

Выпускается при содействии

Министерства промышленности, науки и технологий Российской Федерации

Министерства образования Российской Федерации

Российской Академии наук

Издаётся с 1999 г.

ISSN 1684-6419

Главный редактор

Мальцев П. П.

Зам. гл. редактора

Лучинин В. В.

Редакционная коллегия:

Антонов Б. И.

Аристов В. В.

Белоус А. И.

Быков В. А.

Васильев А. А.

Васильев В. В.

Волчихин В. И.

Гапонов С. В.

Горнев Е. С.

Градецкий В. Г.

Журавлев П. В.

Захаревич В. Г.

Каляев И. А.

Карякин А. А.

Климов Д. М.

Кузин А. Ю.

Лифшиц В. Г.

Мокеров В. Г.

Мокров Е. А.

Норенков И. П.

Панич А. Е.

Панфилов Ю. В.

Петросянец К. О.

Сауров А. Н.

Сигов А. С.

Станкевич В. Г.

Старостин А. К.

Степанов Ю. И.

Сухопаров А. И.

Телец В. А.

Чаплыгин Ю. А.

Редакция:

Безменова М. Ю.

Григорин-Рябова Е. В.

Лысенко А. В.

Учредитель:

Издательство "Новые технологии"

СОДЕРЖАНИЕ

От главного редактора 2

ЭЛЕМЕНТЫ МСТ И МИКРОСИСТЕМЫ

Михайлов П. Г. Микроэлектронные датчики: вопросы разработки 4

Еременко А. Н., Горнев Е. С., Зайцев Н. А., Матюшкин И. В., Равилов М. Ф.

Анализ влияния на устойчивость и операционные характеристики

микромеханического зеркала параметров его проектирования. 7

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МСТ

Тимошенков С. П., Калугин В. В., Прокопьев Е. П. Исследование

технологии очистки поверхности пластин кремния в процессе

изготовления структур КНИ и микроэлектронных изделий 13

Блонский И. В., Бравина С. Л., Морозовский Н. В., Сальников В. А.

Фотопирозлектрический и фотоакустический эффекты в оксидированном

пористом кремнии. 22

НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

Перминов С. В., Драчев В. П., Халиуллин Э. Н., Кучьянов А. С., Раутман С. Г.,

Сафонов В. П., Армстронг Р. Л. Усиленные поляризационные оптические

нелинейности в неупорядоченных наноструктурах серебра 27

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА И БИОЭЛЕКТРОНИКА

Галлямов М. О., Яминский И. В., Хохлов А. Р., Винокур Р. А., Никитин Л. Н.,

Саид-Галиев Э. Е., Шаумбург К. Осаждение полимерных молекул и тонких

полимерных пленок из сверхкритической двуокиси углерода. Часть 1.

Современное состояние проблемы (обзор литературы) 31

ПРИМЕНЕНИЕ МСТ

Лопота В. А., Юревич Е. И. Мехатроника — основа интеллектуальной

техники будущего 36

СТРАНИЧКА РФФИ 37

Contents 40

Аннотации статей журнала на русском и английском языках доступны по сети Internet
по адресу: <http://www.microsystems.ru>.

Адрес редакции журнала: 107076, Москва, Строминский пер., 4. Телефон редакции журнала (095) 269-5510. E-mail: antonov@novtex.ru

Журнал зарегистрирован в Комитете Российской Федерации по печати. Свидетельство о регистрации № 018929 от 10.06.99.

Дизайнер Т. Н. Погорелова. Технический редактор И. С. Павлова. Корректор Ю. Н. Рыбакова

Сдано в набор 01.11.2002. Подписано в печать 05.12.2002. Формат 60×88 1/8. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл.-печ. л. 4,9. Усл. кр.-отт. 6,86. Уч.-изд. л. 6,15. Заказ 1600.

Отпечатано в Подольской типографии Чеховского полиграфического комбината, 142100, г. Подольск, ул. Кирова, 25

От главного редактора

Междисциплинарный научно-технический и научно-производственный журнал "Микросистемная техника" освещает современное состояние, перспективы и тенденции развития микросистемной техники (МСТ), рассматривает новые разработки и внедрения микросистем в различные области науки и техники, технологии и производства.

В России термин "микросистемная техника" стал использоваться в официальных документах после принятия в 1996 г. Перечня критических технологий Федерального уровня. В приоритетные направления развития науки и технологии Российской Федерации (раздел производственных технологий) в состав критических технологий Федерального уровня на 2001–2010 гг. включена микросистемная техника.

За последние годы в России значительно увеличился интерес к развитию микросистемной техники. На это указывает как резко возросшее число конкурсов на постановку новых разработок изделий микросистемной техники, так и увеличившееся (на один–два порядка) число посещений сайта нашего журнала в Интернет. Рассмотрим наиболее важные российские события в этой области.

В 2001 г. Российский фонд технологического развития (РФТР) Министерства промышленности, науки и технологии Российской Федерации провел конкурс на тему "Разработка приборов нового поколения на базе микроэлектромеханических систем" (e-mail: gubarev@minstp).

В начале 2002 г. Российское агентство по системам управления (РАСУ, <http://www.rasu.gov.ru>) провело открытый конкурс на выполнение в 2002 г. научно-исследовательских, опытно-конструкторских работ по разделам федеральной целевой программы "Национальная технологическая база" на 2002–2006 гг.

Минобразования Российской Федерации провело дополнительный конкурс на размещение заказа на выполнение научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ в 2002 г. по разделу "Электроника" научно-технической программы "Научные исследования высшей

школы по приоритетным направлениям науки и техники".

Положительную роль в развитии микросистемной техники сыграло Министерство образования Российской Федерации, открывшее в 2000 г. подготовку инженеров по новой специальности — 201900 "Микросистемная техника".

Учитывая расширившийся круг разработок и возросший интерес к микросистемной технике, в журнале на 2003 г. запланировано увеличение числа направлений, входящих в основные рубрики.

• **Микросистемы и элементы МСТ** — чувствительные элементы и преобразователи информации для физических величин, химических элементов, биологических материалов; измерительные устройства и переключатели — микромеханизмы, микроинструмент, микрозеркала; источники энергии и движения — микродвигатели, микротурбины и микросистемы энергообеспечения; микроэлектромеханические и микрооптоэлектромеханические системы (МЭМС/МОЭМС); радио- и СВЧ микроэлектромеханические фильтры; фотонные кристаллы; технологические микросистемы; микромашины.

• **Технологические основы и материалы МСТ** — традиционные и перспективные материалы для объектов МСТ: материалы поверхностной и объемной микромеханики; адаптивные ("умные") материалы; специальные технологии МСТ — LIGA-технология, корпускулярно-лучевое микроформообразование, волоконная технология.

• **Нанотехнология и зондовая микроскопия** — зондовый инструмент для СТМ и АСМ, многозондовая память, магнито-, пьезо- и сегнетоэлектрики с нанокристаллами, гетероструктуры и приборы с квантовыми точками, зондовая микроскопия органических и неорганических материалов, наноэлектромеханические материалы, наномашинны.

• **Молекулярная электроника и биоэлектроника** — биотехнические микросистемы и биореакторы; "лаборатория на кристалле", ДНК-чипы и ДНК-процессоры; орга-

нические и полимерные полупроводники; приборы и системы с использованием молекулярных объектов в качестве элементной базы вычислительных устройств; квазибиологические нейросистемные подходы для вычислений и анализа решений.

- **Моделирование, проектирование, конструирование и управление МСТ** — моделирование и проектирование материалов, процессов и элементов МСТ; САПР для МСТ; управление микросистемами и их распределенными сообществами.

- **Применение МСТ** — конструирование приборов и микромашин на основе элементной базы МСТ; сборка, испытания и сертификация макросистем; авиа- и автоэлектронные компоненты на основе МСТ; мини- и микроробототехнические системы наземного и подземного, надводного и подводного, воздушного и космического базирования; спектроанализаторы.

- **Страничка Российского фонда фундаментальных исследований.**

- **Информация** — конференции, совещания, выставки, новости науки и техники, обзоры специальной литературы, учебная литература по МСТ и т. п.

Используя Интернет-ресурсы по проблемам микросистемной техники, можно убедиться, что в поисковых системах Yandex, Rambler, Alta Vista, каталоге ListRu первое место в списках занимает сайт журнала "Микросистемная техника".

В ноябре 2001 г. издательство "Новые технологии" совместно с Институтом проблемных исследований Российской академии естественных наук выпустило электронные издания архива журналов "Микро-

системная техника" 1999—2000 гг. на компакт-диске (CD-ROM), а в сентябре 2002 г. — архив журнала за 1999—2001 гг.

Электронное издание архива журналов "Микросистемная техника" за 1999—2001 гг. поставляется на компакт-диске. Электронные версии оптимизированы для просмотра в Internet Explorer версии 5.0 (или выше). На диске также размещены электронные цветные печатные версии статей в формате PDF. Для просмотра печатных версий статей требуется программа Adobe Acrobat Reader версии 3.0 или выше. Электронный архив журналов снабжен единым интерфейсом по разделам и статьям, позволяющим легко осуществлять навигацию по номерам и разделам журнала. Кроме того, в конце содержания каждого номера имеется "кнопка" с издательским вариантом журнала. (Минимальные системные требования к ПЭВМ: Pentium 100 МГц, 16 Мбайт ОЗУ, видеосистема, поддерживающая разрешение при отображении не менее 256 цветов, 6X-дисковод CD ROM, Windows 98/2000, Internet Explorer версии 5.0, Adobe Acrobat Reader 3.0).

Для заказа компакт-диска с электронными версиями журнала "Микросистемная техника" необходимо заполнить и отправить заявку по электронной почте: e-mail: ipraes@online.stack.net.

В настоящее время на сайте журнала в Интернет размещены статьи за 1999—2000 гг., а на компакт-диске — статьи за 1999—2001 гг. Статьи за 2002—2003 гг. можно прочитать только в печатной версии журнала "Микросистемная техника" издательства "Новые технологии".

ЖУРНАЛ РАСПРОСТРАНЯЕТСЯ ТОЛЬКО ПО ПОДПИСКЕ

Оформить подписку можно в отделениях связи (индекс по каталогу Агентства "Роспечать" 79493) или непосредственно в редакции (с указанием адреса получателя).

Для стран СНГ подписка осуществляется только по каталогу Агентства "Роспечать" и Объединенному каталогу "Пресса России".

Адрес редакции для авторов и подписчиков: 107076, Москва, Стромынский пер., д. 4, издательство "Новые технологии", редакция журнала "Микросистемная техника", тел./факс: 269-55-10, e-mail: it@novtex.ru.

Приглашаем читателей журнала и авторов статей принять активное участие в информационном обмене в области микросистемной техники и способствовать становлению этого направления в России.

Главный редактор **П. Мальцев**

ЭЛЕМЕНТЫ МСТ И МИКРОСИСТЕМЫ

УДК 621.865.8

П. Г. Михайлов, канд. техн. наук,
Пензенский государственный университет

МИКРОЭЛЕКТРОННЫЕ ДАТЧИКИ: ВОПРОСЫ РАЗРАБОТКИ

Рассмотрена роль микроэлектронных датчиков в современных технологических системах, в технике и быту и перспективные направления их развития. Приведена декомпозиция сенсорных элементов и структур. Освещены вопросы разработки, оценки и выбора конструктивно-технологических решений, способствующих повышению стабильности датчиков.

Термином "микроэлектронные датчики" (МЭД) обычно обозначают группу датчиков (сенсоров), изготавливаемых групповыми методами микроэлектронной технологии, которая включает в себя твердотельную, тонкопленочную и толстопленочную технологии. Групповой характер технологических процессов подразумевает одновременную обработку целой партии подложек или пластин, на каждой из которых с помощью специализированного технологического оборудования формируется большое число близких по характеристикам чувствительных элементов МЭД. Разброс характеристик чувствительных элементов внутри партии достаточно мал и не превышает 3 % номинала.

МЭД, как правило, по сравнению с традиционными датчиками обладают более широкими функциональными возможностями. Использование в структуре МЭД таких элементов, как запоминающее устройство, процессор, аналого-цифровой преобразователь и ряда других, позволяет достичь качественно нового уровня измерения и контроля, при которых проводятся диагностика, автокалибровка, запоминание и корректировка данных, согласованного по формату со стандартным измерительным интерфейсом [1].

Первые МЭД были разработаны после выпуска интегральных схем и полностью заимствовали их технологию [2]. Точностные и эксплуатационные характеристики МЭД первого поколения были неудовлетворительными, но это поначалу не мешало их внедрению в бытовую технику. Главным и часто определяющим фактором при этом был стоимостной, так как благодаря групповым процессам изготовления их цена была, в большинстве своем, ниже цены традиционных датчиков. При этом их малые габаритные размеры и сравнительно высокая надежность, а также возможность простой сты-

ковки с существующими системами управления и регулирования давали им неоспоримые преимущества по сравнению с традиционными датчиками.

По мере развития и совершенствования технологических процессов в микроэлектронике, а также благодаря разработке и внедрению специальных технологий точностные и эксплуатационные характеристики МЭД постоянно улучшались, а стоимость уменьшалась. Поэтому МЭД стали повсеместно использоваться в автомобилях, хотя условия эксплуатации в них достаточно жесткие (удары, вибрации, влага и пр.). Факт использования МЭД в автомобилях, с одной стороны, резко расширил рынок сбыта датчиков, а с другой — позволил разработать и внедрить на автомобилях микропроцессорные системы управления (впрыск, диагностика, микроклимат и т. п.).

Позднее наступил момент, когда МЭД стали применять и в военной технике, хотя эта сфера является традиционно консервативной для большинства нововведений. Примерами использования МЭД в оборонных отраслях являются авиация и космос, в них МЭД стали применяться в системах телеметрии, управления и регулирования, так как для изделий в этих отраслях вес аппаратуры определяет многие экономические и эксплуатационные параметры изделия в целом. Следует отметить, что при изготовлении МЭД для указанных отраслей они подвергаются более тщательному и всестороннему контролю, проходят военную приемку и цена их соответственно гораздо выше, чем для других отраслей.

Современный рынок МЭД представлен многими десятками приборостроительных и электронных фирм, из которых ведущими являются такие, как "Эндевко", "Хонейвелл", "Энтран", "Новасенсор" (США), "Сименс" (Германия), "Кистлер" (Швейцария). Ими выпускаются по меньшей мере около половины всего объема МЭД. Объем рынка МЭД оценивался в 1997 г. в 4,5 млрд долл. США и ежегодно возрастает на 500–600 млн долл.

Распределение МЭД по измеряемым параметрам может быть представлено следующими данными (в %):

МЭД давления	25
МЭД температуры	15
МЭД параметров движения	20
МЭД состава газа	8
Химические МЭД	6
Оптические МЭД	10
Прочие параметры	16

Из распределения МЭД по параметрам видно, что до 40 % (по другим данным — не менее половины) всех датчиков предназначены для измерения

давления и температуры, т. е. они являются доминирующими на рынке измерительных приборов.

В последнее время наиболее динамично развиваются такие сложные в конструктивном и технологическом плане МЭД, как химические и газовые. Это объясняется в первую очередь тем, что существующие традиционные аналитические, спектральные и другие методы анализа в большинстве своем не отвечают современным требованиям по технике безопасности, экологии, быстродействию. А если учесть, что химические, биологические и фармацевтические технологии широчайшим образом используются в ведущих отраслях промышленности и науки там, где требуются высокая точность и оперативность измерений концентрации различных химических веществ и компонентов, то понятен сегодняшний интерес к разработке и изготовлению вышеуказанных датчиков.

Широка сфера применения МЭД в различной бытовой технике (кондиционеры, кухонные комбайны, печи СВЧ, стиральные машины и т. п.). У МЭД, используемых в бытовой технике, на практике не требуется высокой точности, применения дорогостоящих материалов и компонентов, поэтому указанные датчики в процессе изготовления подвергаются минимальному объему настроек и тренировок, поэтому и цена их невысока. Принятие широких полей допусков на метрологические характеристики и отбраковка потенциально ненадежных позволяют обеспечить приемлемую взаимозаменяемость МЭД, что также способствует снижению их цены.

При анализе научно-технической и патентной литературы, каталогов фирм-изготовителей датчиков и измерительной аппаратуры прослеживаются следующие перспективные направления:

- использование в чувствительных элементах композитных полупроводниковых структур (кремний на диэлектрике, пьезопленка, сформированная на полупроводнике или изоляторе, и т. д.);
- применение высокотемпературных полупроводников и полупроводниковых соединений (алмаз, карбид кремния, арсенид галлия);
- использование в ТП высокоэнергетических технологических операций (ионная имплантация, обработка ионными пучками, плазменное травление и т. д.);
- реализация многофункциональности измерений, при которых МЭД одновременно измеряет различные параметры (давление и температуру, давление и вибрации, концентрацию и состав различных газов или жидких сред и проч.). Многофункциональность позволяет существенно уменьшить номенклатуру используемых датчиков и повысить информативность их измерений;
- внедрение при создании МЭД микромеханических конструкций и технологий — нового научно-технического направления, возникшего за последнее десятилетие.

Последнее из указанных направлений позволяет достичь качественно нового уровня в процессе создания МЭД. В частности, интеграция с микропроцессорными системами делает микромеханические МЭД "разумными" (интеллектуальными). Кроме того, возможность формировать на одной подложке с чувствительным элементом микромеханических элементов (балок, нагревателей, охладителей и т. п.) "оживляет" МЭД, так как позволяет в процессе измерения и эксплуатации проводить автотестирование, блокировку и защиту при недопустимых перепадах питающего напряжения или измеряемого параметра. Следует отметить, что внедрение микромеханических элементов и технологических операций в измерительные устройства требует отдельного рассмотрения и в рамках данной статьи освещается очень кратко.

Современный МЭД конструктивно и функционально представляет собой очень сложный объект, состоящий из большого числа взаимосвязанных систем и подсистем, структур и элементов. В связи с этим разработка МЭД должна проводиться комплексно, охватывая все его уровни, начиная с низового — "элемент и структура" и заканчивая высшим — "измерительная система". Проводя условную декомпозицию МЭД, его структуру можно представить состоящей, например, из шести уровней (см. рисунок):

- | | |
|-------------|---|
| I уровень | — элемент полупроводниковой структуры (зерно); |
| II уровень | — микрорелектронная структура (полукристалл); |
| III уровень | — первичный измерительный элемент (пьезорезистор); |
| IV уровень | — конструктивный элемент (упругий элемент); |
| V уровень | — сенсор (чувствительный элемент); |
| VI уровень | — измерительная система (схемы обработки и согласования). |



Декомпозиция структур микрорелектронных датчиков

Следует отметить, что в зависимости от конструктивно-технологических особенностей того или иного МЭД число уровней может быть различным, у более сложных оно, как правило, выше. Конечно, рассмотренная декомпозиция искусственная, так как в этом случае МЭД представляется как система с сосредоточенными параметрами. На самом же деле МЭД является системой с распределенными параметрами, и рассмотрение и анализ реальной структуры в значительной мере усложняет все расчеты и зависимости. Поэтому на практике, как правило, применяют модели с сосредоточенными параметрами и только в отдельных, оговоренных случаях (расчеты тепловых деформационных полей, распределение линий тока и т. п.) при расчетах используют распределенные параметры и соответствующий математический аппарат.

Разработку МЭД упрощенно можно представить следующими этапами:

1. Анализ требований ТЗ.
2. Выбор методов преобразования.
3. Синтез структурных и функциональных схем МЭД, выделение систем, подсистем (композиция и декомпозиция).
4. Разработка физических и математических моделей отдельных систем и подсистем МЭД.
5. Определение элементной базы и основных функциональных и конструктивных материалов МЭД.
6. Выбор базовых КТР.
7. Разработка конструкций упругого и чувствительного элементов.
8. Разработка технологических операций и маршрутного технологического процесса изготовления чувствительных элементов МЭД.
9. Проведение испытаний и исследование чувствительных элементов МЭД, разработка конструкции и технологии изготовления чувствительных элементов.
10. Разработка конструкции отдельных узлов и МЭД в целом.
11. Разработка технологического процесса сборки МЭД.
12. Изготовление и испытание экспериментальных макетов МЭД.
13. Корректировка конструкции и технологии изготовления МЭД по результатам изготовления и испытаний.
14. Выпуск экспериментальной серии МЭД.

Конкретное число этапов разработки может быть различным в зависимости от отрасли применения МЭД.

В целях ускорения разработки некоторые этапы могут быть совмещены, например, 2 и 3, 6 и 7 и т. д. В этом случае для разработки создаются ком-

плексные группы из квалифицированных разработчиков, схемотехников, технологов и производителей, которые оперативно и грамотно могут принимать решения относительно разработки и изготовления датчиков.

В приведенном перечне этапов одним из наиболее важных, определяющих метрологические параметры разрабатываемых датчиков, являются этапы 1, 2, 4—6, поэтому попытаемся более подробно рассмотреть их содержание и суть.

При рассмотрении ТЗ анализируются метрологические, конструктивные и эксплуатационные требования, предъявляемые заказчиком к разрабатываемому датчику. Как правило, они часто бывают завышенными, поэтому часть требований заказчик и разработчик совместно пересматривают, приходя в итоге к компромиссу. Прототипом для разрабатываемого датчика является один или чаще всего несколько датчиков ведущих мировых фирм-изготовителей МЭД. В части метрологических требований для обеспечения необходимой точности в широком диапазоне изменения измеряемого параметра разработке подлежит не один универсальный датчик, а ряд датчиков, которые в совокупности перекрывают весь измеряемый диапазон.

При рассмотрении **конструктивных требований** не следует стремиться к "миниатюризации" любой ценой, так как сборка сложных малогабаритных изделий является трудоемким процессом, часто не поддающимся автоматизации. Кроме того, как показала практика измерений, очень маленькие габаритные размеры датчиков оправданы в редких случаях (ракетно-космическая и авиационная техника, катетерные медицинские зонды и, отчасти, автомобильная техника), а в остальных — габаритные размеры практически не имеют большого значения.

Принципиальным моментом при **анализе эксплуатационных требований** является выделение основных дестабилизирующих факторов, воздействующих на МЭД. Основными из них являются (в порядке очередности): рабочая температура измеряемой среды, ее состав. Прочие факторы (вибрации, ускорения, удары, перепады давления и т. п.), имеющие значительное влияние на традиционные датчики, на твердотельные МЭД влияют в гораздо меньшей степени [3].

Следует уточнить, почему температура рабочей среды является наиболее важным фактором. Это объясняется тем, что рабочие температуры определяют выбор как элементной базы, так и варианта конструктивного исполнения МЭД, поскольку элементы схем обработки и преобразования датчиков могут работать только в довольно узком температурном диапазоне (чаще всего от -10 до $+60$ °C), в то время как чувствительный элемент может ра-

ботать в более широком (от -60 до $+100$ °С — для кремниевых чувствительных элементов с диффузионными пьезорезисторами). Ввиду этого чувствительные элементы, усилительные и процессорные схемы МЭД конструктивно разделяют (элементы усиления и обработки располагают в кабельной перемычке).

При наличии требований по обеспечению высоких показателей надежности работы МЭД и стабильности его параметров следует заранее предусмотреть возможность использования в МЭД элементов диагностики работоспособности и калибровки основных характеристик как в режимах самоконтроля, так и по запросам.

Взяв за базовый объект наиболее прогрессивный МЭД известной лидирующей в данном направлении фирмы или предприятия, можно уже на этапе разработки технического задания оценить уровень разрабатываемого датчика. Таким показателем является комплексный показатель качества [4, 5], который математически может быть представлен следующим образом:

- в виде аддитивного показателя

$$K_{\Sigma} = \sum_{i=1}^n q_i c_i; \quad (1)$$

- в виде мультипликативного показателя

$$K_n = \prod q_i^{\gamma_i}, \quad (2)$$

где q_i — отношение значений параметров создаваемого и базового образцов; c_i — нормированный коэффициент важности параметра ($0 < c_i < 1$); γ_i — коэффициент весомости ($0 < \gamma_i < 1$).

Таким образом, проанализировав и (при необходимости) откорректировав техническое задание и согласовав его со всеми службами и подразделениями, приступают к дальнейшей разработке МЭД.

Список литературы

1. Виглеб Г. Датчики. Устройство и применение. М.: Мир, 1989.
2. Ваганов В. И. Интегральные преобразователи. М.: Энергоатомиздат, 1983.
3. Чернышов А. А. Основы надежности полупроводниковых приборов и интегральных схем. М.: Радио и связь, 1988.
4. Качество и надежность интегральных микросхем / Под ред. Л. А. Коледова М.: Высшая школа, 1987.
5. Михайлов П. Г., Белоусов Е. Ф. Микроэлектронные датчики. Проектирование, изготовление, диагностика: Учеб. пос. Пенза: ПГУ. 2001. 87 с.

УДК 621.3.049.76

А. Н. Еременко, Е. С. Горнев, д-р техн. наук,
Н. А. Зайцев, д-р техн. наук,
И. В. Матюшкин, канд. физ.-мат. наук,
М. Ф. Равилов,
ОАО "НИИМЭ и "Микрон"

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ И ОПЕРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МИКРОМЕХАНИЧЕСКОГО ЗЕРКАЛА ПАРАМЕТРОВ ЕГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ

Приведены результаты аналитического исследования математической модели работы микромеханического зеркала с двумя степенями свободы, подвешенного в кардановом подвесе над поверхностью электродов. С помощью созданной программы выполнен расчет операционных характеристик микрозеркала, снэпдаун-эффекта при различных геометрических параметрах системы. Найден верхний предел угла отклонения микрозеркала для технологически реализуемых его конструкций.

