the regression problem, where the result of the metrology is predicted by the model based on the methods of machine learning.

For realization of the *VM* technology both the linear and nonlinear methods of machine learning were investigated and applied. Among the linear ones the most frequently used one is the least-squares method [11] and the "lasso" regression [12]. The version of application of least-squares method for predictive modeling of the CMP process is presented in [13]. The artificial neural networks and support vector regression are the most wide-spread non-linear methods applied in the *VM* technology [14]. In [15] a virtual metrology module was developed for control of the thickness of the film obtained by the chemical vapor deposition (CVD deposition). The role of the mathematical model for this

module was played by the neural network based on radial basis function.

Technology of the chemical-mechanical planarization

Planarization is the process used for manufacturing of the semiconductor integrated circuits and intended for reduction of the height difference between the lowest and the highest points of the relief on a wafer up to obtaining completely flat surface on all of its area. During manufacturing of the modern very large scale integrated circuits, as the technological process of surface flattening, the chemical-mechanical polishing or planarization (CMP) is used [16]. Fig. 1 presents a description of an installation for the CMP process. The basic element of the installation is a table on the surface of which a polishing pad is fixed, made of rather soft synthetic materials with a developed porous surface. To the polishing pad's surface a plate intended for polishing is fixed with a controllable force by means of a film-carrier in a holder (wafer carrier) rotating around its own axis. To the surface of the polishing pad through a special dispenser a liquid slurry is supplied, which has in its composition a liquid chemical reagent and an abrasive powder with the necessary size of the solid particles. The installation also incorporates a dresser (conditioner), which is a rotating abrasive diamond disk. The dresser is intended for the surface alignment of the polishing pad, because during the plate polishing the latter wears out, and before each new process its surface should be smoothed out.

Operation of planarization of the polishing pad is called conditioning and is carried out by removal of the worn out layer of the polishing pad by the dresser abrasive. In view of a fast wearing out of the polishing pad, it has to be changed after processing of 100—1000 plates (depending on the softness degree of the polishing pad).

Description of the data for construction of the behavioral models

The object of the research was the data provided by the organizers of PHM Data Challenge 2016, international competition in machine learning.

The main objective of the given competition was development of the behavioral model of the CMP process for prediction of the average material removal rate [17]. The participants were provided with two sets of data: the training sample and the test sample. The training sample was the data from the sensors of the CMP equipment, collected during carrying out of various stages of the technological process for certain wafers. *MRR* was defined by the results of the measurements of the thickness of a layer before the beginning of the CMP technological process and after its termination. The number of the wafers in the training sample was 1981 pieces, and in the test sample — 424 pieces.

Data processing and extraction of features

At the previous stages of investigation a preliminary visual analysis of the data was done, in the course of which outliers (errors in measurements of *MRR*) were eliminated. Besides, the analysis allowed us to distinguish three subsets of the data corresponding to various modes of the technological process. The given modes have different values of the rate of polishing and numbers of chambers of the CMP tool [18]. As a result of the research of the data for the above modes it was revealed, that in some chambers the wafers were processed for much longer time, than in the other ones: the average time of polishing of the wafers in chamber 1 was comparable with total time of polishing of wafers in chambers 2 and 3, while the average time of polishing in chamber 4 was approximately equal to the average time of polishing in chambers 5 and 6. In this connection during extraction of the features for training of the predictive model, the data values from the sensors were averaged according with the average time of polishing. Certain features were obtained by averaging the time of processing in chamber 1 and by the total time of processing in chambers 2 and 3. In a similar way, the average data values were defined, which were obtained from the sensors during processing of the wafers in chamber 4 and during the total time of processing of the wafers in chambers 5 and 6.

During construction of the predictive models it is necessary to carry out a preliminary analysis of the features, because not all the parameters influence the result of the technological process. In the given research, the features from the initial data set were selected on the basis of a physical model at the level of particles, described in [8]. In this connection, the features of "the state of water in the dresser" was removed from the list of the input parameters.

In the course of the data analysis it was established, that the values of the material removal rate for the wafers, which were processed consistently, one after another, were interconnected among themselves. Let $MRR(t)$ be the average material removal rate during processing of a current wafer, then $MRR(t - 1)$ would be the average material removal rate during processing of the previous wafer. The initial set of data was sorted out by the initial time of polishing of the wafers, after which diagrams of the spread of $MRR(t)$ and $MRR(t - 1)$ were constructed for the first subset of the data, as is shown in fig. 2, a. It was also established that the correlation coefficient between the average material removal rate for the current and previous wafers had the biggest value, if the first previous wafer $MRR(t - 1)$ was considered in relation to the current $MRR(t)$ (fig. 2, b).

Thus, during construction of the predictive models, as an additional input parameter (feature) the previous result of the metrology (*MRR* for the previous wafers) was used. In order to consider in the predictive models

the usage of the CMP equipment, an additional set of features was also extracted. The initial data from the equipment sensors also contain the variables characterizing the usage of separate parts of the CMP tool. During research an assumption was made, that if the process recipe (the flows of slurry, pressure, frequency of rotation) do not change considerably with the time, the material removal rate will be influenced appreciably by the change of the equipment parameters (i.e. degree of the usage of the separate components of the tool). For verification of the given hypothesis a regression model was developed on the basis of *k*-nearest neighbors [19]. The essence of the method of the nearest neighbor is to find in the training sample the neighbor output of the current object with a minimal distinction in the features. Generalization of the method in case of *k* of the nearest neighbors allows us to find *k* nearest neighbors of the current object in the training sample and to average the outputs for the given objects.

As the features of the given model, the variables, characterizing the usage of the equipment were used, namely: usage of the film-carrier; dresser; polishing pad; dresser table; membrane; and the surface layer of the wafer carrier.

As the outputs, the results of the *MRR* measurements were used. After training of the model, the values of the usage parameters were supplied to the input and the algorithm found the *k* objects in the training sample, for which the difference from the input usage parameters was minimal. The output of the algorithm is the averaged value of *MRR*. During an experiment the regression models were constructed for all the modes by the data of the training sample. For testing of the models, the data of the test sample were used. The results of testing of the regression model based on the *k* nearest neighbors using the second subset are presented in fig. 3, a.

It was also established, that there was the optimal parameter of the regression model (the number of the nearest neighbors *k*), at which the correlation coefficient between the measured and predicted values of *MRR* acquired the greatest value (fig. 3, b). With the account of the additional features over 40 input parameters are available for training of the behavioral models.

The method for selection of the features on the basis of the statistical *F-test* was applied for reduction dimensionality of the problem [20]. The essence of the method consists in calculation of the correlation coefficients between the separate features and the corresponding outputs. Further, on the basis of the calculated coefficients the Fisher's statistical criterion is calculated and the corresponding significance value is defined. The significance value characterizes the probability of the fact that inclusion of the given feature in the model will appear to be wrong. Hence, it is necessary to include in the model the features, for which the minimal level of the significance value was received. For automation of

the procedure of selection of features, the corresponding threshold values for each subset of the data were defined.

For verification of the efficiency of the use of the additional features, three behavioral models of the CMP process on the basis of the linear regression were constructed for each of the data subsets. The predicted values of the material removal rate, obtained by means of the given models, are integrated in table 1 and are compared with the values of the test sample. Table 1 presents the values of the coefficient of determination [21] and mean squared error (*MSE*) during the use of the additional features and without them.

During construction of the behavioral models on the basis of the linear regression, the above-described method for selection of features was used. From table 1 it is visible, that application of the additional features allows us to reduce essentially the error of prediction of *MRR*.

Construction of the predictive models

For estimation of the predictive ability of the model in the whole of the control sample the predicted outputs for the three subsets of the data were integrated in a common table. Further, the accuracy criteria for the data of the test sample and the common table of the predicted output were calculated. The accuracy criteria, common for the three data sets, are presented in fig. 4.

From fig. 4 it is visible, that at the level of the whole of the control sample the models constructed on the basis of the linear regression have high accuracy: the average absolute error of *MRR* prediction in percentage (MAPE) is 2.35 %, while the determination coefficient is equal to 0.991. In the course of the research, the behavioral models of the CMP process were also constructed on the basis of the following methods of machine learning:

- Support vector regression;
- Artificial neural network;
- Tree ensembles.

Table 2 presents estimations of the predictive ability of the constructed models at the level of the whole of the test sample, and also for separate subsets of the data. For comparison purposes, estimations for the model on the basis of the linear regression are also presented.

From table 2 it is visible, that all the used methods can predict *MRR* value with high accuracy. As a predictive model of the CMP process we can use the so called integrated model, in which for each subset of data the method of machine learning is used, for which the lowest value of the prediction error (*MSE*, MAPE) and the highest value of the determination coefficient R^2 were obtained. Proceeding from the values of the errors presented in table 2, the integrated behavioral model can include in itself the following methods of machine learning:

- Artificial neural network for the first subset of the data (mode *A*, chambers 4, 5 and 6);

- Support vector regression for the second subset of the data (mode *B*, chambers 4, 5 and 6);
- Linear regression for the third subset of the data (mode *A*, chambers 1, 2 and 3).

Conclusion

The given work presents a version for realization of the VM technology for the CMP process. For construction of the predictive models the following methods of machine learning were used: linear regression, artificial neural network, support vector regression and tree ensembles. The efficiency of the given models was tested on the data of PHM Data Challenge 2016, international competition on machine learning. The problem of the given competition consisted in an accurate prediction of the average material removal rate — the key parameter of the control of the efficiency of the CMP process.

In the course of the research an analysis was done of the data from the sensors of the CMP equipment, and the modes were distinguished for construction of the behavioral models, and also the additional features, the introduction of which allowed us to raise essentially the predictive ability of all the used methods of machine learning. The proposed method for the predictive models construction can be applied to the behavioral modeling of the other technological processes of the semiconductor manufacturing.

The further research will be aimed to increase of the robustness of the predictive models and application of the proposed methods for the control of the technological processes of the existing productions in real time.

The work was done with the financial support of the Foundation for assistance to development of small forms of enterprises in the scientific and technical sphere (contract (agreement) № 12906GU/2018 of 27.04.2018).

References

1. Steigerwald J. M., Murarka S. P., Gutmann R. J. *Chemical mechanical planarization of microelectronic materials*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag, 2007, 337 p.
2. Chang Y., Kang Y., Hsu C. et al. Virtual metrology technique for semiconductor manufacturing, *The 2006 IEEE International Joint Conference on Neural Network Proceedings*, Vancouver, BC, 2006, pp. 5289–5293.
3. Hodashinskij I. A., Del' V. A., Anfilof'ev A. E. Vyjavlenie vredonosnogo setevogo trafika na osnove ansamblej derev'ev reshenij, *Doklady TUSUR*, 2014, vol. 32, is. 2, pp. 202–206 (in Russian).
4. Malyshev K. V. Kvaziperiodicheskie poluprovodnikovye korotkie sverhreshetki dlja nejropodobnyh setej, *Nano- i Mikrosistemnaja Tehnika*, 2015, vol. 175, no. 2, pp. 52–56 (in Russian).
5. Luo J., Dornfeld D. A. Material removal mechanism in chemical mechanical polishing: theory and modeling, *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, 2001, vol. 14, no. 2, pp. 112–133.
6. Stine B. E., Ouma D. O., Divecha R. R. et al. Rapid characterization and modeling of pattern-dependent variation in chemical-mechanical polishing, *IEEE Transactions on Semiconductor manufacturing*, 1998, vol. 11, no. 1, pp. 129–140.

7. Hocheng H., Tsai H. Y., Chen L. J. A kinematic analysis of CMP based on velocity model, *Proc. of the second CMP-MIC Conference*, Santa Clara, 1997, pp. 277–280.
8. Luo J., Dornfeld D. A. *Integrated modeling of chemical mechanical planarization for sub-micron IC fabrication. From particle scale to feature, die and wafer scales*, Berlin, Springer-Verlag, 2004, 331 p.
9. Tso P. L., Ho S. Y. Factors influencing the dressing rate of chemical mechanical polishing pad conditioning, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2007, vol. 33, no. 7–8, pp. 720–724.
10. Yeh H. M., Chen K. S. Development of a pad conditioning simulation module with a diamond dresser for CMP applications, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2010, vol. 50, no. 1–4, pp. 1–12.
11. Hirai T., Kano M. Adaptive virtual metrology design for semiconductor dry etching process through locally weighted partial least squares, *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, 2015, vol. 28, no. 2, pp. 137–144.
12. Park C., Kim S. B. Virtual metrology modeling of time-dependent spectroscopic signals by a fused lasso algorithm, *Journal of Process Control*, 2016, vol. 42, pp. 51–58.
13. Hirai T., Hazama K., Kano M. Application of locally weighted partial least squares to design of semiconductor virtual metrology, *2014 IEEE Conference on Control Applications (CCA)*, Juan Les Antibes, 2014, pp. 1771–1776.
14. Su Y., Lin T. Cheng F. et al. Accuracy and real-time considerations for implementing various virtual metrology algorithms, *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, 2008, vol. 21, no. 3, pp. 426–434.
15. Khan A. A., Moyne J. R., Tilbury D. M. An approach for factory-wide control utilizing virtual metrology, *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, 2007, vol. 20, no. 4, pp. 364–375.
16. Danilina T. I., Kagadej V. A., Anishhenko E. V. *Tekhnologija kremnievoj nanojelektroniki: uchebnoe posobie*, Tomsk, V-Spektr, 2011, 265 p. (in Russian).
17. PHM Data Challenge 2016, The Prognostics and Health Management Society, New York, 2016, Retrieved from <https://www.phmsociety.org/events/conference/phm/16/data-challenge> (access date 15.07.2018).
18. Popov A. A., Bilevich D. V., Sidorjuk T. Ju. Vizual'nyj analiz dannyh tehnologicheskogo processa himiko-mehanicheskoy planarizacii dlja postroenija povedencheskoy modeli, *Sbornik izbrannyyh statej nauchnoj sessii TUSUR*, Tomsk, V-Spektr, 2018, part. 2, pp. 144–147 (in Russian).
19. Voronecov K. V. Matematicheskie metody obucheniya po precedentam (teoriya obuchenija mashin), MachineLearning.ru. Professional'nyj informacionno-analiticheskij resurs, posvjashchennyj mashinnomu obucheniju, raspoznavaniju obrazov i intellektual'nomu analizu dannyh, 2011, Retrieved from <http://www.machinelearning.ru/wiki/images/6/6d/Voron-ML-1.pdf> (access date: 09.07.2018) (in Russian).
20. Senin A. Metody otbora peremennyyh v regres-sionnye modeli, Tehnologii analiza dannyh, BaseGroup Labs, Retrieved from <https://basegroup.ru/community/articles/feature-selection> (access date: 18.07.2018) (in Russian).
21. Kojefficient determinacii, MachineLearning.ru, Professional'nyj informacionno-analiticheskij resurs, posvjashchennyj mashinnomu obucheniju, raspoznavaniju obrazov i intellektual'nomu analizu dannyh, Retrieved from <http://www.machinelearning.ru> (access date 07.07.2018) (in Russian).

УДК 542.6.063

DOI: 10.17587/nmst.20.738-744

В. Е. Пауткин, канд. техн. наук, гл. специалист,
АО "НИИФИ", г. Пенза, e-mail: inercial@niifi.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОСКОСТЕЙ КРЕМНИЕВЫХ СТРУКТУР, ПОЛУЧЕННЫХ ТРАВЛЕНИЕМ В РАСТВОРЕ ГИДРОКСИДА КАЛИЯ

Поступила в редакцию 06.07.2018

Рассмотрены особенности поверхностей кремния, полученных методом анизотропного жидкостного травления. Приведены результаты экспериментальных исследований основных кристаллографических плоскостей кремния, полученных травлением в растворе гидроксида калия, которые показывают увеличение параметров шероховатости (R_a , R_z) плоскостей в ряду $\{100\} \rightarrow \{111\} \rightarrow \{110\}$, что может быть связано с различием плотности упаковки атомов в указанных плоскостях.

Ключевые слова: микромеханические датчики, кристаллографические плоскости, анизотропное травление, шероховатость поверхности кремния

Введение

Монокристаллический кремний характеризуется чрезвычайно малыми потерями упругой энергии, что делает его отличным материалом для изготовления высокодобротных механических колебательных систем микромеханических устройств, чувствительных элементов микромеханических датчиков. Несмотря на это в таких микромеханических структурах, как мембранны, резонаторы и т.п.,

возникают потери упругой энергии, снижающие добротность структур. Одним из механизмов потерь упругой энергии являются потери, связанные с дефектами кристаллической решетки, в частности с поверхностными дефектами [1]. К числу таких дефектов можно отнести микронеровности на травленых поверхностях кремния, шероховатость поверхности, определяющую важные эксплуатационные свойства изделий, такие как прочность и герметичность соединений [2].

Одним из основных методов получения микроструктур является жидкостное анизотропное травление кремния в щелочных травителях. В настоящее время это хорошо отработанная технология, позволяющая формировать кремниевые кристаллы чувствительных элементов датчиков заранее заданной конфигурации [3]. В то же время до настоящего времени механизм анизотропного жидкостного травления не может быть достоверно описан на основе известных моделей, что вызывает затруднение при моделировании микромеханических структур в случае их формирования посредством жидкостного анизотропного травления или делает моделирование невозможным [4].

В связи с этим большое значение при изготовлении микромеханических кремниевых структур играет практическая сторона данного вопроса [5]. Отработка конкретных режимов анизотропного травления позволяет добиваться приемлемых результатов в части повторяемости процессов травления: скорости травления, значения углового и бокового подтрава под защитную маску, значений шероховатости и микронеровностей формируемых травленых поверхностей.

Качество травленой поверхности кремния

Травленые поверхности кремния могут иметь весьма разное качество. Каждое приложение микромеханических датчиков предъявляет определенные требования к поверхностям, имеющим функциональное значение, поэтому при выборе кристаллографической ориентации пластин, условий

проведения процесса травления и топологии маски для травления необходимо учитывать качество получаемых травлением кристаллографических плоскостей и граней.

Актуальность данной темы подтверждена многочисленными исследованиями, проводимыми в целях оценки качества и параметров формируемых кремниевых микроструктур, в частности параметров шероховатости травленых поверхностей кремния различной кристаллографической ориентации. При этом были использованы анизотропные травители, такие как гидроксид калия (КОН) и гидроксид тетраметиламмония (ТМАН) различной концентрации.

Например, в работе [6] показано, что введение добавок (Triton-x-100) в анизотропный раствор 25 %-го ТМАН существенно улучшает шероховатость травленой поверхности {110}, что снижает рассеяние отраженного оптического пучка за счет улучшения микронеровности кремниевых микрозеркал. Низкая шероховатость наклонных поверхностей кремния также приводит к хорошей оптической передаче конических волноводов [7]. Показано влияние добавки изопропилового спирта (ИПС) в раствор КОН при травлении кремния ориентации (100) на параметры формируемых поверхностей [8].

В табл. 1 представлены результаты измерений параметров травленых в анизотропных травителях поверхностей кремния, сделанных разными авторами.

Таблица 1
Table 1

Параметры поверхностей кремния
Silicon Surface Parameters

Плоскость <i>Plane</i>	Параметры травленой поверхности <i>Parameters of etched surface</i>	Используемый травитель <i>Etchant used</i>	Добавки <i>Supplements</i>	Источник <i>Source</i>
(110)	Высота микронеровностей до 0,46 мкм <i>Height of asperities up to 0.46 μm</i>	3 М КОН	Трет-бутанол $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ <i>Tert-butanol</i> $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	[9]
(110)	Высота микронеровностей до 0,34 мкм <i>Height of asperities up to 0.34 μm</i>	3 М КОН	Изопропиловый спирт (ИПС) <i>Isopropyl alcohol (IPA)</i>	
(110)	481 nm	29 % КОН, 78 °C	—	[10]
(100)	Высота микронеровностей: <i>Height of asperities</i> 1.317 nm 6.005 nm 19.687 nm 38.003 nm	35 % КОН: 40 °C 50 °C 60 °C 70 °C	—	[11]
(100)	Ra = 110 nm	10 % ТМАН	—	[12]
	Ra = 7 nm	25 % ТМАН	ПАВ (NC-200, полиоксиэтилен-алкил-фенил-эфир) <i>SAS (NC-200, polyoxyethylene alkyl phenyl ether)</i>	
(111)	Высота микронеровностей: <i>Height of asperities:</i> 5... 30 nm	34 % КОН	—	[13]

Результаты экспериментальных исследований

Травление топологического рисунка. При проведении исследований были использованы двусторонне полированные пластины монокристаллического кремния ЭКЭС-0,01 ориентации (100), диаметром 76 мм, толщиной 400 ± 10 мкм. Защитной массой при травлении служил термически выращенный оксид кремния толщиной $1,1 \pm 0,1$ мкм. Топологию маски для травления формировали методами фотолитографии по слою оксида кремния. Мaska содержала 10 тестовых областей для травления размерами $0,5 \times 2,0$ мм. Размер окон под травление выбран исходя из возможности проведения измерения глубины травления индикатором стрелочным 1 МИГ (ГОСТ 9696—82). Анизотропный травитель — 25 %-ный раствор KOH, температура процесса составляла 96...98 °C.

Для получения травленых поверхностей {100}, {111} использовали кремниевые пластины и условия, указанные выше. Стороны маски для травления ориентировались вдоль кристаллографического направления [110] (рис. 1, a). Глубина травления составляла 150 ± 5 мкм. При таких условиях формируются наклонные боковые грани {111} под углом 54,7° к начальной плоскости (100).

Для получения травленых поверхностей {110} стороны топологической маски ориентировались вдоль направления [100] (рис. 1, b). Глубина травления составляла 200 ± 5 мкм. При этом вертикальные стенки формируемых структур образованы плоскостями {110}.

Условия измерений. Для оценки параметров поверхности использовали оптический профилометр PF-60 (Mitaka Kohki Co., Ltd, Япония) с датчиком точной автофокусировки для измерения текстуры поверхности.

