

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2214359

Российским агентством по патентам и товарным знакам на основании Патентного закона Российской Федерации, введенного в действие 14 октября 1992 года, выдан настоящий патент на изобретение

**СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ РЕШЕТКИ НАНОКЛАСТЕРОВ
КРЕМНИЯ НА СТРУКТУРИРОВАННОЙ ПОДЛОЖКЕ**

Патентообладатель(ли):

*Санкт-Петербургский государственный институт
точной механики и оптики (технический университет)*

по заявке № 2002123684, дата поступления: 05.09.2002

Приоритет от 05.09.2002

Автор(ы) изобретения:

*Скворцов Альберт Матвеевич, Соколов Владимир Иванович,
Халецкий Роман Александрович,
Фролкова Екатерина Григорьевна*

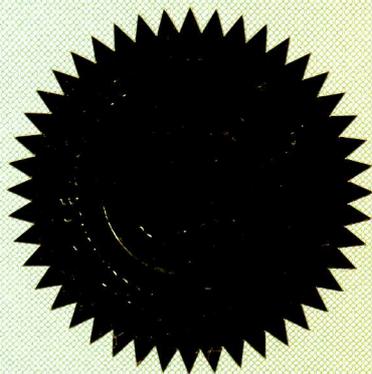
Патент действует на всей территории Российской Федерации в течение 20 лет с 5 сентября 2002 г. при условии своевременной уплаты пошлины за поддержание патента в силе

Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Российской Федерации

г. Москва, 20 октября 2003 г.

Генеральный директор

А.Д. Корчагин





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: по данным на 07.10.2013 - действует
Пошлина: учтена за 11 год с 06.09.2012 по 05.09.2013

(21), (22) Заявка: **2002123684/12, 05.09.2002**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
05.09.2002

(45) Опубликовано: **20.10.2003**

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: EP 1070768 A1, 24.01.2001. RU 2173003 C2,
27.08.2001. US 2002076850 A1, 20.06.2002.

Адрес для переписки:
**197101, Санкт-Петербург, ул. Саблинская, 14,
СПБГИТМО(ТУ), отдел ОИС**

(71) Заявитель(и):

**Санкт-Петербургский государственный
институт точной механики и оптики
(технический университет)**

(72) Автор(ы):

**Скворцов А.М.,
Соколов В.И.,
Халецкий Р.А.,
Фролова Е.Г.**

(73) Патентообладатель(и):

**Санкт-Петербургский государственный
институт точной механики и оптики
(технический университет)**

(54) СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ РЕШЕТКИ НАНОКЛАСТЕРОВ КРЕМНИЯ НА
СТРУКТУРИРОВАННОЙ ПОДЛОЖКЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к квантовой электронике и оптоэлектронике, к технологии создания решетки нанокластеров кремния, которые являются основой приборостроения. Сущность изобретения заключается в очистке кремниевой подложки, ее маскировании, нанолитографии, осуществляемой таким образом, что границы маскирующих участков ориентированы под углом 45° к базовому срезу [110] подложки, структурировании поверхности подложки травлением, формируя при этом решетку из столбиков кремния, удалении маскирующего слоя, формировании решетки из нанокластеров на структурированной подложке путем термического окисления ее структурированной поверхности с постоянным ростом температуры в приповерхностной области до температуры не ниже 900°C с градиентом роста температуры не менее 10^6 К/см с образованием решетки из нанокластеров кремния внутри двуокиси кремния, охлаждении подложки до комнатной температуры с тем же постоянным градиентом не менее 10^6 К/см, повторении цикла нагрева и охлаждения до образования замкнутой оболочки двуокиси кремния и окончательном отжиге подложки с решеткой из нанокластеров кремния в замкнутой оболочке из двуокиси кремния длительностью не менее 20 мин в атмосфере азота. Изобретение позволяет создавать однородные по своим электрическим и оптическим свойствам дискретные нанозлементы, на базе которых строятся все приборы квантовой электроники и оптоэлектроники. 4 ил.

Изобретение относится к области квантовой электроники, а именно, к методам формирования решетки нанокластеров кремния, которая может быть использована при создании таких приборов, как бистабильные оптические элементы, оптические ключи, транзисторы, модуляторы и др.