В настоящее время микрозеркала являются основным элементом микрооптоэлектромеханических систем (МОЭМС). Изменение направления оптического сигнала путем отражения от рефлексивной поверхности требуется во многих случаях применения МОЭМС. К таким применениям относятся следующие: оптоволоконные переключатели в свободном пространстве [1, 3], проекционные дисплеи [2, 4], конфокальные микроскопы [5], лазерная связь в свободном пространстве [6] и лазерные радары. В большинстве случаев необходимо иметь растр с квазинепрерывным диапазоном отклонения микрозеркала, либо получить путем проецирования на экран сетку с заданным разрешением и минимальным искажением, т. е. с одинаковым расстоянием и прямыми углами между строками и столбцами. Это является сложной теоретической и практической задачей, поскольку электростатический привод имеет нелинейные характеристики преобразования управляющего напряжения в угол поворота микрозеркала, которые являются следствием природы действия сил электростатического притяжения и сил упругой деформации. При разработке конструкции микрозеркала на торсионном подвесе также необходимо учитывать паразитный эффект неконтролируемого электростатического притяжения (снэпдаун-эффект), заключающийся в падении микрозеркала на электроды по достижении некоторого критического угла поворота, который определяет предельные па-

ботать в более широком (от -60 до $+100$ °С — для кремниевых чувствительных элементов с диффузионными пьезорезисторами). Ввиду этого чувствительные элементы, усилительные и процессорные схемы МЭД конструктивно разделяют (элементы усиления и обработки располагают в кабельной перемычке).

При наличии требований по обеспечению высоких показателей надежности работы МЭД и стабильности его параметров следует заранее предусмотреть возможность использования в МЭД элементов диагностики работоспособности и калибровки основных характеристик как в режимах самоконтроля, так и по запросам.

Взяв за базовый объект наиболее прогрессивный МЭД известной лидирующей в данном направлении фирмы или предприятия, можно уже на этапе разработки технического задания оценить уровень разрабатываемого датчика. Таким показателем является комплексный показатель качества [4, 5], который математически может быть представлен следующим образом:

- в виде аддитивного показателя

$$K_{\Sigma} = \sum_{i=1}^n q_i c_i; \quad (1)$$

- в виде мультипликативного показателя

$$K_n = \prod q_i^{\gamma_i}, \quad (2)$$

где q_i — отношение значений параметров создаваемого и базового образцов; c_i — нормированный коэффициент важности параметра ($0 < c_i < 1$); γ_i — коэффициент весомости ($0 < \gamma_i < 1$).

Таким образом, проанализировав и (при необходимости) откорректировав техническое задание и согласовав его со всеми службами и подразделениями, приступают к дальнейшей разработке МЭД.

Список литературы

1. Виглеб Г. Датчики. Устройство и применение. М.: Мир, 1989.
2. Ваганов В. И. Интегральные преобразователи. М.: Энергоатомиздат, 1983.
3. Чернышов А. А. Основы надежности полупроводниковых приборов и интегральных схем. М.: Радио и связь, 1988.
4. Качество и надежность интегральных микросхем / Под ред. Л. А. Коледова М.: Высшая школа, 1987.
5. Михайлов П. Г., Белоусов Е. Ф. Микроэлектронные датчики. Проектирование, изготовление, диагностика: Учеб. пос. Пенза: ПГУ. 2001. 87 с.

УДК 621.3.049.76

А. Н. Еременко, Е. С. Горнев, д-р техн. наук,
Н. А. Зайцев, д-р техн. наук,
И. В. Матюшкин, канд. физ.-мат. наук,
М. Ф. Равилов,
ОАО "НИИМЭ и "Микрон"

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ И ОПЕРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МИКРОМЕХАНИЧЕСКОГО ЗЕРКАЛА ПАРАМЕТРОВ ЕГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ

Приведены результаты аналитического исследования математической модели работы микромеханического зеркала с двумя степенями свободы, подвешенного в кардановом подвесе над поверхностью электродов. С помощью созданной программы выполнен расчет операционных характеристик микрозеркала, снэпдаун-эффекта при различных геометрических параметрах системы. Найден верхний предел угла отклонения микрозеркала для технологически реализуемых его конструкций.

В настоящее время микрозеркала являются основным элементом микрооптоэлектромеханических систем (МОЭМС). Изменение направления оптического сигнала путем отражения от рефлексивной поверхности требуется во многих случаях применения МОЭМС. К таким применениям относятся следующие: оптоволоконные переключатели в свободном пространстве [1, 3], проекционные дисплеи [2, 4], конфокальные микроскопы [5], лазерная связь в свободном пространстве [6] и лазерные радары. В большинстве случаев необходимо иметь растр с квазинепрерывным диапазоном отклонения микрозеркала, либо получить путем проецирования на экран сетку с заданным разрешением и минимальным искажением, т. е. с одинаковым расстоянием и прямыми углами между строками и столбцами. Это является сложной теоретической и практической задачей, поскольку электростатический привод имеет нелинейные характеристики преобразования управляющего напряжения в угол поворота микрозеркала, которые являются следствием природы действия сил электростатического притяжения и сил упругой деформации. При разработке конструкции микрозеркала на торсионном подвесе также необходимо учитывать паразитный эффект неконтролируемого электростатического притяжения (снэпдаун-эффект), заключающийся в падении микрозеркала на электроды по достижении некоторого критического угла поворота, который определяет предельные па-

раметры раstra. Важное место при исследовании микрозеркал на торсионном подвесе занимают вопросы надежности при работе системы, заключающиеся в способности микрозеркала удерживать заданный угол поворота при малых колебаниях управляющего напряжения и слабых внешних механических воздействиях, возникающих в процессе эксплуатации устройства.

В настоящей работе мы рассмотрим микрозеркало на подвесе карданного типа с электростатическим управлением. Такое микрозеркало в последнее время является объектом исследовательского интереса, как перспективный элемент для создания МОЭМ устройств на основе этих зеркал, способных работать как в квазистатическом, так и в резонансном режимах. Для микрозеркала с одной степенью свободы (вращающегося на торсионах относительно одной оси) имеются разработанные модели, описывающие его работу при повороте на малые углы, хорошо согласующиеся с экспериментальными результатами [1]. При описании микрозеркала с двумя степенями свободы (вращающегося на торсионах относительно двух осей) модели существенно усложняются, поскольку на общем поведении микрозеркала сильно сказывается взаимовлияние двух осей вращения [2]. Предложенные ранее [1, 2] модели работы микрозеркала нами будут обобщены и с помощью аналитических методов улучшены для достижения более эффективного вычислительного алгоритма. Цель нашей работы заключается в количественном описании снэпдаун-эффекта для такого зеркала и анализе влияния параметров микромеханической системы на операционные характеристики микрозеркала.

В [1] рассматривалось поведение одноосного, т. е. способного вращаться вокруг одной оси, микромеханического зеркала. В предположении малых углов вращения был получен красивый результат, связывающий универсальной константой критический угол θ^{**} , при котором происходит неуправляемое падение зеркала на электрод (snap-down effect, снэпдаун-эффект) в результате нарушения устойчивости равновесия механических и электростатических сил, и относительную к размерам зеркала длину электродов β :

$$\beta\theta^{**}/\theta_{\max} = 0,4404, \quad (1)$$

где $\theta_{\max}$ — максимальный угол поворота зеркала, допустимый геометрией системы. Критическое напряжение V^* , подаваемое на один из электродов зеркала, при котором возникает снэпдаун-эффект, растет по слабому степенному закону от критического угла:

$$V^{**} \sim (\theta^{**}/\theta_{\max})^{3/2}, \quad V^{**} \sim \beta^{-3/2}. \quad (2)$$

При некоторых технологически оправданных параметрах проектирования, в частности $\beta = 0,78$, авторы [1] получили для критического угла значе-

ния не более $2,5^\circ$, а для критического напряжения значения $\sim 15\text{--}20$ В. В [2] разрабатывались методы линеаризации изображения, даваемого сканером, т. е. линеаризовалась функция $I(\theta)$. Основным компонентом сканера было двухосное микрозеркало, вращающееся на кардановом подвесе по двум эйлеровым углам θ и ϕ , под которым находились четыре квадранта электродов. Поскольку имелся довольно большой воздушный зазор между зеркалом и электродами, для задания рабочих углов поворота $\sim 1,5^\circ$ требовалось большее (по сравнению с данными [1]), напряжение порядка $30\text{--}50$ В.

Смоделируем для двухосного микрозеркала влияние относительного размера электродов и других его геометрических параметров на его операционные характеристики: критическое напряжение V^{**} и рабочую характеристику $I(\theta)$. В п. 1 методом физических аналогий на примере более простой системы проанализируем на качественном уровне особенности поведения микрозеркала. В п. 2 будет представлена математическая модель стационарного состояния микрозеркала, и на основе ее аналитических преобразований будет дана численная схема. В п. 3 содержатся результаты численного моделирования двухосного зеркала и их анализ.

1. Анализ системы методом физических аналогий

В научной практике часто применяется метод физической аналогии, когда из-за сложности реальной системы ей ставится в соответствие и изучается внешне отличная, но по своему функционированию сходная, упрощенная система. Вместо микромеханического зеркала рассмотрим легкую железную пластину, подвешенную на пружине над магнитом. Пусть в отсутствие поля пружина жесткости k не напряжена, а пластина находится на высоте H над плоскостью магнита. Тогда в присутствии магнитного поля сила притяжения F_1 пусть меняется обратно пропорционально квадрату расстояния x между пластиной и магнитом, а упругая отталкивающая сила F_2 подчинена закону Гука:

$$F_1 = \frac{a}{x^2}, \quad F_2 = k(H - x). \quad (3)$$

Удобно изобразить обе силы графически, причем всякой точке пересечения соответствует положение равновесия. В зависимости от значения коэффициента a/k возможны следующие варианты:

- кривые не пересекаются; пластина падает на магнит вследствие недостаточно жесткой пружины;
- кривые касаются в одной точке; соответствующее положение равновесия неустойчиво, и снэпдаун-эффект все-таки происходит;
- кривые пересекаются в двух точках 1 и 2 (рис. 1); первое положение равновесия устойчиво, а второе — нет.

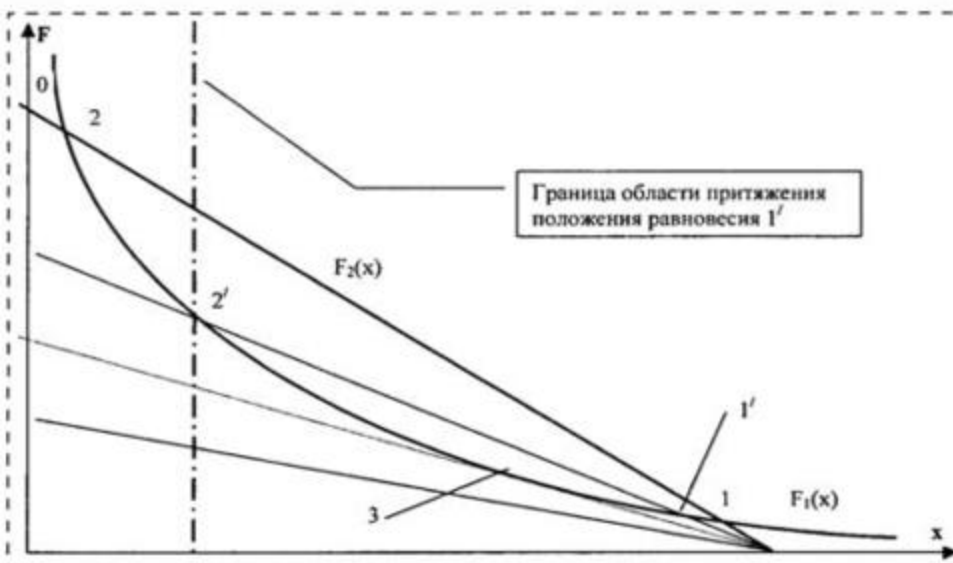


Рис. 1. Положения равновесия аналога микромеханической системы:

$F_1(x)$ — магнитная сила, $F_2(x)$ — упругая сила (по модулю). Устойчивость точек I и I' гарантируется тем, что правее их $F_2(x) - F_1(x) < 0$, а левее их $F_2(x) - F_1(x) > 0$. Область притяжения равновесной точки I' расположена правее пунктирной линии

Критерием устойчивости выступает знак разности $F_2(x) - F_1(x)$. Отметим также, что при малом расстоянии между точками I и 2 (в пределе $I \rightarrow 3 \rightarrow 2$) возможно проявление неустойчивости даже ранее устойчивого положения равновесия. Например, при резком управляющем изменении параметра α/k в результате возникающих колебаний система может оказаться за пределами области притяжения положения равновесия I , т. е. левее точки 2 . Следует отметить, что для перевода системы в точку I из точки 0 (рис. 1), отвечающей состоянию снайпаун-эффекта, или для точек x' , лежащих между 0 и 2 , требуется такое кратковременное изменение α/k по сравнению с требуемым, чтобы x' попало в область между $2'$ и I' , и притом точка I' должна принадлежать области притяжения положения равновесия I , т. е. по крайней мере быть правее 2 .

Уже из такого качественного анализа физического аналога микромеханической системы следует, что для перевода микрозеркала из одного стационарного состояния в другое необходимо либо плавное изменение управляющего потенциала, либо такое ступенчатое его изменение, при котором размер ступеньки ограничен сверху условием $|x_1' - x_1| < |x_2' - x_1|$.

2. Математическая модель стационарного состояния микромеханического зеркала

Рассмотрим микромеханическую систему, изображенную на рис. 2 (см. вторую сторону обложки). Принцип ее основан на том, что под действием электрического поля, создаваемого каждым электродом у поверхности соответствующего квадран-

та, происходит накопление заряда противоположного знака на поверхности зеркала (само же зеркало заземлено). Независимо от знака подаваемого потенциала возникает электростатическая сила притяжения. Для расчета момента этой силы относительно центра зеркала производится сначала интегрирование по каждому квадранту, а затем векторное суммирование результатов. Для нахождения напряженности поля (и соответственно силы) в точке общепринятой является модель плоских конденсаторов. Упругую силу можно найти из закона Гука. Следуя модели [2], введем для нее с целью обезразмеривания некоторые вспомогательные обозначения:

$$\gamma_0(\theta, \varphi) = \frac{1 - \cos^2 \theta \cos^2 \varphi}{\arccos(\cos \theta \cos \varphi)}; \quad (4)$$

$$A = \frac{8 G w t^3}{3 \epsilon_0 l W V_0^2} \left(1 - \frac{192}{\pi^5} \frac{t}{w} \operatorname{th} \frac{w \pi}{2 l} \right), \quad w > t; \quad (5)$$

$$h = 2g/W. \quad (6)$$

Константы, заданные (5), (6), определяются только геометрией системы: h ($h < 1$ из соображений близости электродов к зеркалу) — тангенс максимального угла отклонения зеркала $\theta_{\max}$; A — отношение жесткости торсионов (модуль сдвига $G = 73$ ГПа) к электрической постоянной $\epsilon_0 = 8,85$ пФ/м и квадрату некоторого номинального напряжения V_0 (условно $V_0 = 100$ В). Значение γ_0 , возникающее при замене длины дуг на длины хорд (вывод см. [2]), близко к 1 при малых углах θ, φ . Введем вспомогательную функцию $f(\sigma_1, \sigma_2)$:

$$f(\sigma_1, \sigma_2) = \iint_{\substack{0 < \alpha < x < \beta < 1 \\ 0 < \alpha < y < \beta < 1}} \frac{x dx dy}{(h + x \sigma_1 + y \sigma_2)^2}. \quad (7)$$

Значению $f(-\cos \theta \sin \varphi, \sin \theta)$ соответствует момент сил, рассчитанный в направлении вращения зеркала на угол φ , для квадранта, расположенного в первой координатной четверти. Значения этого момента силы для остальных квадрантов с помощью смены знака переменной интегрирования могут быть также выражены этой функцией. Моменты сил для угла θ заменой $(x, y) \rightarrow (y, x)$ могут быть выписаны аналогичным образом. Приравняв моменты электростатических и механических сил, в наших обозначениях получим (первое равенство для угла φ , второе — для θ):

$$\begin{cases} V_1^2 f(-\cos\theta \sin\varphi, \sin\theta) - V_2^2 f(\cos\theta \sin\varphi, \sin\theta) - \\ - V_3^2 f(\cos\theta \sin\varphi, -\sin\theta) + \\ + V_4^2 f(-\cos\theta \sin\varphi, -\sin\theta) = \frac{A\varphi}{\gamma_0}, \\ - V_1^2 f(\sin\theta, -\cos\theta \sin\varphi) - V_2^2 f(\sin\theta, \cos\theta \sin\varphi) + \\ + V_3^2 f(-\sin\theta, \cos\theta \sin\varphi) + \\ + V_4^2 f(-\sin\theta, -\cos\theta \sin\varphi) = \frac{A\theta}{\gamma_0}. \end{cases} \quad (8)$$

$$(9)$$

Дальнейшие вычисления будем проводить для так называемого "недифференциального привода", т. е. для следующей схемы подачи потенциалов: $V_1 = V_x$, $V_2 = 0$, $V_3 = V_y$, $V_4 = V_x + V_y$. Если опорное напряжение $V_x > 0$ и управляющее напряжение $V_y > 0$, то гарантированно получаем $\theta > 0$ и $\varphi > 0$. Мы видим, что интегрирование ведется не по всей площади квадранта, а только по той части, которая расположена непосредственно над электродом. В работе [2] хотя и отмечалось, что в опытной конструкции между электродами был зазор 20 мкм (при размере зеркала $W = 400$ мкм), но интегрирование велось по полному квадранту. Отметим также, что в [2] приводилось еще и третье уравнение для сил, действующих в вертикальном z -направлении. Поскольку расчеты показывают, что проседание зеркала незначительно (не больше 1 мкм по сравнению с 72 мкм расстояния между центром зеркала и электродами), то мы не стали вводить лишнюю переменную z к уже имеющимся θ , φ .

Нетрудно показать, что интеграл (7) берется в виде:

$$f(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sigma_1^2 \sigma_2} \ln \left(\frac{(h + \beta(\sigma_1 + \sigma_2))^{h - \beta\sigma_2}}{(h + \alpha\sigma_1 + \beta\sigma_2)^{h - \beta\sigma_2}} \times \right. \\ \left. \times \frac{(h + \alpha(\sigma_1 + \sigma_2))^{h - \alpha\sigma_2}}{(h + \beta\sigma_1 + \alpha\sigma_2)^{h - \alpha\sigma_2}} \right). \quad (10)$$

Следует отметить, что несмотря на громоздкость (10), при численном расчете предпочтительнее использовать эту аналитическую формулу вместо проведения двух последовательных интегрирований (интеграл двукратный) восемь раз. Таким способом процесс вычислений существенно ускоряется.

Разложим функцию $f(\sigma_1, \sigma_2)$ в ряд Тейлора в окрестности точки $(0, 0)$, ограничиваясь лишь линейными членами:

$$f(\sigma_1, \sigma_2) = f(0, 0) + \sigma_1 \left. \frac{\partial f}{\partial \sigma_1} \right|_{(0,0)} + \sigma_2 \left. \frac{\partial f}{\partial \sigma_2} \right|_{(0,0)},$$

$$f_0 \equiv f(0, 0) = \frac{1}{h^2} \int_{\alpha}^{\beta} x dx \int_{\alpha}^{\beta} y dy = \frac{\alpha + \beta}{2} \left(\frac{\beta - \alpha}{h} \right)^2; \quad (11)$$

$$f_1 = \left. \frac{\partial f}{\partial \sigma_1} \right|_{(0,0)} = - \iint_{\substack{\alpha < x < \beta \\ \alpha < y < \beta}} \frac{2x^2 dx dy}{h^3} =$$

$$= - \frac{2}{3h^3} (\beta - \alpha)^2 (\beta^2 + \alpha\beta + \alpha^2); \quad (12)$$

$$f_2 = \left. \frac{\partial f}{\partial \sigma_2} \right|_{(0,0)} = - \iint_{\substack{\alpha < x < \beta \\ \alpha < y < \beta}} \frac{2xy dx dy}{h^3} =$$

$$= - \frac{2}{h^3} \left(\int_{\alpha}^{\beta} x dx \right)^2 = - \frac{1}{2h^3} (\beta - \alpha)^2 \times$$

$$\times (\beta^2 + 2\alpha\beta + \alpha^2). \quad (13)$$

Данная аппроксимация справедлива, если $h \gg \sigma_1, \sigma_2$. Физический смысл этого условия заключается в том, что углы поворота зеркала малы по сравнению с максимальным углом поворота $\theta_{\max}$. В этом случае система (8, 9) перейдет в систему (14, 15), в которой подаваемые напряжения V_x и V_y явным образом связаны с углами поворота:

$$\begin{cases} V_x^2 (f_0 - f_1 \cos\theta \sin\varphi) + V_x V_y (f_0 - f_1 \cos\theta \sin\varphi - \\ - f_2 \sin\theta) - V_y^2 f_1 \cos\theta \sin\varphi = A\varphi/2\gamma_0, \end{cases} \quad (14)$$

$$\begin{cases} - V_x^2 f_1 \sin\theta - V_y^2 f_1 \sin\theta + 2V_x V_y (f_0 - f_1 \sin\theta - \\ - f_2 \cos\theta \sin\varphi) = A\theta/2\gamma_0. \end{cases} \quad (15)$$

Например, для схемы подаваемых напряжений $(1, 0, 0, 1)$ при $V_x = 1$ и $V_y = 0$ равенство (15) выполняется лишь при $\theta = 0$, а из уравнения (14) получим такое значение φ :

$$\varphi = \frac{f_0 V_x^2}{1/2 A + f_1 V_x^2}. \quad (16)$$

Видно, что даже при малых значениях углов операционная характеристика (16) микрозеркала нелинейна. Система (14, 15) может быть переписана в линейном относительно углов φ , θ виде (17) (коэффициент γ_0 содержит члены второго порядка по φ , θ , поэтому мы положили его равным 1), однако ее коэффициенты нелинейны по напряжениям:

$$\begin{pmatrix} A/2 + f_1(V_x^2 + V_x V_y + V_y^2) & f_2 V_x V_y \\ f_2 V_x V_y & A/2 + f_1(V_x^2 + V_x V_y + V_y^2) \end{pmatrix} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} \varphi \\ \theta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_0 V_x (V_x + V_y) \\ f_0 V_x V_y \end{pmatrix}. \quad (17)$$

Запись (17) не применима для нахождения снэпдаун-эффекта, а описывает поведение системы в окрестности устойчивого положения равно-

весия вблизи горизонтального положения. Для того чтобы корректно "уловить" снэпдаун-эффект, необходимо использовать логарифмическое задание $f(\sigma_1, \sigma_2)$ (10) или учесть члены второго и третьего порядка ее разложения, а также приравнять к нулю якобиан:

$$\left. \frac{\partial(V_x, V_y)}{\partial(\varphi, \theta)} \right|_{(\varphi, \theta) = (\varphi, \theta)^{**}} = \|0\|. \quad (18)$$

Задача нахождения пары (θ, φ) по предъявленным значениям напряжений (V_x, V_y) , являющаяся прямой задачей управления, может быть решена только численно. Мы использовали метод последовательных приближений и на каждой итерации в левую часть (8, 9) подставляли пару $(\varphi, \theta)_n$, а правая часть нам автоматически давала пару $(\varphi, \theta)_{n+1}$ (n — номер итерации). Обратная задача поиска (V_x, V_y) по заданным (φ, θ) решалась алгебраически. Рассмотрим ее решение подробнее.

Система уравнений (8, 9) записывается в общем виде как система квадратных уравнений, т. е. порядок системы равен 4:

$$\begin{cases} \alpha_1 V_x^2 + \beta_1 V_x V_y + \gamma_1 V_y^2 = \delta_1; \\ \alpha_2 V_x^2 + \beta_2 V_x V_y + \gamma_2 V_y^2 = \delta_2. \end{cases} \quad (19)$$

Введем обозначение:

$$(uv) \equiv \det \begin{vmatrix} u_1 & u_2 \\ v_1 & v_2 \end{vmatrix} = u_1 v_2 - u_2 v_1. \quad (20)$$

Тогда алгоритм решения выглядит следующим образом:

1. Вычисление двух пар коэффициентов $(p, q)_{\pm}$ согласно выражениям

$$q_{\pm} = \frac{-(\alpha\gamma) \pm \sqrt{(\alpha\gamma)^2 - (\alpha\beta)(\beta\gamma)}}{(\alpha\beta)}; \quad (21)$$

$$p_{\pm} = -\frac{2\gamma_1 + \beta_1 q_{\pm}}{\beta_1 + 2\alpha_1 q_{\pm}}. \quad (22)$$

Очевидно, если подкоренное выражение отрицательно, то это свидетельствует о том, что предъявленные углы (φ, θ) недостижимы.

2. Вычисление матриц коэффициентов (ξ, η) для каждого набора (p, q) по формулам

$$\begin{cases} \xi_i = \alpha_i p^2 + \beta_i p + \gamma_i, \\ \eta_i = \alpha_i q^2 + \beta_i q + \gamma_i \end{cases}, \quad i = 1, 2. \quad (23)$$

3. Вычисление приведенных корней

$$X = \pm \sqrt{\frac{(\delta\eta)}{(\xi\eta)}}; \quad Y = \pm \sqrt{\frac{(\delta\xi)}{(\eta\xi)}}. \quad (24)$$

Критерием отбора нужных (p, q) служит также неотрицательность подкоренного выражения. Индексы $\pm$ для простоты опускаем.

4. Вычисление корней (V_x, V_y) :

$$\begin{cases} V_x = pX + qY, \\ V_y = X + Y. \end{cases} \quad (25)$$

В качестве дополнительного условия отбора при неотрицательных углах служат неравенства $V_x > 0$, $V_y > 0$. Заметим, что такой алгебраический анализ системы (8, 9) необходим, поскольку численное решение обратной задачи управления, например методом Ньютона, столкнулось бы с проблемой выбора начального приближения, а сходимость итерационного процесса была бы неочевидной.

