

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 653 026** <sup>(13)</sup> **C1**

(51) МПК

[C30B 11/12 \(2006.01\)](#)

[G01Q 70/16 \(2010.01\)](#)

[C30B 29/06 \(2006.01\)](#)

[G01Q 60/22 \(2010.01\)](#)

[C30B 29/62 \(2006.01\)](#)

[H01L 21/02 \(2006.01\)](#)

[B82B 3/00 \(2006.01\)](#)

[B82Y 40/00 \(2011.01\)](#)

[H01J 9/02 \(2006.01\)](#)

[H01J 1/304 \(2006.01\)](#)

[G01Q 70/12 \(2010.01\)](#)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: [2016149251](#), 14.12.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
14.12.2016

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 14.12.2016

(45) Опубликовано: [04.05.2018](#) Бюл. № [13](#)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2240623 C2, 20.11.2004. US 2009/0266411 A1, 29.10.2009. WO 2008/054467 A2 08.05.2008. ГИВАРГИЗОВ Е.И. Кристаллические вискеры и наноострия, "Природа", 2003, N11, с.20-25.

Адрес для переписки:

394026, г. Воронеж, Московский просп., 14,  
ФГБОУ ВО "ВГТУ", патентный отдел

(72) Автор(ы):

Небольсин Валерий Александрович (RU),  
Дунаев Александр Игоревич (RU),  
Татаренков Александр Федорович (RU),  
Самофалова Алевтина Сергеевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Воронежский  
государственный технический  
университет" (RU)

(54) Способ выращивания острых нитевидных кристаллов кремния

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии получения полупроводниковых материалов для создания автоэмиссионных электронных приборов (с «холодной эмиссией электронов») для изготовления зондов и кантилеверов сканирующих зондовых микроскопов и оперативных запоминающих устройств с высокой плотностью записи информации, поверхностно-развитых электродов электрохимических ячеек источников тока, а также для использования в технологиях изготовления кремниевых солнечных элементов нового поколения для повышения эффективности антиотражающей поверхности фотопреобразователей. Способ выращивания острых нитевидных кристаллов кремния включает подготовку кремниевой пластины путем нанесения на ее поверхность пленки катализатора с последующим помещением в ростовую печь, нагревом и осаждением кристаллизующего вещества из газовой фазы по схеме пар → жидкая капля → кристалл, при этом катализатор выбирают из металлов, образующих с кремнием фазовую диаграмму с вырожденной эвтектикой, причем молярное отношение компонентов газовой

$$n = \frac{[M_{SiCl_4}]}{[H_2]}$$

фазы поддерживают в интервале  $0,01 \leq n \leq 0,025$ . Далее на подложку наносят пленку катализатора не более 2 мкм, а осаждение кристаллизуемого вещества ведут до полного израсходования катализатора. Изобретение позволяет получать острые нанокристаллы кремния с ультратонкой вершиной (с радиусом кривизны поверхности вблизи вершины менее 50 нм), что обеспечивает их высокую функциональную способность, а относительно толстое основание – хорошую механическую прочность при больших циклических нагрузках и вибрации. 1 ил., 5 пр.

Изобретение относится к технологии получения полупроводниковых материалов и предназначено для выращивания на кремниевых подложках по схеме пар  $\rightarrow$  жидкая капля  $\rightarrow$  кристалл (ПЖК) острых нитевидных кристаллов (НК) Si, т.е. кристаллов с малым радиусом кривизны поверхности вблизи вершины по отношению к радиусу кривизны у основания.

В настоящее время известен способ выращивания нитевидных нанокристаллов полупроводников постоянного диаметра [Патент РФ №2456230, МПК<sup>6</sup> В82В 3/00, С30В 29/62 / В.А. Небольсин, А.И. Дунаев, М.А. Завалишин, Г.А. Сладких, А.Ф. Татаренков], позволяющий выращивать ННК постоянного диаметра. Недостатком способа является невозможность получения острых нитевидных кристаллов.

Известен способ изготовления острых структур [Патент РФ №2240623, МПК<sup>6</sup> Н0L 21/20 / Е.И. Гиваргизов, М.Е. Гиваргизов], использующий в своей основе принцип превращения выращенных с участием частиц золота НК (вискеров) в кремниевые острия травлением в растворе до тех пор, пока затвердевшая капля на вершине не "отвалится". В одном из предпочтительных вариантов выполнения данного изобретения изготовление острых структур осуществляется в процессе выращивания вискером изменением температуры и/или концентрации соединений газовой смеси и/или добавлением по меньшей мере одного металла-растворителя и его испарением. Недостатком данного способа является наличие сложных, ступенчатых форм поверхности или грубых форм рельефа поверхности острых структур. При этом получаемые формы острых конических кристаллов с большими углами при вершине 40-50° обеспечивают радиус кривизны поверхности острия 50-100 нм, что не является оптимальным для обеспечения высоких разрешений (менее 50 нм) и чувствительности вискерных зондов сканирующих микроскопов на основе НК или для обеспечения высокой плотности электронной эмиссии катодов автоэмиссионных приборов на базе кремниевых острых структур.