Измерения проводили в условиях, свободных от пыли, вибраций и прямых солнечных лучей,

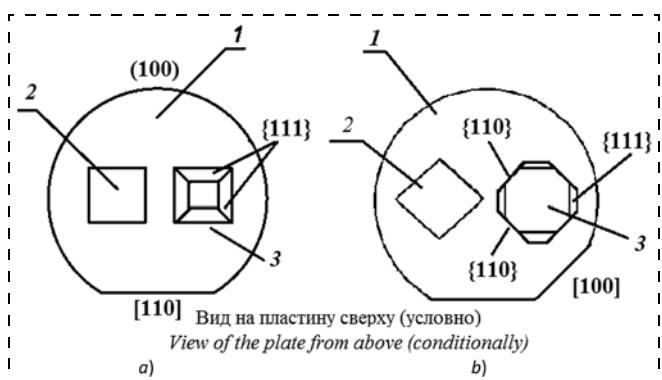


Рис. 1. Топология маски для травления: 1 — кремниевая пластина; 2 — окна под травление; 3 — окончательная фигура травления

Fig. 1. Etching mask topology: 1 — silicon wafer; 2 — windows under etching; 3 — the final etching figure

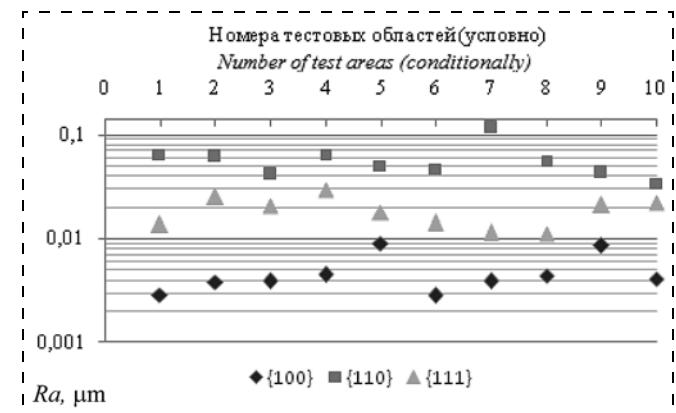


Рис. 2. Значение среднего арифметического отклонения профиля, Ra (логарифмический масштаб вертикальной оси)

Fig. 2. The value of the arithmetic average of the profile deviation, Ra (logarithmic scale of the vertical axis)

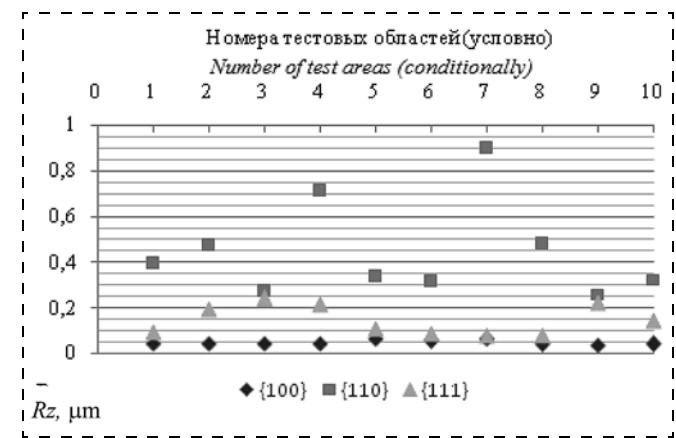


Рис. 3. Высота неровностей профиля, Rz

Fig. 3. Height of profile irregularities, Rz

при температуре окружающей среды в диапазоне $+21\ldots24$ °C, относительной влажности 50 ± 10 % [14]. Измеряемую поверхность предварительно обдували сжатым воздухом.

Параметры профилометра. При проведении измерений задавали следующие параметры [15]:

- базовая длина 0,08 мм;
- длина оценки 0,4 мм;
- полная длина трассировки 0,5 мм;
- шаг (*pitch*) 0,2 мкм;
- выходные данные по ГОСТ Р ИСО 4287—2014.

Результаты измерений. Результаты измерений параметров полученных поверхностей представлены в табл. 2 и отображены на графиках (рис. 2, 3).

Пример полученных профилограмм травленых поверхностей представлен на рис. 4, электронные фотографии поверхностей приведены на рис. 5.

Результаты проведенных исследований показывают увеличение параметров шероховатости (R_a , R_z) плоскостей в ряду {100} → {111} → {110}.

Плоскости {110} имеют повышенную шероховатость по сравнению с плоскостями {100}, {111}. Из

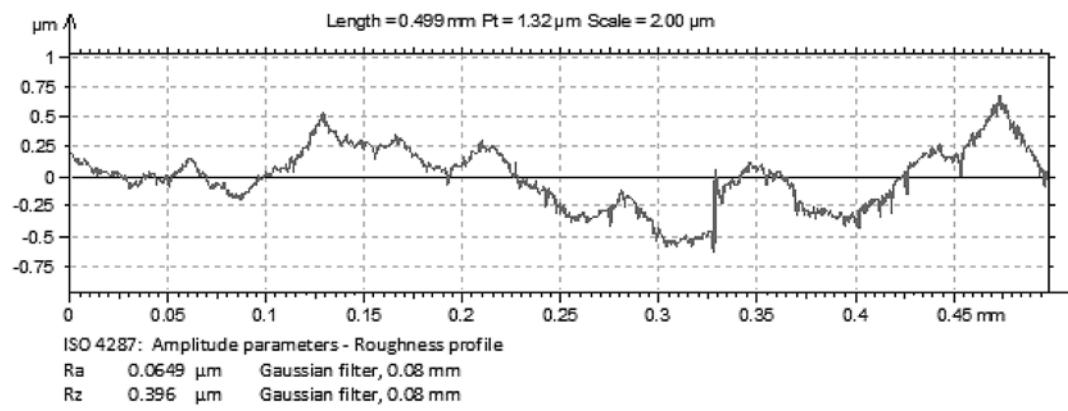


Рис. 4. Профилограмма травленой поверхности {110}

Fig. 4. Profilogram of etched surface {110}

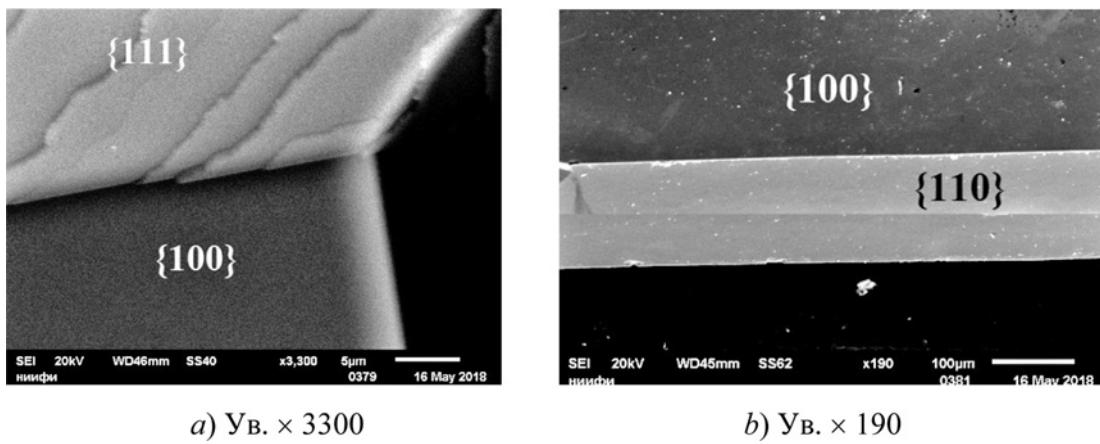


Рис. 5. Электронные фотографии полученных жидкостным анизотропным травлением плоскостей {100}, {111} (а); плоскости {110} (б).
Электронный микроскоп JEOL JSM-6610LV

ряда источников известно, что такая плоскость состоит из граней типа {144} или {155} [16], что и приводит к текстуре поверхности с большими значениями шероховатости.

Плоскость {111} имеет волнообразный характер (рис. 5, а), связанный, по-видимому, с погрешностью проведения фотолитографии (отклонение топологической маски от заданного кристаллографического направления).

Некоторое расхождение с данными, представленными в табл. 1, может быть связано с различными параметрами проведения процесса травления — зависимостью качества поверхности от глубины и ширины травления (от геометрических размеров топологической маски), а также с проведением процесса измерений (влияющие факторы при тактильных измерениях — это радиус наконечника, длина профиля, при оптических измерениях на их результат влияет размер оцениваемой области). В настоящее время затруднительно найти значения, измеренные в стандартных условиях и

Таблица 2
Table 2
Параметры исследованных поверхностей
Parameters of the investigated surfaces

№ п/п No. p/p	Плоскость {100} Plane {100}		Плоскость {110} Plane {110}		Плоскость {111} Plane {111}	
	Ra, μm	Rz, μm	Ra, μm	Rz, μm	Ra, μm	Rz, μm
1	0.00284	0.042	0.0649	0.396	0.0137	0.094
2	0.00385	0.042	0.0624	0.472	0.025	0.196
3	0.00388	0.042	0.0413	0.274	0.0206	0.242
4	0.00447	0.044	0.0656	0.712	0.0294	0.216
5	0.00906	0.064	0.0509	0.336	0.018	0.108
6	0.00282	0.055	0.0474	0.314	0.0142	0.086
7	0.00388	0.065	0.119	0.898	0.0114	0.08
8	0.00445	0.041	0.0565	0.482	0.0112	0.081
9	0.0086	0.039	0.0431	0.26	0.0211	0.224
10	0.0041	0.041	0.0344	0.326	0.022	0.147
Среднее значение Average value	0.0048	0.0475	0.0586	0.4470	0.0187	0.1474

подходящие для сравнения как эталонные. Другая причина расхождений данных может быть связана с маркой применяемого кремния, концентрацией используемого травителя, применением различных добавок в травящий раствор и, что особенно важно, чистотой применяемых материалов и химических веществ.

Заключение

Проведенные экспериментальные исследования травления кремния в растворе гидроксида калия показывают увеличение параметров шероховатости (R_a , R_z) плоскостей в ряду $\{100\} \rightarrow \{111\} \rightarrow \{110\}$, что может быть связано с различием плотности упаковки атомов в указанных плоскостях. Минимальные значения параметров R_a , R_z для плоскостей $\{100\}$ могут быть связаны с условиями проведения экспериментальных работ — травлением полированной пластины с кристаллографической ориентацией рабочей поверхности в плоскости $\{100\}$, в отличие от исследованной плоскости $\{110\}$, сформированной глубоким травлением в объеме кремниевой пластины.

Список литературы

1. Yang Y., Ono T., Esashi. Surface effects and high quality factors in ultra thin single-crystal silicon cantilevers // Appl. Phys. Lett., 2000. Vol. 77. P. 3860–3862.
2. Анульев В. И. Справочник конструктора-машиностроителя: В 3-х т. Т. 1. — 5-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1980. 728 с.
3. Соколов Л. В., Жуков А. А., Парфенов Н. М., Анульев А. Е. Анализ современных технологий объемного микропрофилирования кремния для производства чувствительных элементов датчиков и МЭМС // Нано- и микросистемная техника. 2014. № 10. С. 27–35.
4. Соколов Л. В., Парфенов Н. М. Технологические особенности формирования трехмерных МЭМС // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 11. С. 19–26.
5. Веселов Д. С., Воронов Ю. А. Особенности применения жидкостного травления кремния в технологии изготовления МЭМС-структур // Датчики и системы. 2016. № 4. С. 26–28.
6. Resnik D., Vrtacnik D., Aljancic U., Mozek M., Amon S. The role of Triton surfactant in anisotropic etching of $\{110\}$ reflective planes on $\{100\}$ silicon // Journal of Micromechanics and Microengineering, Vol. 15, No. 6. P. 1174–1184.
7. Holly R., Hingerl K. Fabrication of silicon vertical taper structures using KOH anisotropic etching // Microelectronic Engineering. 2006. Vol. 83. P. 1430–1433. doi: 10.1016/j.mee.2006.01.078.
8. Monteiro T. S., Kastytis P., Goncalves L. M., Minas G., Cardoso S. Dynamic Wet Etching of Silicon through Isopropyl Alcohol Evaporation // Micromachines. 2015. No. 6. P. 1534–1545; doi: 10.3390/mi6101437.
9. Rola K. P., Zubel I. Modifying of etching anisotropy of silicon substrates by surface active agents // Central European Journal of Physics. Vol. 9, No. 2. 2011. P. 410–416. DOI: 10.2478/s11534-010-0114-9.
10. Kim H.-S., Kim J.-M., Bang Y.-S., Song E.-S., Ji C.-H., Kim Y.-K. Fabrication of a vertical sidewall using double-sided anisotropic etching of $\langle 100 \rangle$ oriented silicon // J. Micromech. Microeng. 2012. Vol. 22 (095014 (11 p.). doi: 10.1088/0960-1317/22/9/095014
11. Tang M., QLiu A., Agarwaland A., Habib M. H. A single-mask substrate transfer technique for the fabrication of high-aspect-ratio micromachined structures // J. Micromech. Microeng. 2007. Vol. 17. P. 1575–1582. doi: 10.1088/0960-1317/17/8/021.
12. Pal P., Sato K., Gosalvez M. A., Shikida M. An improved anisotropic wet etching process for the fabrication of silicon MEMS structures using a single etching mask // MEMS 2008, Tucson, AZ, USA, January 13–17, 2008.
13. Kilpinen P. KOH anisotropic silicon etching for MEMS accelerometer fabrication // Doctoral dissertations. 65/2014. Aalto University publication series. 157 p.
14. ГОСТ 12.1.005–88. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. М.: Стандартинформ, 2008. 48 с.
15. ГОСТ 2789–73. Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики. М.: Стандартинформ, 2005. 7 с.
16. Sato K. et al. Roughening of single-crystal silicon surface etched by KOH water solution // Sensors and Actuators. 1999. No. 73. P. 122–130.

V. E. Pautkin, Ph. D., Chief Specialist, inercial@niifi.ru,
Scientific Research Institute of Physical Measurements, Penza, 440026, Russian Federation.

Corresponding author:

Pautkin Valery E., Ph. D., Chief Specialist, Scientific Research Institute of Physical Measurements, Penza, 440026, Russian Federation, e-mail: PVE1976@yandex.ru.

Investigation of the Planes of Silicon Structures Obtained by Etching in a Solution of Potassium Hydroxide

Received on July 06, 2018
Accepted on August 01, 2018

The features of silicon surfaces obtained by the method of anisotropic liquid etching are considered. The results of experimental studies of the main crystallographic silicon planes obtained by etching in a solution of potassium hydroxide are presented which show an increase in the roughness parameters (R_a , R_z) of the planes in the $\{100\} \rightarrow \{111\} \rightarrow \{110\}$ series, which may be due to the difference in the packing density of the atoms in the indicated planes.

Keywords: micromechanical sensors, crystallographic planes, anisotropic etching, roughness of the silicon surface

For citation:

Pautkin V. E. Investigation of the Planes of Silicon Structures Obtained by Etching in a Solution of Potassium Hydroxide, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2018, vol. 20, no. 12, pp. 738–744.

DOI: 10.17587/nmst.20.738-744

Introduction

The monocrystalline silicon is characterized by extremely small losses of elastic energy, which makes it an excellent material for the manufacture of high-quality mechanical oscillatory systems of micromechanical devices, sensitive elements of micromechanical sensors. Despite this, such micromechanical structures as membrane resonators and so, the losses of elastic energy occurs, reducing the quality of the structures. One of the mechanisms of losses of elastic energy is the loss associated with lattice defects, in particular with surface defects [1]. Such defects can be attributed to unevenness of etched silicon surfaces, surface roughness, identifying the important performance properties of products, such as strength and tightness of the compounds [2].

One of the main methods for producing microstructures is the liquid anisotropic etching of silicon in alkaline etchants. Currently, it is a well-developed technology that allows the formation of silicon crystals sensitive elements of sensors of a predetermined configuration [3]. At the same time, the mechanism of anisotropic liquid etching cannot be reliably described on the basis of known models, which makes it difficult to simulate micromechanical structures in the case of their formation by means of liquid anisotropic etching or makes modeling impossible [4].

Concerning this, the great importance in the manufacture of micromechanical silicon structures plays the practical side of this issue [5]. The testing of specific modes of anisotropic etching allows us to achieve acceptable results in terms of the repeatability of etching processes: etching rates, values of angular and lateral touch-up under a protective mask, roughness values and micro irregularities of the etched surfaces being formed.

Quality of the etched silicon surface

Etched silicon surfaces can have very different qualities. Each application of micromechanical sensors imposes certain requirements on surfaces that have functional significance, therefore the selection of the crystallographic orientation of the wafer, the etching process conditions and the topology of the etching mask is necessary to consider the quality of the etching of the crystallographic planes and edges.

The relevance of the subject is confirmed by numerous studies conducted for the purpose of assessment of quality and parameters generated silicon microstructures, in particular, the roughness parameters of etched silicon surfaces of various crystallographic orientation.

Thus it was used anisotropic etchants such as potassium hydroxide (KOH) and tetramethylammonium hydroxide (TMAH) of various concentrations.

For example, in [6] it is shown that the introduction of additives (Triton-x-100) in an anisotropic solution of 25 % TMAH significantly improves the roughness of the etched surface {110}, which reduces the scattering of the reflected optical beam by improving the unevenness of silicon micromirrors. The low roughness of the inclined surfaces of silicon also leads to good optical transmission of conical waveguides [7]. The effect of the addition of isopropyl alcohol (IPA) in a KOH solution during etching of silicon of orientation (100) on the parameters of the surfaces being formed is shown [8].

Table 1 shows the results of measurements of parameters of silicon surfaces etched in anisotropic etchants made by different authors.

The results of experimental studies

Etching of the topological pattern. In the studies we used two-sided polished plates of single-crystal EKES-0.01 of orientation (100) with a diameter of 76 mm and thickness of $400 \pm 10 \mu\text{m}$. Thermally grown silicon oxide with a thickness of $1.1 \pm 0.1 \mu\text{m}$ served as a protective mass during etching. The topology of etching mask formed by photolithography and the layer of silicon oxide. The mask contained 10 test areas for etching with dimensions of $0.5 \times 2.0 \text{ mm}$. The sizes of the windows for etching are selected based on the possibility of measuring the depth of etching with an arrow indicator 1 MIG GOST 9696—82. The anisotropic etchant — 25 % solution of KOH, the process temperature — $96\ldots98^\circ\text{C}$.

To obtain etched surfaces {100}, {111}, the silicon plates and the conditions indicated above were used. The sides of the etching mask were oriented along the [110] crystallographic direction (fig. 1, a). The etching depth was $150 \pm 5 \mu\text{m}$. Under such conditions, sloping {111} side faces are formed at an angle of 54.7° to the initial plane (100).

To obtain etched surfaces {110}, the sides of the topological mask were oriented along the [100] direction (fig. 1, b). The etching depth was $200 \pm 5 \mu\text{m}$. At the same time, the vertical walls of the structures being formed are formed by {110} planes.

Measurement conditions. An optical profilometer PF-60 (*Mitaka Kohki Co., Ltd*, Japan) with an accurate auto focus sensor for measuring surface texture was used.

The measurements were carried out under conditions free from dust, vibrations and direct sunlight, at an ambient temperature in the range of +21...24 °C, relative humidity 50±10 % [14]. The measured surface was pre-cleaned with compressed air.

The parameters of the profilometer. The following parameters were set during measurement [15]:

- base length — 0.08 mm;
- evaluation length — 0.4 mm;
- full trace length — 0.5 mm;
- pitch — 0.2 μm;
- output data in accordance with GOST R ISO 4287:2014.

Measurement results. The results of measurements of the obtained surfaces parameters are presented in table 2 and displayed on figs. 2, 3.

An example of the obtained profilograms of etched surfaces is shown in fig. 4, the electronic photographs of the surfaces are shown in fig. 5.

The results of the conducted studies show an increase in the roughness parameters (R_a , R_z) of the planes in the row $\{100\} \rightarrow \{111\} \rightarrow \{110\}$.

The $\{110\}$ planes have an increased roughness compared with the $\{100\}$, $\{111\}$ planes. From a number of sources it is known that such a plane consists of faces of the type $\{144\}$ or $\{155\}$ [16], which leads to the texture of the surface with large roughness values.

The $\{111\}$ plane has a wave-like character (fig. 5, a), apparently connected with the error in photolithography (deviation of the topological mask from a given crystallographic direction).

Some discrepancy with the data presented in Table 1 may be due to different parameters of the etching process — the dependence of the surface quality on the depth and width of etching (on the geometric dimensions of the topological mask), as well as on the measurement process (the influencing factors in tactile measurements are the tip radius, profile length, optical measurements their result is influenced by the size of the estimated area). At present, it is difficult to find values measured under standard conditions and suitable for comparison as reference ones. Another reason for discrepancies in data may be related to the grade of silicon used, the concentration of the etchant, the use of various additives in the etching solution and, most importantly, the purity of used materials and chemicals.

Conclusion

Experimental studies of silicon etching in potassium hydroxide solution show an increase in the roughness parameters (R_a , R_z) of planes in the $\{100\} \rightarrow \{111\} \rightarrow \{110\}$ row, which may be due to the difference in the packing density of atoms in these planes. The minimum values of the R_a , R_z parameters for the $\{100\}$ planes can be related to the experimental conditions — by etching a

polished plate with a crystallographic orientation of the working surface in the $\{100\}$ plane, unlike the studied $\{110\}$ plane formed by deep etching in the silicon wafer volume.

References

1. Yang Y., Ono T., Esashi. Surface effects and high quality factors in ultra thin single-crystal silicon cantilevers, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, vol. 77, pp. 3860–3862.
2. Anur'yev V. I. *Spravochnik konstruktora — mashinostroyeniya*: V 3-kh t. T. 1. — 5-ye izd., pererab. i dop. (Handbook of the constructor — machine builder: In 3 volumes, vol. 1. — 5 th ed., Pererab. and additional.). Moscow: Mashinostroyeniye, 1980, 728 p. (in Russian).
3. Sokolov L. V., Zhukov A. A., Parfenov N. M., Anurov A. E. Analiz sovremennoy tehnologij obemnogo mikroprofilirovaniya kremnija dlja proizvodstva chuvstvitelnyh elementov datchikov i MEMS, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2014, no. 10, pp. 27–35. (in Russian).
4. Sokolov L. V., Parfenov N. M. Tehnologicheskie osobennosti formirovaniya trehmernyh MEMS, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2011, no. 11, pp. 19–26 (in Russian).
5. Veselov D. S., Voronov Yu. A. *Datchiki i sistemy*, 2016, no. 4, pp. 26–28 (in Russian).
6. Resnik D., Vrtacnik D., Ajancic U., Mozek M., Amon S. The role of Triton surfactant in anisotropic etching of $\{110\}$ reflective planes on (100) silicon, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 15, no. 6, pp. 1174–1184.
7. Holly R., Hingerl K. Fabrication of silicon vertical taper structures using KOH anisotropic etching, *Microelectronic Engineering*, 2006, vol. 83, pp. 1430–1433. doi: 10.1016/j.mee.2006.01.078.
8. Monteiro T. S., Kastytis P., Goncalves L. M., Minas G., Cardoso S. Dynamic Wet Etching of Silicon through Isopropanol Alcohol Evaporation, *Micromachines*, 2015, no. 6, pp. 1534–1545; doi: 10.3390/mi6101437.
9. Rola K. P., Zubel I. Modifying of etching anisotropy of silicon substrates by surface active agents, *Central European Journal of Physics*, 2011, vol. 9, no. 2, pp. 410–416. DOI: 10.2478/s11534-010-0114-9.
10. Kim H.-S., Kim J.-M., Bang Y.-S., Song E.-S., Ji C.-H., Kim Y.-K. Fabrication of a vertical sidewall using double-sided anisotropic etching of $<100>$ oriented silicon, *J. Micromech. Microeng.*, 2012, vol. 22. 095014 (11 pp.). doi: 10.1088/0960-1317/22/9/095014
11. Tang M., Qiu A., Agarwala A., Habib M. H. A single-mask substrate transfer technique for the fabrication of high-aspect-ratio micromachined structures, *J. Micromech. Microeng.*, 2007, vol. 17, pp. 1575–1582. doi: 10.1088/0960-1317/17/8/021.
12. Pal P., Sato K., Gosalvez M. A., Shikida M. An improved anisotropic wet etching process for the fabrication of silicon MEMS structures using a single etching mask, *MEMS 2008, Tucson, AZ, USA, January 13–17, 2008*.
13. Kilpinen P. *KOH anisotropic silicon etching for MEMS accelerometer fabrication*. Doctoral dissertations. 65/2014. Aalto University publication series. ISBN (printed) 978-952-60-5679-1. 157 p.
14. Obshchiye sanitarno-gigienicheskiye trebovaniya k vozdukhу rabochey zony. **GOST 12.1.005—88** (General sanitary and hygienic requirements for the air of the working area). Moscow, Standartinform, 2005, 50 p. (in Russian).
15. Sherokhovatost' poverkhnosti. Parametry i kharakteristiki. **GOST 2789—73** (Surface roughness. Parameters and characteristics). Moscow, Standartinform, 2005, 7 p. (in Russian).
16. Sato K. et al. Roughening of single-crystal silicon surface etched by KOH water solution, *Sensors and Actuators*, 1999, no. 73, pp. 122–130.