3. Численный расчет операционных характеристик микромеханического зеркала

Основные численные значения параметров расчета приведены в подписи к рис. 2. На рис. 3 показаны параметрические по V_y зависимости $\theta(V_x)$, кривая 5 отвечает функции $\varphi(V_x)$. Эти зависимости имеют параболический вид до момента наступления снэпдаун-эффекта, который показан в виде спадания кривой до нуля (плавный характер спадания обусловлен конечностью шага дискретизации). Наступление снэпдаун-эффекта возможно лишь при больших значениях напряжений и препятствует получению больших углов поворота. При стандартной геометрии системы наибольший достигаемый угол θ или φ не превышает 5° . Шаг изменения абсциссы был 10 В; уменьшение шага для рассмотрения окрестности снэпдаун-эффекта связано со значительным увеличением затрат компьютерного времени.

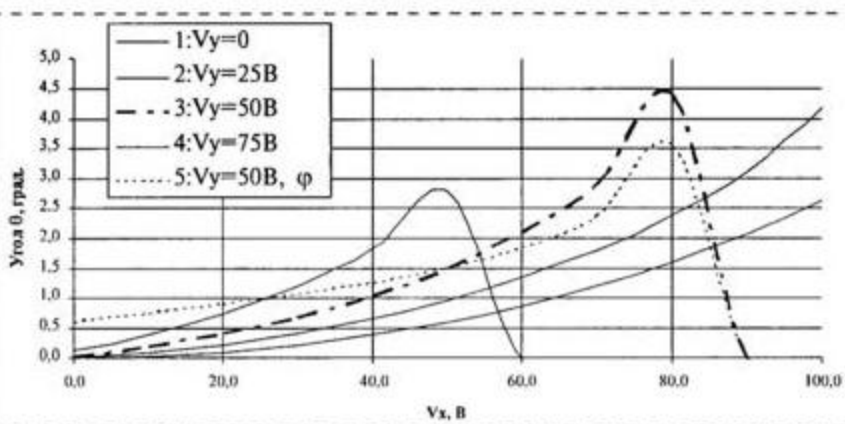


Рис. 3. Операционные характеристики микромеханического зеркала (схема подачи напряжений — недифференциальный привод)

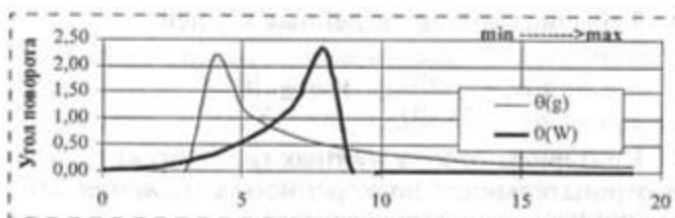


Рис. 4. Зависимость углов поворота от геометрии зеркала при $V_x = V_y = 40$ В:

длина зеркала $W = 100...1050$ мкм; расстояние его до электродов $g = 18...189$ мкм

На рис. 4 (см. вторую сторону обложки) проанализировано влияние длины зеркала и зазора между ним и электродом. Заметим, что в соответствии с (14, 15) при $V_x = V_y$ выполняется *приближенное* (!) равенство $\varphi = \theta$ (при $f_0 > f_1$). Поэтому достаточно отслеживать только один из углов. Снэпдаун-эффект показан тем же способом, что и на рис. 3. На рис. 5 показано, что вариации параметров торсиона влияют на операционную характеристику микрозеркала. Она не слишком чувствительна к параметру α , особенно при небольших напряжениях, но довольно сильно связана с величиной β (рис. 6, см. вторую сторону обложки). Наши расчеты подтверждают выводы [1] о зависимости значения критического напряжения от зазора между краями электрода и зеркала. Отметим кривую 4 на этом рисунке, которая монотонно возрастает, несмотря на то, что теория предсказывает для нее нулевой уровень ($V_y = 0 \rightarrow \theta = 0$). Мы сохранили этот, как кажется, недостаток численного метода. При небольших β точки кривой 4 еще носят характер случайной, знакопеременной погрешности; затем, однако, начинается достаточно сильный рост угла θ — до $0,3^\circ$. Это свидетельствует о неустойчивости соответствующего положения равновесия при наличии еще одного, с отличным от нуля углом θ (что "сбивает" нормальный ход вычислений). Разработчикам микрозеркала нужно обратить внимание на этот паразитный эффект, особенно в случае динамики поворотов зеркала при сканировании.

На рис. 7 (см. вторую сторону обложки) представлена двумерная зависимость $V_x^{**} = V_y^{**} = V_y^{**}(\alpha, \beta)$. Ее получение потребовало более су-

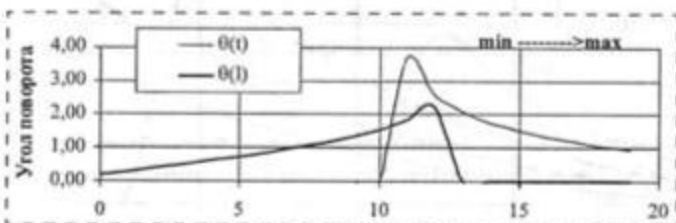


Рис. 5. Зависимость углов поворота от геометрии торсиона при $V_x = V_y = 40$ В:

длина торсиона $l = 50...525$ мкм, его поперечный размер $t = 0,5...2$ мкм

ток счета на компьютере класса Pentium (точность вычислений — $0,5$ эВ, шаг по β — $0,025$, было наложено ограничение на напряжение: $V_x = V_y < 700$ В). Несмотря на то, что критическое напряжение находится в пределах примерно от 60 до 600 В, критический угол не возрастает столь сильно. Зависимость $V^{**}(\beta)$ в двумерном случае более сильная, чем в одномерном случае (см. (1)), хотя степенной закон, по-видимому, сохраняется. Как и в одномерном случае, с ростом α критическое напряжение уменьшается.

Было проведено аналитическое исследование модели работы микрозеркала как для прямой, так и для обратной задачи управления. Для решения последней задачи получены точные формулы. Предложенные алгоритмы были реализованы с помощью программы, написанной на языке Си. Проведенные вычисления для микромеханического зеркала на кардановом подвесе с двумя степенями свободы показывают, что данная конструкция не может обеспечить угол поворота зеркала, управляемого электростатически, более $7-10^\circ$. Результаты расчета находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Из анализа снэпдаун-эффекта следует практическая рекомендация о том, что площадь электродов должна быть меньше площади зеркала [например, около $(0,6)^2$], а сами электроды в квадрантах должны быть ближе друг к другу (зазор между ними, однако, не может быть нулевым во избежание закороток). Параметрический анализ операционных характеристик микрозеркала указывает на желательность больших площадей зеркала, длинных и узких торсионов. Разумеется, эти рекомендации должны быть согласованы с технологическими и механическими ограничениями конструкции. В дальнейшем планируется более детальное математическое моделирование динамических характеристик микрозеркала, которое здесь было выполнено качественно, на основе изучения устойчивости для статистического случая.

Список литературы

1. Zhang X. M., Chau F. S., Quan C. et al. A study of the static characteristic of a torsional micromirror // *Sensors and Actuators A*. V. 90. 2001. P. 73—81.
2. Toshiyoshi H., Piyawattanametha W. et al. A linearization of the electrostatically actuated two-dimensional optical scanner fabricated by micromechanical surface processing // *IEEE Transaction on Electron Devices*. V. 46. 2000. P. 123—131.
3. Lin T.-H. Implementation and characterization of flexure beam micromechanical spatial light modulator // *Opt. Eng.* V. 33. 1994. P. 3643—3648.
4. Albuquerque N. M. Micromirrors may be part of next generation space telescope // *Sandia News*, <http://www.sandia.gov>. 11.11.1999.
5. Shin J. W., Chuang S. W. et al. Design and fabrication of micromirror array supported by vertical springs // *Sensors and Actuators A*. V. 66. 1998. P. 144—149.
6. Petersen K. E. Silicon torsion scanning mirror // *IBM J. Res. Dev.* V. 24. 1980. P. 631—637.

МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МСТ

УДК 621.315.592

С. П. Тимошенков, канд. техн. наук,
В. В. Калугин, канд. техн. наук,
Московский институт электронной техники
(технический университет)
Е. П. Прокопьев, канд. физ.-мат. наук,
ГНЦ РФ, Институт теоретической
и экспериментальной физики

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТИ ПЛАСТИН КРЕМНИЯ В ПРОЦЕССЕ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТРУКТУР КНИ И МИКРОЭЛЕКТРОННЫХ ИЗДЕЛИЙ

Рассмотрены различные методы исследования поверхности пластин кремния и способы контроля. Для точного определения состояния и свойств поверхности подложек оптимально применение комбинации нескольких методов контроля поверхности полупроводниковых пластин. В случаях использования полупроводниковых пластин в процессе изготовления интегральных схем с минимальным технологическим размером элементов $V_{\min} < 1$ мкм, получения структур кремний на изоляторе методом срачивания подложек и других ситуациях, когда требуется максимально гладкая поверхность, необходимо сохранение требуемого уровня шероховатости поверхности при проведении процессов химической обработки, специальный отбор пластин кремния и химических реактивов.

Введение

В настоящее время производство полупроводниковых изделий быстро развивается. Характерными тенденциями современного полупроводникового производства являются повышение степени интеграции элементов на кристалле, увеличение диаметра пластин с соответствующим уменьшением топологических норм [1, 2]. На рис. 1 представлена тенденция изменения во времени сложности выпускаемых интегральных схем (ИС).

При производстве микросистемных изделий полупроводниковые пластины проходят технологический маршрут. После различных процессов (удаления фоторезиста, травления технологических слоев и др.) подложки химически обрабатываются для очистки поверхности от различных загрязнений и подготовки подложек к последующим технологическим операциям — ионного легирования, нанесения эпитаксиальных слоев и высоко-

температурным диффузионным операциям [3, 4]. Химическая обработка проводится также при изготовлении структур без предварительных операций, например, при подготовке подложек к соединению (сращиванию) при изготовлении структур кремний на изоляторе (КНИ) [5].

Данная статья знакомит с разработанными технологическими операциями очистки полупроводниковых пластин при изготовлении структур КНИ и микросистемных изделий.

Технология очистки поверхности полупроводниковых пластин

Основные принципы, на которых базируется любая технология очистки поверхности подложек, заключаются в следующем:

- технологические процессы должны состоять из ряда последовательных операций, из которых каждая предназначена для удаления одного или нескольких видов загрязнений. Технологические процессы должны быть увязаны с общим технологическим маршрутом изготовления приборов в целом;
- для химической очистки подложек следует применять вещества, у которых продукты взаимодействия с загрязнениями легко удаляются с поверхности при последующей обработке.

Для увеличения эффективности очистки поверхности подложек разрабатывают новые химические растворы, методы проведения процессов [6].

Способы воздействия на поверхность пластин, применяемые в технологиях очистки, по характеру процесса подразделяются на физические, химические и физико-химические. Поскольку процессы очистки полупроводниковой поверхности постоянно совершенствуются комбинированием и соче-

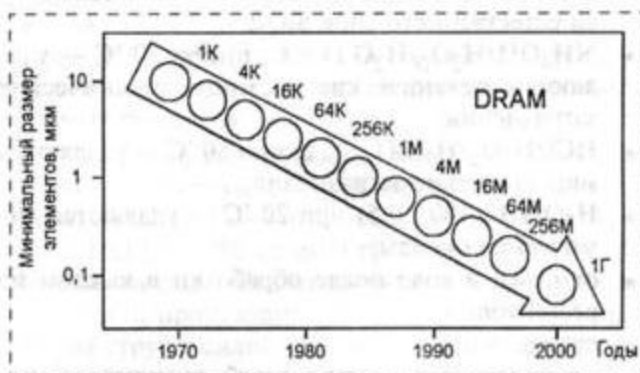


Рис. 1. Изменение минимального размера элементов и объема динамической памяти электронных элементов во времени

танием различных методов, деление это условно. По агрегатному состоянию среды обработки методы очистки поверхности пластин делят на "жидкостные" и "сухие" [7]. "Жидкостные" методы включают обработку в жидкостях и парах [8, 9]. Обработка в газовой среде или в вакууме относится к "сухим" методам очистки поверхности пластин.

Общая схема "жидкостной" химической очистки поверхности подложек выглядит следующим образом: обработка в химических растворах, отмывка в воде, сушка. Существуют различные разработки и модификации процессов очистки [10]. Основные рассмотрены подробнее.

"Жидкостная" химическая обработка

В зависимости от цели очистки поверхностных слоев полупроводниковых пластин применяют множество химических реагентов (органических и неорганических) с соответствующими характеристиками [11]. После воздействия химических реагентов пластины отмываются в чистой деионизованной воде (с сопротивлением не менее 18 МОм·см) для удаления остатков раствора, адсорбированного на поверхности.

RCA. Первым широко используемым процессом химической обработки был двухстадийный процесс, проводимый на основе смеси перекиси водорода (H_2O_2), аммиака (NH_4OH) и водной смеси перекиси водорода с соляной кислотой (HCl). Этот процесс (Standart Clean-1, SC-2) разработан фирмой RCA в 1965 г. и опубликован в 1970 г. [12]. В настоящее время данный вид обработки широко применяется с некоторыми изменениями концентраций растворов, температурных режимов, варьированием времени обработки [13]. Возможно проведение дополнительных операций обработки в других реагентах, повышающих эффективность очистки поверхности пластин [14].

Используемая RCA обработка состоит из последовательно выполняемых операций:

- H_2SO_4/H_2O_2 (7 : 3) при 120 °C — удаляются органические загрязнения, ионы металлов;
- H_2O/HF (100 : 0,5) при 20 °C — удаляется пленка естественного слоя SiO_2 ;
- $NH_4OH/H_2O_2/H_2O$ (1 : 1 : 6) при 80 °C — удаляются механические частицы, органические загрязнения;
- $HCl/H_2O_2/H_2O$ (1 : 1 : 6) при 80 °C — удаляются металлические загрязнения;
- H_2O/HF (100 : 0,5) при 20 °C — удаляются химические оксиды;
- отмывка в воде после обработки в каждом из реагентов;
- сушка.

Традиционная "жидкостная" химическая отмывка RCA имеет ряд существенных недостатков, к которым следует отнести: большое число (12)

этапов химической отмывки; значительные объемы потребления химических реагентов и деионизованной воды; расход чистого воздуха и газов в чистом производственном помещении (ЧПП). Кроме того, использование химических смесей при высокой температуре способствует быстрому испарению жидкостей и ухудшению качества растворов. В связи с этим осуществляются поиск новых альтернативных и совершенствование существующих методов очистки кремниевых пластин в цикле изготовления ИС, лишенных указанных выше недостатков [11].

Модификация RCA. Много сообщений касаются усовершенствования традиционного процесса RCA. В частности, европейская фирма IMEC разработала концепцию "жидкостной" очистки на основе оптимизации соотношения компонентов в растворах RCA. Первый этап обработки в $NH_4OH/H_2O_2/H_2O$ приводит к образованию естественного слоя SiO_2 на поверхности пластин, который затем удаляется в водном растворе HF . Оптимизация первого этапа химической обработки фирмы IMEC заключается в использовании более разбавленных химических растворов по сравнению со стандартной обработкой. Применяется обработка в растворе $NH_4OH/H_2O_2/H_2O$ в пропорции компонентов (0,05 : 1 : 5) при 85—90 °C или (0,25 : 1 : 5) при 70—75 °C. Использование разбавленных химических реактивов позволяет уменьшить шероховатость поверхности пластин, снизить число поверхностных дефектов, уменьшить количество используемых химикатов и затрат [15].

TRTWC (total room temperature wet cleaning) — "жидкостная" химическая очистка при температуре 20 °C. Для удаления органических и металлических примесей требуется высокая окислительная способность химических растворов. Этим требованиям удовлетворяет сильно окисленный раствор, имеющий положительный "редокс" потенциал. Таким образом, добавляя O_3 , O_2 или H_2 в чистую воду, можно добиться высокой эффективности очистки поверхности кремния от органических и металлических загрязнений [14, 16]. Все операции очистки проводятся при температуре 20 °C, что позволяет точно поддерживать концентрацию и соотношение химических компонентов. Предложенная обработка TRTWC имеет ряд существенных преимуществ перед традиционной "жидкостной" химической отмывкой RCA, среди которых: снижение числа этапов очистки до 5, сокращение расхода деионизованной воды в 20 раз, снижение загрязнения окружающей атмосферы, что очень важно, так как очистка сточных вод является существенной проблемой в микроэлектронике [14, 16].

Сушка пластин. Операции сушки после обработки кремниевых пластин в химических веществах являются критичными, так как возможно по-

вторное загрязнение подложек, что может привести к общим неудовлетворительным результатам всего процесса очистки.

Широко распространен метод сушки с использованием центрифуги благодаря высокой производительности. Ускорение вращения мокрых пластин с одновременным обдувом теплым азотом позволяет удалить поверхностный слой жидкости. Для устранения таких видов брака, как подтеки, разводы, и уменьшения влияния внешней среды разработаны центрифуги с предварительной отмывкой подложек водой. Исследования показали, что дополнительная отмывка водой в камере центрифуги позволяет сократить число подложек с повышенным уровнем привносимых загрязнений по вине оператора технологического процесса с 5 % практически до нуля.

При проведении процесса очистки и сушки подложек в паровой фазе происходит замещение воды, адсорбированной на поверхности, на малое количество органического растворителя (к примеру, изопропилового спирта). Затем этот органический растворитель испаряется.

Метод сушки горячим воздухом и горячим азотом заключается в том, что после подогрева воздух или азот пропускают через фильтр и направляют на структуру.

Принцип сушки по методу Марантони заключается в том, что поверхность Si-пластины контактирует с водой в присутствии летучего и хорошо растворимого в воде соединения, например изопропилового спирта. Происходит физическое вытеснение воды с поверхности полупроводниковой пластины по мере ее перемещения через границу раздела раствора. В этом случае вода полностью удаляется с поверхности. Этот метод является достаточно чистым, так как при использовании большинства других способов сушки есть вероятность остатка нелетучих соединений на поверхности кремниевых пластин [17, 18].

Методы проведения процессов "жидкостной" химической обработки. В зависимости от уровня технологии, требуемого уровня чистоты и состояния поверхности применяются различные методы проведения процесса химической обработки.

Погружение в растворы. Для реализации процессов химической обработки в технологии СБИС уровня 0,8—1,2 мкм применяется метод погружения структур в ванны с рабочими растворами. Комплект оборудования для операций химической обработки состоит из ванн различного назначения, скомпонованных в единую технологическую линию [19, 20]. В технологическую ванну заливается химический раствор, в котором проводится обработка, к примеру, смесью $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$. Оборудование разделено на несколько комплексов в соответ-

ствии с видом "жидкостной" обработки и смежной технологической операции.

У поверхности полупроводниковой кремниевой пластины, обрабатываемой в химическом растворе, всегда находится пленка неподвижного граничного слоя, которая экранирует поверхность от воздействия химического реагента. Толщина этой пленки достигает 100 мкм и более в зависимости от топологического рельефа и химических свойств поверхности. Это является причиной сравнительно низкой эффективности обработки [21, 22]. Для увеличения эффективности обработки применяют методы физического воздействия на загрязнения, среди которых: обработка кистями с подачей моющего раствора; воздействие высокого давления струи моющего раствора; ультразвуковая и мегазвукковая обработка.

Мегазвукковая обработка. Установка мегазвуквой (МЗ) очистки обычно состоит из рабочей ванны и ванны отмывки полупроводниковых пластин в воде [23]. Звуковые волны 0,8—1,0 МГц генерируются в рабочей ванне рядом пьезоэлектрических излучателей и имеют мощность порядка 5—10 Вт/см² [12]. Удаление частиц загрязнений с поверхности подложки при мегазвукковой обработке достигается в основном за счет уменьшения толщины граничного акустического слоя приблизительно до уровня микрометра за счет воздействия микропотоков. Моющая жидкость проникает в область контакта поверхности и загрязнения, силы адгезии ослабевают, и частица переходит в объем раствора [24]. С уменьшением кинематической вязкости очищающего раствора и увеличением частоты и мощности звуковых колебаний толщина граничного слоя уменьшается [25].

Ультразвукковая обработка. При использовании ультразвуковых (УЗ) волн с частотами 20—50 кГц устранение загрязнений вызывает кавитационный эффект. При использовании УЗ волн в растворе, омывающем пластину, создаются переменные сжимающие и растягивающие напряжения, под действием которых образуются кавитационные пузырьки. Явление кавитации заключается в схлопывании газовых пузырьков, образующихся при сжатии и расширении жидкости [26]. Недостатком метода является вероятность разрушения обрабатываемых подложек.

Обработка струей жидкости высокого давления. С помощью струи моющей жидкости, подающейся из сопла (0,1 мм) при высоком давлении (196—1960 Па) (20—200 кг/см²) проводится очистка поверхности подложек от загрязнений. Очистка поверхности происходит при воздействии на загрязнения струи с силой, превышающей силы адгезии. Чем больше вязкость жидкости, тем большее действие оказывает струя на частицы загрязнений, но тем больше вероятность повреждения поверхности.

сти. При использовании данного метода обработки наибольшие трудности заключаются в возникновении статического электричества на поверхности структур и, как следствие, высокого уровня остаточных загрязнений [27].

Обработка аэрозольно-капельным распылением растворов. В случае контакта полупроводниковой пластины с воздухом производственных помещений при транспортировке и различных манипуляциях на поверхности структур осаждается несколько молекулярных слоев жидкости [28]. Осаждение загрязнений, происходящее между технологическими операциями, является существенной проблемой, которую можно решить, если все технологические операции (обработку, промывку, сушку) проводить в закрытой камере [29, 30]. Такое условие реализовано в центрифужной обработке подложек аэрозольно-капельным распылением растворов. Химические реагенты, вода в необходимой пропорции и определенной последовательности подаются в виде аэрозоли на вращающиеся структуры. Все процессы обработки и сушки проходят в автоматическом режиме по заданной программе. Поскольку под действием центробежных сил происходит сброс с пластин продуктов реакции, на поверхности всегда находится пленка свежего раствора.

Основными преимуществами обработки пластин перед методом погружения в растворы являются повышенная безопасность, производительность, эффективность очистки [31].

Кистевая обработка. Используется очистка кистями, при которой кремниевые пластины поочередно проходят процесс удаления загрязнений с лицевой поверхности с помощью механического воздействия кисти с подачей моющего раствора (например, сильно разбавленного водного раствора аммиака) [12, 32]. Существуют различные мнения о влиянии конструкции частей агрегата и силы прижима кисти на эффективность отмывки. Возможно применение систем очистки с двусторонней обработкой пластин щетками [32]. Однако существенный недостаток метода заключается в возможности повреждения поверхности под действием прижима кисти.

Качество очистки поверхности подложек после проведения разных методов химической обработки различно. На рис. 2 представлен уровень остаточных механических загрязнений размером более 0,3 мкм на поверхности кремниевых пластин диаметром 150 мм после проведения нескольких циклов химической обработки разными методами.

Рассматривались следующие процессы, применяемые в настоящее время на отечественных микроэлектронных предприятиях:

- погружение в растворы. Последовательная обработка в смеси $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ с соотношением компонентов 7 : 3 при температуре 130 °C в течение 3 мин; затем в $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1 : 6,5) при 65 °C;

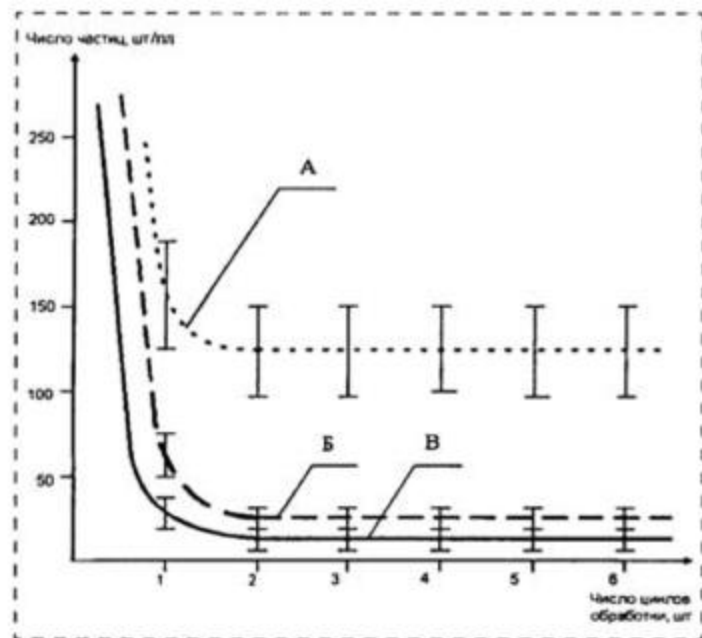


Рис. 2. Зависимость уровня остаточных загрязнений на поверхности кремниевых пластин диаметром 150 мм от числа циклов обработки различными методами:

- А — погружением в растворы по стандартной методике;
- Б — с применением мегазвучковой энергии в растворе $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$;
- В — аэрозольно-капельным распылением растворов $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$; $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$; $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

ние 3 мин; затем в $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1 : 6,5) при 65 °C;

- мегазвучковая обработка. Использовался раствор $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1 : 6,5) при 20 °C в течение 10 мин; частота волн 850 кГц, мощность излучателя 250 Вт;
- аэрозольно-капельное распыление растворов $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (4 : 1) при 110 °C в течение 90 с; $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$ (1 : 100) при 20 °C в течение 60 с; $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1 : 2 : 12) при 60 °C в течение 250 с; $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1 : 2 : 12) при 60 °C в течение 160 с.