Известен способ получения решетки из нанокластеров теллура в опаловой матрице [A crystalline (amorphous) silicon 3-D bubble lattice in a syntetic opal matrix / В.Н.Богомолов, Н.А.Феоктисов, J.L.Hatchison, Д.А.Курдюков, А. В.Певцов, J.Sloan, В.И.Соколов, Л.М.Сорокин / MSM.MSM, P2.19. Тезисы докладов XI Международной конференции полупроводниковых материалов. 22-25 марта 1999 г. , Oxford]. Синтетический опал заполняется как диэлектрическая матрица с регулярной подрешеткой пустот и каналов. Пустоты под давлением заполняются расплавом или раствором теллура.

Недостатком таких трехмерных решеток является разветвленная сеть пустот и пор в опале или пористой стеклянной матрице. В таких матрицах сложно получить упорядоченную решетку из изолированных кластеров. Кластеры связаны между собой сетью каналов.

Известен способ [Arnaud d' Avitaya, F.,Vervoort L., Bassani F., Ossicini S. , Fasolino A. , Bernardini F. Light emission at room temperature from Si/CaF₂ multilayaers // Europhys. Lett., 1995, v. 31. 1, p. 25-30. Bassani F. , Vervoort L., Mihalcescu I., Vial J.C., Arnaud d' Avitaya. Fabrication and optical properties of Si/CaF₂ (111) multi-quantum wells // J. Appl. Phys., 1996, v. 79, 8, p. 4066-4071] получения эпитаксиальных пленок нанокластеров кремния на ориентирующих диэлектрических слоях фторида кальция, то есть на структурированной подложке. Подложку очищают, маскируют, проводят нанолитографию, структурируют поверхность CaF₂, на этой поверхности эпитаксиальным наращиванием формируют нанослой кремния.

Недостатком такого способа получения нанокластеров кремния на диэлектрических ориентирующих слоях CaF₂ является: самоорганизация кластеров, т.е. они расположены случайным образом (не решетка); неповторяемость их свойств; невозможность варьировать размером эпитаксиально выращиваемых нанослоев кремния, а также то, что нанокластеры могут быть связаны между собой по поверхности.

Задача, на решение которой направлено создаваемое изобретение, заключается в создании способа формирования решетки нанокластеров кремния на структурированной подложке, при этом нанокластеры должны быть однородными и регулироваться по своим размерам, они должны быть организованы в двумерную решетку, расположены внутри изоляционного слоя, что позволяет создавать однородные по своим электрическим и оптическим свойствам дискретные наноэлементы, на базе которых строятся все приборы квантовой электроники и оптоэлектроники.

Поставленная задача достигается тем, что для формирования решетки нанокластеров кремния на структурированной подложке проводят очистку подложки, маскирование, нанолитографию, осуществляемую таким образом, что границы маскирующих участков ориентированы под углом 45° к базовому срезу [110] подложки, структурирование поверхности на кремниевой подложке травлением, формируя при этом решетку из столбиков кремния, удаление маскирующего слоя, формирование решетки из нанокластеров кремния на структурированной подложке путем термического окисления ее структурированной поверхности с постоянным ростом температуры в приповерхностной области до температуры не ниже 900°C и градиентом роста температуры не менее 10⁶ К/см, с образованием решетки из нанокластеров кремния внутри двуокиси кремния, охлаждение подложки до комнатной температуры с тем же постоянным градиентом не менее 10⁶ К/см, повторение цикла нагрева и охлаждения до образования замкнутой оболочки двуокиси кремния вокруг кластеров кремния и окончательный отжиг подложки с решеткой из нанокластеров кремния в замкнутой оболочке из двуокиси кремния длительностью не менее 20 минут в атмосфере азота.

Сущность изобретения заключается в следующем: для создания решетки берется кремниевая подложка с ориентацией рабочей поверхности (100). После операций очистки на поверхность пластины наносится маскирующий слой фоторезиста, в котором с помощью нанолитографии формируется квадратная сетка. Линии сетки маски ориентируются под углом 45° к базовому срезу [110]. Сквозь эту маску осуществляется структурирование путем травление кремния.

Травление вдоль заданного направления происходит в несколько раз быстрее, чем по другим направлениям. За счет этого протравленные канавки имеют вертикальные стенки. Вертикальные стенки создают механические напряжения у основания столбиков. Шаг квадратной сетки и глубина протравленных вертикальных канавок задают габариты решетки или решетки остающихся на поверхности подложки кремниевых столбиков, а тем самым и габариты кластеров. Кластеры кремния формируются после процесса окисления. Кластеры - это недоокисленные столбики кремния, полностью находящиеся внутри пленки двуокиси кремния.