С. В. Стецюра, канд. физ.-мат. наук, доц., e-mail: stetsyurasv@mail.ru; **И. В. Маляр**, канд. техн. наук, доцент, e-mail: imalyar@yandex.ru; **П. Г. Харитонова**, аспирант, e-mail: haritonovapg@gmail.com; **Е. Г. Глуховской**, канд. физ.-мат. наук, доц., e-mail: glukhovskoy@gmail.com,
Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н. Г. Чернышевского, г. Саратов

СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИЕ ОСТРОВКОВЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ СВОЙСТВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУР

Поступила в редакцию 25.07.2018

Исследованы химический состав и морфология наноразмерных покрытий, полученных путем формирования золя свинецсодержащих наночастиц (СНЧ) в щелочной субфазе. Перенос СНЧ осуществлялся как методом Ленгмюра — Шеффера с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ), так и простым окунанием подложки в раствор, не содержащий на поверхности ПАВ. Установлено, что наличие ПАВ-матрицы в большей степени влияет на структуру, а не на химический состав островковых покрытий, состоящих из СНЧ, при условии, что выдержка пленки на поверхности раствора не превышает 1 час.

Ключевые слова: технология Ленгмюра—Шеффера, золь, свинецсодержащие кластеры, островковые пленки

Введение

Несплошные или островковые металлизированные пленки [1–3] на поверхности полупроводников интересны благодаря своим необычным физическим свойствам, отличающимся от свойств сплошного металлического покрытия, с одной стороны, и свойств отдельных атомов — с другой стороны. В связи с этим они сами могут иметь специфические свойства, например в них может возникать переколяционный переход [1] или плазмонный резонанс [4]. Кроме того, ансамбли микро- и наночастиц и кластеров, образующие несплошные или островковые пленки, влияют на электронные свойства поверхности полупроводника [5]. Сочетание определенного типа полупроводника [6] и вида металлизированного наноразмерного покрытия [7, 8] может приводить к возникновению новых свойств структуры в целом [9].

Так, например, в работе [10] химическим способом была приготовлена поверхность Si(111)-H(1×1) для образцов *n*- и *p*-типа, на которой формировалась пленка свинца (Pb). Было обнаружено, что сформированная на этой "идеальной" поверхности граница раздела с Pb полностью удовлетворяет пределу Шоттки (то есть слушаю, когда барьер на границе раздела равен разности между работой выхода металла и электронным сродством полупроводника). Причем в работе [10] показано, что в зависимости от способа приготовления системы Si(111)-H(1×1)/Pb уровень Ферми можно закрепить у поверхности практически в любом месте запрещенной зоны. Авторы поясняют, что Pb был выбран в связи с тем, что этот металл слабо взаимодействует с поверхностью кремния (Si) и граница раздела между этой поверхностью и пленкой Pb является резкой и инертной.

Имеется также значительное число работ, посвященных созданию островковых или ультратонких функциональных покрытий для изменения оптических или адсорбционных свойств либо для пассивации поверхности, при этом часто используют интеграцию органических и неорганических материалов [11, 12], т. е. создают гибридные материалы и структуры. Для некоторых применений такое объединение материалов оправданно и является многообещающим направлением, поскольку комбинации твердотельных характеристик неорганических материалов с химическими или биофункциональными свойствами органических частей позволяют получать новые уникальные функции.

Построение таких гибридных систем может достигаться несколькими методами: синтезом, кристаллизацией, самосборкой, технологией Ленгмюра—Блоджетт (ЛБ), золь-гель (ЗГ) технологией и др. Технологии получения тонких пленок методом ЛБ или ее разновидностью методом Ленгмюра — Шеффера (ЛШ), а также с применением ЗГ технологии популярны среди исследователей [13–17] благодаря своей доступности, вариабельности режимов и возможности применения в различных областях. Так, например, пленки, получаемые ЗГ методом, востребованы в микроэлектронике в качестве источников диффузантов для полупроводниковых материалов при формировании на их основе *p-n*—переходов [18, 19]. Также метод позволяет наносить пленки на поверхности различной формы [20].

Наноразмерные пленки (30...200 нм), используемые в планарной технологии изготовления микроэлектронных структур, получают из золей методом центрифugирования. Но пленки, полученные ЗГ методом, как правило, более неоднородны по

толщине, чем пленки ЛБ, и имеют довольно сложное строение. Поэтому в последнее десятилетие существенно возросло число работ, в которых ЛБ и ЛШ технологии использовали для создания органических покрытий с металлосодержащими нано- и микровключениями [21, 22], которые приводят к существенным изменениям оптических и электрофизических характеристик не только покрытий, но и всей структуры в целом. Так, например, при нанесении покрытия из арахината свинца (ArhPb) на поликристаллическую подложку CdS [23] можно после отжига получить гетерофазный материал CdS-PbS с повышенной радиационной стойкостью.

В работе [24] была продемонстрирована зависимость радиационной стойкости гетерофазного полупроводника CdS-PbS от режимов высокотемпературного отжига. Было показано, что отжиг приводит к испарению арахиновой кислоты с поверхности CdS и диффузии Pb вглубь образца с образованием свинецсодержащих включений [25], но при этом оксиды свинца и кадмия, которые образуются в основном в процессе отжига структуры CdS/ArhPb, снижают не только прогнозируемую радиационную стойкость, но и исходную фоточувствительность полупроводника. Поэтому был разработан способ повышения радиационной стойкости фотопреобразователя [26], при котором наноразмерный слой с определенной плотностью металлосодержащих частиц создается с использованием технологии ЛБ или ЛШ и переносится на поверхность полупроводника без последующего отжига и без ухудшения функциональных характеристик фотопреобразователя. Кроме того, поскольку соединения Pb участвуют в образовании пространственно-сшитой структуры органической пленки [27], свинецсодержащие покрытия являются достаточно радиационно-стойкими и перспективными для использования в условиях солнечной радиации.

При создании таких покрытий необходимо учитывать множество факторов. В частности, содержание солей и водорастворимых полимеров в воде может существенно сдвигать pH раствора в щелочную сторону, что, в свою очередь, изменяет растворимость многих неорганических веществ. Изменение степени растворимости может приводить к коагуляции металлосодержащих молекул субфазы и образованию взвеси наноразмерных частиц (золя или коллоида), а при использовании такого раствора для создания пленок ЛБ это приведет к существенному изменению их химического состава, структуры и морфологии поверхности [28]. Таким образом, знание особенностей формирования металлосодержащего наноразмерного слоя на поверхности субфазы в зависимости от ее pH может быть использовано как управляющий фактор при

создании структурированных металлом органических покрытий, например для создания платформ биочипов с заданным распределением поверхностного потенциала [29, 30]. Также перспективным направлением применения металлосодержащего наноразмерного слоя является создание катализических покрытий полупроводниковых газовых сенсоров, мембран с иммобилизованными органическими молекулами для жидкостных и газовых сенсоров, мембран топливных элементов, а также основных чувствительных элементов металлооксидных газовых сенсоров [31].

Целью этой работы является сравнение химического состава и морфологии наноразмерных покрытий, полученных путем формирования золя свинецсодержащих наночастиц (СНЧ) на щелочной субфазе и последующего переноса СНЧ на кремниевую подложку. Причем перенос СНЧ с поверхности водной субфазы осуществлялся как методом Ленгмюра—Шеффера с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ), так и простым окунанием подложки в раствор, не содержащий на поверхности ПАВ.

Материалы и методы получения

В наших экспериментах в качестве вещества для органической матрицы было использовано ПАВ из класса жирных кислот — арахиновая кислота (Arh). Выбор Arh обусловлен тем, что длина углеродной цепи обеспечивает практически полную ее растворимость в воде. Это определяет создание стабильного во времени монослоя (МС) с высокой упорядоченностью молекул в слое и позволяет получать высокую воспроизводимость процессов формирования и переноса МС. В качестве источника Pb^+ была использована соль $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, поскольку она имеет хорошую растворимость в воде и диссоциирует на нитрат-анионы и катионы свинца. Известно [31, 32], что при избытке ионов NO_3^- в растворе образуются нитратокомплексы: $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$, $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ и $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_3]^-$. В щелочной среде при повышении pH растворимость $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ уменьшается и могут образовываться гидроксонитраты переменного состава $\text{Pb}(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_y$, а при $\text{pH} \geq 8$ наблюдается высокая дисперсность среды, вызванная коагуляцией металлосодержащих частиц. Связываясь с молекулами арахиновой кислоты, Pb может образовывать различные типы солей в зависимости от pH рабочего раствора: при $\text{pH} = 5,0\ldots7,0$ это $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, а при $\text{pH} = 7,0\ldots12$ это $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{Pb}(\text{OH})_2$ [32, 33]. Присутствие Pb^+ в водной субфазе способствует формированию твердокристаллического состояния МС на основе арахиновой кислоты на поверхности водной субфазы, минуя жидкокрасширенное состояние. Други-

ми словами, ионы Pb^+ оказывают дополнительное влияние на плотность упаковки МС.

Формирование монослоев ArhPb на поверхности водной субфазы проводилось в ленгмюровской ванне *KSV-Nima LBThrough Medium KN 1003 (Finland)*, снабженной двумя подвижными барьерами, обеспечивающими симметричное двухстороннее сжатие с точностью позиционирования барьеров и определения площади, занимаемой МС, до 0,1 %. Поверхностное натяжение измеряли методом взвешивания пластины Вильгельми. Исследования проводили при постоянной температуре 20 °C. Концентрация $Pb(NO_3)_2$ в растворе составляла 10^{-3} моль/л, объем аликвоты арахиновой кислоты брали 50 мкл. Барьеры на ванне Ленгмюра начинали сжимать по истечении 30 мин выдержки монослоя на поверхности раствора.

Показатель pH субфазы в этих экспериментах поддерживался постоянным на уровне 8,6, поскольку наши предыдущие исследования [7, 8, 25] показали, что в диапазоне pH = 7,8...10,2 и при указанных концентрациях соли в растворе образуется несплошная пленка ArhPb, содержащая кластеры различного размера с высоким содержанием Pb. В более кислой среде металлоксодержащие кластеры практически не образуются и металлизация получаемой пленки очень низкая и недостаточная для изменения функциональных характеристик полупроводника. В щелочной среде (pH более 10) регистрируются только крупные конгломераты и наблюдается сильное нарушение сплошности и однородности МС уже на поверхности водной субфазы, что связано с существенным уменьшением растворимости $Pb(NO_3)_2$. Требуемого значения pH достигали добавлением в водную субфазу щелочи NaOH, что приводило к образованию гидроксида $Pb(OH)_2$ и соли $NaNO_3$, которая в воде диссоциировала на ионы Na^+ и NO_3^- .

Все получаемые свинецсодержащие покрытия на поверхности водной субфазы переносили на поверхность предварительно очищенных и обезжиренных кремниевых подложек. Был использован монокристаллический Si с электронным типом проводимости ($\rho \approx 8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) и естественным слоем оксида, проявляющий гидрофильные свойства.

Было получено четыре партии образцов по четыре образца в каждой, отличающиеся между собой технологией получения свинецсодержащего покрытия, и контрольная партия, в которой покрытие на основе Arh наносили по технологии ЛШ с поверхности водной субфазы с pH = 8,6, но без добавления в раствор $Pb(NO_3)_2$. В первой из четырех партий покрытие было получено по технологии ЛШ при тех же условиях и pH водной субфазы, как и в контрольной партии, но с содержанием Pb^+ . Получение пленок по методу ЛШ контролировали с помощью изотерм сжатия (рис. 1). Ос-

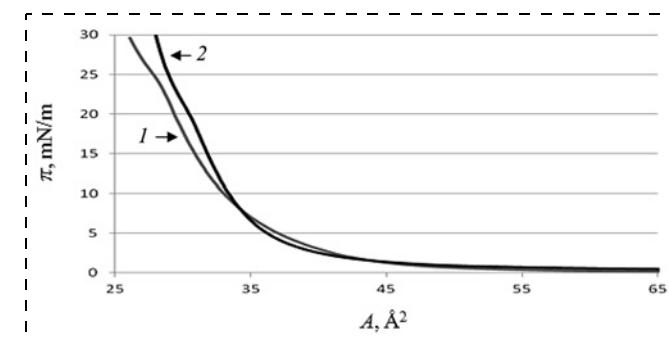


Рис. 1. Изотермы сжатия монослоев на основе Arh при pH = 8,6: 1 — с содержанием свинца в субфазе (ArhPb); 2 — без содержания свинца в субфазе

Fig. 1. Compression isotherms of monolayers based on Arh at pH = 8,6: 1 — with lead in the subphase (ArhPb), 2 — lead-free subphase

тальные три партии образцов были получены без добавления ПАВ на поверхность субфазы и сжатия барьеров, т. е. без использования технологии ЛШ. Режимы получения этих партий образцов различаются между собой временем выдержки пленки на поверхности субфазы, содержащей $Pb(NO_3)_2$, т. е. временем с момента образования раствора до момента переноса пленки на твердую подложку. Эти времена составляли соответственно 0,5, 1 и 24 ч.

Во всех экспериментах визуально регистрировалось образование на поверхности водного раствора пленки, имеющей металлический блеск. "Всплытие" коллоидных свинецсодержащих частиц без участия ПАВ становится возможным благодаря процессу гидратации, поскольку при pH = 8,6 образуются нитратокомплексы и гидроксонитраты свинца, являющиеся гидрофильными в отличие от ионов Pb^+ . Коагуляция коллоидных частиц в крупные кластеры происходит при высоких значениях pH благодаря наличию в растворе противоионов Na^+ . Образующуюся на поверхности золя металлизированную пленку переносили на поверхность кремниевой подложки аналогично методу ЛШ, но без участия ПАВ, т.е. подложку горизонтально опускали в раствор, она касалась его поверхности, перемещалась горизонтально и затем поднималась также в горизонтальном положении.

Методика и результаты исследований

Химический состав полученных покрытий исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Mira // LMU (Tescan, Чехия) с приставкой X-Stream для энергодисперсионного анализа (ЭДА) в режиме регистрации отраженных электронов. При этом в нескольких точках каждого скана, соответствующих кластерам на поверхности, снимали энергодисперсионные спектры (ЭДС) в широком диапазоне энергий, охватывающем весь спектр возможных химических элементов на поверхности кремниевой подложки.

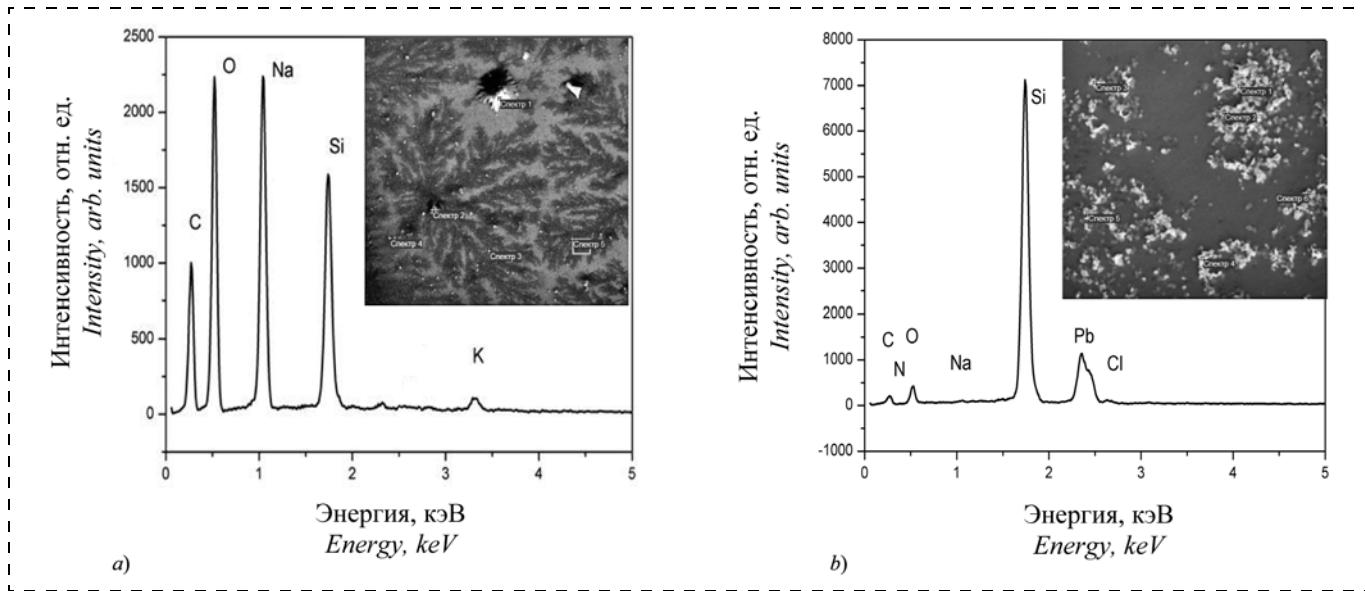


Рис. 2. Изображения СЭМ и спектры ЭДА поверхности структур Si/ArhNa (а) и Si/ArhPb (б)

Fig. 2. SEM images and EDX (energy-dispersive X-ray) spectra of Si/ArhNa (a) and Si/ArhPb (b) structures

Результаты исследования морфологии и состава пленок, полученных методом ЛШ, представлены на рис. 2. На скане рис. 2, а, отчетливо видна дендритная структура пленочного покрытия, на рис. 2, б, также видны контуры дендритной структуры, но уже менее упорядоченной. Формированию дендритной структуры может способствовать увеличение степени полимеризации гидроксокомплексов при повышении pH среды, поэтому полиядерные формы соединений амфотерных металлов, в частности Pb, можно рассматривать как промежуточное звено между простыми ионами и полиэлектролитами.

На рис. 3 представлены типичные сканированные изображения СЭМ структур кремния со свинецсодержащим покрытием, которые наносили с поверхности золя без использования ПАВ и технологии ЛШ, и типичные спектры ЭДС, полученные для соответствующего скана. Из рис. 3 следует, что сразу и по истечении 30 мин после образования раствора (рис. 3, а) сплошной слой не образуется, но регистрируются отдельные кластеры микрометрового и субмикрометрового размеров. С течением времени структура слоя, перенесенного с поверхности субфазы на горизонтально опускаемую подложку, проявляется все в большей степени (рис. 3, б), причем через 24 ч неоднородность перенесенного покрытия по высоте становится значительной (рис. 3, в), что связано с формированием конгломератов СНЧ.

Анализ результатов

Сравнивая изотермы на рис. 1 с классическими, можно утверждать, что содержание Pb^+ или Na^+ в растворах способствует формированию твер-

докристаллического состояния МС без переходного жидкоконденсированного состояния в обоих случаях, т. е. обе полученные изотермы соответствуют изотермам образования солей арахиновой кислоты. При этом площадь A , приходящаяся на одну молекулу в МС, увеличивается по-разному в сравнении с площадью A , соответствующей средней площади молекулы Arh в МС, полученном при тех же условиях. Эти различия коррелируют с разницей ионных радиусов Pb^+ (~1,25 Å) и Na^+ (~0,97 Å), что приводит к разности A около 2 Å² и, соответственно, меньшей плотности слоя ArhPb. Таким образом, анализ изотерм сжатия позволил предположить, что в пленках, полученных по методу ЛШ на щелочной водной субфазе, не содержащей Pb, образуется соль ArhNa, а при добавлении в субфазу $Pb(NO_3)_2$ получается соль свинца — ArhPb. Пленка ArhPb имеет менее выраженную и разветвленную дендритную структуру в отличие от одновалентного Na, поскольку Pb, являясь двух- или четырехвалентным, образует молекулу соли, захватывая сразу как минимум две молекулы арахиновой кислоты.