Исследования остаточных загрязнений кремниевых пластин после различных методов химической обработки показали, что обработка аэрозольно-капельным распылением растворов и обработка с применением мегазвучковой энергии предпочтительнее перед другими методами.

"Сухая" химическая обработка

Вторым подходом к процессам травления и очистки поверхности полупроводниковых пластин является применение "сухих" методов обработки. Указанные способы развиваются и находят широкое применение в современном производстве ИС [33, 34]. Имеется тенденция замены в будущем "жидкостной" химической обработки на "сухую" [35]. С повышением степени сложности процессов, применяемых при изготовлении структур, стали применять новые типы фоторезиста, удаление

которых в процессе "жидкостной" обработки постепенно становится неэффективным. С уменьшением минимальных размеров элементов ($B_{\min}$) ИС до 0,18 мкм связано появление новых технологий травления. На поверхности остаются загрязнения, которые не могут быть удалены с помощью "жидкостных" методов очистки. В табл. 1 представлены "сухие" методы химической обработки поверхности.

Испарение. Очистка поверхности подложек осуществляется в парах химических реагентов. В этом случае подложка нагревается, происходит химическая реакция на поверхности полупроводниковых пластин (например, комплексобразование металлических примесей), после чего испарением удаляются продукты реакции с поверхности. Основной целью подобной обработки является удаление слоев SiO_2 [28, 36]. Удаление металлических загрязнений затруднительно, поэтому необходимо сочетание с другими методами очистки поверхности полупроводниковых пластин, так как возможны вторичные реакции на поверхности подложек, повреждение поверхности.

Обработка в плазме. Плазменные методы очистки развиваются в основном на операциях снятия фоторезиста, зачистки перед удалением слоя SiO_2 [37]. Однако использование плазмы для очистки поверхности от различных загрязнений, например, с использованием фторидных соединений, требует дополнительного удаления продуктов плазменного процесса [38].

Криогенная обработка аэрозолями. Метод применяется для удаления продуктов плазменного травления. Он заключается в бомбардировке поверхно-

сти кремниевой структуры замерзшими частицами инертных газов, таких как Ar или CO_2 , отрывающими загрязнения с поверхности пластин. Происходит передача импульсов движения частицам загрязнений на поверхности, которые в результате бомбардировки отделяются и переносятся от поверхности структуры потоком газа-носителя. Криогенная обработка наиболее эффективна по удалению полимерной высадки, остающейся после удаления пленки фоторезиста [38–40].

Воздействие УФ излучением. В процессе воздействия УФ излучения при нагревании происходит быстрое разложение и удаление органического вещества. Далее образовавшийся слой SiO_2 удаляют травлением в водном растворе плавиковой кислоты. На подготовленной таким образом поверхности структуры находится монокристаллический слой водорода (H), соединенного свободными связями Si . Поверхность структуры, пассивированная водородом, обладает значительно большей устойчивостью к окислению по сравнению с поверхностью, полученной обычными методами [38]. Отмечаются лучшие характеристики диэлектрических слоев, полученных после проведения УФ обработки, по сравнению с "жидкостной" обработкой.

Лазерное излучение. В [41] рассмотрен метод очистки в смеси газов при 200 °С с использованием лазера 248 нм KrF . В [42] авторами утверждается, что очистка с применением лазера эффективнее "жидкостной" очистки RCA. Применением того же эксимерного лазера убирают полимерную высадку, образующуюся при плазмохимическом травлении металлических покрытий (к примеру, $\text{Al}-\text{Cu}-\text{TiN}$). При обработке погружением в растворы полимерная высадка удаляется специальными реагентами, например растворами фирмы "EKC Technology" [43].

Таким образом, в микроэлектронике осуществлен переход на уровень технологии изготовления полупроводниковых приборов, где применение "жидкостных" методов обработки невозможно. Основным преимуществом "сухих" методов обработки поверхности подложек является снижение количества продуктов химических реакций за счет уменьшения объема потребляемых реагентов и минимизации размеров установок. Однако "сухим" методам обработки присущи существенные недостатки. В [44, 45] авторами рассматриваются основные проблемы, возникающие при обработке структур "сухими" методами очистки и удалении фоторезиста. Наиболее важной является повреждение поверхности подложек в результате обработки и дополнительный заряд на пластинах [46]. Максимальная устойчивость маски фоторезиста соответствует температуре около 150 °С, поэтому серьезной проблемой является температурный предел нагревания пластины. "Сухие" методы обработки поверхности подложек не в полной мере

Таблица 1

"Сухие" методы химической обработки поверхности

Действие	Метод	Содержание
Термическое	Испарение	Загрязнения удаляются в процессе высокотемпературной обработки
	Ионное излучение Лазерное излучение Криогенная обработка аэрозолями (струей распыленного газа)	Обработка ускоренными ионами Нагревание поверхности лазером Обработка распыленным газом или молекулами сухого льда (криогенная обработка)
Химическое	Газ	Удаление загрязнений, преобразованных в летучее соединение в результате газовой реакции
	Обработка в плазме Воздействие УФ-излучением	Реакция с радикалами, генерированными в плазме Реакция с радикалами, генерированными в газовой среде, активированной УФ
Комбинированный	Реактивное напыление	Использование активных радикалов и ускоренных ионов

удовлетворяют требованиям удаления всех типов загрязнений [2]. Кроме того, при "жидкостной" обработке очищаются обе поверхности полупроводниковых пластин, а при "сухой" в основном уделяется внимание только лицевой стороне подложек.

Актуальные вопросы очистки поверхности полупроводниковых пластин

Следует выделить требования к процессам химической обработки полупроводниковых пластин в современной технологии изготовления ИС:

- процесс очистки должен быть ультрачистым с минимальным уровнем остаточных загрязнений разных типов на поверхности подложек;
- необходимо удалить естественный слой SiO_2 , водородные связи с поверхности подложек;
- уровень микронеровности поверхности полупроводниковых пластин на атомном уровне должен быть минимальным.

Для обеспечения этих требований непрерывно совершенствуются процессы очистки, разрабатываются методики контроля состояния поверхности и т. д. [2].

Влияние химической обработки на шероховатость поверхности кремниевых пластин

Проведены исследования влияния наиболее распространенных процессов химической обработки на состояние поверхности полупроводниковых пластин. Основные результаты исследований характеристик поверхности кремниевых пластин получены с применением измерений на АСМ "Solver P47". Сравнение образцов пластин КДБ (100) проводилось

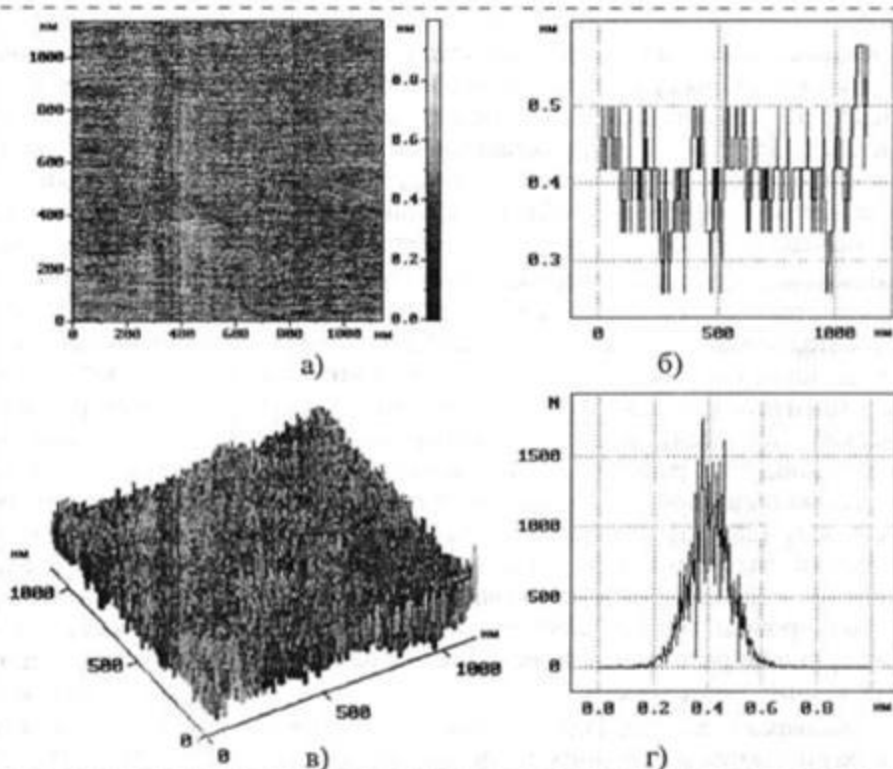


Рис. 3. Поверхность исходной кремниевой пластины:

a — внешний вид поверхности образца; *б* — профиль шероховатости поверхности подложки; *в* — изометрическое изображение поверхности образца; *г* — распределение неровностей поверхности по размерам

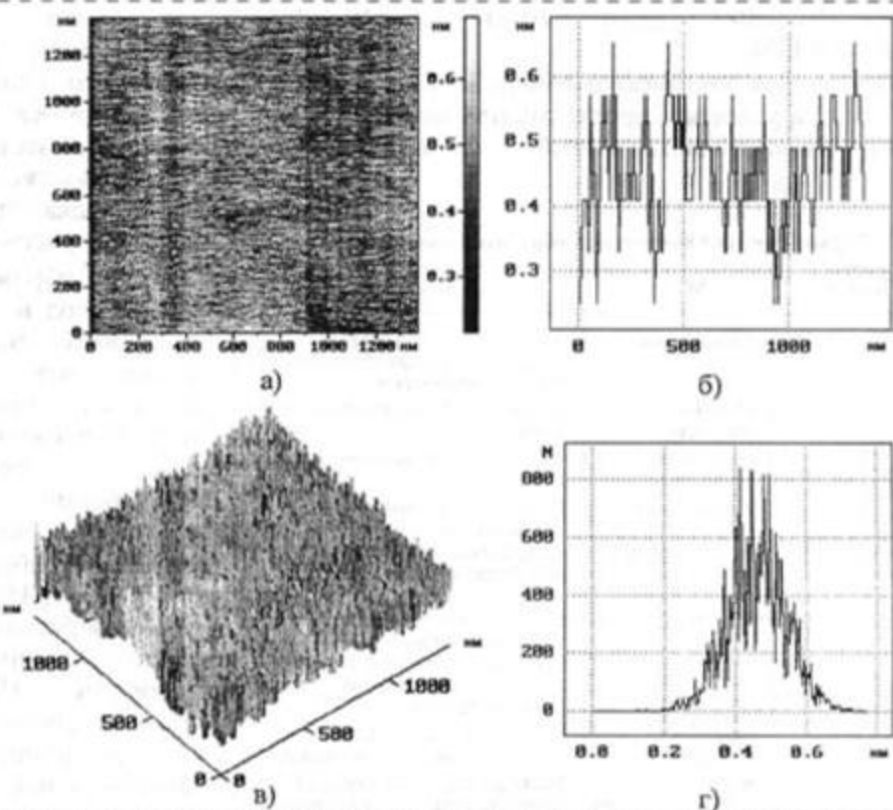


Рис. 4. Поверхность кремниевой пластины после обработки в буферном растворе:

a — внешний вид поверхности образца; *б* — профиль шероховатости поверхности; *в* — изометрическое изображение поверхности образца; *г* — распределение неровностей поверхности по размерам

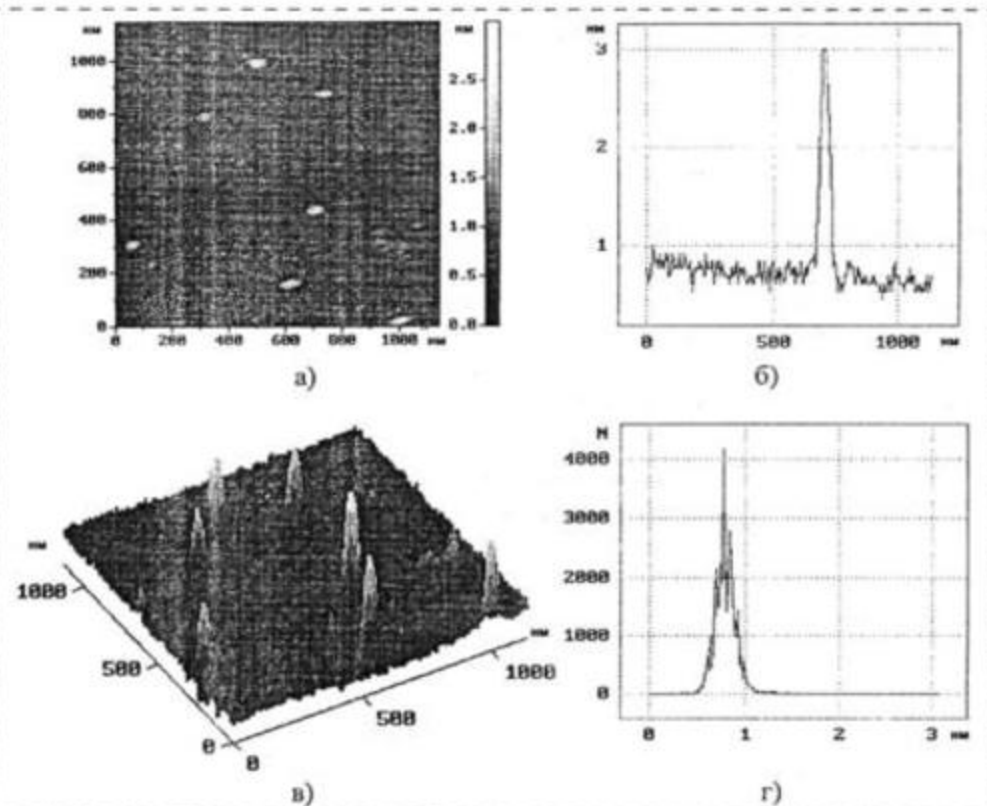


Рис. 5. Поверхность кремниевой пластины после обработки методом погружения по стандартной методике в растворах $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$:

а — внешний вид поверхности образца; б — профиль шероховатости поверхности; в — изометрическое изображение поверхности образца; г — распределение неровностей поверхности по размерам

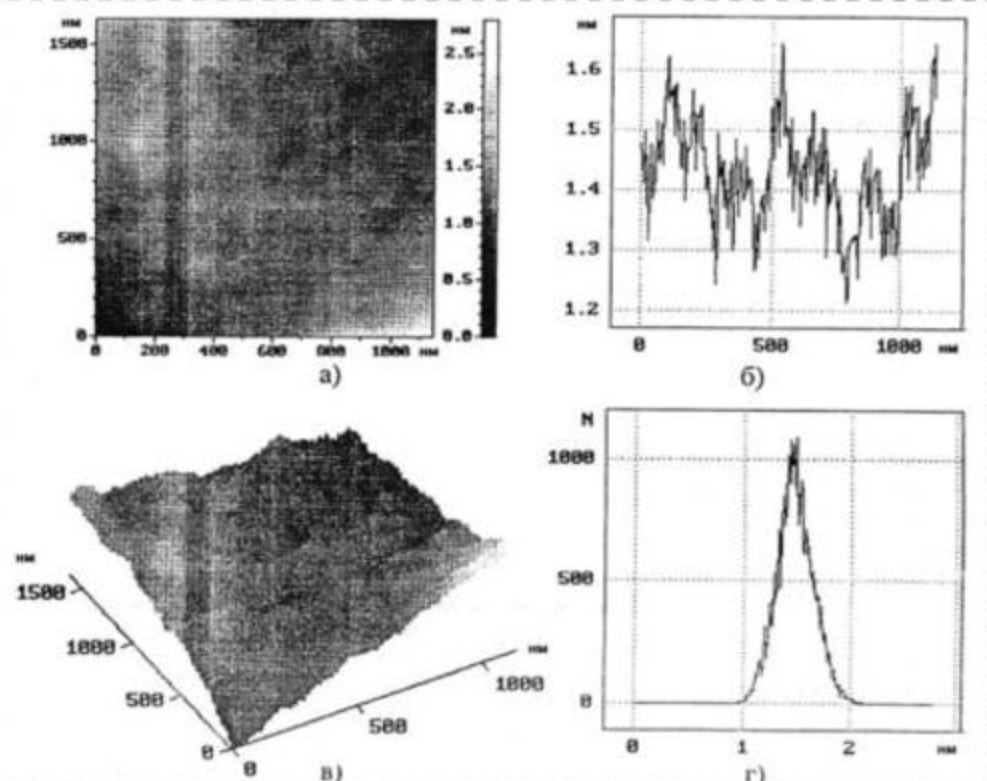


Рис. 6. Поверхность кремниевой пластины после обработки аэрозольно-капельным распылением растворов $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$; $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$; $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$:

а — внешний вид поверхности образца; б — профиль шероховатости поверхности; в — изометрическое изображение поверхности образца; г — распределение неровностей поверхности по размерам

по величине R_{max} и по шероховатости R_a .

На рис. 3, а, в приведена поверхность исходной кремниевой пластины. На рис. 4 представлены изображения поверхности и профиль шероховатости после проведения обработки кремниевых пластин в буферном растворе NH_4HF_2 до полного удаления слоя SiO_2 с поверхности подложек. Характеристики поверхности пластины после подобной обработки практически не меняются. На рис. 5 приведены изображения поверхности и профиль шероховатости поверхности подложки после проведения обработки кремниевых пластин погружением в растворах $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Обработка в указанных растворах приводит к увеличению значений R_{max} в 3,1 раза и R_a в 1,5 раза по сравнению с исходными образцами. Анализ внешнего вида поверхности, профиля шероховатости, распределения неровностей по размеру показал существенное увеличение значений R_{max} за счет присутствия загрязнений, химически связанных с поверхностью. На рис. 6 приведены изображения поверхности и профиль шероховатости кремниевых пластин после обработки аэрозольно-капельным распылением растворов $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$; $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$; $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Значения R_{max} увеличилась в 1,6 раза, R_a — в 2,3 раза по сравнению с исходными образцами. Анализ профиля шероховатости, распределения неровностей по размеру показал наличие локальных неровностей поверхности образцов. Анализ результатов внешнего вида и шероховатости поверхности показывает значительное различие внешнего вида гидрофильных и гидрофобных поверхностей кремниевых пластин.

Исследования показали, что существующие процессы химической обработки приводят к ухудшению характеристик поверхности, увеличению значений максимальной высоты неровностей ($R_{\max}$), шероховатости (R_a). Нами установлено, что обработка в водном растворе HF и буферном растворе при температуре 20 °C приводит к минимальным изменениям характеристик поверхности. Для использования полупроводниковых пластин в процессе изготовления ИС с $B_{\min} < 1$ мкм, получения структур КНИ методом срачивания подложек и других случаях, когда требуется максимально гладкая поверхность, необходимо снижение уровня шероховатости, максимальных неровностей поверхности и специальный отбор кремниевых пластин и химических реактивов.

Слой оксида кремния на поверхности кремниевых пластин

Процесс окисления поверхности кремниевых подложек может проходить при температуре 20 °C и выше в следующих технологических средах: воздухе ЧПП, воде, химических реагентах, вакууме, газах. Сразу после проведения химической обработки подложек в различных реагентах уже существует тонкий слой SiO_2 различной толщины. После обработки в растворе $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ толщина слоя SiO_2 равна 0,41 нм, а после обработки в смеси $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ — 0,55 нм [2]. Плотность слоя SiO_2 после обработки обработки в $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ меньше, чем после обработки в $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$. Рост толщины естественного слоя SiO_2 на поверхности кремния является нежелательным после проведения операций очистки перед другими технологическими операциями, особенно диффузионными. Условием окисления кремниевой поверхности при температуре 20 °C является присутствие в окружающей среде компонентов H_2O и O_2 . В этом случае в водной среде, на воздухе толщина естественного слоя SiO_2 возрастает примерно до 1,5 нм в течение нескольких часов после обработки, после чего практически не изменяется. Поэтому в производственных условиях время межоперационного прослеживания подложек не превышает 2 ч, а для длительного вынужденного хранения подложек применяются специальные шкафы с атмосферой азота.

В отдельных случаях необходимо получить чистую поверхность Si без слоя SiO_2 даже малой толщины (перед формированием металлических контактов и др.). В этом месте технологического маршрута изготовления полупроводниковых приборов полупроводниковые пластины обрабатываются в водном растворе HF ($\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$). После обработки на большей площади пластины отсутствуют связи Si—H, Si—O—Si, Si—OH, и в этом случае естест-

венный слой SiO_2 начинает расти приблизительно через 100 мин. В воде, в среде влажного воздуха связи Si—H на поверхности полупроводниковых пластин меняются на Si—O—Si и Si—OH. Необходимо обеспечить воздушную среду временного пребывания подложек, исключающую взаимодействие водорода и кислорода. Транспортные кассеты из полипропилена оптимальны для хранения, а также транспортировки полупроводниковых пластин с операций очистки на последующие технологические операции маршрута изготовления полупроводниковых изделий.

Органические загрязнения на поверхности полупроводниковых пластин

Источником органических загрязнений, попадающих на поверхность подложек в среде ЧПП, в основном являются транспортные контейнеры пластин, панели установок. В технологическом процессе изготовления полупроводниковых изделий используется тара для хранения и транспортировки полупроводниковых пластин с участка на участок (обычно из полипропилена), а также технологическая тара для обработки подложек в ваннах с химическими реагентами (обычно из фторопласта). В процессе эксплуатации технологической тары происходят осаждение загрязнений на пластины (ионы, группы полимеров —COF) во время хранения и транспортировки подложек, а также адсорбция материала кассеты в ванну с химическим раствором. Кроме того, образуются механические частицы при постоянном соприкосновении частей транспортировочной тары и кассеты с пластинами. Существенной является проблема электростатического заряда подложек, транспортных кассет и контейнеров.

В табл. 2 представлены наиболее часто применяемые методы обработки подложек химическими растворами для удаления органических загрязнений с поверхности полупроводниковых пластин.

На наиболее критичных операциях технологического маршрута изготовления микросистемных изделий (перед окислением под поликремние-

Таблица 2
Методы обработки подложек для удаления органических загрязнений

Раствор	Температура, °C	Время, мин
$\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	60	10
$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$	80	10
HNO_3	20	10
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$	20	10
$\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$	20	1

вый затвор, перед запуском полупроводниковых пластин в производство) вводится дополнительная операция отмывки тары в водном растворе, содержащем поверхностно-активные вещества, что способствует снижению уровня поверхностных загрязнений подложек [2].

Выводы

Поскольку в настоящее время производство полупроводниковых изделий стремительно развивается, соответственно развиваются методы химической обработки полупроводниковых пластин и контроля состояния поверхности подложек. Каждый из процессов химической обработки имеет как преимущества, так и недостатки перед другими методами очистки подложек, поэтому в настоящее время нет универсального оборудования и технологического процесса, полностью удовлетворяющих всех производителей полупроводниковых изделий. Вероятно, развитие методов очистки поверхности полупроводниковых пластин будет зависеть от конкретных задач, решаемых производителем микронных элементов, и пойдет по пути совмещения "жидкостных" и "сухих" методов обработки.

Для исследования поверхности кремниевых пластин применяют различные методы контроля. Для точного определения состояния и свойств поверхности подложек оптимально использовать комбинации нескольких методов контроля поверхности полупроводниковых пластин. В случаях применения полупроводниковых пластин в процессе изготовления ИС с $B_{min} < 1$ мкм, получения структур КНИ методом срачивания подложек и других ситуациях, когда требуется максимально гладкая поверхность, необходимо сохранение уровня шероховатости поверхности при проведении процессов химической обработки, специальный отбор кремниевых пластин и химических реактивов.