Наиболее близким техническим решением, выбранным в качестве прототипа, является способ управления конусностью НК в процессе роста, предложенный в [Патент РФ №2526066, МПК<sup>6</sup> С30В 29/62 В82В 3/00 / В.А. Небольсин, А.А. Долгачев, А.И. Дунаев, С.С. Шмакова]. В данном способе одновременно с подачей в реакционную зону питающего материала по определенной программе повышают или понижают температуру процесса в течение всего времени выращивания. Способ позволяет контролировать конусность по длине НК, выращивать НК с положительной, нулевой и отрицательной конусностью и создавать кристаллы с различными профилями. Недостатками его являются, во-первых, невысокая величина как положительной, так и отрицательной конусности ( $\sim 10^{-2}$ ), поскольку в качестве катализатора роста НК используется химически стойкое золото, во-вторых, формирование плоской вершины НК под каплей катализатора, не позволяющей получать острые структуры, что не дает возможности использовать данные структуры в качестве эффективных катодов эмиссионных приборов.

Изобретение направлено на выращивание на кремниевых подложках по схеме ПЖК острых НК Si, радиус кривизны поверхности которых вблизи вершины составляет менее 50 нм. Это достигается тем, что процесс выращивания острых нитевидных кристаллов кремния включает подготовку кремниевой пластины путем нанесения на ее поверхность пленки катализатора с последующим помещением в ростовую печь, нагревом и осаждением кристаллизуемого вещества из газовой фазы по схеме пар → жидкая капля → кристалл, причем молярное отношение компонентов

$$n = \frac{[M_{SiCl_4}]}{[H_2]}$$

газовой фазы  $n$  устанавливают в интервале  $0,01 \leq n \leq 0,025$ , отличающийся тем, что катализатор выбирают из металлов, образующих с кремнием фазовую диаграмму с вырожденной эвтектикой, затем на подложку наносят пленку катализатора не более 2 мкм, а осаждение кристаллизуемого вещества ведут до полного израсходования катализатора и ведут осаждение кристаллизуемого вещества до полного израсходования катализатора. На Фиг. 1. представлена подложка с системой острых НК.

Способ выращивания острых НК Si осуществляют следующим образом. Перед нанесением на поверхность ростовой подложки пленки катализатора с последующим помещением ее в ростовую печь, нагревом и осаждением кристаллизуемого вещества из газовой фазы катализатор выбирают из металлов, образующих с кремнием фазовую диаграмму с вырожденной эвтектикой. Металлами, которые образуют с кремнием фазовую диаграмму с вырожденной эвтектикой, являются олово, цинк, висмут, индий, галлий и др. Затем подложка с пленкой катализатора помещается в продуваемый водородом кварцевый реактор ростовой печи, нагревается до заданной температуры и производится осаждение кристаллизуемого вещества. При этом

$$n = \frac{[M_{SiCl_4}]}{[H_2]}$$

молярное отношение компонентов газовой фазы  $n$  устанавливают в интервале  $0,01 \leq n \leq 0,025$ , а осаждение кристаллизуемого вещества ведут до полного израсходования катализатора. Выбор катализатора из металлов, образующих с кремнием вырожденную эвтектику, определяется тем, что на фазовых диаграммах металл-кремний с вырожденной эвтектикой эвтектическая точка близка к чистому компоненту, растворимость кремния в таких металлах мала, а капля катализатора имеет невысокое поверхностное натяжение, что обеспечивает интенсивное химическое травление металла в процессе роста НК. Интенсивное химическое травление металла в процессе роста НК приводит к непрерывному уменьшению объема капли, вплоть до ее полного исчезновения и, как следствие, формированию острого НК конусовидной формы.

Интервал  $0,01 \leq n \leq 0,025$  молярного отношения компонентов газовой

$$n = \frac{[M_{SiCl_4}]}{[H_2]}$$

фазы  $n$  определяется тем, что при  $n \geq 0,1$  состав газовой фазы сильно обогащен хлористым водородом, поскольку при увеличении концентрации  $SiCl_4$  равновесие обратимой химической реакции  $SiCl_4 + 2H_2 \leftrightarrow Si + 4HCl$  смещается вправо. Высокая концентрация  $HCl$  обеспечивает интенсивное травление металла капли и, как следствие, уменьшение объема каталитической частицы на вершине НК в процессе роста. При  $n < 0,01$  интенсивного травления капли не наблюдается. При  $n > 0,025$  рост НК прекращается и идет интенсивное травление кремния (равновесие химической реакции смещается влево).