Предположение об образовании соответствующих солей металлов подтверждается также при анализе спектров ЭДА (рис. 4 и 5). На диаграммах рис. 4 и 5 приведены усредненные не менее чем по 16 точкам для образцов каждой серии значения процентного содержания химических элементов в пленках, перенесенных на поверхность Si. Анализируемые участки соответствовали местам расположения скоплений (см. рис. 2 и 3). Анализ показал, что во всех случаях в достаточном количестве присутствуют такие элементы, как кремний Si (отвечает за подложку), кислород O (содержится в

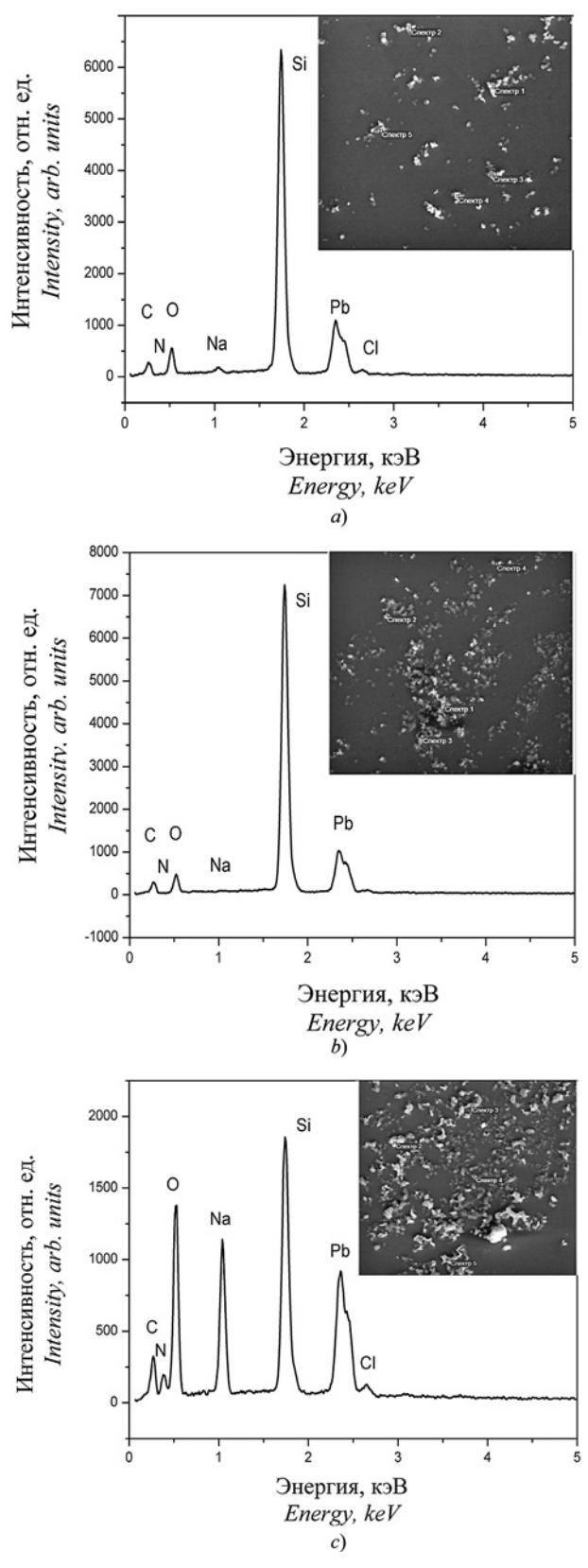


Рис. 3. Изображения СЭМ и спектры ЭДА поверхности структур Si/СНЧ. СНЧ нанесены с поверхности золя при временах выдержки раствора: а — 0,5; б — 1; в — 24 ч

Fig. 3. SEM images and EDX spectra of structures of Si/lead-containing nanoparticles. Lead-containing nanoparticles were deposited from a sol surface using following exposure times: a — 0.5; b — 1; c — 24 hours

подложке — в оксиде кремния — и в нанесенном слое), азот N (регистрируется в местах образования кластеров), натрий Na (попадает из щелочного раствора на основе NaOH) и свинец Pb. В течение 1 ч значительной динамики по содержанию Pb, Na, N и O не наблюдается (рис. 5). В течение суток существенно увеличивается содержание O и N, что говорит о повышенном образовании гидроксонитратов $Pb(OH)_x(NO_3)_y$ за время хранения раствора.

Сравнение химических составов пленок, полученных с поверхности золя (рис. 5) методом окунания, с составом пленок ArhPb, полученных методом ЛШ (см. рис. 4, а), показал, что количество Pb в пленке, соответствующей скану на рис. 5, а, приближается, а в пленке, соответствующей скану на рис. 5, б, превышает его содержание в пленке ArhPb (см. рис. 4, а). Количество атомов кислорода в указанных пленках практически было одинаково. Процент Pb^{+} в пленке, полученной с поверхности раствора, хранящегося 24 часа, уменьшается почти в 2 раза по сравнению с только что приготовленным раствором и более чем в 3 раза по сравнению с золем, выдержаным в течение 1 ч. Таким образом, для получения пленки, максимально структурированной металлом, необходимо использовать свежеприготовленные растворы (хранящиеся не более 1 ч).

Поскольку проценты на спектрах атомарные, то, сравнивая процентное содержание элементов на рис. 5 с распределением атомных долей в молекуле $Pb(NO_3)_2$ (атомная доля Pb составляет 1/9, N — 2/9, O — 6/9), можно сделать вывод, что наряду с нитратом свинца образуется гидроксид свинца (водород не регистрируется методом ЭДС), и только на поверхности субфазы, хранящейся сутки, образуется гидроксонитраты свинца. Существенное умень-

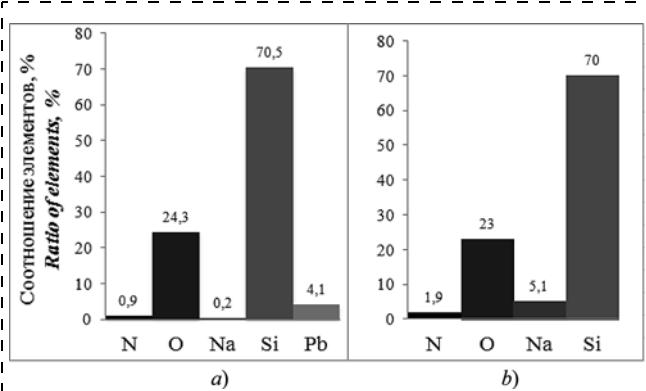


Рис. 4. Процентное соотношение химических элементов на поверхности структур Si/ArhPb (а) и Si/ArhNa (б). Покрытия получены методом ЛШ

Fig. 4. Atomic concentration of chemical elements on the surface of Si/ArhPb (a) and Si/ArhNa (b) structures. Coatings were obtained by the Langmuir-Schafer method

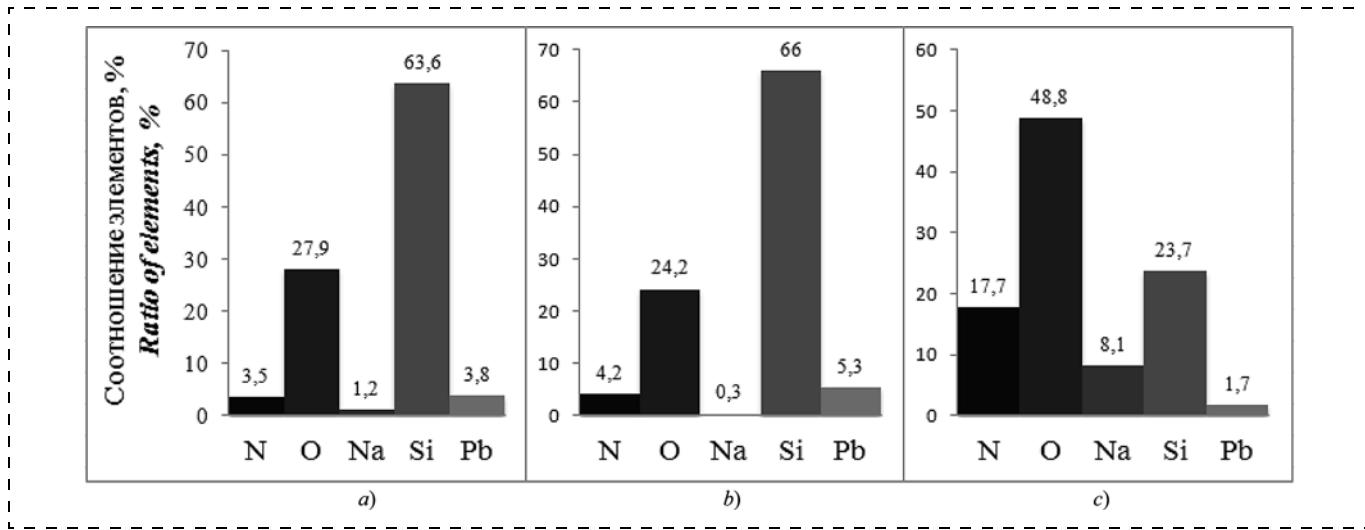


Рис. 5. Процентное соотношение химических элементов на поверхности структур Si/СНЧ при разных временах выдержки раствора: а – 0,5; б – 1; в – 24 ч

Fig. 5. Atomic concentration of chemical elements on the surface of Si/lead-containing nanoparticles at different exposure times of solution: a – 0.5; b – 1; c – 24 hours

шение зарегистрированного процента Si на поверхности, покрытой пленкой, выдержанной 1 сут (см. рис. 2, c), свидетельствует о том, что это покрытие более рыхлое и объемное, содержащее массивные кластеры гидроксонитратов свинца, что затрудняет электронам проход к подложке и уменьшает интенсивность пиков, соответствующих Si.

Заключение

Таким образом, экспериментально установлена возможность образования свинецсодержащей наноразмерной пленки приемлемого качества (состава и морфологии) на поверхности щелочной субфазы как при наличии ПАВ на поверхности, так и без него. Причем островковые покрытия, состоящие из свинецсодержащих кластеров, по процентному содержанию Pb не уступают сплошным пленочным покрытиям на основе органической матрицы, полученным по технологии ЛШ, а латеральные размеры и высота таких кластеров меньше, чем у кластеров, формируемых в матрице Ar/Pb. Установлено, что добавление ПАВ в большей степени влияет на структуру (степень кристалличности и возможность образования сплошного монослоя), а не на химический состав пленки. Отмечено, что состав свинецсодержащей пленки на поверхности золя меняется с течением времени — увеличивается количество нитратов и гидроксонитратов свинца. Оптимальными являются количество, размер и состав кластеров, полученных при выдержке пленки на поверхности золя 1 ч.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (грант № 16-08-00524_а).

Список литературы

- Борзяк П. Г., Кулопин Ю. А. Электронные процессы в островковых металлических пленках. Киев: Наук. Думка. 1980. 239 с.
- Tegenkamp C., Kallassy Z., Pfleiderer H., et al. Switching between one and two dimensions: conductivity of Pb-Induced chain structures on Si(557) // Physical Review Letters. 2005. Vol. 95. Is. 17. P. 176804.
- Смирнов Б. М. Металлические наноструктуры: от кластеров к нанокатализу и сенсорам // Успехи физических наук. 2017. Т. 187, № 12. С. 1329–1364.
- Khlebtsov B. N., Khanadeyev V. A., Ye J., et al. Coupled plasmon resonances in monolayers of metal nanoparticles and nanoshells // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. P. 035440.
- Torkhov N. A., Novikov V. A. Fractal geometry of the surface potential in electrochemically deposited platinum and palladium films // Semiconductors. 2009. Vol. 43. Is. 8. P. 1071–1077.
- Stetsyura S. V., Kozlowski A. V., Malyar I. V. The influence of a silicon substrate conductivity type on the efficiency of photostimulated polyelectrolyte adsorption // Technical Physics Letters. 2017. Vol. 43, Is. 3. P. 376–379.
- Вениг С. Б., Стецюра С. В., Глуховской Е. Г. и др. Формирование металлических кластеров в органическом монослое, полученном методом Ленгмюра // Нанотехника. 2009. Т. 3. Вып. 19. С. 49–54.
- Stetsyura S. V., Klimova S. A., Wenig S. B., et al. Preparation and probe analysis of Langmuir–Blodgett films with metal-containing dendritic and cluster structures // Applied Physics A: Materials Science & Processing. 2012. Vol. 109. Is. 3. P. 571–578.
- Суходолов Н. Г., Иванов Н. С., Подольская Е. П. Новые материалы, полученные методом Ленгмюра–Блоджетт, и их применение в нанотехнологии и приборостроении (ч. 1. Гибридные материалы) // Научное приборостроение. 2013. Т. 23, № 1. С. 85–106.
- Aristov V. Yu., Le Lay G., Hricovini K., et al. Nearly complete tuning of the Fermi level position at a prototypical metal-silicon interface: lead on unpinned Si(111)1x1-H // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 1994. Vol. 68. P. 419–426.
- Malyar I., Gorin D., Santer S., Stetsyura S. Photo-assisted adsorption of gold nanoparticles onto a silicon substrate // Appl. Phys. Lett. 2017. Vol. 110. P. 133104.

12. Stetsyura S. V., Kozlowski A. V., Malyar I. V. Electrical passivation of silicon surface by a polyelectrolyte coating // Technical Physics Letters. 2015. Vol. 41. Is. 2. P. 168–171.
13. Lenshin A. S., Seredin P. V., Minakov D. A., et al. Specific features of the sol-gel formation and optical properties of 3d metal/porous silicon composites // Semiconductors. 2014. Vol. 48, N. 4. P. 551–555.
14. Маляр И. В., Степциора С. В. Модификация поверхности полупроводниковой подложки с помощью органических монослоистых покрытий и воздействия излучений // Вестник СГТУ. Саратов. 2010. № 4 (51). Вып. 3. С. 30–35.
15. Su Z., Sun K., Han Z., et al. Fabrication of Cu₂ZnSnS₄ solar cells with 5.1 % efficiency via thermal decomposition and reaction using a non-toxic sol–gel route // J. Mater. Chem. A. 2014. Vol. 2. P. 500–509.
16. Malyutina-Bronskaya V. V., Semchenko A. V., Sidsky V. V., Fedorov V. E. Properties of ZnO:Er³⁺ films obtained by the sol–gel method // Semiconductors. 2017. Vol. 51, N. 3. P. 392–395.
17. Невешкин А. А., Русланова Т. Ю., Горин Д. А. и др. Получение наноразмерных пленок каликс[4]резорцинаренов на основе сочетания методов полиионной сборки и Ленгмиора–Блоджетт // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 7. С. 24–27.
18. Елисеев А. А., Лукашин А. В. Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит, 2010. 456 с.
19. Максимов А. И., Мошников В. А., Таиров Ю. М., Шилова О. А. Основы золь–гель технологии нанокомпозитов. СПб.: Элморт, 2007. 255 с.
20. Trinch A., Li Y. X., Włodarski W., et al. Investigation of sol–gel prepared Ga–Zn oxide thin films for oxygen gas sensing. // Sensors and Actuators A. 2003. Vol. 108. P. 263–270.
21. Khomutov G. B., Bykov I. V., Gainutdinov R. V., et al. Synthesis of Ni-containing nanoparticles in Langmuir–Blodgett films // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2002. N. 198–200. P. 559–567.
22. Antipina M. N., Gainutdinov R. V., Golubeva I. V., et al. The design, fabrication and characterization of rare-earth containing multilayer supramolecular films with nanometer-scale controlled composition, structure and properties // Surface Science. 2003. Vol. 532–535. P. 1017–1024.
23. Степциора С. В., Глуховской Е. Г., Сердобинцев А. А., Маляр И. В. Способ изготовления фотопроводящих радиационно-стойких пленок. Патент RU 2328059 C1, МПК H01L 31/18. Заявлено 14.12.06. Опубл. 27.06.08. Бюл. № 18.
24. Malyar I. V., Stetsyura S. V. The effect of morphology and surface composition on radiation resistance of heterogeneous material CdS–PbS // Semiconductors. 2011. Vol. 45. Is. 7. P. 888–893.
25. Stetsyura S. V., Glukhovskoy E. G., Kozlowski A. V., Malyar I. V. Fabrication of ultrathin impurity source to minimize radiation-induced losses in photosensitive films of CdS // Technical Physics. 2015. Vol. 60. Is. 5. P. 746–752.
26. Степциора С. В., Климова С. А. Способ изготовления фотопроводящих радиационно-стойких структур. Патент RU 2546119 C2, МПК H01L31/18. Заявка 2013135567/04. Опубл. 10.04.2015. Бюл. № 10. 19 с.
27. Прокопчук Н. Р., Крутко Э. Т., Глоба А. И. Химическая модификация пленкообразующих веществ: учеб. пособие для студентов специальности "Химическая технология органических веществ, материалов и изделий". Минск: БГТУ, 2012. 381 с.
28. Peng J. B., Barnes G. T., Gentle I. R. The structures of Langmuir Blodgett films of fatty acids and their salts // Advances in Colloid and Interface Science. 2001. N. 91. P. 163–219.
29. Ram M. K., Bertoncello P., Ding H., Paddeu S., Nicolini C. Cholesterol biosensors prepared by layer-by-layer technique // Biosensors & Bioelectronics. 2001. N. 16. P. 849–856.
30. Zhao W., Xu J. J., Chen H. Y. Electrochemical Biosensors Based on Layer-by-Layer Assemblies // Electroanalysis. 2006. N. 18. P. 1737–1748.
31. Znайди L. Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. // Materials Science and Engineering B. 2010. Vol. 174. P. 18–30.
32. Полянский Н. Г. Свинец. М.: Наука, 1986. 357 с.
33. Kohlhoff I. M., Elving Ph. J. Treatise on analytical chemistry. N. Y.: Intersci. publ., 1964. Vol. 6. Analytical chemistry of the elements, pt II. P. 71–175.

S. V. Stetsyura, Ph. D., Associate Professor, e-mail: stetsyurasv@mail.ru,
I. V. Malyar, Ph. D., Associate Professor, e-mail: imalyar@yandex.ru,
P. G. Kharitonova, Postgraduate Student, e-mail: haritonovapg@gmail.com,
E. G. Glukhovskoy, Ph. D., Associate Professor, e-mail: glukhovskoy@gmail.com,
National Research Saratov State University, Saratov, 410012, Russian Federation

Corresponding author:

Kharitonova Polina G., Postgraduate Student, e-mail: haritonovapg@gmail.com, National Research Saratov State University, Saratov, 410012, Russian Federation

Lead-Containing Island Coatings for Modification of Semiconductor Structures Properties

Received on July 25, 2018
Accepted on August 30, 2018

The chemical composition and morphology of nanodimensional coatings obtained by forming of a sol of lead-containing nanoparticles in an alkaline subphase were studied. The lead-containing nanoparticles were transferred onto a substrate by either Langmuir–Schaefer method (horizontal lift) using surfactants or simply dipping the substrate into a solution without surfactants on its surface. We have found that the presence of a surfactant matrix influences the structure rather than the chemical composition of island coatings consisting of lead-containing nanoparticles in the case of the film exposure on a solution surface does not exceed 1 hour.

Keywords: Langmuir–Schaefer technology, sol, lead-containing clusters, island films

For citation:

Stetsyura S. V., Malyar I. V., Kharitonova P. G., Glukhovskoy E. G. Lead-Containing Island Coatings for Modification of Semiconductor Structures Properties, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2018, vol. 20, no. 12, pp. 745–756.

DOI: 10.17587/nmst.20.745-756

Introduction

Discontinuous or island metallized films [1–3] on the surface of semiconductors are of interest due to their extraordinary physical properties which differ from the ones of a continuous metal coating, on the one hand, and the properties of individual atoms, on the other hand. Therein, they may have specific properties, e.g., percolation transition [1] or plasmon resonance [4]. In addition, ensembles of micro- and nanoparticles and clusters forming discontinuous or island films affect the electronic properties of the semiconductor surface [5]. The combination of a certain type of semiconductor [6] and type of the metallized nanoscale coating [7, 8] can lead to new properties of the structure as a whole [9].

For example, in report [10], the Si(111)-H(1×1) surface was prepared by chemical methods to form Pb film on *n*- and *p*-type. It was found that the interface between Pb and prepared "ideal" surface completely satisfies the Schottky limit (that is, the case when the barrier at the interface is equal to the difference between the work function of the metal and the electron affinity of the semiconductor). And in [10] it was shown that, depending on the method of preparation of the system Si(111)-H(1×1)/Pb, the Fermi level can be pinned at the surface almost everywhere in the forbidden zone. The authors explained that Pb was chosen due to the fact that this metal weakly interacts with the Si surface and the interface between this surface and the Pb film is sharp and inert.

There are also a significant number of works devoted to the fabrication of island or ultra-thin functional coatings to change the optical or adsorption properties, or to passivate the surface, often using the integration of organic and inorganic materials [11, 12], i.e., they produce hybrid materials and structures. For some applications, such integration of materials is justified but it is also promising direction since combinations of the solid-state characteristics of inorganic materials with the chemical or biofunctional properties of organic parts make it possible to obtain new unique functions.

Design of such hybrid systems can be achieved by several methods: synthesis, crystallization, self-assembly, Langmuir-Blodgett (LB) technology, sol-gel (SG) technology, etc. The technology for production of thin films by LB method or its variety by the method of Langmuir-Schaefer (LS), as well as with the use of ZG technology are popular among researchers [13–17] due to its availability, mode variability and applicability in various fields. For example, films obtained by the SG method are in demand in microelectronics as sources of

diffusants for semiconductor materials when p-n-junctions are formed on their basis [18, 19]. The method also allows the application of films on surfaces of various shapes [20].

Nanoscale films (30...200 nm), which are used in the planar technology for manufacturing of microelectronic structures, are obtained from sols by centrifuge process. However, the films prepared by SG method tend to be more non-uniform in thickness than LB films and have a quite difficult structure. Therefore, the number of works were substantially increased in which the LS and LB technique were used for fabrication of coatings with organic conductive metal-containing nano- and microinclusions [21, 22] resulting in significant changes in the optical and electrical characteristics of both the coating and the structure as a whole. For example, deposition of a lead arachinate (ArhPb) coating onto CdS polycrystalline substrate [23] with a subsequent annealing lead to a formation of a CdS-PbS heterogeneous material with increased radiation hardness.

The dependence of radiation hardness of CdS-PbS heterogeneous semiconductor on high-temperature annealing modes was demonstrated in [24]. It was shown that annealing leads to both evaporation of arachic acid from CdS surface and Pb diffusion into the sample resulting in formation of lead-containing inclusions [25], however, lead and cadmium oxides, which are mainly formed during the annealing of the CdS/ArhPb structure, reduce both the predicted radiation hardness and initial photosensitivity of the semiconductor. Therefore, a method has been developed to increase the radiation hardness of a photoconverter [26], in which a nanoscale layer with a certain density of metal-containing particles is fabricated using LB technology or LS and transferred onto a semiconductor surface without any subsequent annealing and without impairing the functional characteristics of the photoconverter. In addition, since Pb compounds are involved in the formation of a spatially crosslinked structure of an organic film [27], lead-containing coatings are sufficiently radiation-hard and promising for application under solar radiation.

It is necessary to consider many factors at fabrication of such coatings. In particular, the content of salts and water-soluble polymers in water can significantly shift pH of the solution to the alkaline side, which, in turn, changes the solubility of many inorganic substances. Changing the degree of solubility can lead to coagulation of metal-containing molecules of the subphase and the formation of nanosized particles (sol or colloid). Using of such solution to fabricate LB films

leads to a significant change in their chemical composition, structure and surface morphology [28]. Thus, peculiarities of the formation of a metal-containing nanoscale layer on the surface of a subphase, depending on its pH, can be used as a controlling factor in fabrication of organic coatings structured by metal, e.g., to produce biochip platforms with a given distribution of surface potential [29, 30]. Also, the promising direction of application of metal-containing nanoscale layer is fabrication of catalytic coatings of semiconductor gas sensors, membranes with immobilized organic molecules for liquid and gas sensors, fuel cell membranes, as well as the main sensitive elements of metal oxide gas sensors [31].

The aim of the work is to compare the chemical composition and morphology of nanoscale coatings obtained by forming of sol of lead-containing nanoparticles (LCN) in the alkaline subphase and the subsequent transfer of LCN onto the silicon substrate. Moreover, the transfer of LCN from the surface of the water subphase was carried out both by the Langmuir-Schaefer method using surfactants and by simply dipping the substrate into a solution not containing surfactants on the surface.