Список литературы

1. Баранов Ю. Л., Круглов И. И. Автоматизация производства полупроводниковых приборов // Обзоры по ЭТ. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. 1990. Вып. 4(1556).
2. Калугин В. В. Исследование и разработка процессов подготовки поверхности кремниевых пластин при изготовлении структур кремний на изоляторе. Автореф. и диссерт. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. Москва: МИЭТ (ТУ), 2001.
3. Burkman D. Optimizing the cleaning procedure for silicon wafers prior to high temperature operations // Semiconductor International. 1981. Vol. 14. N 14. Jul. P. 104—116.
4. Bansal I. Particle contamination during chemical cleaning and photoresist stripping of silicon wafer // MICRO. 1984. Vol. 2. N 8. Aug/Sep. P. 35—40.
5. Суворов А. Л., Чаплыгин Ю. А., Тимошенко С. П., Графунин В. И., Залужный А. Г., Калугин В. В., Дьячков С. А., Прокопьев Е. П., Реутов В. Ф., Шарков Б. Ю. Анализ преимуществ, перспектив применений и технологий производства структур КНИ // Препринт ИТЭФ 27—00. М. 2000.
6. Алешкин В. Д. и др. Влияние подготовки поверхности кремния на качество подготовки термически выращенных слоев двуокиси кремния // ЭТ. Сер. Полупроводниковые приборы. 1975. Вып. 10(102). С. 112—117.
7. Braun E. A. Photoresist stripping faces low-k challenges // Semiconductor international. Oct. 1999. Vol. 22. N 12. P. 64—74.
8. Deal B. B., McNeilly M. A., Kao D. B., de Larios J. M. Vapor phase wafer cleaning and integrated processing: technology for the 1990's // Proceeding — Institute of Environmental Sciences. 1990.
9. Grudner M. Wet chemical treatments of Si surfaces: Chemical composition and morphology // Solid State Technology. 1991. Vol. 34. N 2. Feb. P. 69—75.
10. Hattory T. Environmentally friendly single-wafer spin cleaning // Solid state technology. 1999. Vol. 42. N 11. Nov. P. 73—80.
11. Lester M. A. Clean approaches for dual-damascene // Semiconductor international. 1999. Vol. 22. N 9. Aug. P. 51.
12. Kern W. The evolution of silicon wafer cleaning technology // Journal of the electrochemical society. 1990. Vol. 137. N 6. Jun. P. 1887—1890.
13. Christenson K., Smith M., Werho D. Removing metallic contaminants in RCA-2 clean as a function of blend ratio and temperature // Microcontamination. 1994. Vol. 12. N 6. Jun.
14. Ohmi T. Total room temperature wet cleaning of silicon surfaces // Semiconductor International. 1996. Vol. 19. N 8. Jul.
15. Couteau T. Dilute RCA cleaning chemistries // Semiconductor international. 1998. Vol. 21. N 11. Oct. P. 95—100.
16. Meuris M., Merteus P. W., Opdebeeck A. The IMEC clean: a new concept for particle and metal removal on Si surfaces // Solid State Technology. 1995. Vol. 38. N 7. P. 109.
17. Wolke K. Marangoni wafer drying avoids disadvantages // Solid State Technology. 1996. Vol. 39. N 8. Aug. P. 87—90.
18. Britten J. A. A moving-zone Marangoni drying process for critical cleaning and wet processing // Solid State Technology. 1997. Vol. 40. N 10. Oct. P. 143—148.
19. Микитась Н. К., Минкин М. Л., Сухопаров А. И. Организационно-технические аспекты создания производства СБИС уровня технологии 0,8—1,2 мкм на кремниевых пластинах диаметром 150 мм // Труды Proceeding 2A. Вып. 2. 1997.
20. Parekh B., Zanka J. Point-of use purification in DHF bath // Solid State Technology. 1996. Vol. 39. N 7. Jul.
21. Christenson K. The effects of increased chemical temperature in a centrifugal spray processor // Technical report. 1994. N TR 399. Oct. 24. P. 3—7.
22. Nguyen V. Optimization of the thin-oxide etch process on 150 mm and 200 mm wafers in the Mercury multi-position spray processing system // Technical report. 1994. N TR 405. Oct. 24. P. 3—8.
23. Mayer A., Schwartzman S. Megasonic cleaning: A new cleaning and drying system for use in semiconductor processing // Journal of electronic materials. 1979. N 6.
24. Hall R. M. Investigating particle, metallic deposition in megasonic wafer cleaning // MICRO. 1996. Vol. 14. N 7. July/August. P. 81—90.
25. Bushanina A. A., Dai F. Megasonic cleaning // Semiconductor international. 1997. Vol. 20. N 8. Aug.
26. Курносков А. И., Юдин В. В. Технология производства полупроводниковых приборов // Судостроение. 1986. С. 20—24.
27. Burggraaf P. Water cleaning: brush and high-pressure scrubbers // Semiconductor International. 1981. Vol. 4. N 7. Jul.
28. Syverson D. An advanced dry/wet cleaning process for silicon surfaces // FSI International Technical report dry cleaning/rinsing/drying. 1991. TR 369. Jun. 1. P. 3—7.
29. Hall R. M., Rosato J. J. Improving rinse efficiency with automated cleaning tools // Semiconductor International. 1996. Vol. 19. N 11. Nov.
30. Walter A. E., Paczewski R. M. Using an enclosed process chamber for FPD chemical cleaning // MICRO. 1996. Vol. 14. N 5. May.
31. Kristenson K. K. Benefits and challenges of centrifugal spray processor technology // Solid State Technology. 1997. Vol. 40. N 12. Dec.

32. Hymes D. J., Malic I. J. Using double-sided scrubbing systems for multiple general fab application // MICRO. 1996. Vol. 14. N 9. Oct.
33. Werbaneth P., Meyer J. FeRAM plasma etch for volume production // Semiconductor European. 1999. Vol. 21. N 5. May. P. 23–26.
34. Lester M. A. Researchers develop non-contact technique for cleaning wafers // Semiconductor international. 1999. Vol. 22. N 10. Sep. P. 52.
35. Sargent J. Transition in the post-etch water-cleaning market and technologies // Solid State Technology. 1997. Vol. 40. N 5. May.
36. Moslehi M. M., Davis C. J. Singl-wafer processing tools for agile semiconductor production // Solid state technology. 1994. Vol. 37. N 1. Jan. P. 35–45.
37. Fazlin F. Plasma treatment for improvement wire bonding // Solid State Technology. 1996. Vol. 39. N 10. Oct.
38. Singer P. Wafer cleaning: making the transition to surface engineering // Semiconductor International. 1995. Vol. 18. N 10. Oct. P. 88.

39. Weygand J. F. Cleaning silicon wafers with an argon/nitrogen cryogenic aerosol process // MICRO. 1997. Vol. 15. N 4. Apr. P. 47–54.
40. Wu J. J. Wafer cleaning with cryogenic argon aerosol // Semiconductor International. 1996. Vol. 19. N 8. Aug.
41. Lester M. A. A new clean method: photoreactive cleaning // Semiconductor international. 1999. Vol. 22. N 12. Oct. P. 60.
42. Lester M. A. Laser post-CMP cleans // Semiconductor international. 1998. Vol. 21. N 11. Oct. P. 48.
43. Lester M. A. Post clean treatment for metal layers // Semiconductor international. 1998. Vol. 21. N 10. Sep. P. 56.
44. Chu P. K. Plasma doping: progress and potential // Solid state technology. 1999. Vol. 42. N 10. Oct. P. 77–82.
45. Patrick R., Baldwin S., Williams N. Closed-loop bias voltage control for plasma etching // Solid state technology. 2000. Vol. 43. N 2. Feb. P. 59–66.
46. Osborne N., Rust W., Laser A. Understanding ion induced damage // Semiconductor European. 2000. Vol. 22. N 7. Jul. P. 21–23.

УДК 536.2+537.227/311

И. В. Блонский, д-р физ.-мат. наук,
С. Л. Бравина, канд. физ.-мат. наук,
Н. В. Морозовский, д-р физ.-мат. наук,
В. А. Сальников, канд. физ.-мат. наук,
Институт физики НАН Украины

ФОТОПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ И ФОТОАКУСТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТЫ В ОКСИДИРОВАННОМ ПОРИСТОМ КРЕМНИИ*

Методами термоволновой спектроскопии при регистрации отклика на фототермическое возбуждение пироэлектрическим и акустическим датчиками проведена теплофизическая характеристика слоев пористого кремния (por-Si) и систем por-Si — Si-подложка. Определены основные теплофизические параметры por-Si и теплофизические характеристики границы раздела в системах типа слой por-Si — Si-подложка.

Введение

В последнее десятилетие в развитии твердотельных технологий наблюдается устойчивая тенденция интегрирования светоизлучательных приборов и тепловых приемников излучения в крем-

ниевую базу современной микроэлектроники.

В электрических светоизлучательных приборах преобразование энергии электрического тока в энергию излучения сопровождается интенсивным тепловыделением. Возникающий вследствие этого часто нежелательный нагрев излучающего элемента минимизируется путем отвода тепла через его окружение в подложку.

Для тепловых приемников излучения (ТПИ) [1, 2] вопросы организации соответствующей тепловой связи с подложкой также актуальны, как и проблема теплообмена с окружением для

твердотельных светоизлучательных приборов. Известно, что эффективность теплопередачи в подложку может изменяться путем использования буферного слоя с высокой (теплоотвод) или низкой (теплоизоляция) теплопроводностью, помещенного между чувствительным элементом ТПИ и подложкой [2].

В настоящее время в качестве материалов, перспективных для создания теплоизолирующих слоев, и в качестве сред, перспективных для создания твердотельных светоизлучательных приборов, рассматриваются микро- и наноструктурированные кремнийпроизводные материалы с пониженной по сравнению с Si теплопроводностью, в частности, пористый кремний — por-Si. Слои por-Si получают разнообразными технологиями [3, 4] в широком интервале степени пористости и толщины как на Si-подложке, так и без нее.

Целью данной работы была теплофизическая характеристика слоев por-Si и систем LiNbO₃ — por-Si — Si-подложка, а также por-Si — Si-подложка методами термоволновой спектроскопии при регистрации отклика на фототермическое возбуж-

* Работа выполнена в рамках гранта "Электрические и оптические свойства наноструктур на основе кремния и германия" Межгосударственной российско-украинской программы "Нанотехнологии и нанотехнологии" и при финансовой поддержке программы НАН Украины "Физические и астрофизические исследования фундаментальных проблем строения материи на микроскопическом и макроскопическом уровнях".

32. Hymes D. J., Malic I. J. Using double-sided scrubbing systems for multiple general fab application // MICRO. 1996. Vol. 14. N 9. Oct.
33. Werbaneth P., Meyer J. FeRAM plasma etch for volume production // Semiconductor European. 1999. Vol. 21. N 5. May. P. 23–26.
34. Lester M. A. Researchers develop non-contact technique for cleaning wafers // Semiconductor international. 1999. Vol. 22. N 10. Sep. P. 52.
35. Sargent J. Transition in the post-etch water-cleaning market and technologies // Solid State Technology. 1997. Vol. 40. N 5. May.
36. Moslehi M. M., Davis C. J. Singl-wafer processing tools for agile semiconductor production // Solid state technology. 1994. Vol. 37. N 1. Jan. P. 35–45.
37. Fazlin F. Plasma treatment for improvement wire bonding // Solid State Technology. 1996. Vol. 39. N 10. Oct.
38. Singer P. Wafer cleaning: making the transition to surface engineering // Semiconductor International. 1995. Vol. 18. N 10. Oct. P. 88.

39. Weygand J. F. Cleaning silicon wafers with an argon/nitrogen cryogenic aerosol process // MICRO. 1997. Vol. 15. N 4. Apr. P. 47–54.
40. Wu J. J. Wafer cleaning with cryogenic argon aerosol // Semiconductor International. 1996. Vol. 19. N 8. Aug.
41. Lester M. A. A new clean method: photoreactive cleaning // Semiconductor international. 1999. Vol. 22. N 12. Oct. P. 60.
42. Lester M. A. Laser post-CMP cleans // Semiconductor international. 1998. Vol. 21. N 11. Oct. P. 48.
43. Lester M. A. Post clean treatment for metal layers // Semiconductor international. 1998. Vol. 21. N 10. Sep. P. 56.
44. Chu P. K. Plasma doping: progress and potential // Solid state technology. 1999. Vol. 42. N 10. Oct. P. 77–82.
45. Patrick R., Baldwin S., Williams N. Closed-loop bias voltage control for plasma etching // Solid state technology. 2000. Vol. 43. N 2. Feb. P. 59–66.
46. Osborne N., Rust W., Laser A. Understanding ion induced damage // Semiconductor European. 2000. Vol. 22. N 7. Jul. P. 21–23.

УДК 536.2+537.227/311

И. В. Блонский, д-р физ.-мат. наук,
С. Л. Бравина, канд. физ.-мат. наук,
Н. В. Морозовский, д-р физ.-мат. наук,
В. А. Сальников, канд. физ.-мат. наук,
Институт физики НАН Украины

ФОТОПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ И ФОТОАКУСТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТЫ В ОКСИДИРОВАННОМ ПОРИСТОМ КРЕМНИИ*

Методами термоволновой спектроскопии при регистрации отклика на фототермическое возбуждение пироэлектрическим и акустическим датчиками проведена теплофизическая характеристика слоев пористого кремния (por-Si) и систем por-Si — Si-подложка. Определены основные теплофизические параметры por-Si и теплофизические характеристики границы раздела в системах типа слой por-Si — Si-подложка.

Введение

В последнее десятилетие в развитии твердотельных технологий наблюдается устойчивая тенденция интегрирования светоизлучательных приборов и тепловых приемников излучения в крем-

ниевую базу современной микроэлектроники.

В электрических светоизлучательных приборах преобразование энергии электрического тока в энергию излучения сопровождается интенсивным тепловыделением. Возникающий вследствие этого часто нежелательный нагрев излучающего элемента минимизируется путем отвода тепла через его окружение в подложку.

Для тепловых приемников излучения (ТПИ) [1, 2] вопросы организации соответствующей тепловой связи с подложкой также актуальны, как и проблема теплообмена с окружением для

твердотельных светоизлучательных приборов. Известно, что эффективность теплопередачи в подложку может изменяться путем использования буферного слоя с высокой (теплоотвод) или низкой (теплоизоляция) теплопроводностью, помещенного между чувствительным элементом ТПИ и подложкой [2].

В настоящее время в качестве материалов, перспективных для создания теплоизолирующих слоев, и в качестве сред, перспективных для создания твердотельных светоизлучательных приборов, рассматриваются микро- и наноструктурированные кремнийпроизводные материалы с пониженной по сравнению с Si теплопроводностью, в частности, пористый кремний — por-Si. Слои por-Si получают разнообразными технологиями [3, 4] в широком интервале степени пористости и толщины как на Si-подложке, так и без нее.

Целью данной работы была теплофизическая характеристика слоев por-Si и систем LiNbO₃ — por-Si — Si-подложка, а также por-Si — Si-подложка методами термоволновой спектроскопии при регистрации отклика на фототермическое возбуж-

* Работа выполнена в рамках гранта "Электрические и оптические свойства наноструктур на основе кремния и германия" Межгосударственной российско-украинской программы "Нанотехнологии и нанотехнологии" и при финансовой поддержке программы НАН Украины "Физические и астрофизические исследования фундаментальных проблем строения материи на микроскопическом и макроскопическом уровнях".

дение пирозлектрическим и газомикрофонными методами.

Экспериментальные методы

Термоволновые исследования проводились методами модуляционного фотопирозлектрического (ФПиЭ)- и фототермоакустического (ФТА)- отклика, для которых выбором длины волны излучения может быть реализован переход от слабого к сильному оптическому поглощению. При этом выбор частоты модуляции f_m падающего на образец потока излучения позволяет изменять длину температурной волны $\lambda_T = [a_T/(\pi f_m)]^{1/2}$ (a_T — коэффициент температуропроводности), определяющую глубину проникновения тепла, что дает возможность проводить подповерхностное термоволновое зондирование.

ФПиЭ-эксперимент. В ФПиЭ-методе амплитудно-частотные $U_\pi(f_m)$ и фазочастотные $\varphi_\pi(f_m)$ зависимости ФПиЭ-отклика, связанного с периодическим изменением температуры образца, регистрируются с помощью пироактивного чувствительного элемента (ЧЭ) (пластинками ниобата или танталата лития), находящегося в тепловом или оптическом контакте с образцом.

В ходе ФПиЭ-эксперимента для исследуемых образцов возможна реализация таких тепловых и электрических граничных условий, при которых $U_\pi(f_m)$ и $\varphi_\pi(f_m)$ описываются выражениями следующего вида [1, 2, 5, 6].

1. Для однородного свободного пироактивного элемента толщиной d , площадью электродов A , электрической емкостью $C_e = \epsilon_0 \epsilon A/d$, электрическим сопротивлением $R = \rho d/A$, из материала с диэлектрической проницаемостью ϵ и удельным сопротивлением ρ , пирозлектрическим коэффициентом γ и объемной теплоемкостью C_π

$$U_\pi(f_m) = (\gamma/C_\pi) \alpha \Phi_0 AR/d \times \\ \times (1 + (2\pi f_m RC_e)^2)^{1/2};$$

$$U_\pi(f_m) = U_{\pi 1} \propto \gamma/C_\pi \\ \text{и } \varphi_{\pi 1}(f_m) = \text{const} \\ \text{в режиме пиротока;}$$

$$U_\pi(f_m) = U_{\pi 2} \propto (\gamma/C_\pi \epsilon) f_m^{-1} \\ \text{и } U_{\pi 2} f_m = \text{const}, \varphi_{\pi 2}(f_m) = \text{const} \\ \text{в режиме пироЭДС.}$$

При этом $\varphi_{\pi 2} - \varphi_{\pi 1} = 90^\circ$.

2. Для однородного пироактивного элемента толщиной d в плотном контакте с теплоотводящей подложкой толщиной L и объемной теплоемкостью C_T при условиях $d \ll \lambda_T < L$

$$U_\pi(f_m) = U_{\pi 1} \propto (\gamma/C_T) f_m^{1/2} \\ \text{и } \varphi_{\pi 1}(f_m) = \text{const} \\ \text{в режиме пиротока;}$$

$$U_\pi(f_m) = U_{\pi 2} \propto (\gamma/C_T \epsilon) f_m^{-1/2} \\ \text{и } \varphi_{\pi 2}(f_m) = \text{const} \\ \text{в режиме пироЭДС.}$$

3. Для однородного пироактивного элемента толщиной d в контакте с облучаемым демпферным слоем толщиной L при условиях $\lambda_T \sim L$

$$U_\pi(f_m) = U_{\pi 1} \propto (\gamma/C_\pi) \times \\ \times \exp(-L/\lambda_T) \text{ и } \varphi_{\pi 1}(f_m) \propto L/\lambda_T \\ \text{в режиме пиротока;}$$

$$U_\pi(f_m) = U_{\pi 2} \propto (\gamma/C_\pi \epsilon) f_m^{-1} \times \\ \times \exp(-L/\lambda_T) \text{ и } \varphi_{\pi 2}(f_m) \propto L/\lambda_T \\ \text{в режиме пироЭДС.}$$

Здесь в пп. 1, 2 и 3 в режиме пиротока выполняется соотношение $2\pi f_m RC_e \ll 1$, в режиме пироЭДС — $2\pi f_m RC_e \gg 1$.

Путем анализа зависимостей $U_\pi(f_m)$ и $\varphi_\pi(f_m)$ во фронтальной геометрии (случай 2) в соответствии с приемами пирозлектрической калориметрии [2, 7] при известной теплоемкости C_π материала чувствительного элемента (ЧЭ) можно определить теплоемкость C_T материала подложки по отношению уровней U_π на частотах f_m , соответствующих условию $d \ll \lambda_T < L$, и частотах, соответствующих условию $\lambda_T < d$.

Путем анализа зависимостей $U_\pi(f_m)$ и $\varphi_\pi(f_m)$ в тыльной геометрии (случай 3) можно определить $a_T = K_T/C_T$ и по известным a_T и C_T

найти коэффициенты теплопроводности K_T и тепловой активности $b_T = (K_T C_T)^{1/2}$ материала демпферного слоя.

ФТА-эксперимент. В ФТА-методе амплитудно-частотные $U_A(f_m)$ и фазочастотные $\varphi_A(f_m)$ зависимости ФА-отклика, связанного с перепадом давления при периодическом тепловом расширении — сжатии образца, регистрируются с помощью пьезоэлектрического детектора на основе высокочувствительной пьезокерамики ЦТС-19 или микрофонного датчика, находящегося в механическом или акустическом контакте с образцом.

В ходе ФТА-эксперимента для исследуемых двухслойных систем возможна реализация таких тепловых граничных условий, при которых $U_A(f_m)$ и $\varphi_A(f_m)$ описываются выражениями следующего вида [4, 6, 8, 9]:

1. Для свободного образца

$$U_A(f_m) \propto \Gamma F_1(C_T, K_T, a_T) f_m^{-1}; \\ \varphi_A(f_m) = \text{const.}$$

2. Для облучаемого образца толщиной d на теплоотводящей подложке толщиной $L \gg d$ при условиях $d \ll \lambda_T < L$

$$U_A(f_m) \propto \Gamma F_2(C_T, K_T, a_T) f_m^{-1/2}; \\ \varphi_A(f_m) \propto \text{arctg} [-F_3(C_T, K_T, a_T) \times \\ \times \exp(-2L/\lambda_T) \sin(2L/\lambda_T)].$$

3. Для образца толщиной d в тепловом контакте с облучаемым демпферным слоем толщиной $L > d$ при условии $\lambda_T < L$

$$U_A(f_m) \propto \Gamma F_4(C_T, K_T, a_T) f_m^{-1} \times \\ \times \exp(-L/\lambda_T); \\ \varphi_A(f_m) \propto L/\lambda_T.$$

Здесь Γ — коэффициент, зависящий от геометрических параметров ячейки и тепловых свойств газа; $F_{1, 2, 3, 4}(C_T, K_T, a_T)$ — функции, зависящие от объемной теплоемкости C_T , коэффициентов теплопроводности K_T и температуропроводности a_T материала образца.

Измерения ФТА-отклика проводились при облучении слоя por-Si , который находился в природном контакте с поверхностью Si -подложки. Выбором длины волны излучения осуществлялось либо сильное поглощение поверхностным слоем por-Si , когда реализуется рассмотренный случай 2, либо поглощение слоем Si вблизи границы por-Si — Si -подложка, когда реализуется рассмотренный случай 3. Путем анализа зависимостей $U_A(f_m)$ и $\varphi_A(f_m)$ можно определить $a_T = K_T/C_T$.

Как в ФПиЭ-, так и ФТА-эксперименте для двухслойной системы из слоев 1 и 2 с различными величинами b_T при известной для одного из слоев величине b_T определяются показатель теплового контраста $Q_c = b_{T2}/b_{T1}$, а также коэффициенты отражения $R_T = (1 - Q_c)/(1 + Q_c)$ и пропускания $T_T = 2/(1 + Q_c)$ температурной волны для границы слоев 1 и 2.

Образцы. Образцы подложек для исследований представляли собой пластины por-Si толщиной 50 мкм и пластины Si толщиной 450 мкм с выращенным на них анодным травлением в 36 % HF слоем por-Si толщиной 5, 25 и 50 мкм и степенью пористости около 60 % [10]. Эти двухслойные системы por-Si — Si -подложка были изготовлены в соответствии с описанной в [3] технологической процедурой. Как отмечалось в [10], наблюдения в сканирующем электронном микроскопе показали, что основным элементом структуры таких слоев por-Si являются цилиндрические поры со средним диаметром от 1 до 2 мкм, разделенные прослойками толщиной от 3 до 10 мкм.

Условия эксперимента. Исследования ФПиЭ-отклика проводились в интервале $5 \text{ Гц} < f_m < 5 \text{ кГц}$ на установке для термоволнового зондирования, описанной в [5]. Использовался ЧЭ на основе пластины LiNbO_3 толщиной 25 мкм, покрытой металлическими электродами, на один из которых наносилось по-

глошающее покрытие из Au -черни. Сформированные таким образом ЧЭ с помощью кольцевого держателя присоединялись ко входу согласующего каскада с высоким входным импедансом ($\sim 10 \text{ ГОм}$ на частоте 20 Гц) [11]. Этот ЧЭ соединялся с исследуемыми подложками и буферным слоем с помощью тонкой адгезионной прослойки, формируя системы типа LiNbO_3 — Si -подложка, LiNbO_3 — буферный слой por-Si — Si -подложка и демпферный слой por-Si — LiNbO_3 .

Исследования ФТА-отклика проводились путем его газомикрофонной регистрации в интервале частот модуляции $20 \text{ Гц} < f_m < 2 \text{ кГц}$.

Блок-схема и детали использованного ФТА-спектрометра описаны в [12], конструкция ФТА-ячейки приведена в [13].

Результаты и комментарии

Фотопирозлектрический эффект. На рис. 1, а представлены амплитудно-частотные $U_\pi(f_m)$ и фазочастотные $\varphi_\pi(f_m)$ зависимости ФПиЭ-отклика свободного ЧЭ.

При облучении со стороны электрода характерным является плоский вид $U_{\pi 1}(f_m)$, $U_{\pi 2}(f_m)f_m$ и $\varphi_\pi(f_m)$. При облучении со стороны Au -черни на частотах $\sim 1 \text{ кГц}$ и выше существенно сказывается ее демпфирующее действие, проявляющееся в спаде амплитуды и положительном дополнительном фазовом сдвиге ФПиЭ-отклика.

На рис. 1, б и в представлены зависимости $U_\pi(f_m)$ и $\varphi_\pi(f_m)$ того же ЧЭ в контакте с образцами Si и por-Si на Si -подложке во фронтальной геометрии.

Подложка из Si , представляющая для ЧЭ тепловой балласт, существенно снижает величину отклика и вносит отрицательный дополнительный фазовый сдвиг при $f_m < 100 \text{ Гц}$ (см. рис. 1, б). Это влияние Si -подложки эффективно ослабляется прослойкой из por-Si толщиной около 25 мкм (см. рис. 1, в).

Оценка величины C_T por-Si , сделанная по отношению величин U_π на низких f_m , где ощутима добавочная теплоемкость слоя por-Si , и на высоких f_m , где она не ощутима, дала $C_T^u \approx 1 \cdot 10^6 \text{ Дж/м}^3 \cdot \text{К}$, что соответствует высокой степени пористости использованных образцов.

На рис. 1, г представлены амплитудно-частотная и фазочастотная зависимости ФПиЭ-отклика того же ЧЭ, но в контакте с образцом por-Si толщиной $L = 50 \text{ мкм}$ в тыльной геометрии.

Область особенностей $U_{\pi 1,2}(f_m)$, $U_{\pi 2}f_m$ и $\varphi_{\pi 1,2}(f_m)$ лежит в окрестности $f_m \approx 100 \text{ Гц}$. Поскольку $\lambda_T \sim f_m^{-1/2}$, это значение f_m соответствует для por-Si $\lambda_T \approx 40 \text{ мкм}$ (см. шкалы f_m и λ_T на рис. 1, г), что весьма близко к толщине используемого демпферного слоя из por-Si .

Оценка величины a_T для por-Si путем графического анализа зависимостей $\ln(U_\pi f_m) \sim f_m^{1/2}$ и $\varphi_\pi \sim f_m^{1/2}$ дала $a_T^u \approx 3 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ по $U_\pi(f_m)f_m$ и $a_T^p \approx 5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ по $\varphi_\pi(f_m)$. Поскольку $a_T = K_T/C_T$, для por-Si получаем $K_T^u \approx 0,3 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$ и $K_T^p \approx 0,5 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$, а также $b_T^u = 0,55 \cdot 10^3 \text{ Вт} \cdot \text{с}^{1/2}/\text{м}^2 \cdot \text{К}$ и $b_T^p = 0,7 \cdot 10^3 \text{ Вт} \cdot \text{с}^{1/2}/\text{м}^2 \cdot \text{К}$. Такие значения b_T для por-Si дают $Q_c^u = 29$ и $Q_c^p = 23$, $R_T^u = -0,93$ и $R_T^p = -0,92$, $T_T^u = 0,07$ и $T_T^p = 0,08$ для границы por-Si — Si -подложка.