Полное израсходование катализатора в процессе выращивания определяется тем, что является необходимым условием формирования острых НК с радиусом кривизны поверхности при вершине, существенно меньшим 50 нм. Ультратонкая вершина обеспечивает высокую функциональную способность острых НК, а

относительно толстое основание - хорошую механическую прочность при больших циклических нагрузках и вибрации.

Использование предлагаемого способа позволяет создавать широкий класс автоэмиссионных электронных приборов (с "холодной" эмиссией электронов), изготавливать зонды и кантилеверы сканирующих зондовых микроскопов и оперативные запоминающие устройства с высокой плотностью записи информации, поверхностно-развитые электроды электрохимических ячеек источников тока и другие устройства на основе ННК. Способ может быть использован в технологиях изготовления кремниевых солнечных элементов нового поколения для повышения эффективности антиотражающей поверхности фотопреобразователей и др.

Примеры осуществления способа.

Пример 1.

В качестве металла, образующего с кремнием фазовую диаграмму с вырожденной эвтектикой, использовалось олово. Для этого на исходные пластины Si КДБ (111) электронно-лучевым напылением на установке ВАК 501 наносилась пленка Sn толщиной 2 мкм. Подготовленные подложки разрезались и помещались в ростовую печь. В течение 2-10 мин при температуре 1100°C осуществлялось разбиение пленки Sn на отдельные мелкодисперсные частицы. Затем в результате сплавления Sn с Si формировались капли раствора Si в расплавленном Sn. Затем при той же температуре в газовую фазу подавали SiCl<sub>4</sub> при молярном отношении  $[M_{SiCl_4}]/[M_{H_2}] = 0,015$  и выращивали острийные НК Si. Время выращивания составляло 5 мин. Кристаллы Si имели начальный диаметр у подложки (18±5) мкм и длину ~(65÷85) мкм. На вершинах острийных НК частицы Sn отсутствовали. Радиус кривизны поверхности НК вблизи вершины составил (25±5) нм. Углы при вершинах НК находились в интервале (20÷30)°.

Пример 2.

Выращивание НК Si проводилось аналогично примеру 1, но в качестве металла-катализатора ПЖК-роста использовался Zn. Выращенные НК имели диаметр, уменьшающийся от основания к вершине от (10÷20) до (10÷20) нм, и длину (30÷40) мкм.

Пример 3.

Выполнение изобретения осуществлялось аналогично примеру 1, но в качестве металла-катализатора ПЖК-роста использовался Ga. Полученные результаты соответствовали результатам примера 2.

Пример 4.

Выполнение изобретения осуществлялось аналогично примеру 1, но молярное отношение  $[M_{SiCl_4}]/[M_{H_2}]$  составляло 0,025. Полученные результаты соответствовали результатам примера 1, но длина выращенных острийных НК составила (30÷40) мкм.

Пример 5.

Выполнение изобретения осуществлялось аналогично примеру 1, но температура ПЖК-роста НК составляла 1000°C. Полученные результаты соответствовали результатам примера 1.

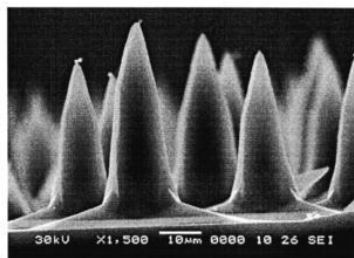
### Формула изобретения

Способ выращивания острых нитевидных кристаллов кремния, включающий подготовку кремниевой пластины путем нанесения на ее поверхность пленки катализатора с последующим помещением в ростовую печь, нагревом и осаждением кристаллизуемого вещества из газовой фазы по схеме пар → жидкая капля →

$$n = \frac{[M_{SiCl_4}]}{[H_2]}$$

кристалл, причем молярное отношение компонентов газовой фазы устанавливают в интервале  $0,01 \leq n \leq 0,025$ , отличающийся тем, что катализатор выбирают из металлов, образующих с кремнием фазовую диаграмму с вырожденной эвтектикой, затем на подложку наносят пленку катализатора не более 2 мкм и ведут осаждение кристаллизуемого вещества до полного израсходования катализатора.

### СПОСОБ ВЫРАЩИВАНИЯ ОСТРЫХ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ



Фиг. 1