Materials and obtaining methods

In our experiment, a surfactant from the class of fatty acids — arachnic acid (Arh) was used as a substance for the organic matrix. The length of Arh carbon chain provides its almost complete insolubility in water and formation of a time-stable monolayer (ML) with a high degree of ordering of molecules in the layer. It allows one to obtain high reproducibility of the processes of formation and transfer of ML. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ salt was used as a source of Pb^+ because it has good solubility in water and dissociates into nitrate anions and lead cations. According to [31, 32], an excess of NO_3^- ions in the solution results in $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$, $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ и $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_3]^-$ nitrate complexes formation. Solubility of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ reduces in an alkaline medium with pH increasing and the hydroxynitrates of variable composition $\text{Pb}(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_y$ can be formed. At $\text{pH} \geq 8$, a high dispersion of the medium is observed, caused by coagulation of metal-containing particles. Pb can form various types of salts by binding to arachic acid molecules depending on the pH of the working solution: at $\text{pH} = 5.0\ldots 7.0$ this is $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, and $\text{pH} = 7.0\ldots 12$ is $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{Pb}(\text{OH})_2$ [32, 33]. Presence of Pb^+ in the aqueous subphase facilitates formation of the solid crystalline state of ML based on arachic acid on the surface of the aqueous subphase bypassing the liquid-enhanced state. In other words, Pb^+ ions have an additional effect on ML packing density.

ArhPb monolayer formation on the surface of the aqueous subphase was carried out in Langmuir bath

KSV-Nima LBThrough Medium KN 1003 (Finland) with two movable barriers, providing bilateral symmetric contraction, the accuracy of positioning barriers and determining the area occupied by the ML up to 0.1 %. Surface tension was measured by weighing the Wilhelmi plate. Studies were carried out at a temperature of 20 °C. The concentration of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in the solution was 10^{-3} mol/l, the volume of aliquots of arachic acid was 50 µl. The barriers on the Langmuir bath began to compress after 30 minutes of exposure of the monolayer on the surface of the solution.

The pH of the subphase in the experiments was kept constant at 8.6, because our previous studies [7, 8, 25] demonstrated that the pH in the range 7.8...10.2 and at the specified salt concentrations, the discontinuous ArhPb film is formed in a solution containing clusters of various sizes with a high content of Pb. In a more acidic environment, metal-containing clusters are practically not formed and the metallization of the resulting film is very low and insufficient to change the functional characteristics of the semiconductor. In an alkaline medium (pH over 10) only large conglomerates are recorded, and there is a strong violation of continuity and homogeneity of ML is recorded already on the surface of the water subphase, which is associated with a significant decrease in the solubility of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. The required pH value was reached by adding of the alkali NaOH into aqueous subphase, leading to the formation of hydroxide $\text{Pb}(\text{OH})_2$ and NaNO_3 salt, which dissociated in water into ions Na^+ and NO_3^- .

All the lead-containing coatings obtained on the surface of the water subphase were transferred to the surface of preliminarily purified and defatted silicon substrates. There was also the use of single-crystal Si with electronic conductivity type ($\rho \sim 8 \Omega \cdot \text{cm}$) and a natural oxide layer, demonstrating hydrophilic properties.

It was obtained the four batches of samples by four samples in each, differing in the technology of producing of lead-containing coating, and a control batch, in which a coating based on Arh were applied by LS technology from the surface of the water subphase with $\text{pH} = 8.6$, but without adding $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ to the solution. In the first of 4 batches, the coating was obtained using LS technology under the same conditions and pH of the water subphase as in the control batch, but with Pb^+ content. Preparation of films by the LS method was controlled via the compression isotherm (fig. 1). The remaining three batches of samples were obtained without adding surfactants to the surface of the subphase and compression barriers, i.e. without the use of LS technology. Modes for preparing of these batches samples differ in exposure time of the film on the surface of subphase comprising $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, i.e. time since formation of the solution until the transfer of film into a solid substrate. These times are composed whether, respectively, 0.5, 1 and 24 hours.

In all experiments, the formation of a film with a metallic luster on the surface of an aqueous solution was recorded visually. "Floating" of lead-containing colloidal particles without surfactant becomes feasible through hydration, since at pH = 8.6, lead nitrate complexes and lead hydroxonitrates are formed, which are hydrophilic in contrast to Pb⁺ ions. Coagulation of colloidal particles into large clusters occurs at high pH values due to the presence of Na⁺ counterions in the solution. The metallized film formed on the surface of the sol was transferred to the surface of the silicon substrate by analogy with the LS method, but without the participation of surfactants, i.e. the substrate was horizontally dipped into the solution, it touched its surface, moved horizontally, and then rose also in a horizontal position.

Methods and results of research

The chemical composition of the obtained coatings was studied using a Mira // LMU scanning electron microscope (Tescan, Czech Republic) with the X-Stream attachment for energy dispersive analysis (EDA) in the mode of registration of back-scattered electrons. At the same time, at several points of each scan corresponding to clusters on the surface, energy dispersive spectra (EDS) were recorded in a wide energy range covering the entire spectrum of possible chemical elements on the surface of the silicon substrate.

The results of the study of the morphology and composition of films obtained by the LS method are presented in fig. 2. In the scan fig. 2, *a* the dendritic structure of the film coating is visible, in fig. 2, *b*, the contours of the dendritic structure are also visible, but already less ordered. An increase in the degree of polymerization of hydroxy complexes with an increase in the pH of the medium can contribute to the formation of a dendritic structure; therefore, polynuclear forms of amphoteric metal compounds, in particular Pb, can be considered as an intermediate between simple ions and polyelectrolytes.

Fig. 3 shows typical SEM images of silicon structures with a lead-containing coating, which were deposited from the surface of the sol without using surfactants and LS technology, and typical EDS spectra obtained for the corresponding scan. From fig. 3, it follows that immediately and after 30 minutes after the formation of a solution (fig. 3, *a*), a continuous layer is not formed, but individual clusters of micrometer and submicrometer sizes are recorded. Over time, the structure of the layer transferred from the surface of the subphase to the horizontally descending substrate appears more and more (fig. 3, *b*). After 24 hours, the height heterogeneity of the transferred coating becomes significant (fig. 3, *c*) due to formation of conglomerates of LCN.

Results' analysis

Comparing isotherms in fig. 1 with classical one, we can state that the content of Pb⁺ or Na⁺ in solutions facilitates formation of the solid crystalline state of M1 omitting the transitional liquid-condensed state in both cases, i.e., both isotherms correspond to isotherms of arachic acid salt formation. At the same time, the area A per one molecule in MS increases in different ways, which correlates with differences in the ionic radii of Pb⁺ (~1.25 Å) and Na⁺ (~0.97 Å) resulting in a 2 Å² difference and, accordingly, a lower density of the ArhPb layer. Thus, according to the analysis of compression isotherms, we suggested that ArhNa salt is formed in the films obtained by the LS method on an alkaline water subphase that does not contain Pb, and when Pb (NO₃) is added to the subphase, the lead salt ArhPb is obtained. The ArhPb film possesses a less pronounced and branched dendritic structure, unlike monovalent Na, since Pb, being divalent or tetravalent, forms a salt molecule capturing at least two molecules of arachic acid at once.

The assumption about the formation of the corresponding metal salts was also confirmed by the analysis of the EDA spectra (fig. 4 and 5). The diagrams in fig. 4 and 5 show the values, averaged by at least 16 points for each sample, of atomic concentration in the films transferred onto the Si surface. The analyzed regions corresponded to locations of clusters (see figs. 2 and 3). The analysis demonstrate that in all cases elements such as silicon Si (responsible for the substrate), oxygen O (contained in the substrate — in silicon oxide, and in the deposited layer), nitrogen N (recorded at the regions of cluster formation), sodium Na (from alkaline solution based on NaOH) and lead Pb are present in sufficient quantities. According results, there was no obvious change in the Pb, Na, N, and O content (fig. 5) within exposure of 1 h. During the 24 hours, the content of O and N grows significantly, which indicates an increased formation of Pb(OH)_x(NO₃)_y hydroxy nitrates during the storage of the solution.

Comparison of the chemical compositions of films obtained from sol surface (fig. 5) without organic matrix and ones of ArhPb prepared by LS method (see fig. 4, *a*) shows that the amount of Pb in the film in fig. 5, *a* is similar to one in the ArhPb film (fig. 4, *a*) while one in fig. 5, *b* exceeds it. The number of oxygen atoms in these films was almost the same. The percentage of Pb⁺ in the film obtained from the surface of the solution stored 24 hours is reduced by almost 2 times compared to the solution just prepared and more than 3 times compared to the sol aged for 1 hour. Thus, to obtain the film as much as possible structured metal must use freshly prepared solutions (stored no more than 1 hour).

Since the percentages in the spectra are atomic, then comparing the percentage of elements in fig. 5 with the distribution of atomic fractions in the Pb(NO₃)₂

molecule (the atomic fraction of Pb is 1/9, N — 2/9, O — 6/9), we can conclude that, along with lead nitrate, lead hydroxide is formed (hydrogen is not registered using the EDS method) and lead hydroxy nitrates are formed only on the surface of the subphase stored for 24 hours. A significant decrease in the recorded percentage of Si on the surface covered with a film sustained for 1 day (fig. 2, c) is explained that this coating is more porous and bulky, containing massive clusters of lead hydroxy nitrates which hinder electrons to pass to the substrate and reduces the intensity peaks corresponding to Si.

Conclusion

Thus, the possibility of the formation of a lead-containing nanoscale film of acceptable quality (composition and morphology) on the surface of the alkaline subphase, both with and without surfactant on the surface, has been experimentally established. Moreover, island coating consisting of lead-containing clusters are similar in percentage of Pb to continuous film coatings based on organic matrix obtained using LS technology, while the lateral dimensions and height of such clusters are smaller than those of clusters formed in ArhPb matrix. It was found that the addition of surfactants has a greater effect on the structure (degree of crystallinity and the possibility of formation of a continuous monolayer), and not on the chemical composition of the film. It is noted that the composition of the lead-containing film on the surface of the sol varies over time — the amount of lead nitrates and hydroxy nitrates increases. The optimal values of number, size and composition of the clusters were obtained by exposing the film on the surface of the sol for 1 hour.

The studies were carried out with the support of the Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 16-08-00524_a).

References

1. **Borzyak P. G., Kulyupin Yu. A.** *Elektronnye processy v ostrykovykh metallicheskikh plenkah*, Kiev, Nauk. Dumka, 1980, 239 p. (in Russian).
2. **Tegenkamp C., Kallassy Z., Pfnnur H.** et al. Switching between one and two dimensions: conductivity of Pb-Induced chain structures on Si(557), *Physical Review Letters*, 2005, vol. 95, is. 17, p. 176804.
3. **Smirnov B. M.** Metallicheskie nanostruktury: ot klasterov k nanokatalizu i sensoram, *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 2017, vol. 187, no. 12, pp. 1329—1364 (in Russian).
4. **Khlebtsov B. N., Khanadeyev V. A., Ye J.**, et al. Coupled plasmon resonances in monolayers of metal nanoparticles and nanoshells, *Phys. Rev. B.*, 2008, vol. 77, p. 035440.
5. **Torkhov N. A., Novikov V. A.** Fractal geometry of the surface potential in electrochemically deposited platinum and palladium films, *Semiconductors*, 2009, vol. 43, is. 8, pp. 1071—1077.
6. **Stetsyura S. V., Kozlowski A. V., Malyar I. V.** The influence of a silicon substrate conductivity type on the efficiency of photostimulated polyelectrolyte adsorption, *Technical Physics Letters*, 2017, vol. 43, is. 3, pp. 376—379.
7. **Venig S. B., Stetsyura S. V., Glukhovskoy E. G.** et al. Formirovaniye metallicheskikh klasterov v organicheskem monosloe, poluchennom metodom Lengmyura, *Nanotekhnika*, 2009, vol. 3, no. 19, pp. 49—54 (in Russian).
8. **Stetsyura S. V., Klimova S. A., Wenig S. B.**, et al. Preparation and probe analysis of Langmuir—Blodgett films with metal-containing dendritic and cluster structures, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2012, vol. 109, is. 3, pp. 571—578.
9. **Suhodolov N. G., Ivanov N. S., Podol'skaya E. P.** Novye materialy, poluchenyye metodom Lengmyura—Blodzhett, i ikh primenie v nanotekhnologii i priborostroenii (ch. 1. Gibridnye materialy), *Nauchnoe priborostroenie*, 2013, vol. 23, no. 1, pp. 85—106 (in Russian).
10. **Aristov V. Yu., Le Lay G., Hricovini K.**, et al. Nearly complete tuning of the Fermi level position at a prototypical metal-silicon interface: lead on unpinned Si(111)1x1-H, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1994, vol. 68, pp. 419—426.
11. **Malyar I., Gorin D., Santer S., Stetsyura S.** Photo-assisted adsorption of gold nanoparticles onto a silicon substrate, *Appl. Phys. Lett.*, 2017, vol. 110, p. 133104.
12. **Stetsyura S. V., Kozlowski A. V., Malyar I. V.** Electrical passivation of silicon surface by a polyelectrolyte coating, *Technical Physics Letters*, 2015, vol. 41, is. 2, pp. 168—171.
13. **Lenshin A. S., Seredin P. V., Minakov D. A.**, et al. Specific features of the sol-gel formation and optical properties of 3d metal/porous silicon composites, *Semiconductors*, 2014, vol. 48, no. 4, pp. 551—555.
14. **Malyar I. V., Stetsyura S. V.** Modifikaciya poverhnosti poluprovodnikovoj podlozhki s pomoshch'yu organicheskikh monoslojnyh pokrytij i vozdejstviya izlucheniij, *Vestnik SGTU*, Saratov, 2010, no. 4 (51), is. 3, pp. 30—35 (in Russian).
15. **Su Z., Sun K., Han Z.**, et al. Fabrication of Cu₂ZnSnS₄ solar cells with 5.1 % efficiencyyia thermal decomposition and reaction using a non-toxic sol-gel route, *J. Mater. Chem. A.*, 2014, vol. 2, pp. 500—509.
16. **Malyutina-Bronskaya V. V., Semchenko A. V., Sidsky V. V., Fedorov V. E.** Properties of ZnO:Er³⁺ films obtained by the sol-gel method, *Semiconductors*, 2017, vol. 51, no. 3, pp. 392—395.
17. **Neveshkin A. A., Rusanova T. Yu., Gorin D. A.**, et al. Poluchenie nanorazmernykh plenok kaliks[4]rezorcinarenov na osnove sochetaniya metodov poliionnoj sborki i Lengmyura—Blodzhett, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2008, no. 7, pp. 24—27 (in Russian).
18. **Eliseev A. A., Lukashin A. V.** Funkcional'nye nanomaterialy, Moscow, Fizmatlit, 2010, 456 p. (in Russian).
19. **Maksimov A. I., Moshnikov V. A., Tairov Yu. M., Shilova O. A.** Osnovy zol'-gel' tekhnologii nanokompozitov, St. Petersburg, Elmor, 2007, 255 p. (in Russian).
20. **Trinch A., Li Y. X., Włodarski W.**, et al. Investigation of sol-gel prepared Ga—Zn oxide thin films for oxygen gas sensing, *Sensors and Actuators A*, 2003, vol. 108, pp. 263—270.
21. **Khomutov G. B., Bykov I. V., Gainutdinov R. V.**, et al. Synthesis of Ni-containing nanoparticles in Langmuir—Blodgett films, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, no. 198—200, pp. 559—567.
22. **Antipina M. N., Gainutdinov R. V., Golubeva I. V.**, et al. The design, fabrication and characterization of rare-earth containing multilayer supramolecular films with nanometer-scale controlled composition, structure and properties, *Surface Science*, 2003, vol. 532—535, pp. 1017—1024.
23. **Stetsyura S. V., Glukhovskoy E. G., Serdobincev A. A., Malyar I. V.** Sposob izgotovleniya fotoprovodyashchih radiazionno-stojkikh plenok. Patent RU 2328059 C1, MPK N01L 31/18. Zayavleno 14.12.06. Opubl. 27.06.08. Byul. no. 18 (in Russian).

24. Malyar I. V., Stetsyura S. V. The effect of morphology and surface composition on radiation resistance of heterogeneous material CdS—PbS, *Semiconductors*, 2011, vol. 45, is. 7, pp. 888–893.
25. Stetsyura S. V., Glukhovskoy E. G., Kozlowski A. V., Malyar I. V. Fabrication of ultrathin impurity source to minimize radiation-induced losses in photosensitive films of CdS, *Technical Physics*, 2015, vol. 60, is. 5, pp. 746–752.
26. Stetsyura S. V., Klimova S. A. Sposob izgotovleniya fotoprovodnyashchih radiacionno-stojkikh struktur. Patent RU 2546119 C2, MPK H01L31/18. Zayavka 2013135567/04. Opubl. 10.04.2015. Byul. № 10. 19 p.: (in Russian).
27. Prokopchuk N. R., Krut'ko E. T., Globa A. I. *Himicheskaya modifikaciya plenokobrazuyushchih veshchestv*: ucheb.-posobie dlya studentov special'nosti "Himicheskaya tekhnologiya organicheskikh veshchestv, materialov i izdelij", Minsk, BGTU, 2012. 381 p. (in Russian).
28. Peng J. B., Barnes G. T., Gentle I. R. The structures of Langmuir Blodgett films of fatty acids and their salts, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2001, no. 91, pp. 163–219.
29. Ram M. K., Bertoncello P., Ding H., Paddeu S., Nicolini C. Cholesterol biosensors prepared by layer-by-layer technique, *Biosensors & Bioelectronics*, 2001, no. 16, pp. 849–856.
30. Zhao W., Xu J. J., Chen H. Y. Electrochemical Biosensors Based on Layer-by-Layer Assemblies, *Electroanalysis*, 2006, no. 18, pp. 1737–1748.
31. Znaidi L. Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review, *Materials Science and Engineering B*, 2010, vol. 174, pp. 18–30.
32. Polyanskij N. G. *Svinec*, Moscow, Nauka, 1986, 357 p. (in Russian).
33. Kohhoff I. M., Elving Ph. J. Treatise on analytical chemistry, N. Y., Intersci. publ., 1964, vol. 6. Analytical chemistry of the elements, pt. II, pp. 71–175.

УДК 546.28

DOI: 10.17587/nmst.20.756-764

А. А. Ковалевский, канд. техн. наук, доц., вед. науч. сотр., e-mail: a_kovalevsky@mail.ru,
А. С. Строгова, канд. техн. наук, зам. нач. ОСНиМ, e-mail: strogova@bsuir.by,
Д. Ф. Кузнецов, проректор по воспитательной работе БГУИР, **Я. С. Воронец**, магистрант,
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск,
Республика Беларусь

РАЗЛОЖЕНИЕ МОНОСИЛНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА $\text{Co}_{40}\text{Fe}_8\text{Pt}_{50}\text{Ni}_2$ НА ПОЛИИМИДНОМ НОСИТЕЛЕ

Поступила в редакцию 13.07.2018

Показана высокая степень эффективности полиметаллического катализатора $\text{Co}_{40}\text{Fe}_8\text{Pt}_{50}\text{Ni}_2$ на полииimidном носителе в процессе разложения моносилана при осаждении наноструктурированных поликристаллических пленок кремния.

Ключевые слова: моногидриды, моносilan, полиметаллический катализатор, пленки кремния, полииimid

Введение

При изготовлении полупроводниковых приборов различных классов и типов и твердотельных монолитных ИС, как и нанокластеров, большую роль играет создание низкотемпературных (≤ 1073 K) моно- и поликристаллических пленок кремния, так как уже сам процесс формирования тонких пленок определяет качество большинства изделий микро- и наноэлектроники [1, 2].

Один из перспективных методов снижения температуры и повышения скорости осаждения пленок — использование катализаторов [3, 4]. Применение катализаторов в ряде химических отраслей показало преимущество этого метода перед другими (простота реализации технического решения, возможность широкого использования существующего технологического оборудования) [4]. Но до последнего времени катализаторы остаются вне поля зрения технологов-разработчиков электронной

техники, очевидно, ввиду сложности выбора катализатора для конкретной химической системы.

Промышленное изготовление пленочных структур кремния и германия основано, главным образом, на реакциях восстановления высших и низших хлоридов кремния и германия в среде водорода и на разложении их гидридов [1, 5–7]. Дальнейшее развитие кремниевой и германиевой эпитаксиальной технологии связано с переходом на низкотемпературные процессы осаждения, обеспечивающие получение разнообразных пленочных наноструктур и улучшение их качества [1, 2, 6, 7]. Эта проблема решается путем внедрения процессов термического разложения моногидридов в проточных системах. Однако в таких системах потеря непрореагировавшего моногидрида составляет более 40 % [1, 5, 7]. Использование малоэффективных и труднореализуемых физических методов интенсификации химических реакций [1, 8] также не дает экономии исходных материалов. Поэтому следует развивать химические методы интенсификации

технологических процессов микроэлектроники и наноэлектроники, которые отличаются простотой реализации и высокой эффективностью, — использование катализаторов.

Создание новых видов микроэлектронных устройств, повышение их функциональной сложности и степени интеграции, увеличение срока службы и эксплуатационной надежности при одновременном снижении себестоимости и трудоемкости производства тесно связаны с научно-техническим прогрессом в области химии и технологии электронных материалов [3]. Важнейшими из них являются 2D-пленки и нанокристаллы кремния, германия, твердого сплава кремний-германий и диэлектрики на их основе. Несмотря на то что эти материалы изучены более других полупроводников, многие важные вопросы их синтеза до сих пор актуальны и востребованы временем. Один из таких методов — применение полиметаллических катализаторов (ПМК).

Цель статьи — исследование процесса разложения моносилана в газовой фазе с использованием катализатора $\text{Co}_{40}\text{Fe}_8\text{Pt}_{50}\text{Ni}_2$ на полиимидном носителе при осаждении тонких пленок нанополикристаллического кремния (НПКК).