Фототермоакустический эффект. На рис. 2 представлены зависимости $\delta U_A(f_m)$ для por-Si на Si , полученные отнесением зависимостей $U_A(f_m)$ для por-Si к аналогичным зависимостям для кон-

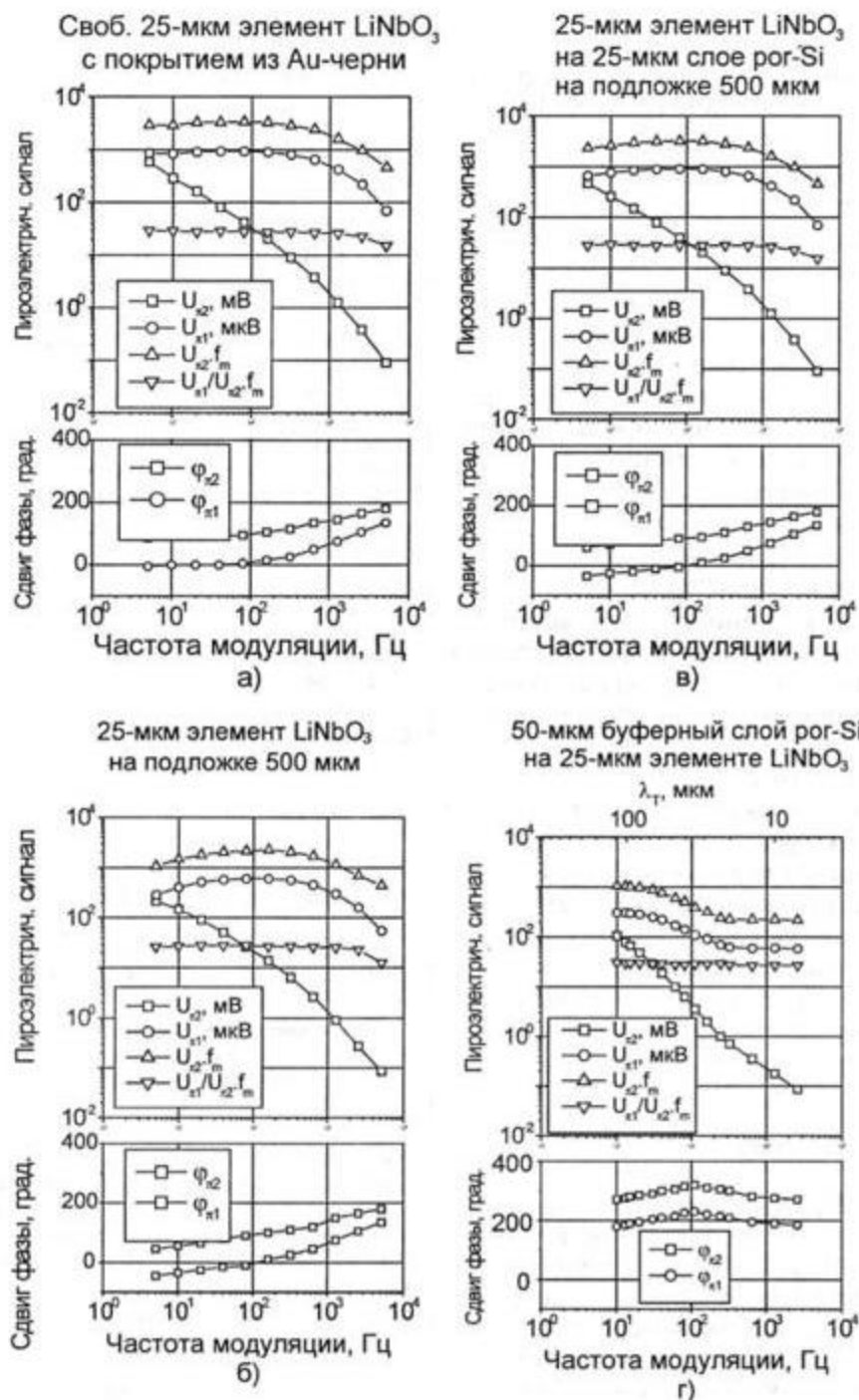


Рис. 1. Амплитудно-частотные $U_{\kappa 1}(f_m)$, $U_{\kappa 2}(f_m)$, $U_{\kappa 2} f_m$ и $U_{\kappa 1}(U_{\kappa 2} f_m)$, а также фазочастотные $\varphi_{\kappa 1}(f_m)$ и $\varphi_{\kappa 2}(f_m)$ зависимости фотопьезоэлектрического отклика:

а — свободного чувствительного элемента (LiNbO_3 , 25 мкм) при облучении со стороны поглощающего покрытия из Au-черни; б — того же чувствительного элемента, расположенного на Si-подложке толщиной 500 мкм; в — того же чувствительного элемента, расположенного на буферном слое пор-Si толщиной 25 мкм на Si-подложке толщиной 500 мкм; г — того же чувствительного элемента, расположенного под облучаемым демпферным слоем пор-Si толщиной 50 мкм

трольного образца Si, а также зависимости $\varphi_A(f_m)$.

Оценки величины a_T , сделанные путем построения зависимостей $\ln(\delta U_A) \sim f_m^{1/2}$ и $\varphi_A \sim f_m^{1/2}$ и определения их наклона, дали $a_T^u \approx 1,65 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ по $\delta U_A(f_m)$ и $a_T^p \approx 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ по $\varphi_A(f_m)$ для пор-Si. При этом полученное для Si по $\varphi_A(f_m)$ значение $a_T^p \approx 8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ близко к известному [4, 14].

На рис. 3 представлены частотные зависимости относительного сдвига фазы ФТА-отклика $\Delta\varphi_A(f_m^{1/2})$, полученные для слоя пор-Si толщиной 50 мкм на Si-подложке толщиной 450 мкм.

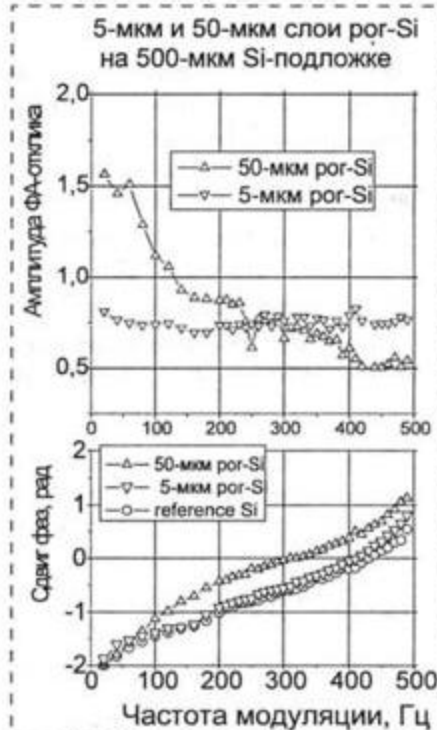


Рис. 2. Амплитудно-частотные $\delta U_A(f_m)$ и фазочастотные $\varphi_A(f_m)$ зависимости фототермоакустического отклика слоев пор-Si толщиной 5 мкм и 50 мкм, расположенных на Si-подложке толщиной 500 мкм (амплитудный сигнал нормализован к сигналу опорного Si-образца) при газомикрофонном методе регистрации сигнала

50-мкм por-Si
на 500-мкм Si-подложке

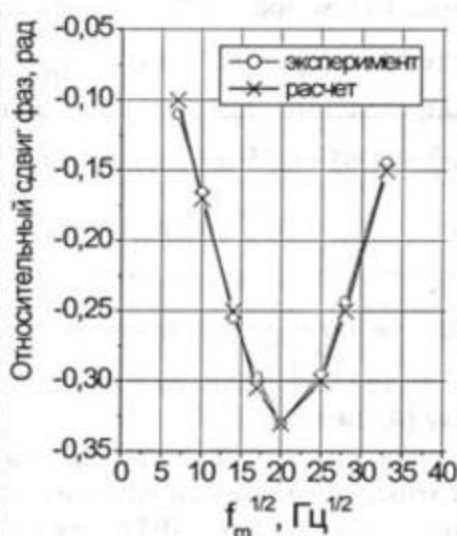


Рис. 3. Экспериментальные и расчетные зависимости $\Delta\varphi_A(f_m^{1/2})$ для слоя por-Si толщиной 50 мкм

Оценки величины R_T путем сопоставления экспериментальных зависимостей относительного сдвига фаз ФТА-отклика с полученными в [9] для различных значений R_T номограммами позволили определить значение $R_T = -0,85$, что дает $Q_c = 12$ и $T_T = 0,15$ для границы por-Si — Si-подложка. Воспользовавшись для Si табличными данными: $b_T = 1,6 \cdot 10^4 \text{ Вт} \cdot \text{с}^{1/2}/\text{м}^2 \cdot \text{К}$ (для Si $C_T = 1,65 \cdot 10^6 \text{ Дж}/\text{м}^3 \cdot \text{К}$ [15]), получим для por-Si $b_T = 1,3 \times 10^3 \text{ Вт} \cdot \text{с}^{1/2}/\text{м}^2 \cdot \text{К}$, а также $C_T^u \approx 0,8 \cdot 10^6 \text{ Дж}/\text{м}^3 \cdot \text{К}$, $K_T^u \approx 2 \text{ Вт}/\text{м} \cdot \text{К}$ и $C_T^p \approx 1,4 \cdot 10^6 \text{ Дж}/\text{м}^3 \cdot \text{К}$, $K_T^p \approx 1,2 \text{ Вт}/\text{м} \cdot \text{К}$, что вполне приемлемо для por-Si с высокой степенью пористости.

Обсуждение

В целом по данным ФТА- и ФПиЭ-эксперимента получены

близкие значения основных тепловых параметров слоев por-Si и границы por-Si — Si. Различие величин C_T , K_T и a_T , полученных из ФТА- и ФПиЭ-измерений, по всей видимости, связано с различием условий ФТА- и ФПиЭ-характеризации.

Полученные по измерениям амплитуды и фазы ФПиЭ-отклика значения a_T для слоя por-Si могут быть занижены в связи с потерями и дополнительным фазовым сдвигом вследствие диффузии тепла через границу раздела демпфирующий слой — ЧЭ. Это приводит, с одной стороны, к занижению эффективной толщины демпфирующего слоя и, с другой стороны, к использованию завышенных значений изменения U_A и φ_A при оценках a_T .

Полученные по измерениям амплитуды и фазы ФТА-отклика значения a_T для слоя por-Si на Si-подложке могут быть завышены вследствие поглощения зондирующего излучения не в приграничном слое кристаллического Si, а в непрозрачном мелкопористом переходном слое por-Si. Это также приводит, с одной стороны, к завышению эффективной толщины демпфирующего слоя и, с другой стороны, к использованию заниженных величин изменения U_A и φ_A при оценках a_T .

Заключение

Проведенное исследование показывает эффективность термоволнового зондирования для тепловой характеристики микро- и нанопористых материалов и границ раздела в функциональных системах материал — Si на их основе.

Полученные результаты показывают перспективность использования por-Si в качестве термоизолирующей подложки чувствительных элементов таких тепловых приемников излучения, как пьезоэлектрические детекторы, резистивные и диэлектрические [1] болометры.

Применение por-Si возможно также для построения элементов теплоизолирующего окружения термостатируемых деталей и узлов электронных приборов, выполненных на основе Si-технологии.

Список литературы

1. Кременчугский Л. С. Сегнетоэлектрические приемники излучения. Киев: Наукова думка, 1971. 234 с.
2. Кременчугский Л. С., Ройшина О. В. Пьезоэлектрические приемники излучения. Киев: Наукова думка, 1979. 382 с.
3. Filippov V. V., Pershukovich P. P., Bondarenko V. P., Dorofeev A. M. // Phys. Status Solidi B. 1994. Vol. 184. P. 573.
4. Crus Orea A., Delgadillo I., Vargas H. et al. Photoacoustic thermal characterization of sparc-processed porous silicon // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 79. N 12. P. 8951–8954.
5. Bravina S. L., Morozovsky N. V., Strokach A. A. Pyroelectricity: some new research and application aspects // Proc. of SPIE. 1996. Vol. 3182. P. 85–98.
6. Bravina S. L., Morozovsky N. V., Blonskiy I. V., Salnikov V. O. Thermowave studies of porous silicon as substrate material for pyroelectric detectors // Ferroelectrics. 2001. Vol. 254. P. 65–76.
7. Новик В. К., Гаврилова Н. Д., Фельдман Н. Б. Пьезоэлектрические преобразователи. М.: Советское радио, 1979. 177 с.
8. Rozenzweig A. Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy. New-York, Wiley, 1980. 423 p.
9. Сабликов В. А., Сандомирский В. Б. Теория фотоакустического эффекта в полупроводниках // ФТП. 1983. Т. 17. № 1. С. 81–86.
10. Blonskiy I. V., Brodyn M. S., Tkhor'yk V. A. et al. The photoacoustic effect in porous silicon: peculiarities of its manifestation and its application to the investigation of optical and thermal properties of materials // Semicond. Sci. Technol. 1996. Vol. 11. P. 1–8.
11. Бравина С. Л., Морозовский Н. В., Кременчугский Л. С. и др. Исследование фазовых переходов в Ag_3AsS_3 и Ag_3SbS_3 методом динамического пьезоэлектрического эффекта. Препринт ИФ АН УССР. Киев. 1982. 31 с.
12. Blonskiy I. V., Gryts V. G., Tkhor'yk V. A. // Proc. of SPIE. 1993. Vol. 2113. P. 1001–1010.
13. Блонский И. В., Грищ В. Г., Сальников В. О. и др. Фотоакустика пористого кремния // УФЖ, 1999. Т. 44. № 1–2. С. 197–204.
14. Акустические кристаллы: Справочник / Под ред. М. П. Шаскольской. М.: Наука, 1982. 632 с.

НАНОТЕХНОЛОГИЯ И ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

УДК 525.33+621.373.8

С. В. Перминов, канд. физ.-мат. наук,
Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск,
В. П. Драчев, канд. физ.-мат. наук, Э. Н. Халиуллин,
Университет Пэджью, Западный Лафайет, Индиана, США,
А. С. Кучьянов, канд. физ.-мат. наук, С. Г. Раутиан, чл.-корр. РАН,
В. П. Сафонов, д-р физ.-мат. наук,
Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск,
Р. Л. Армстронг, проф.,
Университет штата Нью-Мексико, Лас Крузес, Нью-Мексико, США

УСИЛЕННЫЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ НЕЛИНЕЙНОСТИ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ НАНОСТРУКТУРАХ СЕРЕБРА*

Коллективное взаимодействие наночастиц благородных металлов в упорядоченных агрегатах (кластерах) приводит к значительному усилению оптических откликов наноконструктов. Эксперименты с 10-наносекундными и 2–50-пикосекундными импульсами показали, что оптическая нелинейность кластеров серебра в наносекундном диапазоне значительно (на 1–2 порядка) больше, чем в пикосекундном. Данное различие связано с инерционностью нелинейного отклика кластеров. Обсуждаются механизмы инерционной нелинейности металлических наноагрегатов.

К числу оптических материалов, интенсивно исследуемых в последние годы, относятся неупорядоченные металл-диэлектрические наноконструкты. Большое внимание к агрегированным металлическим наноконструктам во многом вызвано предсказанием и наблюдением гигантского усиления оптических откликов в этих материалах (см. обзоры [1–3]). Значения нелинейных восприимчивостей металл-диэлектрических пленок на пороге перколяции и полимерных пленок, легированных металлическими фрактальными кластерами ($\chi^{(3)} \approx 10^{-5} \div 10^{-7}$ СГСЭ) [4], по порядку величины совпадают с восприимчивостями периодических наноструктур. При этом область спектра, в которой

восприимчивость велика, в случае неупорядоченных наноструктур существенно шире.

Усиление оптических откликов в неупорядоченных металлических наноструктурах связано с возбуждением коллективных плазмонных мод, которые формируются в результате взаимодействия близкорасположенных частиц через создаваемые ими электромагнитные поля [5, 6]. Свойства коллективных мод в сильной степени зависят от геометрии наноструктуры. Многие природные и искусственные структуры (например, коллоидные агрегаты) обладают свойством масштабного самоподобия (фракталы) [7]. Масштабное самоподобие (скейлинг) в коллоидных агрегатах имеет место на промежуточном масштабе — в области с размерами, много большими радиуса мономера, но меньшими размера агрегата. Динамические возбуждения во фракталах испытывают сильные многократ-

ные рассеяния, вследствие чего локализируются. В результате оптическое возбуждение во фрактале концентрируется в малых областях ("горячих пятнах") с размерами, меньшими размера фрактала и длины волны излучения [1, 6].

Большое электромагнитное поле в горячих пятнах приводит к гигантскому усилению оптических процессов на резонансных частотах. Особенно существенно большие локальные поля сказываются в нелинейно-оптических процессах. Следует отметить, что использование представлений о фрактальности структуры коллоидных агрегатов в значительной степени способствовало развитию теоретических исследований по оптике случайных агрегатов металлических наночастиц, поскольку позволяло универсальным способом описывать их структуру. Ожидалось, что оптические свойства металлических фрактальных агрегатов описываются скейлинговыми соотношениями [6]. Однако оказалось, что из-за большой роли взаимодействия с ближайшими соседями скейлинговые зависимости в оптике металлических коллоидных агрегатов не проявляются [1, 8, 9].

Известно, что локальное поле изолированной сферической наночастицы металла на частоте поверхностного плазмона ω_{sp} может в несколько раз превышать среднее. С этим связано увеличение нелинейной восприимчивости наночастицы в области ω_{sp} . Время релаксации нелинейного отклика наночастицы золота составляет 2 пс [10]. Собственные частоты коллективных мод, формирующихся при дипольном (мультипольном) взаимодействии наночастиц в агрегате, покрывают область спектра, на порядок более широкую, чем ширина

* Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты 99-02-16670, 01-02-06047, 02-02-17885, 02-02-06842, Программы поддержки ведущих научных школ РФ, грант 00-15-96808, и CRDF, грант RE1-2229.

плазмонного резонанса изолированной частицы [1]. Усиление локального поля в длинноволновом крыле спектра поглощения агрегатов на порядок (и более) превосходит усиления поля на частоте плазмонного резонанса изолированных частиц. Поэтому при агрегации наночастиц (мономеров) в кластеры происходит большое увеличение нелинейно-оптических откликов.

Изложенная концепция проверена на примере ряда нелинейных процессов с использованием различных методик [2, 3, 11–13]. Обнаружено усиление в миллион раз эффективности четырехволнового взаимодействия при агрегации гидрозолей серебра в кластеры. Методом z -сканирования показано, что коэффициент нелинейного поглощения при агрегации увеличивается в 550 раз, значительно возрастает и коэффициент нелинейной рефракции. Если интенсивность превышала порог фотомодификации агрегатов (т. е. при выжигании резонансных мод), наблюдалось уменьшение восприимчивостей, ответственных за четырехфотонное рассеяние, нелинейные поглощение и рефракцию. Приведенные экспериментальные данные согласуются по порядку величины с результатами компьютерных расчетов (в модели связанных диполей) факторов усиления нелинейных откликов для агрегатов по сравнению с таковыми для мономеров [1].

Результаты экспериментов по гигантскому комбинационному рассеянию света и по усиленной люминесценции красителя родамин 6G при адсорбции его на коллоидных агрегатах серебра (в том числе многофотонно-возбуждаемой люминесценции) также свидетельствуют о большом усилении локального поля в металлических наноструктурах [4].

Однако механизмы больших оптических нелинейностей агрегированных металлических наноконструкций не исчерпываются

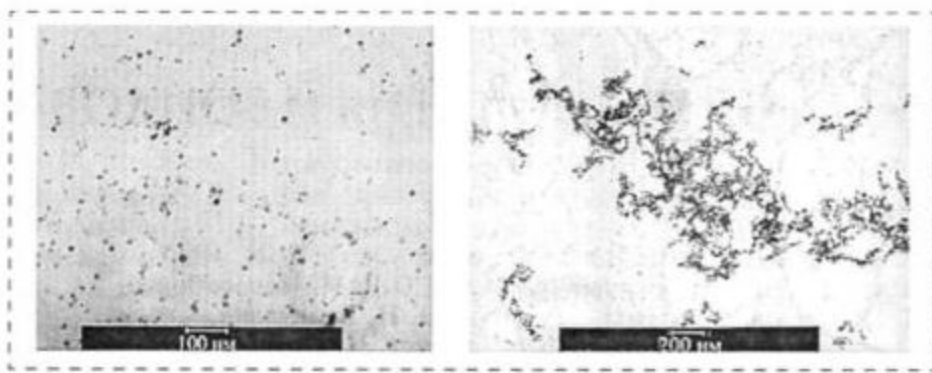


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки коллоидных агрегатов серебра в PVP в слабоагрегированном образце (слева) и в сильноагрегированном образце (справа)

усилением откликов мономеров за счет высоких локальных полей в агрегатах, состоящих из неподвижных мономеров. В агрегированных наноконструкциях могут проявиться дополнительные, присущие только агрегатам, механизмы нелинейности. Как отмечалось выше, в агрегатах, например, следует принимать во внимание эффект фотомодификации. Эксперименты, описанные ниже, приводят, на наш взгляд, к выводу о существенной роли светиндуцированного движения наночастиц и тепловых эффектов в агрегате.

Исследовались процессы нелинейного поглощения, нелинейной гиротропии и самовращения эллипса поляризации в коллоидных растворах при нано- и пикосекундных импульсах. Коллоидные растворы готовились восстановлением серебра из AgNO_3 в этанольном растворе, содержащем NaOH и поливинилпирролидон (PVP) с молекулярным весом 360 000. Методика приготовления описана в [14]. Степень агрегации коллоида варьировалась при изменении концентраций NaOH и PVP. Электронно-микроскопические снимки образцов с различной степенью агрегации приведены на рис. 1. Средний размер мономеров составляет 14 нм. При слабой агрегации кластеры состоят из нескольких мономеров, при увеличении степени агрегации в растворе образуются кластеры из сотен мономеров.

Большие агрегаты имеют фрактальную структуру с хаусдорфовой размерностью 1,8. Спектры поглощения коллоидных растворов показаны на рис. 2. Пик поглощения на длине волны 400 нм обусловлен возбуждением поверхностного плазмона в изолированных наночастицах серебра. Длинноволновое крыло полосы поглощения связано с возбуждением коллективных плазмонных мод в агрегатах [1], коэффициент поглощения в крыле растет при увеличении степени агрегации.

Источником излучения служил или Ng :ИАГ-лазер с удвоением частоты (длительность импульсов 10 нс или 10–50 пс), или титан-сапфировый лазер (2,5 пс). Излучение последовательно проходило поляризатор, фазовый элемент, кювету толщиной 3 мм с исследуемым коллоидом, анализа-

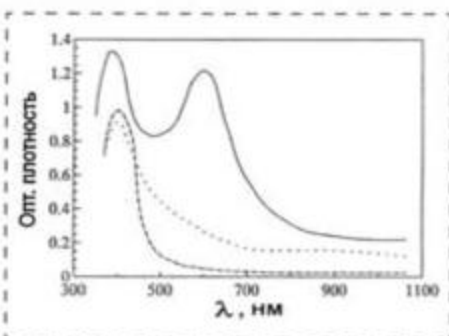


Рис. 2. Спектры поглощения коллоидных растворов серебра в этаноле с PVP. Сплошная линия — сильноагрегированный образец (фото справа на рис. 1), кювета толщиной 1 см, пунктир — менее агрегированный коллоид, кювета 3 мм. Штриховой линией показан спектр коллоида, состоящего в основном из изолированных наночастиц

тор (кальцитовый клин) и регистрировалось фотодиодами. С помощью фазового элемента изменялись азимут и соотношения полуосей эллипса поляризации на входе в кювету. Ось анализатора ориентирована под углом 45° к поляризатору. Разность сигналов с фотодиодов, регистрирующих ортогонально поляризованные компоненты, позволяла найти поворот азимута эллипса поляризации и соответствующую нелинейную константу $\text{Re}\chi_2 = 3\text{Re}\chi_{хуух}^{(3)}$. При малой степени эллиптичности возбуждающего импульса (10^{-5}) поворот азимута, связанный с локальной нелинейностью $\text{Re}\chi_2$, становится несущественным, поворот плоскости поляризации в этом случае связан с нелокальной нелинейностью $\text{Re}\Gamma^{(3)}$ (нелинейная гиротропия). Здесь под $\Gamma^{(3)}$ понимается компонента $\Gamma_{хххуу}^{(3)}$ тензора, описывающего пространственную дисперсию кубической восприимчивости. Методика измерений подробно описана в [13]. Сумма сигналов с фотодиодов позволяла найти коэффициент поглощения $\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 I$, где α_0 — коэффициент линейного поглощения. Константа нелинейного поглощения α_2 измерялась при варьировании интенсивности I с помощью фильтров, а также в известной схеме z -сканирования.

В согласии с предыдущими работами [14] мы наблюдали значительный рост нелинейных констант при агрегации коллоида. Измерения локальных и нелокальных нелинейных откликов для двух коллоидов с разной степенью агрегации (спектры которых представлены пунктирной и штриховой кривыми на рис. 2) при наносекундном возбуждении показали, что с ростом размеров агрегатов серебра нелокальный отклик растет сильнее, чем локальный. Для $\text{Re}\Gamma^{(3)}$ фактор усиления при агрегации составил

почти два порядка величины. При пикосекундном возбуждении чувствительность нашей методики позволяла измерить нелинейные константы только для наиболее агрегированного коллоида из имеющихся в наличии (соответствует сплошной кривой на рис. 2).