После удаления маскирующего слоя (его остатков) и промывки структурированной подложки с сетью канавок формируется решетка нанокластеров кремния внутри двуокиси кремния путем термического окисления в режиме постоянного теплового потока, обеспечивающего в приповерхностной области пластины возникновение и существование в течение всего времени окисления градиента температуры не менее 10⁶ К/см. Такой градиент температуры получен экспериментально. Окисление может быть проведено в печи термоокисления с неравномерным по ее длине распределением температуры и согласованной с этим распределением скоростью введения пластины в зону высокой температуры (максимальная - 1250°C), либо с использованием техники импульсного фотонного отжига: лампа-вспышка (лазер) работает в импульсном режиме. Длительность импульса не более одной секунды, частота повторения не более 0,1 Гц, энергия не менее 2 Дж/см. Такой режим работы лампы-вспышки позволяет получить на подложке градиент температуры 10⁶ К/см.

Именно ориентация границ маскирующих участков под углом 45° к базовому срезу кремниевой подложки [110] позволяет структурировать подложку вертикальными канавками, а в зонах перехода от вертикали к горизонтали (основания столбиков) появляются высокие механические напряжения. Допустимы отклонения от заданной ориентации $\pm 2^\circ$.

Высокий градиент роста температуры позволяет усилить большие механические напряжения у основания столбиков и направить рост окисла вдоль основания. При этом столбики кремния за счет роста двуокиси кремния вокруг них со стороны свободной поверхности столбиков, и, главное, со стороны механически напряженного основания замыкаются в оболочку двуокиси кремния.

Если градиент температуры будет менее 10^6 К/см, то рост окисла вдоль основания будет медленным и кремниевые столбики останутся связанными с подложкой. Таким образом, термическое окисление позволяет формировать из решетки столбиков кремния, связанных с подложкой, новую модифицированную решетку из нанокластеров кремния, замкнутых оболочкой из двуокиси кремния, изолированных от подложки слоем двуокиси кремния.

Повторение цикла быстрого нагрева и охлаждения 2-3 раза гарантирует образование замкнутой оболочки двуокиси кремния, что обеспечивает хорошую надежную изоляцию окислом кремния получившихся нанокластеров кремния в решетке.

Окончательный отжиг подложки с решеткой из нанокластеров кремния в замкнутой оболочке из двуокиси кремния длительностью не менее 20 минут в атмосфере азота стабилизирует механические напряжения в подложке и препятствует агрегации кристаллических зародышей и росту крупных кристаллов. Атомы азота, диффундируя по внутренним поверхностям и по границам кристаллита, при температуре не менее 600°C взаимодействуют с кремнием. Образуется субнитридная фаза SiN_x , которая блокирует дальнейший рост нанокластеров кремния. Время отжига 20 минут и температура 600°C получены экспериментально.

Таким образом, регулярность и плоскостность решетки задается нанолитографией, однородность и регулируемые размеры кластеров обеспечиваются шагом решетки и глубиной травления. Форма получаемых кластеров кремния может быть плоской при малой глубине травления относительно стороны квадрата основания столбика, форма кластеров может быть округлой при кубических столбиках, и овальной (овалы вытянуты вдоль вертикали) при глубине травления больше стороны квадрата. При этом кластеры кремния находятся внутри слоя изоляции двуокиси кремния. Отжиг в атмосфере азота стабилизирует свойства нанокластеров кремния, прекращая процесс окисления.

Совокупность всех технологических операций позволяет создать плоскую решетку из однородных, регулируемых по размерам стабильных нанокластеров кремния, которые заключены внутри оболочки двуокиси кремния. Такая решетка из дискретных, однородных нанокластеров кремния позволяет изготавливать нанополупроводниковые приборы, такие как светодиоды, совместимые с кремниевой технологией, необходимые для организации оптических межсоединений в сверхбольших интегральных схемах, а также создавать матричные дисплеи и другие устройства интегральной оптоэлектроники.