Методика и экспериментальная часть

При выборе полиметаллического катализатора соблюдалось условие, чтобы все металлы в его составе были переходными, т.е. с незаполненными d -орбитальами. В качестве носителя использовали микропористую, с размером пор 0,5...1,0 мкм, полиимидную пленку толщиной 50 мкм. Создание полиамидной пленки осуществлялось в следующем порядке: в полиамидную кислоту с ароматическими звенями с молекулярной массой $5 \cdot 10^4$ и кинетической вязкостью $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ вносили мелкодисперсную (0,01...0,05 мкм) металлическую смесь, в состав которой входят 0,4 массовых долей Co; 0,08 Fe; 0,5 Pt и 0,02 Ni (по отношению к массе твердого продукта полиамидной кислоты 1:50). Затем полиамидную кислоту тщательно перемешивали с металлической смесью в магнитной мешалке с частотой вращения 60 с^{-1} и наносили ее на отполированную кварцевую подложку, соответствующую по конфигурации сечению торца кварцевого реактора, многократным погружением, скорость извлечения подложки из полиамидной кислоты $5 \text{ см} \cdot \text{мин}^{-1}$. После этого кварцевую подложку с нанесенной полиамидной кислотой, содержащей смесь указанных выше металлов, помещали в вакуумную термическую камеру. Давление поддерживалось $4,33 \cdot 10^{-1}$ Па с точностью $\pm 0,01$ Па, а температура была равна 598 К с точностью $\pm 0,5$ К. При этих условиях в течение 25 мин проходила

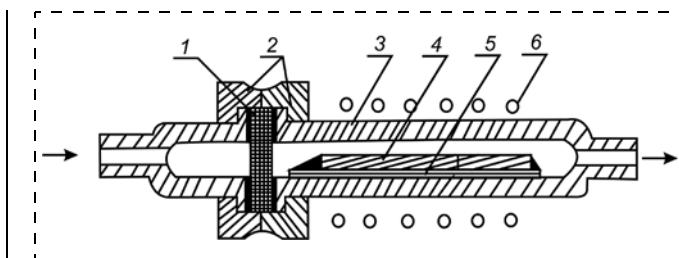


Рис. 1. Горизонтальный кварцевый реактор с полиимидной мембраной для осаждения пленок кремния при разложении моносилана: 1 — полиимидная мембрана с ПМК; 2 — уплотнительные кольцевые фланцы; 3 — реактор; 4 — подложка; 5 — подложкодержатель; 6 — индуктор

Fig. 1. Horizontal quartz reactor with a polyimide membrane for deposition of the silicon films during the decomposition of the monosilane: 1 — polyimide membrane with PMC; 2 — sealing ring flanges; 3 — reactor; 4 — substrate; 5 — substrate holder; 6 — inductor

имидаизация полиамидной кислоты в полиимид. Формировались микропористые (с размером пор от 0,5 до 1,0 мкм) полиимидные пленки с общей площадью поверхности $\sim 220 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, что соизмеримо с площадью поверхности ($150 \dots 290 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) известных ПМК на цеолитах, алюмосиликатах и силикагеле [4, 9]. Процесс имидизации контролировали по изменениям в инфракрасных спектрах полиамидной кислоты и по выделению воды.

Полученная таким образом пленка с ПМК представляла собой микропористую мембрану, которая была установлена на входе газовой смеси в реактор (рис. 1). Полиимидная мембрана с ПМК располагалась на расстоянии 100 мм от подложкодержателя, что позволяло поддерживать на катализаторе температуру 323 К.

В качестве исходных реагентов были использованы моносилан SiH_4 , фосфин PH_3 , арсин AsH_3 , диборан B_2H_6 и аргон Ar марки ОС.Ч. Пленки НПКК осаждали в установке с реактором горизонтального типа и ВЧ-нагревом. В качестве подложек применяли пластины кремния КЭФ-20 с ориентацией (111), (100) и (110), покрытые слоем нитрида кремния толщиной 75 нм. Температуру подложек контролировали с помощью платино-родиевой термопары с точностью $\pm 0,5$ К. Толщину пленок кремния определяли методом косого и сферического шлифов и методом воздушного зазора с точностью ± 1 нм, используя сканирующий электронный микроскоп S-4800 (Hitachi, Япония).

Продукты реакции разложения (дегидрирования) SiH_4 анализировали методами газовой хроматографии, масс-спектрометрии и инфракрасной спектроскопии. Содержание P, As и B в НПКК определяли методом Оже-спектроскопии, а количество образовавшегося кремния — с помощью микровесов Мак-Бена. Воспроизводимость всех опытов оценивали по результатам статистической обработки данных по критерию Кохрена.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что реакция дегидрирования SiH_4 на ПМК с использованием полиимидной мембраны с ПМК проходит через шесть стадий. На первой стадии происходит адсорбция молекул SiH_4 на поверхности ПМК. Вторая стадия — это поверхностная реакция на ПМК, третья стадия — десорбция продуктов реакции с поверхности ПМК, затем последовательно перенос их в газовую фазу к подложке, адсорбция на ней, поверхностная реакция на подложке и десорбция продуктов реакции от поверхности подложки в газовую фазу. Общий упрощенный механизм реакции можно представить следующим образом: на ПМК — $\text{SiH}_4 + \text{R}^* \rightarrow \rightarrow \text{SiH}_x^* + \text{HR}$; на подложке — $\text{SiH}_x^* \rightarrow \text{Si} + x/2\text{H}_2$, где R — символ решетки полиметалла, а звездочка над буквой означает свободную валентность.

Направление и скорость реакции определяются в этом механизме уже на первой стадии реакции дегидрирования SiH_4 на ПМК и зависят от того, насколько интенсивно будет разрываться при адсорбции на ПМК связь $\text{Si}-\text{H}$, что, в свою очередь, зависит от природы ПМК. Наиболее интенсивно и с высокой степенью селективности процесс дегидрирования SiH_4 происходит на ПМК $\text{Co}_{40}\text{Fe}_8\text{Pt}_{50}\text{Ni}_2$. Это вызвано высокой поверхностной плотностью центров "сильной" адсорбции водорода (10^{24} м^{-2}), обусловленной наличием ферромагнитных металлов, для которых характерно присутствие неспаренных электронов [4, 10]. ПМК $\text{Co}_{40}\text{Fe}_8\text{Pt}_{50}\text{Ni}_2$ на тонкой полиимидной мемbrane содержит очень мелкие кристаллиты или кластеры атомов четырех металлов практически на микропористом изолированном носителе, где большинство атомов металлов ПМК принадлежат поверхности. Роль объема в этом случае теряет смысл. Таким образом, ПМК на тонкой (50 мкм) полиимидной мемbrane характеризуется наличием большого числа поверхностных атомов. Такие атомы по свойствам отличаются от атомов в объеме, поскольку их окружение является промежуточным между окружением свободного атома и атома в объеме кристаллической решетки. Поверхностный атом имеет меньше ближайших соседей, чем атом внутри объема, но больше, чем свободный атом, и поэтому должен отличаться от них электронными свойствами и характером взаимодействия с молекулами адсорбата [3].

В молекуле SiH_4 (GeH_4) атомы связаны простой, но в известной степени поляризованной (с положительным полюсом на атоме кремния или германия) и с отрицательным на атоме водорода) связью [2]. Причем связи $\text{Si}-\text{H}$, $\text{Ge}-\text{H}$ поляризованы так, что центр тяжести электронного облака сдвинут в сторону водорода, и при этом разрыве связи

полем решетки (диссоциация при адсорбции) на ПМК возникают электрически заряженные радикалы, поскольку влияние свободного электрона решетки ПМК как свободной валентности проявляется особенно заметно при диссоциации молекул. Частицы, находящиеся в хемосорбированном состоянии, отличаются от соответствующих молекул в газовой фазе на входе в реактор со стороны полиимидной мембраны с ПМК, представляя собой не сами эти молекулы, а их отдельные части, т. е. осколки, радикалы. В этом случае свободные электроны решетки ПМК все в большей степени локализуются около той точки поверхности, к которой приближается молекула, например SiH_4 . При этом между атомом водорода и поверхностью ПМК возникает связь, которая обеспечивается этими свободными электронами и упрочняется по мере приближения молекул SiH_4 , в то время как связь между кремнием и водородом в молекуле SiH_4 постепенно ослабляется. По мере приближения к поверхности ПМК молекулы SiH_4 атом водорода оказывается прочно связанным с поверхностью ПМК (энергия связи металл — водород для Co , Fe , Pt и Ni составляет 267, 273, 272 и 282 кДж · моль⁻¹ [9, 11]) π -связью, а радикал SiH_x^* , где x при изменении температуры ПМК с 298 до 373 К изменяется с 3 до 1, оказывается свободным и поступает в зону подложек, где и завершаются дальнейшие стадии реакции. Однако в этом случае к подложке уже переносятся не исходные компоненты, а осколки молекул, свободная энергия которых заметно превышает энергию исходного и конечного продуктов. Именно находясь в переходном состоянии, молекула обладает повышенной реакционной способностью на поверхности подложек, вызывая интенсивное осаждение свободного кремния (германия) [12].

Результаты изучения кинетики реакции разложения (дегидрирования) SiH_4 в присутствии ПМК, основанные на определении скорости осаждения пленок кремния, свидетельствуют о зависимости ее от парциального давления Ar , SiH_4 , температуры подложки при постоянной температуре ПМК 323 К, а также от степени старения ПМК при отравлениях ядами (рис. 2). Экспериментально установлено, что с увеличением парциального давления Ar с $1,0 \cdot 10^5$ до $3 \cdot 10^6$ Па скорость осаждения НПКК для температур в зоне подложки от 773 до 973 К возрастает, достигая максимума, а затем постепенно понижается (рис. 2, a). По-видимому, при давлении $3 \cdot 10^5$ Па в зону подложек через пористую полиимидную мембрану переносится наибольшее количество радикалов SiH_x^* . Повышение парциального давления Ar на входе в реактор выше $3 \cdot 10^5$ Па снижает скорость осаждения НПКК. Это можно объяснить тем, что при увеличении парци-

ального давления Ar выше $3 \cdot 10^5$ Па длина свободного пробега радикалов SiH_x^* увеличивается настолько, что часть их вследствие быстрой миграции захватывается газоносителем и проскаивает поверхность подложек.

Так, при парциальном давлении Ar на входе в реактор, равном $4 \cdot 10^5$ Па, толщина НПКК на подложках, находящихся в конце нагревателя, в 1,5 раза выше, чем на подложках, находящихся в начале нагревателя по ходу газовой смеси. При давлении Ar на входе в реактор $\leq 1,0 \cdot 10^5$ Па микропористая

мембрана с ПМК существенно препятствует газовой смеси, поэтому скорость осаждения НПКК относительно мала. Интенсивность переноса радикалов SiH_4 в этом случае быстро снижается в результате застоя газовой смеси на входе в реактор.

Таким образом, парциальное давление Ar на входе в реактор является ключевым в процессе дегидрирования SiH_4 с использованием ПМК. Если задано рабочее парциальное давление Ar, то скорость осаждения НПКК определяется как функция парциального давления SiH_4 и температуры подложки (рис. 2, b, c). Скорость осаждения НПКК с увеличением парциального давления SiH_4 с $1 \cdot 10^2$ до $3,5 \cdot 10^3$ Па возрастает при температуре ПМК 323 К (рис. 2, c, кривая 8). Это обусловлено тем, что процесс осаждения лимитируется скоростью адсорбции SiH_4 на ПМК, поскольку взаимодействие SiH_4 с ПМК определяет степень образования радикалов SiH_x^* и поступление их в зону подложек. Повышение концентрации радикалов SiH_x^* в зоне подложек приводит к возрастанию эффективного пересыщения по фронту кристаллизации и, соответственно, к увеличению скорости осаждения НПКК (рис. 2, b) [2].

Исследования температурной зависимости скорости осаждения НПКК показали, что температура подложек существенно влияет на скорость осаждения. При отсутствии ПМК рост НПКК при парциальном давлении SiH_4 , равном 10^2 Па, становится заметным при температуре подложки 873 К, а при использовании ПМК — при 623 К (рис. 2, c, кривые 6, 7). При этом полнота дегидрирования поступающего в реактор SiH_4 при 773 К возрастает с 0,40 до 0,76, а при $T \geq 873$ К — с 0,60 до 0,97. Рассчитанная по уравнению Аррениуса энергия активации процесса разложения SiH_4 при отсутствии ПМК равна 84,43...96,49 кДж/моль, а при наличии ПМК — 48,25...54,76 кДж/моль. Эти результаты подтверждают интенсификацию процесса дегидрирования SiH_4 на ПМК.

Проведенные исследования показали, что такие соединения, как AsH_3 , PH_3 и B_2H_6 , содержащие As, P и B, являются нежелательными компонентами в процессе дегидрирования SiH_4 с использованием ПМК (рис. 2, d). Их парциальное давление на входе в реактор следует поддерживать на чрезмерно низком уровне (5...20 Па), поскольку они дезактивируют ПМК. Это обусловлено отравлением ПМК, которое обычно происходит в результате прочной хемосорбции As, P и B на его поверхности. As, P и, в меньшей степени, B имеют неиспользованные связывающие орбитали, участвующие в образовании устойчивого соединения с атомами на поверхности, т. е. образующие каталитический яд. Адсорбированный яд препятствует полной адсорбции SiH_4 и снижает степень образования радика-

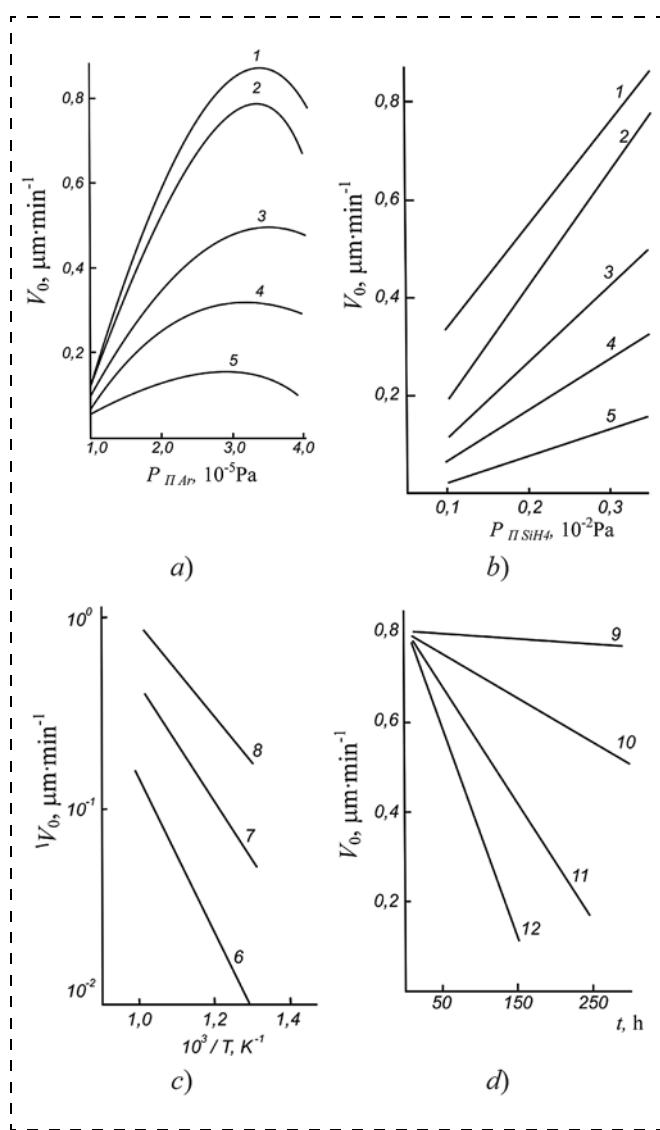


Рис. 2. Влияние парциального давления Ar (a), SiH_4 (b), температуры подложки (c) и типа примеси-яд (работоспособность ПМК) (d) на скорость осаждения НПКК: $T_\pi = 923; 373; 823; 773$ К (1—4 соответственно); 973 К (5, 9—11). $\text{Ar} = 3 \cdot 10^5$ Па (b—d); $P_{\text{SiH}_4} = 3 \cdot 10^2$ Па (a, c, d); $P_{\text{лег}} = 20$ Па (10—12)

Fig. 2. Influence of the partial pressure of Ar (a), SiH_4 (b), substrate temperature (c) and the type of impurity-poison (operability of PMC) (d) on the rate of deposition of NPCS. $T_s = 923; 373; 823; 773$ K (1—4 respectively); 973 K (5, 9—11). $\text{Ar} = 3 \cdot 10^5$ Pa (b—d); $P_{\text{SiH}_4} = 3 \cdot 10^2$ Pa (a, c, d); $P_{\text{al}} = 20$ Pa (10—12)

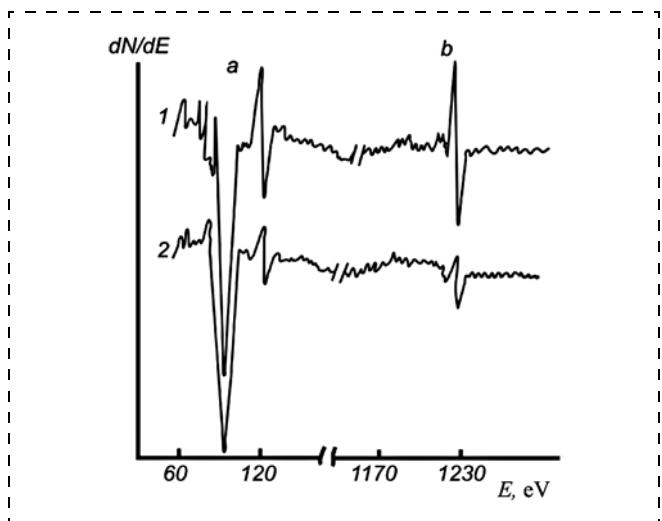


Рис. 3. Оже-спектры НПКК, легированных Р (а) и As (б): 1 — легирование без ПМК; 2 — легирование с ПМК

Fig. 3. Auger spectra of NPCs alloyed by P (a) and As (b): 1 — alloying without PMC; 2 — alloying with PMC

лов SiH_x^* . Подтверждением этому могут служить Оже-спектры, снятые с НПКК, легированных Р и As при парциальном давлении PH_3 и AsH_3 , равном 20 Па, в отсутствие и при наличии ПМК (рис. 3), в процессе разложения SiH_4 с PH_3 и с AsH_3 соответственно. На них легко идентифицируются линии Р (121 эВ) и As (1228 эВ). Интенсивность сигналов, полученных на Р и As относительно опорной линии Si, во втором случае значительно слабее. Это свидетельствует о том, что часть атомов Р и As не поступает в зону подложек, где формируется НПКК, а остается на ПМК.

На основании проведенных исследований очевидно, что поставленная цель осаждения НПКК на диэлектрической подложке реализуется в следующих условиях: температура ПМК равна 323 К, подложек — 773...873 К, парциальное давление Ar — $3 \cdot 10^5$ Па, SiH_4 — $3 \cdot 10^2$ Па, легирующего компонента (AsH_3 , PH_3 , B_2H_6) — 10 Па. При осаждении эпитаксиальных 2D-пленок на кремниевых подложках температура их должна быть не более 1073 К. Эти параметры можно корректировать в зависимости от конкретных условий технологического процесса.

В любом случае интенсификация реакции дегидрирования SiH_4 определяется тем, насколько интенсивно происходит разрыв связи Si—Н при адсорбции на ПМК и насколько прочна связь между водородом, выделяющимся при дегидрировании, и ПМК.

Парциальное давление газоносителя Ar на входе в реактор является ключевым параметром процесса дегидрирования SiH_4 с использованием ПМК на полиимидной мемbrane. При постоянном парциальном давлении газоносителя скорость осажде-

ния НПКК определяется как функция парциального давления SiH_4 и температуры подложки.

Наличие в газовой смеси таких примесей, как AsH_3 , PH_3 и B_2H_6 , приводит к дезактивации ПМК и, как следствие, к снижению скорости осаждения НПКК при эксплуатации катализатора.

Заключение

Катализатор в составе 0,4 масс. долей Co; 0,08 Fe; 0,5 Pt и 0,02 Ni инициирует реакции разложения моносилана и приводит практически к полному превращению его в кремний и водород. Интенсификация процесса дегидрирования SiH_4 на ПМК подтверждается значениями энергии активации процесса разложения SiH_4 : без ПМК оно равно 84,43...96,49 кДж/моль, а с ПМК — 48,25...54,76 кДж/моль. Перспектива использования ПМК очевидна при синтезеnanostructured полупроводниковых и диэлектрических материалов для нужд микро- и наноэлектроники и микроэлектронной аппаратуры. Его использование позволяет получать устойчивые 2D-nanostructured структуры при температуре подложки 773...873 К.

Список литературы

1. Колешко В. М., Ковалевский А. А. Поликристаллические пленки полупроводников в микроэлектронике. Минск: Наука и техника, 1978. 341 с.
2. Комар О. М., Ковалевский А. А., Строгова А. С. Кремнийгерманьевые nanostructured пленки и нанокластеры // LAP LAMBERT Academic Publishing, 2016. 345 с.
3. Третьяков Ю. Д., Гудилин Е. А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. 2009. Т. 78, № 9. С. 867—888.
4. Боресков Г. К. Катализ. Вопросы теории и практики. Избранные труды. Новосибирск: Наука, 1987. 537 с.
5. Скворцов И. М., Лапидус И. И., Орион Б. В. Технологии и аппаратура газовой эпитаксии кремния и германия. М.: Энергия, 1978. 240 с.
6. Voigtländer B. Fundamental processes in Si/Si and Ge/Si epitaxy studied by scanning tunneling microscopy during growth // Surface Science Reports. 2001. Vol. 43. P. 127—254.
7. Ковалевский А. А., Борисевич В. М., Долбик А. В. Исследование кинетики процесса осаждения слоев поликристаллического кремния в результате разложения моногидридов при пониженном давлении // Материалы. Технологии. Инструменты. 2007. Т. 12, № 4. С. 65—72.
8. Чистяков Ю. Д., Райкова Ю. П. Физико-химические основы технологии микроэлектроники. М.: Металлургия, 1979. 321 с.
9. Ward J. M., Rabo J. A. Zeolite chemistry and catalysis. Washington: American Chemical Society, 1976. 118 p.
10. Pauling J. The nature of the Chemical Bond. N. Y.: Cornell University Press, Ithaca, 1960. 820 p.
11. Коттрелл Т. Прочность химических связей. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1956. 356 с.
12. Kovalevskii A. A., Strogova A. S., Kuzniatsou D. F., Voronec Y. S. Decomposition of silicon and germanium monohydrides with use of platinum-rhenium spinel as the catalyst // Doklady BGUIR. 2018. Vol. 112, N. 2, P. 72—76.

A. A. Kovalevskii, Ph. D., Associate Professor, Leading Researcher, e-mail: a_kovalevsky@mail.ru,
A. S. Strogova, Ph. D., Manager of a Postgraduate study of department of a postgraduate study and doctoral studies, e-mail: strogova@bsuir.by, **D. F. Kuzniatsou**, Vice-rector for personal development BSUIR,
Y. S. Voronec, Master's student,
Belarussian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus.

Corresponding author:

Strogova Aleksandra S., Ph. D., Manager of a postgraduate study of department of a postgraduate study and doctoral studies, Belarussian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus, e-mail: strogova@bsuir.by,

Decomposition of Monosilane in the Gas Phase with the Use of $\text{Co}_{40}\text{Fe}_8\text{Pt}_{50}\text{Ni}_2$ Catalyst on a Polyimide Carrier

Received on July 13, 2018

Accepted on July 16, 2018

Process of decomposition of monosilane in a gas phase with use of the $\text{Co}_{40}\text{Fe}_8\text{Pt}_{50}\text{Ni}_2$ catalyst on the polyimidny carrier at sedimentation of thin films of nanopolyocrystalline silicon is investigated.

At the choice of the polymetallic catalyst (PMC) the condition that all metals in its structure were transitional, i.e. with the blank d-orbitals was met. As the carrier used microporous, with a size of time of 0,5–1,0 μm , a polyimidny film 50 μm thick.