В агрегированном коллоиде наблюдалось изменение знака нелинейного поглощения при увеличении интенсивности излучения с длиной волны 532 нм. При $I < 30$ МВт/см² наблюдалось просветление, а при более высоких интенсивностях — затемнение коллоида. Затемнение развивается с некоторой задержкой относительно переднего фронта импульса. Инерционное затемнение в мощном световом поле обычно обусловлено поглощением из возбужденного состояния [15]. В нашем случае затемнение, по-видимому, связано с двухфотонным поглощением на межзонном переходе серебра в условиях, когда наночастицы нагреты лазерным импульсом на сотни градусов [4].

В таблице приведены измерения при разных длительностях импульсов значения нелинейных констант для агрегированных коллоидов, спектры поглощения которых даны на рис. 2 пунктиром для наносекундных импульсов и сплошной кривой — для пикосекундных. Коэффициенты нелинейного поглощения приведены для режима затемнения для мощного линейно-поляризованного излучения. Поворот эллипса поляризации измерен при эллиптичности падающего излучения $|E_y|^2/|E_x|^2 = 1:6$ (оптимальной для наблюдения эффекта). Отметим, что объемная доля металла в коллоидном рас-

творе составляла $p = 5 \cdot 10^{-6}$, т. е. нелинейная восприимчивость единицы объема металла в агрегате ($\chi^{(3)}/p \approx 10^{-5}$ СГСЭ) по порядку величины совпадает с наибольшими из известных для наноструктур при наносекундных импульсах.

Из приведенных в таблице данных видно уменьшение нелинейных констант при укорочении длительности импульса от 10 нс до нескольких пикосекунд, что свидетельствует об инерционном характере нелинейности коллоидных агрегатов. Локальные отклики уменьшаются на порядок, а нелокальный — более чем на два порядка.

Обсудим возможные механизмы инерционной нелинейности в коллоидных агрегатах. К наиболее известным из инерционных механизмов относится тепловой [2, 16]. Изменение диэлектрической проницаемости металлической наночастицы из-за нагрева световым импульсом может приводить к изменению поглощения. Как следует из результатов [17], изменение распределения электронов по уровням в сферической наночастице при нагреве может приводить также и к изменению поляризации прошедшего света. В агрегатах вступают в действие дополнительные факторы. Дело в том, что коллективные плазмонные моды в агрегате анизотропны. Это обнаружено в экспериментах по выжиганию дихроичных провалов [1, 2] и подтверждено компьютерным моделированием [6]. Таким образом, изменение поляризуемости резонансных областей агрегата (вследствие зависимости диэлектрической проницаемости от температуры) при нагреве поглощенным

Константа нелинейности	$\lambda = 532$ нм, $t = 10$ нс	$\lambda = 532$ нм, $t = 10-50$ пс	$\lambda = 754$ нм, $t = 2,5$ пс
α^2 , см/Вт	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$	$(3,4 \pm 1,4) \cdot 10^{-9}$	Нет свед.
$\text{Re}\chi_2$, СГСЭ	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-11}$	Нет свед.	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-12}$
$\text{Re}\Gamma^{(3)}$, СГСЭ	$(0,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-16}$	$< 4 \cdot 10^{-19}$	$(5 \pm 1,8) \cdot 10^{-19}$

светом также может быть анизотропным. При этом можно ожидать, что нелинейный отклик будет пропорционален энергии импульса. В наносекундных измерениях нелинейной гиротропии и самовращения эллипса плотность энергии составляла 20 и 50 мДж/см² соответственно, а в пикосекундных измерениях — 0,1 мДж/см² в обоих случаях. Следует также учесть, что характерное время передачи энергии от электронов проводимости в кристаллическую решетку серебра составляет 10^{-11} с [18], что дополнительно уменьшает нагрев при облучении импульсами длительностью 2,5 пс. Таким образом, вклад тепловых эффектов при переходе от наносекундного возбуждения к пикосекундному должен уменьшаться более чем на два порядка. Однако экспериментальные данные, приведенные в таблице, показывают, что локальные отклики при переходе в пикосекундный диапазон уменьшаются только на порядок, что не находит объяснения в рамках теплового механизма.

Второй механизм нелинейности, специфичный для агрегатов, связан с движением мономеров в агрегате вследствие взаимодействия мультипольных моментов, наведенных на мономерах световой волной. Светоиндуцированное движение мономеров в агрегате рассматривалось в [19]. Анализ светоиндуцированного движения мономеров в парном агрегате [14] позволяет сделать следующие выводы. Взаимодействие мономеров в поле лазерного излучения может приводить к смещениям частиц порядка 1 нм при энергии импульса 20 мДж/см². Время установления процесса, обусловленное вязкостью этанола, составляет 100 пс. Смещение как для коротких (много меньше 100 пс), так и длинных (много больше 100 пс) импульсов задается плотностью энергии лазерного импульса.

Смещение частиц приводит к изменению оптической восприимчивости агрегата. Для частиц серебра радиусом 7 нм при длине волны излучения 530 нм изменение расстояния между двумя частицами на 1 нм вызывает относительное изменение дипольной поляризуемости парного агрегата примерно на 10 %. Взаимодействие излучения с парным агрегатом может приводить также к повороту пары, что существенно для поляризационных эффектов.

Таким образом, полученные экспериментальные данные указывают на то, что в нелинейные отклики коллоидных агрегатов серебра существенный вклад вносят механизмы, не проявляющиеся в изолированных частицах. Поскольку при укорочении импульса нелокальный отклик уменьшается сильнее, чем локальный, можно полагать, что механизмы поляризационной нелинейности связаны с поворотом агрегатов и со смещением наночастиц в них под действием светового поля. Действительно, инерционность механического движения агрегата растет с его размером, а, как отмечалось выше, нелокальный отклик $\text{Re}\Gamma^{(3)}$ обусловлен именно крупными агрегатами.

Авторы благодарны Ю. Э. Даниловой за участие в экспериментах по измерению нелинейного поглощения.

Список литературы

1. Shalaev V. M. Nonlinear Optics of Random Media: Fractal Composites and Metal-Dielectric Films, Springer-Verlag, Berlin, 1999.
2. Safonov V. P., Danilova Yu. E., Drachev V. P., Perminov S. V. Optical nonlinearities in metal colloidal solutions // Optics of Nanostructured Materials, edited by V. M. Markel, T. F. George. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001. P. 283—312.
3. Drachev V. P., Perminov S. V., Rautian S. G., and Safonov V. P. Nonlinear optical effects and selective photomodification of colloidal silver aggregates // V. M. Shalaev (Ed.): Optical Properties of Nanostructured Random Media, Topics Appl. Phys. 2002. 82. P. 113—147.

4. Shalaev V. M. (Ed.) Optical Properties of Nanostructured Random Media. Topics Appl. Phys. Springer-Verlag, Berlin, 2002.
5. Шалаев В. М., Штокман М. И. Оптические свойства фрактальных кластеров (восприимчивость, гигантское комбинационное рассеяние на примесях) // ЖЭТФ. 1987. 92. С. 509—523.
6. Маркель В. А., Муратов Л. С., Штокман М. И. Теория и численное моделирование оптических свойств фракталов // ЖЭТФ. 1990. 98. № 3. С. 819—837.
7. Смирнов Б. М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991.
8. Данилова Ю. Э., Раутиан С. Г., Сафонов В. П. Взаимодействие фрактальных кластеров серебра с мощным излучением: поглощение, обращение волнового фронта, фотомодификация // Изв. РАН. Сер. физич. 1996. 60. № 3. С. 56—63.
9. Stockman M. I. Inhomogeneous eigenmode localization, chaos, and correlations in large disordered clusters // Physical Review E. 1997. 56. N 6. P. 6494—6507.
10. Ricard D., Roussignol P., Flytzanis C. Surface-mediated enhancement of optical phase conjugation in metal colloids // Optics Letters. 1985. 10. N 10. P. 511—513.
11. Данилова Ю. Э., Драчев В. П., Перминов С. В., Сафонов В. П. Нелинейность коэффициентов преломления и поглощения металлических фрактальных кластеров в коллоидных растворах // Изв. РАН. Сер. физич. 1996. 60. № 3. С. 18—22.
12. Drachev V. P., Ertsekin S. V., Perminov S. V., et al. Shearing interferometer based on second-harmonic generation and a novel technique of n_2 direct measurement // Applied Optics. 1997. 36. N 33. P. 8622—8625.
13. Драчев В. П., Перминов С. В., Раутиан С. Г., Сафонов В. П. Гигантская нелинейная оптическая активность в агрегированном нанокластерном серебре // Письма в ЖЭТФ. 1998. 68. № 8. С. 618—622.
14. Драчев В. П., Перминов С. В., Раутиан С. Г. и др. Поляризационные эффекты в нанокластерах серебра, обусловленные локальным и нелокальным нелинейно-оптическими откликами // ЖЭТФ. 2002. 121. № 5. С. 1051—1067.
15. Белоусова И. М., Миронова Н. Г., Юрьев М. С. Теоретическое исследование зависимости ослабления лазерного излучения фуллереносодержащими растворами от длительности импульса // Оптика и спектроскопия. 2001. 91. № 5. С. 874—879.
16. Гансеев Н. А., Ряснянский А. И., Камалов Ш. Р. и др. Нелинейно-оптические параметры коллоидного серебра на различных этапах его агрегации // ЖТФ. 2002. 72. № 7. С. 95—99.
17. Раутиан С. Г. Нелинейная спектроскопия насыщения вырожденного электронного газа в сферических частицах металла // ЖЭТФ. 1997. 112. № 3. С. 836—855.
18. Агранат М. Б., Анисимов С. И., Махашинцев Б. И. О свечении металлов под действием пикосекундных лазерных импульсов // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1989. 53. № 3. С. 706—713.
19. Claro F., Rojas R. Novel laser induced interaction profiles in clusters of mesoscopic particles // Applied Physics Letters. 1994. 65. P. 2742—2744.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА И БИОЭЛЕКТРОНИКА

УДК 541.64:532.73:546.264—31

М. О. Галлямов, канд. физ.-мат. наук,
И. В. Яминский, д-р физ.-мат. наук,
А. Р. Хохлов, д-р физ.-мат. наук, академик РАН,
Физический факультет МГУ
им. М. В. Ломоносова,
Р. А. Винокур, канд. физ.-мат. наук,
Л. Н. Никитин, канд. хим. наук,
Э. Е. Саид-Галиев, канд. хим. наук,
Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова РАН,
К. Шаумбург, д-р, проф., CISM1,
Университет г. Копенгагена, Дания

ОСАЖДЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ И ТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ИЗ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

Часть 1. Современное состояние
проблемы (обзор литературы)

Рассмотрены современные методы нанесения на подложку полимерных пленок и полимерных структур, а также результаты зондово-микроскопических исследований данных объектов. Особое внимание уделено методам формирования полимерных структур, основанным на применении сверхкритических растворителей.

Введение

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) нашла широкое применение в исследованиях морфологии как тонких органических и полимерных пленок, так и индивидуальных полимерных молекул и их комплексов с поверхностно-активными веществами, белками и другими лигандами. Было показано, что зондовая микроскопия и особенно атомно-силовая микроскопия (АСМ), являясь удобным и надежным методом анализа поверхности, действительно может дать уникальную информацию при исследовании подобных структур, что обусловлено высоким достижимым пространственным разрешением в сочетании с отсутствием жестких ограничений, накладываемых на свойства объекта и среду исследования.

СЗМ тонких полимерных пленок

При исследовании органических и полимерных тонкопленочных покрытий [1—5] сканирующая зондовая микроскопия позволяет визуализировать общую морфологию пленки [1, 2] (однородность, дефектность) и определять локальные параметры решетки [1—3] (двумерно упорядоченных пленок). Наряду с этим, можно получать информацию о толщине покрытия (что затруднительно в электронной микроскопии), а также создавать в нем искусственные структуры и дефекты путем контролируемого локального воздействия зонда [1, 2, 5].

Данные зондовой микроскопии позволили наглядно продемонстрировать, что формирование на поверхности твердой подложки стабильной во времени, однородной по свойствам и морфологии пленки макромолекул является нетривиальной задачей, требующей решения в каждом конкретном случае с учетом множества факторов (взаимодействие с подложкой, влияние процессов нанесения, высушивания покрытия и т. п.) [1, 2].

Использование в качестве пленкообразующего материала блок-сополимеров со структурой типа "якорь—буй" позволяет ожидать стабилизации пленки, если сродством к поверхности обладает только один блок ("якорь"). В этом случае можно создавать поверхность с заданными свойствами, определяемыми свойствами "буя".

Авторы работы [6] провели АСМ-исследование пленок блок-сополимера стирола и 4-винилпиридина, сформированных на поверхности кремниевой подложки двумя методами: 1) нанесением на вращающуюся подложку; 2) погружением подложки в разбавленные растворы. В обоих случаях на завершающей стадии избыток полимера удаляли промывкой растворителем с последующим высушиванием. Эта процедура приводила к изменению морфологии покрытий, причем степень неоднородности формируемой пленки зависела от свойств используемого растворителя. Наиболее однородные покрытия удавалось получать с использованием хлороформа, который является неселективным растворителем для данного блок-сополимера (применение селективных растворителей приводило к большей неоднородности). При этом количество адсорбированного материала и толщина пленки (1,5...5 нм) были примерно в 2 раза больше при использовании метода нанесения на вращающуюся подложку.

Перспективным подходом к формированию тонкопленочных полимерных покрытий на поверхности подложки является использование самоорганизации полианион-поликатионных слоев из растворов соответственно подобранных полимеров. В работе [7] метод АСМ применен для исследования полианион-поликатионных пленок из хлорида полидиаллилдиметиламмония и сульфированного полианилина, образованных на поверхности стеклянной подложки. Была исследована морфология получаемых мультислойных покрытий. Приведенные изображения свидетельствуют о значительной неоднородности (зернистости) их поверхностей, уменьшающейся с ростом числа осажденных слоев.

Работа [8] посвящена изучению влияния pH раствора на эффективность формирования самоорганизующихся полианион-поликатионных пленок из поли-*орто*-этоксанилина и сульфированного лигнина на стеклянной подложке. Было показано, что большее количество материала осаждается при повышенных значениях pH, что обусловлено компактностью молекулярной конформации поликатиона в этом случае. Сформированные покрытия по данным АСМ характеризовались значительной зернистостью независимо от числа нанесенных слоев в том случае, когда верхним являлся слой, образованный молекулами поликатиона. Подобная неоднородность поверхности сформированных полимерных покрытий может являться следствием процедуры их высушивания после завершения процесса осаждения молекул из растворов.

Так, в работе [9] методами АСМ и малоуглового рассеяния нейтронов исследована морфология гомополимерных (полистирол) и смешанных полимерных покрытий, приготовленных на поверхности твердой подложки (кремния) методом нанесения на вращающуюся подложку. Было показано, что морфология приготовленных покрытий претерпевает существенные изменения в результате процесса высушивания полимерной пленки и изначально гладкая поверхность становится существенно более шероховатой, приобретая кластерную структуру.

СЗМ индивидуальных полимерных молекул

Сканирующая зондовая микроскопия, являясь прямым методом визуализации поверхностных структур, нашла широкое применение и при исследовании морфологии индивидуальных полимерных молекул (в первую очередь — молекул нуклеиновых кислот [10], которые являются удобным объектом для зондовой микроскопии) и их комплексов с белками [11, 12] и поверхностно-активными веществами [13]. Были исследованы кон-

формационные изменения молекул ДНК [14] при взаимодействии с противоположно заряженными поверхностно-активными веществами [13, 15] и спермидином [16]. В работе [17] осуществлена визуализация и исследование общей морфологии как индивидуальных молекул полисахаридов, так и формирующих матрицу геля.

В рассмотренных выше работах по исследованию полимерных молекул образцы для СЗМ-анализа были приготовлены нанесением капли препарата на подложку (как правило, слюду) с последующим высушиванием. Данная процедура является наиболее распространенной при изготовлении образцов для СЗМ в силу своей простоты, однако процесс высушивания капли препарата может существенно менять морфологию адсорбированных структур. Действительно, в высыхающей капле происходит неравновесный и трудно контролируемый рост концентраций. Кроме того, при высыхании капли происходит перемещение фазовой границы по поверхности подложки, что приводит к возникновению капиллярных эффектов и воздействию сил поверхностного натяжения на морфологию осажденных на поверхность структур.

Эти проблемы могут быть решены путем исключения этапа высушивания из методики приготовления образцов, например, при проведении исследований непосредственно в жидкой среде. Так, интересные результаты были получены при АСМ-исследовании изменений конформации молекул ДНК в режиме реального времени при конденсации в водно-спиртовой смеси [18, 19], или при взаимодействии с противоположно заряженными полимерными молекулами (сополимера амидоаминов и этиленгликоля) [20]. Однако при исследованиях в жидкой среде возникают другие проблемы — прежде всего, необходимость фиксации макромолекулы на поверхности подложки для обеспечения ее стабильности в процессе сканирования.

Весьма перспективным способом осаждения полимерных молекул на подложку (позволяющим избежать негативного влияния процедуры высушивания) является электрораспыление полимерных растворов [21], когда над подложкой в сильном электрическом поле формируются капли микронных размеров, содержащие ионизованные полимерные молекулы. Однако механизм формирования полимерных ионов и роль их взаимодействия между собой и с подложкой при образовании поверхностных структур остаются неясными. Авторы [21] отмечают, что присутствие на подложке адсорбированной пленки воды (при исследованиях во влажной атмосфере) существенно осложняет возможность адекватной АСМ-визуализации нанесенных полимерных молекул.

В работе [22] авторы исследовали конформацию полимерных молекул диблок-сополимера стирола и метилметакрилата, которые были перенесены на слюду с поверхности водной субфазы (из лентгмюровской ванны) при малом поверхностном давлении выделения ($< 0,1$ мН/м). Методом АСМ было обнаружено, что в этих условиях полистирольные блоки принимают конформацию компактной глобулы, в то время как блоки полиметилметакрилата могут быть переведены в расправленную конформацию посредством выдержки подложки с нанесенными молекулами во влажной атмосфере (когда присутствие ультратонкой адсорбированной пленки воды облегчает движение полимерной молекулы по подложке).

Проблемы традиционных подходов и преимущества использования сверхкритических сред при нанесении полимерных структур на подложку

Таким образом, присутствие воды или другого растворителя на подложке с адсорбированными молекулами, неравновесная процедура высушивания, сопровождаемая неконтролируемым возрастанием локальных концентраций препарата, действие сил поверхностного натяжения, неполное удаление растворителя — все эти факторы способны существенно влиять на формирование поверхностных структур, что осложняет анализ результатов и ухудшает их воспроизводимость.

В связи с этим в задачах осаждения на подложку индивидуальных полимерных молекул и формирования тонких органических покрытий весьма перспективным представляется использование в качестве растворителя сверхкритических (ск) сред и, в частности, двуокиси углерода (CO_2), которую достаточно легко перевести в ск-состояние ($T_{\text{кр}} = 31,1^\circ\text{C}$, $P_{\text{кр}} = 7,38$ МПа). Ск CO_2 является растворителем для ряда полимеров и обладает уникальными свойствами:

- баланс взаимодействия полимер—растворитель и полимер—полимер можно менять в широком диапазоне посредством изменения термодинамических параметров сверхкритической среды (температура, давление), особенно вблизи критической точки [23];
- сверхкритическая среда характеризуется высокими плотностями (близкими к значениям для жидкостей), в то же время характерные времена диффузионных процессов малы (близки к значениям для газов);
- при атмосферном давлении у двуокиси углерода отсутствует жидкая фаза, поэтому после завершения экспозиции и декомпрессии реактора она полностью уходит из материала, причем из-за высоких коэффициентов диффузии скорость ухода растворителя для тонких пленок определяется только скоростью декомпрессии.

В процессе осаждения растворенного материала из сверхкритической среды на подложку можно избежать формирования пленки растворителя с перемещающимися фазовыми границами, индуцирующими переорганизацию осажденного материала вследствие действия сил поверхностного натяжения.

Таким образом, применение сверхкритической двуокиси углерода в качестве растворителя при осаждении полимерных молекул на подложку позволяет исключить процедуру высушивания образца и решает проблему остаточного растворителя.

Использование сверхкритической двуокиси углерода для формирования полимерных пленок

Сверхкритическая двуокись углерода нашла широкое применение как растворитель/пластификатор в процессах импрегнации [24], модификации [25] полимеров или их синтеза [26], однако в литературе имеется лишь ограниченное число работ по использованию ее в качестве носителя полимерных молекул в задачах осаждения их на подложку и формирования тонкопленочных покрытий.

В работе [27] исследована растворимость в сверхкритической CO_2 нескольких фторсодержащих полимеров (перфторполиэфиров). Обнаружено, что данные полимеры могут быть легко растворены как в сверхкритической, так и в жидкой двуокиси углерода при умеренных температурах ($20\text{—}40^\circ\text{C}$) и давлениях ($6\text{—}10$ МПа). Перфторполиэфиры широко используются в современных технологических процессах (так, например, защитные покрытия на их основе применяются в задачах реставрации и сохранения архитектурных памятников, для защиты поверхности компьютерных жестких дисков и т. д.). И поскольку в подобных процессах в качестве растворителей обычно применяют небезопасные хлорфторкарбонаты, их замена экологически чистой сверхкритической CO_2 представляется чрезвычайно актуальной и перспективной задачей.

Работа [28] посвящена исследованию нанесения тонких полимерных пленок перфторполиэфиров на поверхность твердых подложек при использовании в качестве растворителя не сверхкритической, а жидкой двуокиси углерода. Жидкая двуокись углерода также имеет ряд преимуществ в сравнении с традиционными растворителями для процессов формирования пленок. Малые вязкость и поверхностное натяжение улучшают проникновение растворенного пленкообразующего полимера в мелкие поверхностные поры. Вариация температуры, как и в случае сверхкритической двуокиси углерода, также дает возможность подстраивать баланс взаимодействия растворитель—полимер—подложка наиболее оптимальным образом для формирования максимально однородных и безде-

фектных покрытий заданной толщины. Процесс нанесения [28] включал несколько стадий, в том числе первичное уравнивание системы при некотором давлении P и последующий дренаж при давлении, меньшем на ΔP (в этих условиях жидкая двуокись углерода испарялась). Как оказалось, толщина пленок возрастала с ростом ΔP , кроме того, она линейно увеличивалась с ростом концентрации полимера в растворе. Типичная толщина приготовленных покрытий составляла 3,5...35 нм (по данным эллипсометрии и АСМ), однако результаты АСМ-исследования однородности и дефектности поверхности авторы не представили.

В работе [29] на поверхности кремниевых подложек были получены полимерные покрытия из сополимера 1Н,1Н-перфтороктилметакрилата и *терт*-бутилметакрилата. Пленки формировали методом нанесения на вращающуюся подложку также из раствора в жидкой двуокиси углерода. Удавалось приготовить покрытия толщиной 0,1...3 мкм, однако пленки толщиной менее 1 мкм характеризовались высокой степенью неоднородности.

Широко изучаемым способом осаждения полимерных и органических покрытий является метод, основанный на быстром расширении соответствующих растворов в сверхкритической среде (метод RESS — *rapid expansion of supercritical solutions*). В данном подходе используется нанесение покрытия в потоке, формируемом соплами диаметром 50...100 мкм. В процессе быстрого расширения (при выходе из сопла) раствор полимера в сверхкритической CO_2 переходит в существенно перенасыщенное состояние, что приводит к формированию большого числа капель, которые, адсорбируясь на поверхность подложки, формируют тонкую пленку. Метод быстрого расширения полимерных растворов позволяет формировать структуры различной морфологии: однородные пленки, мелкодисперсные порошки, волокна и частицы с заданной формой и распределением по размерам, что определяется условиями нанесения. В работе [30] данный подход применен для нанесения ультратонкого парафинового покрытия из раствора парафина в сверхкритической CO_2 на сферические частицы SiO_2 (диаметром 1 мкм). Неоднородность морфологии пленки, приготовленной данным методом, определяется размером зерен, формируемых вокруг центров конденсации. В работе [30] толщина покрытия составила менее 40 нм, из чего авторы делают вывод, что размер зерен также был менее 40 нм. Авторы работы [31] использовали те же объекты и тот же подход — нанесение парафинового покрытия быстрым расширением растворов в сверхкритической CO_2 . Однако представленные результаты электронной микроскопии демонстрируют, что приготовленные покрытия недоста-

точно однородны и лишь частично покрывают поверхность микросфер SiO_2 .

В работе [32] метод быстрого расширения полимерных растворов в сверхкритической двуокиси углерода применен для формирования сенсорного покрытия из микросфер полидиметилсилоксана (диаметром 2—3 нм). Показано, что сформированный сенсор позволяет определять присутствие паров гексана и характеризуется быстрым и обратимым откликом.

К сожалению, достаточной растворимостью в сверхкритической двуокиси углерода при реально достижимых на практике условиях обладает ограниченное число полимеров, что является основным сдерживающим фактором сверхкритических технологий. Во многих конкретных случаях разработаны методы, позволяющие обойти это препятствие, например, путем применения соразтворителей. В работе [33] метод быстрого расширения полимерных сверхкритических растворов применен для микрокапсулирования флавоида 3-гидроксифлавона аминоксилметакриловым сополимером. В качестве соразтворителя, существенно улучшающего растворимость полимера, был использован этанол.