Предлагаемый способ формирования решетки нанокластеров кремния на структурированной подложке может быть реализован с помощью следующего стандартного оборудования для изготовления полупроводниковых приборов:

- очистка [Ефимов И.Е., Козырь И.Я., Горбунов Ю.И. Микроэлектроника. Физические и технологические основы, надежность. - М.: Высш. шк., 1986, с. 184-197],

- нанолитография [Конструирование аппаратуры на БИС и СБИС / Под ред. Б. Ф. Высоцкого и В.Н. Сретенского. - М.: Радио и связь, 1989, с.202-222],

- структурирование травлением [Ефимов И.Е., Козырь И.Я., Горбунов Ю.И. Микроэлектроника. Физические и технологические основы, надежность. - М.: Высш. шк., 1986, с.186-193],

- формирование нанокластеров и отжиг [диффузионная печь СДО-125/3-12].

Пример реализации предлагаемого способа формирования решетки нанокластеров кремния на структурированной подложке приведен на фиг. 1-4, где на фиг.1 представлена подложка кремния с маскирующими слоям фоторезиста, границы которых ориентированы под углом 45° к базовому срезу кремниевой подложки [110]. На фиг. 2 представлена подложка кремния в виде решетки из наностолбиков кремния, структурированная травлением через маску резиста. На фиг.3 представлена решетка из наностолбиков кремния с удаленными маскирующими слоями резиста. На фиг.4 представлена решетка нанокластеров кремния, замкнутых в оболочку из двуокиси кремния.

Пример создания решетки нанокластеров кремния на структурированной подложке.

1. Кремниевая подложка с главной кристаллической ориентацией (100) очищалась в перекисно-аммиачном растворе и смеси Каро. Проводилась промывка в деионизованной воде и сушка.

2. Маскирование осуществлялось нанесением материала органического резиста и его сушкой. В качестве резиста был выбран поливинилциннамат.

3. Нанолитография в слое резиста проводилась путем ориентации шаблона с квадратной сеткой таким образом, что границы маскирующих участков были направлены под углом 45° к базовому срезу подложки [110]. Создавались окна в материале резиста (маски) шириной 100 нм. Шаг квадратной сетки составлял 300 нм (фиг.1).

4. Структурирование поверхности подложки проводилось реактивным ионно-плазменным травлением на глубину 200 нм (фиг.2).

5. Удаленный маскирующий слой (как органический резист, так и другие загрязнения) плазменной очисткой поверхности кремния (фиг.3).

6. Формировали нанокластеры кремния на структурированной подложке термическим окислением с постоянным ростом температуры в приповерхностной области до 1100°C с градиентом температуры $1,2 \cdot 10^6$ К/см, путем введения подложки в рабочую зону пути, охлаждали подложку с таким же постоянным градиентом до комнатной температуры (фиг.4).

7. Повторяли цикл нагрева и охлаждения 2 раза.

8. Окончательно отжигали подложку с нанокластерами кремния в замкнутой оболочке из двуокиси

кремния длительностью 30 минут в атмосфере азота.

9. Была получена решетка нанокластеров кремния кубической формы с длиной стороны 60 нм.

Таким образом, предлагаемый способ формирования решетки нанокластеров кремния на структурированной подложке позволяет создать решетку из нанокластеров кремния со следующими свойствами:

- регулируемые по размеру,

- однородными по своим электрическим и оптическим свойствам,

- замкнутых в оболочку из двуокиси кремния, т.е. изолированными.

Такая плоская решетка нанокластеров кремния является технологической основой класса наноприборов оптоэлектроники и квантовой электроники - класса "одноэлектронных приборов".

Формула изобретения

Способ формирования решетки нанокластеров кремния на структурированной подложке, заключающийся в очистке кремниевой подложки, ее маскировании, нанолитографии, осуществляемой таким образом, что границы маскирующих участков ориентированы под углом 45° к базовому срезу [110] подложки, структурирование поверхности подложки травлением, формируя при этом решетку из столбиков кремния, удалении маскирующего слоя, формировании решетки из нанокластеров на структурированной подложке путем термического окисления ее структурированной поверхности с постоянным ростом температуры в приповерхностной области до температуры не ниже 900°C с градиентом роста температуры не менее 10^6 К/см с образованием решетки из нанокластеров кремния внутри двуокиси кремния, охлаждении подложки до комнатной температуры с тем же постоянным градиентом не менее 10^6 К/см, повторении цикла нагрева и охлаждения до образования замкнутой оболочки двуокиси кремния вокруг кластеров кремния и окончательном отжиге подложки с решеткой из нанокластеров кремния в замкнутой оболочке из двуокиси кремния длительностью не менее 20 мин в атмосфере азота.

РИСУНКИ

[Рисунок 1](#), [Рисунок 2](#), [Рисунок 3](#), [Рисунок 4](#)