The monosilane decomposition reaction intensification mechanism is considered taking into account that atoms of four metals belong to a surface. Such atoms on properties differ from atoms in the volume as their environment is intermediate between an environment of free atom and atom in volume of a crystal lattice. Surface atom has less close neighbors, than atom in volume, but it is more, than free atom and therefore has to differ from them in electronic properties and the nature of interaction with adsorbate molecules. The important part is assigned to binding energy metal — hydrogen.

It is established that reaction of dehydrogenation of SiH_4 to PMC with use of a polyimidny membrane with PMC — multistage process and passes through six stages. The direction and speed of reaction are defined in this mechanism already at the first stage of reaction of dehydrogenation of SiH_4 to PMC and depend on that, will be broken how intensively at adsorption on PMC link of Si—N that, in turn, PMC depends by nature that is confirmed by kinetics of process of growth of films of silicon.

Therefore, high degree of efficiency of the polymetallic $\text{Co}_{40}\text{Fe}_8\text{Pt}_{50}\text{Ni}_2$ catalyst (PMK) on the polyimidny carrier in the course of decomposition of monosilane at sedimentation of thin films nanopolyocrystalline silicon is indisputable.

Keywords: monohydrides, monosilane, polymetallic catalyst, films of silicon and germany, polyimide

For citation:

Kovalevskii A. A., Strogova A. S., Kuzniatsou D. F., Voronec Y. S. Decomposition of Monosilane in the Gas Phase with the Use of $\text{Co}_{40}\text{Fe}_8\text{Pt}_{50}\text{Ni}_2$ Catalyst on a Polyimide Carrier, *Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika*, 2018, vol. 20, no. 12, pp. 756–764.

DOI: 10.17587/nmst.20.756-764

Introduction

In manufacturing of the semi-conductor devices of various classes and types, and solid-state monolithic IC, as well as nanoclusters, a big role is played by development of the low-temperature (≤ 1073 K) mono- and polycrystalline silicon films, because already the process of formation of the thin films itself defines the quality of most products of the micro- and nanoelectronics [1, 2].

One of the promising ways to decrease the temperature and increase the rate of deposition of the films is the use of catalysts [3, 4]. Application of the catalysts in a number of chemical branches demonstrated the advantages of this method in comparison with the other methods (simplicity of realization of the technological solution, possibility of a wide use of the existing technological equipment) [4]. But so far, the catalysts are still out of the field of vision of the technologists-developers of the electronic products, obviously because of the complexity of selection of a catalyst for a concrete chemical system.

The industrial manufacturing of the silicon and germanium film structures is based mainly on the reactions of the reduction of the higher and lowest chlorides of silicon and germanium in the environment of hydrogen, and on a decomposition of their hydrides [1, 5–7]. The further development of the silicon and germanium epitaxial technologies is connected with the transition to the low-temperature processes of deposition, ensuring reception of various film nanostructures and improvement of their quality [1, 2, 6, 7]. This problem is being solved by introduction of the processes of the thermal decomposition of monohydrides in the flow systems. However, in such systems the loss of the unreacted monohydride is over 40 % [1, 5, 7]. The use of ineffective and hard-to-realize physical methods for intensification of the chemical reactions [1, 8] also does not help to save the initial materials. Therefore, it is necessary to develop such chemical methods for intensification of the technological processes of the microelectronics and nano-electronics, which are characterized by simplicity of realization and high efficiency, and this means the use of catalysts.

Development of new kinds of the microelectronic devices, increase of their functional complexity and degree of integration, increase of their service life and operational reliability at a simultaneous decrease of the costs and labor intensiveness, are closely connected with the scientific and technical progress in the field of chemistry and technology of the electronic materials [3]. The most important of them are 2D films and nanocrystals of silicon, germanium, hard alloy of silicon-germanium and the dielectrics on their basis. In spite of the fact that these materials have been studied more than the other semiconductors, many important questions of their synthesis are still topical and demanded in our time. One of such methods is application of the polymetallic catalysts.

The aim of the article is research of the process of the decomposition of the monosilane in the gas phase with the use of $\text{Co}_{40}\text{Fe}_8\text{Pt}_{50}\text{Ni}_2$ catalyst on a polyimide carrier during the deposition of the thin films of the nanopoly-crystalline silicon (NPCS).

Methods and the experimental part

During selection of the polymetallic catalyst (PMC) a condition was observed that all the metals in its composition should be transitive, i.e. with free d -orbitals. As the carrier, the polyimide microporous film was used with thickness of 50 μm and the size of the pores of 0.5...1.0 μm . Development of the polyimide film was carried out in the following order: in the polyamide acid with aromatic links with molecular mass of $5 \cdot 10^4$ and kinetic viscosity of $2.4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, a fine-dispersed (0.01...0.05 μm) metal mix was added, the composition of which included 0.4 mass fractions of Co; 0.08 of Fe; 0.5 of Pt and 0.02 of Ni (in relation to the mass of the solid product of the polyamide acid of 1:50). Then, the polyamide acid was mixed carefully with the metal mix in a magnetic mixer with a speed of 60 s^{-1} and deposited on a polished quartz substrate corresponding by its configuration to the section of the end face of a quartz reactor, the immersion was repeated several times and the rate of extraction of the substrate from the polyamide acid was $5 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. After that, the quartz substrate with the deposited polyamide acid containing a mix of the above metals was placed in a vacuum thermal chamber. The pressure was maintained at the level of $4.33 \cdot 10^{-1} \text{ Pa}$ with the accuracy of $\pm 0.01 \text{ Pa}$, while the temperature was maintained at the level of 598 K with the accuracy of $\pm 0.5 \text{ K}$. In those conditions during 25 min due to imidization the polyamide acid turned into a polyimide. The microporous polyimide films were formed (with the size of the pores from 0.5 up to 1.0 μm) with the total area of the surface $\sim 220 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, which was comparable with the surface area ($150 \dots 290 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) of the known PMC based on zeolites, aluminum silicates and silica gel [4, 9]. The imidization process was controlled by the changes in the infra-red spectra of the polyamide acid and the water discharge.

A film with PMC obtained in such a way was a microporous membrane installed at the input of the gas mix into the reactor (fig. 1). The polyimide film with PMC was placed at the distance of 100 mm from the substrate holder, which made it possible to maintain the temperature of 323 K on the catalyst.

High purity monosilane SiH_4 , phosphine PH_3 , arsine AsH_3 , diborane B_2H_6 and argon Ar were used as the initial reagents. NPCs films were deposited in an installation with the reactor of a horizontal type and HF heating. As the substrates, the KEF-20 silicon plates with (111), (100) and (110) orientation, covered with a 75 nm — thick layer of silicon nitride were applied. The temperature of the substrates was controlled by means of a platinum-rhodium thermopair with the accuracy of $\pm 0.5^\circ$. Thickness of the films was defined by the method of the angle and spherical lap and the method of an air gap, with the accuracy of $\pm 1 \text{ nm}$, by means of S-4800 (Hitachi, Japan) scanning electron microscope.

The products of the reaction of the decomposition (dehydration) of SiH_4 were analyzed by the methods of gas chromatography, mass spectrometry and infra-red spectroscopy. The content of P, As and B in *NPCS* was defined by the Auger spectroscopy method, and the quantity of the formed silicon — by means of Mac-Ben microscales. The reproducibility of all the experiments was estimated by the results of the statistical data processing by Cohen criterion.

Results and their discussion

It was established, that the reaction of dehydration of SiH_4 on PMC with the use of a polyimide membrane with PMC passes through six stages. At the first stage an adsorption of SiH_4 molecules on PMC surface takes place. The second stage is a surface reaction on PMC, the third stage is desorption of the reaction products from the PMC surface, then their consecutive transfer to the gas phase to the substrate, adsorption on it, surface reaction on the substrate and desorption of the reaction products from the substrate surface into the gas phase. It is possible to present the total mechanism of the reaction in the following simplified way: on PMC — $\text{SiH}_4 + \text{R}^* \rightarrow \text{SiH}_x^* + \text{HR}$; on the substrate — $\text{SiH}_x^* \rightarrow \text{Si} + x/2\text{H}_2$ where R is the symbol of the lattice of the polymetal, and the asterisk over the letter means a free valency.

The direction and the rate of reaction in this mechanism are defined already at the first stage of the dehydrogenation reaction of SiH_4 on PMC and depend on how intensively Si—H bond will be broken during adsorption on PMC, which, in turn, depends on the nature of PMC. The dehydration process of SiH_4 occurs most intensively and with a high degree of selectivity on PMC $\text{Co}_{40}\text{Fe}_8\text{Pt}_{50}\text{Ni}_2$. This is due to a high surface density of the centers of "the strong" adsorption of hydrogen (10^{24} m^{-2}), caused by the presence of the ferromagnetic metals, for which presence of uncoupled electrons [4, 10]

is characteristic. PMC $\text{Co}_{40}\text{Fe}_8\text{Pt}_{50}\text{Ni}_2$ on a thin polyimide membrane contains very small crystalline particles or clusters of the atoms of four metals practically on the microporous isolated carrier, where most of the atoms of the PMC metals belong to the surface. In this case the role of the volume loses its sense. Thus, PMC on a thin ($50 \mu\text{m}$) polyimide membrane is characterized by the presence of a big number of the surface atoms. Such atoms by their properties differ from the atoms in the volume, because their environment is intermediate between the environment of the free atoms and the atoms in the volume of the crystal lattice. A surface atom has less nearest neighbors, than an atom in the volume, but more than a free atom, and, consequently, should differ from them by the electron properties and the character of interaction with the molecules of the adsorbate [3].

In a SiH_4 (GeH_4) molecule the atoms are connected by a simple, but to a certain extent polarized bond (with the positive pole on the atom of silicon (germanium) and with the negative one on the atom of hydrogen) [2]. At that, the Si—H, Ge—H bonds are polarized in such a way, that the centre of gravity of an electronic cloud is shifted towards hydrogen, and at this rupture of the bond by the lattice field (dissociation during adsorption) the electrically charged radicals appear on PMC, because the influence of a free electron of the PMC lattice as a free valency is especially pronounced during the dissociation of the molecules. The particles, which are in a chemisorbed state, differ from the corresponding molecules in the gas phase at the input into the reactor from the side of the polyimide membrane with PMC, representing not these molecules, but their separate parts, i.e. splinters and radicals. In this case, the free electrons of the PMC lattice to a greater degree are localized around that point of the surface, to which a molecule, for example of SiH_4 , comes nearer. At that, a bond appears between the atom of hydrogen and the PMC surface, which is ensured by these free electrons and is strengthened in the process of approaching of SiH_4 molecules, while the bond between the silicon and the hydrogen in a SiH_4 molecule is gradually weakened. In the process of approaching of a SiH_4 molecule to the PMC surface the atom of hydrogen appears to be connected strongly with PMC surface (for Co, Fe, Pt and Ni the energy of the metal-hydrogen bond equals to 267, 273, 272 and $282 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [9, 11]) by a strong π -bond, while SiH_x^* radical, where x , during variation of the PMC temperature from 298 up to 373 K, changes from 3 down to 1, appears to be free and arrives to the zone of the substrates, where the further stages of the reaction come to the end. However, in this case, not the initial components, but the splinters of the molecules, the free energy of which considerably exceeds the energy of the initial and final products, are already transferred to the substrate. Being in a transitive state, a molecule possesses a higher reactionary ability on the surface of the substrates, causing an intensive deposition of the free silicon (germanium) [12].

The results of studying of the kinetics of the reaction of the decomposition (dehydration) of SiH_4 in the presence of PMC, based on definition of the rate of deposition of the silicon films, testify to its dependence on the partial pressure of Ar, SiH_4 , substrate temperature at the constant temperature of PMC of 323 K, and also on the degree of ageing of PMC in case of poisonings (fig. 2). It was experimentally established, that with an increase of the partial pressure of Ar from $1 \cdot 10^5$ up to $3 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ the rate of deposition of *NPCS* for the temperatures in the substrate zone from 773 up to 973 K increases, reaching the maximum, and then gradually goes down (fig. 2). Apparently, at the pressure of $3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ the greatest quantity of SiH_x^* radicals are transferred into the substrates zone through the porous polyimide membrane. Increase of the partial pressure of Ar at the input into the reactor over $3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ reduces the rate of deposition of *NPCS*. This can be explained by the fact that at the increase of the partial pressure of Ar over $3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ the length of a free run of SiH_x^* radicals increases to such an extent that some of them owing to the fast migration are grasped by the gas-carrier and slip the surface of the substrates.

Thus, at the partial pressure of Ar at the input into the reactor equal to $4 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, the thickness of *NPCS* on the substrates at the end of the heater is 1.5 times higher than on the substrates which are situated at the beginning of the heater in the way of the gas mix flow. At the pressure of Ar at the input into the reactor of $\leq 1.0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ the microporous membrane with PMC hinders essentially the flow of the gas mix, and, therefore, the rate of deposition of *NPCS* is relatively small. In this case, the intensity of the transfer of SiH_4 radicals quickly decreases as a result of stagnation of the gas mix at the input into the reactor.

Thus, the partial pressure of Ar at the input into the reactor plays the key role in the process of dehydration of SiH_4 with the use of PMC. If the working partial pressure of Ar is set, the rate of deposition of *NPCS* is defined as the function of the partial pressure of SiH_4 and the substrate temperature (fig. 2, b, c). The rate of deposition of *NPCS* with an increase of the partial pressure of SiH_4 from $1 \cdot 10^2$ up to $3.5 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ increases at the PMC temperature of 323 K (fig. 2, c, curve 8). This is due to the fact that the deposition process is limited by the rate of adsorption of SiH_4 on PMC, because interaction of SiH_4 with PMC defines the degree of formation of SiH_x^* radicals and their receipt into the zone of substrates. An increase of the concentration of SiH_x^* radicals in the zone of the substrates leads to an increase of the effective saturation on the front of the crystallization and, accordingly, to an increase of the rate of deposition of *NPCS* (fig. 2, b) [2].

The research of the temperature dependence of the rate of deposition of *NPCS* demonstrated that the temperature of the substrates influences essentially the rate of the deposition. In the absence of PMC, the growth

of *NPCS* at the partial pressure of SiH_4 of 10^2 Pa become appreciable at the temperature of the substrate of 873 K, and, if PMC is used — at 623 K (fig. 2, c, curves 6, 7). At that, the completeness of dehydration of SiH_4 coming to the reactor at 773 K increases from 0.40 up to 0.76, and at $T \geq 873$ K — from 0.60 up to 0.97. Calculated by Arrhenius equation, the energy of activation of the process of decomposition of SiH_4 in the absence of PMC is equal to 84.43...96.49 kJ/mol, and in the presence of PMC — 48.25...54.76 kJ/mol. These results confirm the intensification of the process of dehydration of SiH_4 on PMC. The implemented research demonstrated that such compounds as AsH_3 , PH_3 and B_2H_6 , containing As, P and B are undesirable components in the process of the dehydration of SiH_4 with the use of PMC (fig. 2, d). Their partial pressure at the input into the reactor should be supported at an extremely low level (5...20 Pa), because they deactivate PMC. This is caused by poisoning of PMC, which usually occurs as a result of a strong chemisorption of As, P and B on its surface.

As, P and, to a lesser degree B have unused connecting orbitals, participating in the formation of a steady compound with the atoms on the surface, i.e. forming a catalytic poison.

The adsorbed poison hinders a full adsorption of SiH_4 and reduces the degree of formation of SiH_x^* radicals. This is confirmed by the Auger spectra taken from *NPCS*, alloyed P and As at the partial pressure of PH_3 and AsH_3 equal to 20 Pa in the absence and in the presence of PMC (fig. 3), in the process of the decomposition of SiH_4 with PH_3 and with AsH_3 , accordingly. The lines of P (121 eV) and As (1228 eV) are easily identified on them. The intensity of the signals received on P and As concerning the Si support line in the second case is much weaker. This testifies to the fact that some of the atoms of P and As do not arrive into the zone of the substrates, where *NPCS* is formed, but remain on PMC.

From the undertaken research it is obvious, that the set aim of deposition of *NPCS* on a dielectric substrate is realized in the following conditions: the temperature of PMC is equal to 323 K, of the substrates — to 773...873 K, the partial pressure of Ar — $3 \cdot 10^5$ Pa, SiH_4 — $3 \cdot 10^2$ Pa, the alloying component (AsH_3 , PH_3 , B_2H_6) — 10 Pa. During the deposition of the epitaxial 2D films on the silicon substrates their temperature should be not more than 1073 K. These parameters can be corrected, depending on the concrete conditions of a technological process.

In any case, the intensification of the reaction of the dehydration of SiH_4 is determined by the fact, how intensively a rupture of the Si—H bond occurs during the adsorption on PMC and how strong is the bond between the hydrogen escaping during the dehydration and PMC.

The partial pressure of the Ar gas-carrier at the input into the reactor is the key parameter of the process of

the dehydration of SiH_4 with the use of PMC on a polyimide membrane. At a constant partial pressure of the gas-carrier the speed of deposition of *NPCS* is defined as a function of the partial pressure of SiH_4 and of the substrate temperature.

Presence in a gas mix of such impurities as AsH_3 , PH_3 and B_2H_6 , leads to a deactivation of PMC and, as a consequence, to a decrease of the rate of deposition of *NPCS* during operation of the catalyst.

Conclusion

The catalyst in composition of 0.4 mass fractions of Co; 0.08 of Fe; 0.5 of Pt and 0.02 of Ni initiates the reactions of the decomposition of the monosilane and leads to its practically complete transformation into silicon and hydrogen. The intensification of the process of the dehydration of SiH_4 on PMC is proved by the values of the energy of activation of the process of the decomposition of SiH_4 : without PMC it equals to 84.43...96.49 kJ/mol, with PMC — to 48.25...54.76 kJ/mol. The prospect of the use of PMC is obvious during the synthesis of the nanostructured semi-conductor and dielectric materials for the needs of the micro- and nano-electronics and microelectronic equipment. Its use allows us to obtain steady 2D nanostructures at the substrate temperature of 773...873 K.

References

1. Koleshko V. M., Kovalevskii A. A. *Polikristallichеские пленки полупроводников в микроелектронике*, Minsk, Nauka i tekhnika, 1978, 341 p. (in Russian).
2. Komar O. M., Kovalevskii A. A., Strogova A. S. *Kremnijgermanievye nanostrukturirovannye plenki i nanoklastery*, Lap Lambert Academic Publishing, 2016, 345 p. (in Russian).
3. Tret'jakov Ju. D., Gudilin E. A. *Osnovnye napravlenija fundamental'nyh i orientirovannyh issledovanij v oblasti nano-materialov*, *Uspehi himii*, 2009, vol. 78, no. 9, pp. 867—888. (in Russian).
4. Boreskov G. K. *Kataliz. Voprosy teorii i praktiki. Izbrannye trudy*, Novosibirsk, Nauka, 1987, 537 p. (in Russian).
5. Skvorcov I. M., Lapidus I. I., Orion B. V. *Tehnologii i aparaturovazovoj epitaksii kremnija i germanija*, Moskow, Energija, 1978, 240 p. (in Russian).
6. Voigtlander B. Fundamental processes in Si/Si and Ge/Si epitaxy studied by scanning tunneling microscopy during growth, *Surface Science Reports*, 2001, vol. 43, pp. 127—254.
7. Kovalevskii A. A., Borisevich V. M., Dolbik A. V. Issledovanie kinetiki processa osazhdelenija sloev polikristallicheskogo kremnija v rezul'tate razlozhenija monogidridov pri ponizhennom davlenii, *Materialy. Tehnologii. Instrumenty*, 2007, vol. 12, no. 4, pp. 65—72. (in Russian).
8. Chistjakov Ju. D., Rajkova Ju. P. *Fiziko-himicheskie osnovy tehnologii mikroelektroniki*, Moskow, Metallurgija, 1979, 321 p. (in Russian).
9. Ward J. M., Rabo J. A. *Zeolite chemistry and catalysis*, Washington, American Chemical Society, 1976, 118 p.
10. Pauling J. *The nature of the Chemical Bond*, N. Y., Cornell university Press, Uthaca, 1960, 820 p.
11. Kottrell T. *Prochnost' himicheskikh svjazej*, Moskow, Izdatel'stvo inostrannoj literature, 1956, 356 p. (in Russian).
12. Kovalevskii A. A., Strogova A. S., Kuzniatsou D. F., Voronec Y. S. Decomposition of silicon and germanium monohydrides with use of platinum-rhenium spinel as the catalyst, *Doklady BGUIR*, 2018, vol. 112, no. 2, pp. 72—76.

УКАЗАТЕЛЬ СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАННЫХ В ЖУРНАЛЕ "НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА" В 2018 г.

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

- Булярский С. В., Дудин А. А., Лакалин А. В., Орлов А. П., Павлов А. А., Рязанов Р. М., Шаманцев А. А.** Разогрев одиночной углеродной нанотрубки при протекании эмиссионного тока № 1
- Глухова О. Е., Шмыгин Д. С.** Закономерности электрической проводимости графен-нанотрубных пленок: новая универсальная методика вычисления функции пропускания № 2
- Дудин А. А., Орлов А. П., Зенова Е. В., Тагаченков А. М.** Методика подготовки одиночных нанотрубок для исследования их электрических характеристик № 9
- Козлов Г. В., Долбин И. В.** Влияние взаимодействий нанонаполнителя на степень усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки № 5
- Ларионов Ю. В., Озерин Ю. В.** Разворот изображения выступа при его многократном сканировании в растровом электронном микроскопе № 7
- Мараева Е. В., Мошников В. А., Пронин И. А., Якушова Н. Д., Аверин И. А.** Определение фрактальной размерности на основе анализа изображений атомно-силовой микроскопии металлооксидных нанокомпозитов № 8
- Торхов Н. А., Никульникова Е. В.** Методы АСМ для контроля качества $p^+ - n$ -переходов GaAs № 2
- Усанов Д. А., Скрипаль А. В., Астахов Е. И., Добдин С. Ю.** Регистрация наноперемещений зонда ближнеполевого СВЧ микроскопа с помощью полупроводникового лазерного автодина № 1

МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ МНСТ

- Абрамов И. И., Коломейцева Н. В., Лабунов В. А., Романова И. А., Щербакова И. Ю.** Моделирование передаточных характеристик двухзатворных полевых графеновых транзисторов № 11
- Афанасьев А. В., Голубков В. А., Иванов А. С., Ильин В. А., Лучинин В. В., Курташ В. А., Серков А. В.** Исследование возможности создания полевого источника электронов триодного типа на основе 4Н—SiC-структурь с полуизолирующим эпитаксиальным слоем № 12
- Герасин А. А., Исмагилов Ф. Р., Вавилов В. Е., Веселов А. М., Минияров А. Х., Айгузина В. В.** Проектирование, оптимизация и испытание высокоскоростного магнитоэлектрического генератора для электроснабжения микробеспилотных летательных аппаратов № 5
- Глинский И. А.** Электромагнитное моделирование плазмонных металлических решеток для фотопроводящих антенн № 11

- Дедкова А. А., Киреев В. Ю., Мазуркин Н. С.** Анализ ферромагнитных пленок с помощью системы исследования магнитооптического эффекта Керра и спектрального эллипсометра № 9
- Жуков Д. А., Куприянова М. А., Мокринский Ю. И., Амеличев В. В., Костюк Д. В., Васильев Д. В., Орлов Е. П.** Влияние конструктивных параметров на электрофизические характеристики анизотропных магниторезистивных преобразователей магнитного поля с полюсами барбера № 10
- Корляков А. В., Лагош А. В.** Критерий оптимизации конструкции микромеханического ключа СВЧ диапазона № 2
- Лукичев В. Ф., Кальнов В. А., Белевцев А. М., Крючков В. Л., Епанешникова И. К., Дрягин И. О.** Об одной методике проектирования топологии ВЧ МЭМС-ключа № 12
- Мустафаев А. Г., Мустафаев Г. А., Черкесова Н. В.** Учет воздействия полной дозы излучения в компактных моделях КМОП-транзисторов № 7
- Мустафаев А. Г., Мустафаев Г. А., Черкесова Н. В.** Моделирование полупроводникового детектора тепловых нейтронов № 12
- Садков В. Д., Коршунова Е. Н.** Моделирование процесса лазерной подгонки сопротивления пленочного резистора № 3
- Садков В. Д., Пилькевич А. В., Фомина К. С.** Моделирование процесса лазерной подгонки пленочных поглощающих элементов № 7
- Смолин В. К.** Методы формирования масок для взрывной литографии № 3
- Щигорев Л. А.** Применение шины диагностики в задаче саморемонта блоков статической оперативной памяти № 2

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МНСТ

- Абросимова Н. Д., Смолин В. К.** Анализ проблем развития технологии структур для создания радиационно-стойких КМОП СБИС № 8
- Акимов С. В., Афанасьев М. Я., Меткин Н. П., Федосов Ю. В.** Оптимизация траектории лазерной обработки плоскостных заготовок для МЭМС № 3
- Андреева Н. В., Петров А. А.** Сегнетоэлектрические тунNELьные переходы: физика, технология, применение № 4
- Борзов П. А., Филиппов С. Е., Тополов В. Ю., Брыль О. Е., Панич А. Е.** Электромеханические свойства и акустические характеристики композита сегнетоизеокерамика — корундовая керамика — воздух № 7
- Борисенков И. Л., Еремин Р. А., Кругов А. Ф., Медриш И. В.** Особенности применения геометрико-

- топологического анализа при поиске новых магнитострикционных материалов для гибридных оптоволоконных датчиков на брэгговских решетках № 10
- Васильев В. Ю.** Технологии получения тонких пленок нитрида кремния для микроэлектроники и микросистемной техники. Часть 1. Термически активированные процессы в проточных реакторах № 5
- Васильев В. Ю.** Технологии получения тонких пленок нитрида кремния для микроэлектроники и микросистемной техники. Часть 2. Термически активированные процессы в реакторах циклического действия № 6
- Васильев В. Ю.** Технологии получения тонких пленок нитрида кремния для микроэлектроники и микросистемной техники. Часть 3. Плазмоактивированные процессы в проточных реакторах № 9
- Васильев В. Ю.** Технологии получения тонких пленок нитрида кремния для микроэлектроники и микросистемной техники. Часть 4. Процессы в проточных реакторах с активацией плазмой высокой плотности № 10
- Васильев В. Ю.** Технологии получения тонких пленок нитрида кремния для микроэлектроники и микросистемной техники. Часть 5. Плазмоактивированные процессы в реакторах циклического действия № 11
- Ковалевский А. А., Строгова А. С., Шевченок А. А., Котов Д. А., Гранько С. В.** Процессы зажигания и горения смесевого твердого топлива с ультрадисперсными порошками кремния № 1
- Ковалевский А. А., Строгова А. С., Кузнецов Д. Ф., Воронец Я. С.** Разложение моносилана в газовой фазе с использованием катализатора $\text{CO}_{40}\text{Fe}_8\text{PT}_{50}\text{Ni}_2$ на полиимидном носителе № 12
- Козлов Г. В., Долбин И. В.** Применение правила смесей для описания модуля упругости полимерных нанокомпозитов № 8
- Кондратенко В. С., Иванов В. И.** Метод прецизионной лазерной резки кремниевых пластин на кристаллы с органическими светоизлучающими структурами № 7
- Корляков А. В., Лагош А. В.** Критерий оптимизации конструкции микромеханического ключа СВЧ диапазона № 2
- Лапин Д. Г., Овчинников И. С., Пахомов С. В.** Ионно-стимулированное распыление поверхности поликристаллической меди высокоЭнергетическими ионами галлия № 9
- Нестеров А. А., Панич Е. А., Панич А. А.** Пьезокомпозиты со связностью типа 1 — 0 — 3 (сегнетофаза — воздух — полимер) и их электрофизические параметры № 4
- Пауткин В. Е.** Исследование плоскостей кремниевых структур, полученных травлением в растворе гидроксида калия № 12
- Пауткин В. Е., Абдуллин Ф. А., Мишанин А. Е.** Исследование стенок вертикальных кремниевых структур, сформированных методами глубокого Bosch-травления № 9
- Попов А. А., Билевич Д. В., Сальников А. С., Калентьев А. А.** Реализация схемы контроля процесса химико-механической планаризации на основе виртуальной метрологии № 12
- Синев И. В., Тимошенко Д. А., Жуков Н. Д., Севостьянов В. П.** Свойства механически диспергированных до наноразмерного состояния монокристаллов полупроводников A_3B_5 № 8
- Смолин В. К.** Пленки оксида германия (II): применяемость № 1
- Степюра С. В., Маляр И. В., Харитонова П. Г., Глуховской Е. Г.** Свинецсодержащие островковые покрытия для модификации свойств полупроводниковых структур № 12
- Степюра С. В., Харитонова П. Г.** Исследование гетерофазных поликристаллических пленок на основе сульфида кадмия с добавлением сульфида свинца № 5
- Сударев А. В., Конаков В. Г.** Перспективы высокоэкономичной экологически чистой энергетики — освоение аддитивной технологии производства газотурбинных двигателей из высокотемпературных конструкционных керамических материалов № 4
- Тихонов Р. Д., Поломошнов С. А., Амеличев В. В., Николаева Н. Н., Горелов Д. В., Казаков Ю. В., Зыбина Ю. С., Клинчикова Н. П.** Исследование химических процессов приготовления хлоридного электролита для электроосаждения пленок пермаллоя № 1
- Тополов В. Ю., Исаева А. Н.** Пьезочувствительность и факторы анизотропии бессвинцового 1—0—3-композита на основе кристалла $(\text{K}, \text{Na})(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3$ № 3
- Торгашин С. И., Пауткин В. Е.** Механизм формирования кратеров на поверхности кремния при анизотропном травлении в растворе гидроксида калия № 6
- Щигорев Л. А.** Применение шины диагностики в задаче саморемонта блоков статической оперативной памяти № 2

ЭЛЕМЕНТЫ МНСТ

- Александров П. А., Жук В. И., Литвинов В. Л.** О применении транзисторной квадратной трехстрочной матрицы для резервирования цифровых интегральных схем при их облучении № 9
- Александров П. А., Жук В. И., Литвинов В. Л., Стельмак С. Е.** О квадрировании транзисторов в нано- и микроцифровых интегральных схемах при их облучении № 2
- Амеличев В. В., Резнев А. А.** Микросистемы на основе тонкопленочных анизотропных магниторезистивных преобразователей магнитного поля и тока № 5

- Аристов В. В., Никулов А. В., Перминов А. П.** Возможный способ увеличения рабочего напряжения термоэмиссионных преобразователей энергии . . . № 8
- Брехов К. А.** Напряженность электрического поля в планарном конденсаторе на основе тонкой сегнетоэлектрической пленки BaSrTiO₃ . . . № 9
- Бройко А. П., Алексеев Н. И., Каленов В. Е., Корляков А. В., Лагош А. В., Лучинин В. В., Хмельницкий И. К.** ИПМК-актиоатор: модель, расчет и анализ процессов № 4
- Гайдук Ю. С., Савицкий А. А., Реутская О. Г., Таратаин И. А.** Полупроводниковые газовые датчики на основе композиции оксида вольфрама и оксида индия № 4
- Григорьев Д. М., Годовицын И. В., Амеличев В. В., Ильков А. В.** Исследование влияния параметров акустического отверстия на амплитудно-частотную характеристику МЭМС-микрофона . . . № 8
- Дао Динь Ха, Стемпицкий В. Р.** Исследование характеристик датчика Холла с различной геометрией активной области. № 3
- Денисюк С. В., Мухуров Н. И., Куданович О. Н.** Двухзонные газовые сенсоры на подложках Al₂O₃ с тонкопленочными чувствительными элементами из оксида железа № 11
- Егоренков В. М., Прудников Н. В., Чернов В. А.** Миниатюрныеnanoструктурированные источники тока на основе прямого преобразования ядерной энергии № 10
- Ильков В. К., Михалев А. О., Майтама М. В.** Коммутаторы на арсениде и нитриде галлия . . . № 7
- Камалджит Сингх, Синха Н.** Методология тестирования МЭМС-датчиков влажности на основе полимида № 4
- Кешаварздивколаи К. Н., Лукичев В. Ф., Кальнов В. А., Певцов Е. Ф.** Сравнительная оценка частотных характеристик AlN и ЦТС, применяемых в качестве резонатора в вибрационных кольцевых гироскопах. № 3
- Кульчицкий Н. А., Наумов А. В., Старцев В. В.** Неохлаждаемые микроболометры инфракрасного диапазона — современное состояние и тенденции развития № 10
- Масальский Н. В.** Логические вентили на двухзатворных КНИ КМОП-нанотранзисторах с неравномерно легированным каналом № 8
- Мустафаев Г. А., Мустафаева Д. Г., Мустафаев М. Г.** Снижение дефектов структуры и повышение надежности интегральных элементов. № 1
- Пятышев Е. Н., Энис Я. Б., Акульшин Ю. Д., Одинцов А. В.** Тонкопленочный электромеханический оптический затвор № 10
- Рембеза С. И., Овсянников С. В., Буслов В. А., Рембеза Е. С., Кошелева Н. Н., Свистова Т. В.** Газовая чувствительность при комнатной температуре полевого транзистора с металлооксидным каналом № 10
- Салгаева У. О., Хасаншина А. Р., Козлов А. А., Кондаков А. А., Волынцев А. Б., Моисеева Е. В.** Чувствительный элемент на основе интегрально-оптического кольцевого резонатора и одномерного фотонного кристалла для датчиков физических величин. № 6
- Серов В. Н., Фетисов Л. Ю., Фетисов Ю. К., Чашин Д. В.** Магнитоэлектрический датчик постоянных магнитных полей компенсационного типа с расширенным линейным диапазоном № 6
- Хмельницкий И. К., Алексеев Н. И., Бройко А. П., Городилов В. В., Каленов В. Е., Корляков А. В., Лагош А. В., Лучинин В. В.** Исследование электромеханических ИПМК-сенсоров № 1
- Хмельницкий И. К., Алексеев Н. И., Бройко А. П., Каленов В. Е., Корляков А. В., Лагош А. В., Лившиц А. О., Лучинин В. В.** Электромеханические преобразователи на основе ионных полимер-полимерных композитов № 3
- Шалимов А. С., Тимошенков С. П., Головинский М. С., Долговых Л. И., Калугин В. В., Чжо Мье Аунг.** Обеспечение работы и самокалибровки МЭМС-инклинометра в условиях воздействия различных внешних действующих факторов № 2
- Шалимов А. С., Тимошенков С. П., Симонов Б. М., Шишов А. М., Головинский М. С., Собанин Р. О.** Расчет надежности чувствительного элемента микромеханического гироскопа № 5
- Шубин В. В.** Быстродействующий КМОП-преобразователь уровня напряжения № 11
- Энис Я. Б., Пятышев Е. Н., Акульшин Ю. Д., Энис П. Б.** Бистабильное микромеханическое реле на основе потери устойчивости нелинейных упругих структур № 11

ПРИМЕНЕНИЕ МНСТ

- Ануфриев Ю. В., Зенова Е. В., Воронков Э. Н.** Оценка перспективы применения бета-электрических батарей в микромощных автономных устройствах № 6
- Ерошкин П. А., Петрунин Е. Ю., Шешин Е. П.** Рентгеновская трубка для ионизации газов № 2

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА И БИОЭЛЕКТРОНИКА

- Абрамов И. И.** Сознание человека, или возможности электроники. Часть I № 5
- Абрамов И. И.** Сознание человека, или возможности электроники. Часть II № 6
- Волобуев А. Н.** Применение линейного коэффициента поглощения излучения в веществе для реконструкции изображения в компьютерном рентгеновском томографе № 8
- Горнев Е. С., Теплов Г. С.** Математическая модель конечного автомата абстрактного нейрона и сетей на его основе № 7

Рекомендации по оформлению материалов для публикации в журнале "НАНО- И МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА"

МАТЕРИАЛЫ, ПРЕДСТАВЛЯЕМЫЕ В РЕДАКЦИЮ

- Статья, оформленная в соответствии с требованиями.
- Таблицы, иллюстрации и перечень подрисуночных подписей.
- Сведения об авторах (фамилия, имя, отчество, ученая степень, место работы, занимаемая должность, домашний и служебный адреса, телефоны, факс, e-mail).
- Статья на электронном носителе.
- Англоязычная информация.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ РАЗМЕЩЕНИЯ МАТЕРИАЛА СТАТЬИ

1. Индекс **УДК** размещается в левом верхнем углу первой страницы.
2. **Сведения об авторах** на русском языке размещаются перед названием статьи и включают инициалы и фамилию авторов с указанием их ученой степени, звания, должности и названия организации и места ее расположения (если это не следует из ее названия). Указывается также e-mail и/или почтовый адрес хотя бы одного автора или организации.
3. За **сведениями об авторах** следует **название статьи**.
4. После названия статьи отдельным абзацем дается **аннотация**, отражающая содержание статьи (что в ней рассмотрено, приведено, обосновано, предложено и т. д.).
5. Затем следуют **ключевые слова**.
6. Текст статьи.
7. Список литературы.
8. Англоязычная информация.

АНГЛОЯЗЫЧНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

(СОГЛАСНО ТРЕБОВАНИЯМ ЗАРУБЕЖНЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ БАЗ ДАННЫХ):

- инициалы и фамилии каждого автора, e-mail, полное название места работы и адрес (при совпадении места работы авторов нужно указывать его один раз для всей группы авторов);
- название статьи;
- аннотация статьи объемом не менее 200 слов, написанная качественным английским языком, отражающая основное содержание статьи с указанием цели, задачи, результатов исследования и кратких выводов;
- ключевые слова (10—12 слов);
- список литературы в романском алфавите (латинице), т. е. необходимо транслитерировать на латинский шрифт (см., например, <http://translit.ru/>) инициалы и фамилии авторов, название источника публикации и место издания, а технические сокращения (номер, том, страница и т. п.) должны быть переведены с использованием общепринятых обозначений (номер — N., том — Vol., страницы — P. и т. п.).

Статья может быть отправлена по e-mail: nmst@novtex.ru с рисунками, вставленными в текстовый файл с расширением DOC.

Дополнительные пояснения авторы могут получить в редакции журнала лично, по телефонам: (499) 269-53-97, (499) 269-55-10 либо по e-mail.

АДРЕС РЕДАКЦИИ ЖУРНАЛА

107076, Г. МОСКВА, СТРОМЫНСКИЙ ПЕР., 4, ИЗДАТЕЛЬСТВО "НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ"
РЕДАКЦИЯ ЖУРНАЛА "Нано- и микросистемная техника"

Тел.: (499) 269-55-10; тел./факс: (499) 269-55-10

E-mail: nmst@novtex.ru <http://microsystems.ru>

Адрес редакции журнала: 107076, Москва, Стромынский пер., 4. Телефон редакции журнала (499) 269-5510. E-mail: nmst@novtex.ru
Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия.
Свидетельство о регистрации ПИ № 77-18289 от 06.09.04.

Технический редактор Т. А. Шацкая. Корректор Е. В. Комиссарова.

Сдано в набор 21.10.2018. Подписано в печать 26.11.2018. Формат 60×88 1/8. Заказ МС1218. Цена договорная
Оригинал-макет ООО «Адвансед солюшнз». Отпечатано в ООО «Адвансед солюшнз». 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 19, стр. 1. Сайт: www.aov.ru

XXIII

Международный симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника»

11 – 14 марта 2019 г. Нижний Новгород

Глубокоуважаемые коллеги!

Приглашаем вас и ваших коллег принять участие в XXIII Международном симпозиуме «Нанофизика и наноэлектроника».

Симпозиум будет проходить с 11 по 14 марта 2019 года в санатории «Автомобилист» вблизи Нижнего Новгорода.

Организаторы

- Институт физики микроструктур РАН;
- Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского;
- Министерство науки и высшего образования РФ;
- Отделение физических наук РАН;
- Научный совет РАН по физике полупроводников;
- Научный совет РАН по физике конденсированных сред;
- Благотворительный фонд «От сердца к сердцу».

Сопредседатели Симпозиума

Академик С. В. Гапонов, ИФМ РАН; Член-корр. РАН З. Ф. Красильник, ИФМ РАН.

Учёный секретарь Симпозиума

К.ф.-м.н. В. В. Румянцев, ИФМ РАН.

Основные разделы программы

1. Сверхпроводящие наносистемы.
2. Магнитныеnanoструктуры.
3. Полупроводниковые nanoструктуры: электронные, оптические свойства, методы формирования.
4. Зондовая микроскопия: измерения и технологии атомарного и нанометрового масштаба.
5. Многослойная и кристаллическая рентгеновская оптика.

Формат симпозиума, официальные языки

На симпозиуме результаты будут представлены в форме устных и стеновых докладов по ключевым разделам программы, отобранных Программным комитетом.

Основной язык Симпозиума — русский, возможно представление докладов на английском языке. В связи с участием в Симпозиуме зарубежных ученых докладчикам рекомендуется приводить иллюстрации на английском языке.

Порядок оплаты участия в Симпозиуме

Участие в Симпозиуме предполагает оплату оргвзноса до 23 января 2019 года. Размер и порядок оплаты оргвзноса будут разъяснены во втором извещении.

Публикация материалов

Расширенные тезисы докладов, принятых на Симпозиум, следует направить в адрес оргкомитета через личный кабинет до 23 января 2019 года. Они будут опубликованы в сборнике к началу работы Симпозиума. Правила представления расширенных тезисов будут приведены во втором извещении.

Планируется опубликовать статьи по материалам Симпозиума в журналах «Физика и техника полупроводников», «Физика твердого тела» и «Поверхность».

Контакты

Зорина Мария Владимировна, Румянцев Владимир Владимирович

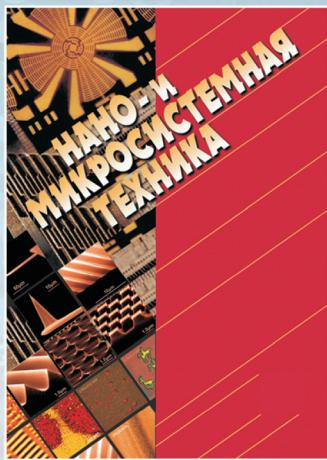
тел: (831) 417-94-76 +520, (831) 417-94-82 +262 факс: (831) 417-94-74 e-mail: symp@nanosymp.ru

Сайт: nanosymp.ru

Институт физики микроструктур РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-105, Россия

Издательство «НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»

выпускает научно-технические журналы

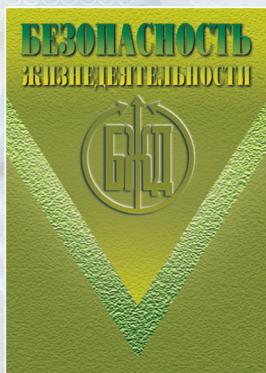


Ежемесячный междисциплинарный теоретический и прикладной научно-технический журнал

НАНО- и МИКРОСИСТЕМНАЯ ТЕХНИКА

В журнале освещаются современное состояние, тенденции и перспективы развития нано- и микросистемной техники, рассматриваются вопросы разработки и внедрения нанои микросистем в различные области науки, технологии и производства.

Подписной индекс по каталогу
«Пресса России» – 27849



Подписной индекс
«Пресса России» – 94032

Научно-практический и учебно-методический журнал

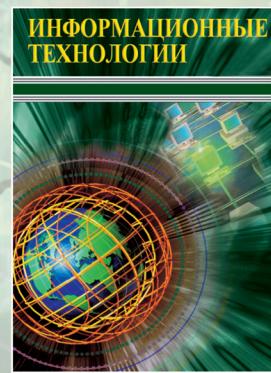
БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНEDЕЯТЕЛЬНОСТИ

В журнале освещаются достижения и перспективы в области исследований, обеспечения и совершенствования защиты человека от всех видов опасностей производственной и природной среды, их контроля, мониторинга, предотвращения, ликвидации последствий аварий и катастроф, образования в сфере безопасности жизнедеятельности.

Ежемесячный теоретический и прикладной научно-технический журнал

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

В журнале освещаются современное состояние, тенденции и перспективы развития основных направлений в области разработки, производства и применения информационных технологий.



Подписной индекс
«Пресса России» – 94033



Подписной индекс
«Пресса России» – 27848

Ежемесячный теоретический и прикладной научно-технический журнал

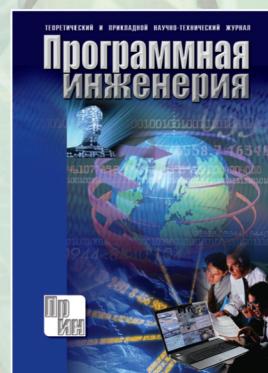
МЕХАТРОНИКА, АВТОМАТИЗАЦИЯ, УПРАВЛЕНИЕ

В журнале освещаются достижения в области мехатроники, интегрирующей механику, электронику, автоматику и информатику в целях совершенствования технологий производства и создания техники новых поколений. Рассматриваются актуальные проблемы теории и практики автоматического и автоматизированного управления техническими объектами и технологическими процессами в промышленности, энергетике и на транспорте.

Теоретический и прикладной научно-технический журнал

ПРОГРАММНАЯ ИНЖЕНЕРИЯ

В журнале освещаются состояние и тенденции развития основных направлений индустрии программного обеспечения, связанных с проектированием, конструированием, архитектурой, обеспечением качества и сопровождением жизненного цикла программного обеспечения, а также рассматриваются достижения в области создания и эксплуатации прикладных программно-информационных систем во всех областях человеческой деятельности.



Подписной индекс
«Пресса России» – 39795

Адрес редакции журналов для авторов и подписчиков:

107076, Москва, Строгинский пер., 4. Издательство "НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ".
Тел.: (499) 269-55-10, 269-53-97. Факс: (499) 269-55-10. E-mail: antonov@novtex.ru