В работе [34] описан иной подход — для формирования пленок был применен метод быстрого расширения суспензии полимера в сверхкритической CO_2 . Суспензия поли-2-этилгексилакрилата в сверхкритической двуокиси углерода была стабилизирована поверхностно-активным веществом (Monasil), средний размер капель суспензии составлял около 70 мкм. Однако (судя по представленным изображениям оптической микроскопии) приготовленные пленки характеризовались неоднородной поверхностью.

Авторы работы [35] провели компьютерное моделирование и анализ экспериментальных результатов метода быстрого расширения полимерных растворов перфторполиэфиров, что позволило сделать вывод о влиянии условий формирования покрытий на размеры зерна напыления и общую неоднородность изготавливаемых пленок.

Таким образом, суммируя обзор, можно сделать вывод, что применение сверхкритических технологий видится весьма полезным и перспективным при формировании качественных тонкопленочных полимерных покрытий для задач оптики, опто- и микроэлектроники. При этом более удобным для реализации в промышленных условиях представляется метод, основанный на быстром расширении полимерных растворов, который не требует помещения обрабатываемой поверхности в условия сверхкритической среды. Однако приготовление более качественных покрытий (с рекордными параметрами однородности и соотношения шероховатость/толщина), требует реализации процессов

нанесения полимеров (в первую очередь — фторсодержащих, силоксанов, поликарбонатов) непосредственно в сверхкритических условиях.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (проект № 01-03-32766а), а также Датской исследовательской программе Thor "Fisota" за финансовую поддержку.

Список литературы

- Zhavnerko G. K., Agabekov V. E., Gallyamov M. O. et al. Composite Langmuir-Blodgett Films of Behenic Acid and CdTe Nanoparticles: The Structure and Reorganization on Solid Surfaces // *Coll. Surf. A*. 2002. V. 202. No. 2—3. P. 233—241.
- Zhavnerko G. K., Zhavnerko K. A., Agabekov V. E. et al. Reorganization of Langmuir Monolayers on Solid Surfaces // *Coll. Surf. A*. 2002. V. 198—200. P. 231—238.
- Zhavnerko G. K., Staroverov V. N., Agabekov V. E. et al. Interpretation of SPM Images of Langmuir-Blodgett Films Based on Long-chain Carboxylic Acids // *Thin Solid Films*. 2000. V. 359. N 1. P. 98—103.
- Zhavnerko G. K., Gurin V. S., Rogach A. L. et al. Incorporation of Thiol-Stabilized CdTe Nanoclusters into Langmuir-Blodgett Films // *J. Inclusion Phenom. Macrosc. Chem.* 1999. V. 35. N 1—2. P. 157—164.
- Жавнерко Г. К., Кучук Т. А., Агабеков В. Е. и др. Свойства и структура мономолекулярных пленок на основе N-октадецил-3,4,9,10-периленис(дикарбоксидинида) // *Журнал физической химии*. 1999. Т. 73. № 7. С. 1244—1248.
- Maas J. H., Cohen Stuart M. A., Fleer G. J. Thin Block Copolymers Films: Film Formation and Corrugation under an AFM Tip // *Thin Solid Films*. 2000. V. 358. P. 234—240.
- Sarkar N., Ram M. K., Sarkar A. et al. Nanoassemblies of Sulfonated Polyaniline Multilayers // *Nanotechnol.* 2000. V. 11. P. 30—36.
- Paterno L. C. and Mattoso L. H. C. Effect of pH on the Preparation of Self-assembled Films of Poly(o-ethoxyaniline) and Sulfonated Lignin // *Polymer*. 2001. V. 42. P. 5239—5245.
- Müller-Buschbaum P., Gutmann J. S., Cubitt R., Stamm M. Probing the inplane Composition of Thin Polymer Films with Grazing-incidence Smallangle Neutron Scattering and Atomic Force Microscopy // *Colloid. Polym. Sci.* 1999. V. 277. P. 1193—1199.
- Галлямов М. О., Яминский И. В. Нуклеиновые кислоты // *Сканирующая зондовая микроскопия биополимеров*. М.: Научный мир. 1997. С. 25—40.
- Drygin Yu. F., Bordunova O. A., Gallyamov M. O., Yamin-sky I. V. Atomic Force Microscopy Examination of TMV and Virion RNA // *FEBS Lett.* 1998. V. 425. N 2. P. 217—221.
- Галлямов М. О., Дрыгин Ю. Ф., Яминский И. В. Визуализация РНК и рибонуклеопротеидов вируса табачной мозаики методами атомно-силовой микроскопии // *Поверхность*. 1999. № 7. С. 104—108.
- Sergeyev V. G., Pushkina O. A., Gallyamov M. O. et al. DNA-Surfactant Complexes in Organic Media // *Progr. Colloid. Polym. Sci.* 1997. V. 106. P. 198—203.
- Dunlap D. D., Maggi A., Soria M. R., Monaco L. Nanoscopic structure of DNA condensed for gene delivery // *Nucl. Acids. Res.* 1997. V. 25. P. 3095—3101.
- Андреева А. С., Галлямов М. О., Пышкина О. А. и др. Морфология комплексов ДНК-ПАВ, перешедших через границу раздела фаз вода—хлороформ, по результатам атомно-сило-
- вой микроскопии // *Журнал физической химии*. 1999. Т. 73. № 11. С. 2062—2067.
- Fang Y., Hoh J. H. Early Intermediate in Spermidine-Induced DNA Condensation on the Surface of Mica // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. N 35. P. 8903—8909.
- Decho A. W. Imaging an Alginate Polymer Gel Matrix Using Atomic Force Microscopy // *Carbohydr. Res.* 1999. V. 315. P. 330—333.
- Галлямов М. О., Пышкина О. А., Сергеев В. Г., Яминский И. В. Конденсация ДНК Т4 в водно-спиртовых средах // *Поверхность*. 2000. № 7. С. 88—91.
- Mikhailenko S. V., Sergeyev V. G., Zinchenko A. A. et al. Interplay between Folding/Unfolding and Helix/Coil Transitions in Giant DNA // *Biomacromolecules*. 2000. V. 1. N 4. P. 597—603.
- Martin A. L., Davies M. C., Rackstraw B. J. et al. Observation of DNA-Polymer Condensate Formation in Real Time at a Molecular Level // *FEBS Lett.* 2000. V. 480. P. 106—112.
- Morozov V. N., Morozova T. Ya., Kallenbach N. R. Atomic Force Microscopy of Structures Produced by Electrodepositing Polymer Solutions // *Int. J. Mass Spectrom.* 1998. V. 178. P. 143—159.
- Kumaki J., Nishikawa Y., Hashimoto T. Visualization of Single-Chain Conformations of a Synthetic Polymer with Atomic Force Microscopy // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 3321—3322.
- Vasilevskaya V. V., Khalatur P. G., Khokhlov A. R. Conformation of a Polymer Chain near the Solvent Critical Region. I. The Integral Equation Theory // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. N 12. P. 1—11.
- Said-Galiyev E., Nikitin L., Vinokur R. et al. New Chelate Complexes of Copper and Iron: Synthesis and Impregnation into a Polymer Matrix from Solution in Supercritical Carbon Dioxide // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. V. 39. N 12. P. 4891—4896.
- Nikitin L. N., Said-Galiyev E. E., Vinokur R. A. et al. Poly(methyl methacrylate) and Poly(butyl methacrylate) Swelling in Supercritical Carbon Dioxide // *Macromolecules*. 2002. V. 35. N 3. P. 934—940.
- Сайд-Галиев Э. Е., Выгодский Я. С., Никитин Л. Н. и др. Синтез полиамидов в сверхкритической двуокиси углерода // *Высокомолекулярные соединения, серия Б*. 2001. Т. 43. № 8. С. 1434—1436.
- Henon F. E., Camaiti M., Burke A. L. C. et al. Supercritical CO₂ as a Solvent for Polymeric Stone Protective Materials // *J. Supercritical Fluids*. 1999. V. 15. P. 173—179.
- Novick B. J., Carbonell R. G., DeSimone J. M. Free Meniscus Coatings From Liquid Carbon Dioxide // *Proc. 5 th Int. Symp. on Supercritical Fluids*. Atlanta. 2000.
- Hoggan E. N., Flowers D., Carbonell R. G., DeSimone J. M. Spin Coating using Liquid Carbon Dioxide // *Proc. 5 th Int. Symp. on Supercritical Fluids*. Atlanta. 2000.
- Wang T.-J., Tsutsumi A., Hasegawa H., Mineo T. et al. Mechanism of Particle Coating Granulation with RESS Process in a Fluidized Bed // *Powder Technol.* 2001. V. 118. P. 229—235.
- Schreiber R., Vogt C., Werther J., Brunner G. Fluidized Bed Coating At Supercritical Fluid Conditions // *Proc. 2-nd Int. Meeting on High Pressure Chemical Engineering*. Hamburg. 2001.
- Tepper G. and Levit N. Polymer Deposition from Supercritical Solutions for Sensing Applications // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. V. 39. P. 4445—4449.
- Mishima K., Matsuyama K., Yamauchi S. et al. Novel Control of Crystallinity and Coating Thickness of Polymeric Microcapsules of Medicine by Cosolvency of Supercritical Solution // *Proc. 5 th Int. Symp. on Supercritical Fluids*. Atlanta. 2000.
- Shim J.-J., Yates M. Z., Johnston K. P. Polymer Coatings by Rapid Expansion of Suspensions in Supercritical Carbon Dioxide // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. V. 38. P. 3655—3662.
- Chernyak Y., Franklin R. K., Edwards J. R. et al. Delivery of Perfluoropolyether Coatings from Homogeneous Solution in CO₂ by the Rapid Expansion of Supercritical Solution (RESS) Process // *Proc. 5 th Int. Symp. on Supercritical Fluids*. Atlanta. 2000.

ПРИМЕНЕНИЕ МСТ

УДК 621.001

В. А. Лопота, чл.-корр. РАН,
Е. И. Юревич, д-р техн. наук, проф.
ЦНИИ РТК, Санкт-Петербург

МЕХАТРОНИКА — ОСНОВА ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ ТЕХНИКИ БУДУЩЕГО

Рассмотрены тенденции развития мехатроники и перспективы создания микроминиатюрных машин и механизмов на базе микросистемной техники.

В последние годы сложились общие тенденции развития техники и технологии, которые обещают революционную перестройку буквально всех сфер человеческой деятельности, — **миниатюризация и интеллектуализация**.

Эти тенденции тесно взаимосвязаны и постепенно, как форма и содержание, сливаются в **микросистемную мехатронную технику**.

В фундаменте этого процесса — реализация обеих тенденций в основных компонентах этой техники — сенсорных, информационно-управляющих и исполнительных (силовых), и их сближение на базе развития общих трехмерных (3D) микросистемных технологий. Это прежде всего позволит приступить к созданию принципиально новых типов малоразмерных технических объектов и систем, например, летательных аппаратов, роботов, протезов и т. п. Однако не в меньшей степени эти тенденции порождены и потребностями остальных отраслей машиностроения вплоть до тяжелого — ракетно-космического, станкостроительного, транспортного и др., открывая возможности создания наукоемких технологий по созданию машин новых поколений, создание которых невозможно на основе существующих элементной базы и технологий.

Очевидный вывод из изложенного — необходимо на государственном уровне на основе системного анализа перспективных потребностей всех отраслей хозяйства страны приступить к опережающей дальнейшее развитие этих глобальных тенденций разработке указанных выше компонентов в виде системы унифицированных мехатронных модулей, охватывающей весь типоразмерный диапазон изделий машиностроения от тяжелого до микро-, а в перспективе и наносистем.

Организация этой работы и последующего промышленного производства таких модулей на осно-

ве взаимовыгодной кооперации и специализации основных отраслей обеспечит необходимую базу всем отраслям хозяйства страны для создания требующейся им техники новых поколений, модернизации существующей и развития их экспорта.

Рисунки, приведенные на третьей и четвертой сторонах обложки, иллюстрируют изложенное.

На рис. 1 (см. третью сторону обложки) показано развитие процесса миниатюризации основных компонентов технических систем. Внизу слева приведены типовые примеры компонентов и элементной базы для отдельных этапов их развития. Первый качественный прорыв был сделан в информационно-управляющих компонентах на базе 2D-микроэлектронных технологий, и до последнего времени эти компоненты продолжают лидировать в данном процессе и практически уже не лимитируют общий прогресс миниатюризации технических систем в целом. Для последнего наиболее важным стала микроминиатюризация сенсорных компонентов на базе 3D-микросистемных технологий. Однако основными компонентами, сдерживающими дальнейшую миниатюризацию технических систем, являются исполнительные (силовые) компоненты. Они до настоящего времени базируются в основном на технических идеях двигателей XIX века. Их будущий прогресс связан с созданием микроминиатюрных машин и механизмов типа искусственных мышц на базе 3D-микросистемных технологий.

Рис. 1 демонстрирует общую тенденцию сближения и в перспективе конструктивного слияния всех компонентов на общей технологической базе микросистемной техники. Вывод — приоритетной основой машин и систем будущего должна стать единая система их компонентов в виде функционально, конструктивно и информационно унифицированных модулей (овал внизу справа).

Развитие общей тенденции миниатюризации техники применительно к робототехнике и автоматике показано на рис. 2 (см. четвертую сторону обложки). Процесс состоит из этапов эволюционного развития, сменяющихся переходом на качественно новые виды техники. Сверху эволюционных кривых приведены названия этих этапов, а снизу — примеры соответствующих типов роботов.

На рис. 3 (см. четвертую сторону обложки) показана принципиальная последовательность создания мехатронной базы машин и систем новых поколений, которая может быть реализована на основе соответствующей межотраслевой научно-технической программы.



В этом номере мы продолжаем публикацию аннотационных отчетов, полученных в инициативных научных проектах в области математики, информатики, механики, химии и физики и поддержанных РФФИ по итогам конкурса 1997 г. (начало см. в № 1—12, 2001 г., № 1—12, 2002 г.). Данные по исполнителям проектов можно найти в "Информационном бюллетене РФФИ" № 5 за 1997 г.

<http://intra.rsfbr.ru>

АННОТАЦИОННЫЕ ОТЧЕТЫ ПО ТЕМАМ РФФИ

Нелинейные процессы тепломассопереноса в неоднородных многофазных средах

Номер проекта: 97-02-17648-а

Год предоставления отчета: 1997

На основе теоремы о минимуме производства энтропии для неравновесных систем исследованы условия возникновения топологической бифуркации в гравитационных пленочных течениях. Получены критерии безразрывности гравитационного стекания как однослойных, так и многослойных пленок. Уравнения нелинейного взаимодействия газового потока с волновой пленкой жидкости обобщены на случай изменения расхода жидкости в пленке, вызванного срывом и осаждением капель на волновую поверхность. Даже в случае постоянства интегрального расхода его локальное распределение может быть неоднородным, что меняет волновые характеристики пленки — локальную толщину и длину волны. Реализован эффективный метод решения проблемы, позволяющий оценить указанные параметры.

Рассмотрена макрокинетика диффузионного массопереноса и адсорбции растворенных поверхностно-активных веществ в свободных пенных пленках в условиях изменения их объема и поверхности вследствие синергиза и существования трансдиффузионного газового потока через пенный слой. Получены два связанных нелинейных интегральных уравнения для концентрации и абсолютной адсорбции.

Теоретически исследована межфазная неустойчивость в двухжидкостной системе при наличии на границе раздела фаз многокомпонентной химической реакции, которая описывается кинетической функцией произвольного вида, когда реагенты и продукт обладают поверхностно-активными свойствами. Получено и проанализировано уравнение нейтрального состояния. Методом лазерной спектроскопии поверхности раздела химически взаи-

модействующих газа и жидкости экспериментально изучена эволюция тонкой микронесоднородной структуры реакционной зоны.

Исследованы условия специфического массопереноса в полостных фотобиореакторах. На базе уравнения броуновской конвективной диффузии получена оценка времени пребывания фототрофных микроорганизмов в тонком приповерхностном светопоглощающем слое.

Предложена вихревая модель массообмена при каплеобразовании, учитывающая наследственные свойства течения в питающем капилляре. Также предложена модель и найдено ее точное решение, описывающее работу фильтра квазилиофимных коллоидных частиц.

Методом сращиваемых асимптотических разложений получено трехчленное приближенное решение задачи о тепло- и массопереносе к сфере, обтекаемой потенциальным потоком для случаев линейного и нелинейного кинетического условия. На базе решения гидродинамической задачи об обтекании проницаемой пористой частицы получена оценка эффективной вязкости разбавленной суспензии таких частиц.

Получены приближенные соотношения для расчета интегральных характеристик тепло- и массопереноса и гидродинамического сопротивления для тел и каналов сложной формы.

Предложен и реализован метод построения точных решений нелинейных уравнений тепло- и массопереноса в неоднородных анизотропных средах, основанный на уменьшении числа независимых переменных задачи. Рассмотрены особенности постановки и решения широкого класса задач химической технологии, характерной чертой которых является одновременное протекание в разных областях пространства различных процессов тепло- и массопереноса, осложненных фазовыми переходами и химическими реакциями.

Исследование сверхтекучести в низкоразмерных сильнокоррелированных системах

Номер проекта: 97-02-16187-а
Год предоставления отчета: 1997

Разработаны абсолютно новые точные методы Монте-Карло на основе CTWL (Continuous Time World Line) алгоритма, позволяющие рассчитывать бозонные и спиновые системы с произвольной геометрией, любым типом взаимодействия (в том числе и с дальнедействующим потенциалом), при любых температурах и степени беспорядка. Методы позволяют получать как временные средние (функцию Грина), так и сверхтекучие характеристики. Этими методами была изучена одномерная редуцированная бозонная модель Хаббарда как в отталкивающем режиме, так и в случае притяжения. При межчастичном отталкивании в соизмеримой ситуации (одна частица на узел) было продемонстрировано, что точка фазового перехода "Моттовский изолятор—сверхтекучая жидкость", равная $(U/t) c = 0,5$, где U — межчастичное взаимодействие; t — интеграл перескока, сильно отличается от соответствующего значения для полной бозонной модели. В области притяжения ($U < 0$) мы обнаружили новый фазовый переход из одночастичной сверхтекучей жидкости в двухчастичную жидкость, так что система при $U/t \sim -5,9$ переходит в ансамбль спаренных по двое бозонов.

Система в области вблизи точки фазового перехода исследовалась на предмет отклика на калибровочную фазу. В точке перехода мы наблюдали четкий двухчастичный пик на зависимости энергии системы от приложенной фазы. Методами Монте-Карло и с помощью аналитического продолжения на реальные частоты исследовался одночастичный спектр бозонной модели в присутствии дальнедействующего вандерваальсовского потенциала типа "6—12" для моделирования сверхтекучего гелия в порах. Даже в одномерной ситуации были обнаружены возбуждения ротонного типа (вихри), что не согласуется с известной точкой зрения об отсутствии вихрей в одномерии.

Проведены предварительные расчеты вероятности трехчастичной рекомбинации в двумерном бозонном газе для моделирования наблюдавшейся недавно бозе-конденсации в рубидии. Теоретически исследовано совместное влияние немагнитных и магнитных примесей на критическую температуру сверхпроводников с различной степенью анизотропии сверхпроводящего параметра порядка. В рамках модели БКШ получена формула, являющаяся обобщением теории Абрикосова—Горькова.

Формирование различных политипов GaN в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии

Номер проекта: 97-02-18199-а
Год предоставления отчета: 1997

К концу 1997 г. в рамках данного проекта были получены следующие научные результаты:

- выращено несколько экспериментальных серий тонких пленок GaN на подложках GaAs ориентаций (001), (111) А и (111) В методом молекулярно-лучевой эпитаксии. В экспериментах использовался метод активации нейтрального азота в плазменном разряде на постоянном токе в скрещенных электрическом и магнитном полях;
- проведены исследования пленок GaN в целях определения влияния процесса неэпитаксиальной нитридации поверхности подложки и термодинамических условий эпитаксиального роста на механизм кристаллизации и полиморфизм слоя нитрида галлия;
- часть исследований проводилась в процессе эпитаксии с помощью методик дифракции отраженных быстрых электронов и Ожэ-спектromетрии, что позволяло получать кристаллографические характеристики поверхности и регистрировать изменения атомарного состава в процессе эпитаксиального роста;
- полученные слои нитрида галлия в дальнейшем исследовались методиками фотолюминесценции, рентгено-структурного анализа, эллипсометрии и электронной микроскопии.

Проведенные исследования позволили определить:

- термодинамические условия эпитаксии, необходимые для инициации и роста слоев нитрида галлия с преимущественным содержанием кубического политипа на подложках арсенида галлия;
- глубину и степень неэпитаксиальной нитридации поверхности арсенида галлия, приводящую к образованию переходного буферного слоя (GaAs)(GaN) и влияние характеристик переходного слоя на механизм эпитаксиального роста и политип кристаллической пленки;
- основные оптические константы тонких пленок нитрида галлия (до 50 нм), выращенных в различных условиях эпитаксии на подложках арсенида галлия ориентаций (001), (111) А и (111) В.

Сверхбыстрые фотоэлектронные процессы в природном алмазе и поликристаллических алмазных пленках

Номер проекта: 97-02-17710-а
Год предоставления отчета: 1997

За истекший первый год работы по проекту был проведен комплекс экспериментальных и теоретических исследований в целях сравнитель-

ной характеристики фотоэлектрических, структурных и теплофизических свойств образцов природного алмаза и поликристаллических алмазных пленок, а также изучения возможной модификации этих свойств под действием интенсивного лазерного излучения. Значительное внимание в работе было уделено методическим вопросам: выявлению особенностей и ограничений, присущих используемому методу нестационарной фотопроводимости (НФП) применительно к данной группе материалов, а также разработке и обоснованию нового быстродействующего метода фотоэлектрической регистрации неравновесных носителей заряда в образце, помещенном в СВЧ волновод.

Для проведения измерений были отобраны образцы природного алмаза и наиболее совершенных синтетических поликристаллов, часть из которых была специально выращена в ИОФ РАН методом осаждения из газовой фазы в приповерхностном электрическом разряде.

Помимо традиционных методов характеристики (оптическая, ВКР и Оже-спектроскопия) впервые для исследования данных материалов применялся ряд оригинальных методов. Так, температурные зависимости поглощения, отражения и теплоемкости в диапазоне до 2500 °С исследовались при высоких скоростях лазерного нагрева (до 10 000° в секунду).

Для измерения времен рекомбинации были использованы: метод НФП, возбуждаемой импульсами пикосекундного лазера, и впервые применяемый к этому классу материалов быстродействующий

метод, регистрирующий изменение отражения и пропускания СВЧ излучения образцом, содержащим неравновесные электроны и дырки. Впервые с применением метода НФП и мощного перестраиваемого параметрического генератора света были исследованы спектральные характеристики фотовозбуждения в природном и синтетическом алмазе. В результате проведенных исследований двумя независимыми методами были измерены времена рекомбинации неравновесных носителей заряда, максимальные из которых достигали 2—4 нс, и зависимости их концентрации от интенсивности возбуждающего излучения в ИК, видимом и УФ диапазонах.

Был разработан и реализован СВЧ метод фотоэлектрической регистрации, учитывающий изменяющиеся условия интерференции электромагнитных волн в образце.

Были получены температурные зависимости оптических и теплофизических характеристик исследуемых материалов при высокоскоростном лазерном нагреве, зарегистрирован порог графитизации при быстром лазерном нагреве и проведено сопоставление с имеющимися данными по абляции этих материалов.

Измерены спектральные зависимости нестационарной фотопроводимости в диапазоне 430—690 нм, обнаружен эффект обратимого возрастания фоточувствительности при облучении поликристаллического алмаза интенсивным УФ излучением.

НОВЫЕ КНИГИ

The fundamentals, fabrication, and future of

MEMS

The MEMS Handbook

Editor-in-Chief

Mohamed Gad-el-Hak

University of Notre Dame, Indiana, USA

Features

- Brings you quickly up to date on the design, fabrication, applications, and physical modeling of MEMS
- Includes chapters on the electrical, structural, fluidic, transport, and control aspects of MEMS
- Explores both existing and potential applications in a variety of fields
- Serves as a reference for those already working in the field and as a primer for those JUST getting started
- Includes over 900 figures and 16 pages of color

Catalog no. 0077, January 2002, 1368 pp.
ISBN: 0-8493-0077-0, 149.95 / 105.00

Fundamentals of Microfabrication

Second Edition,

The Science of Miniaturization Marc J. Madou Nanogen, Inc., San Diego, California, USA

Features

- Offers a comprehensive introduction to the science and fabrication of MEMS
- Includes well-chosen examples and hundreds of illustrations, many in full color
- Provides extensive lists of references, Web links, and suggestions for further reading
- Reviews both top-down and bottom-up manufacturing methods
- Bridges the gap between Wet and dry microengineering
- Details an abundance of industrial and medical MEMS applications, from the historical to the state-of-the-art

Catalog no. 0826, March 2002, 752 pp.
ISBN: 0-8493-0826-7, 99.95 / 69.9

CONTENTS

Mikhailov P. G. Microelectronic Transducers: the Questions of the Development 4

The function of microelectronic transducers in the modern technological systems, in the techniques and in mode of life and also the perspective directions of their development is considered. The decomposition of sensory elements and structures is reduced. The questions of the development, estimate and choice of the constructive — technological decisions contributing the increase of the transducers stability are elucidated.

Eremenko A. N., Gornev E. S., Zaitsev N. A., Matushkin I. V., Ravirov M. F. Influence Analysis on the Stability and Operational Characteristics of Micromechanical Mirror of its Design Parameters 7

They are reduced the analytical research results of the mathematical model of micromechanical mirror work with two degrees of freedom suspended in Cardano suspension above electrodes surface. The calculation of the operational characteristics of micromirror, snapdown-effect under the different geometric system parameters is fulfilled. It's found the upper bound of the distance angle of micromirror for its design which is technologically realizable.

Timoshenkov S. P., Kalugin V. V., Prokop'ev E. P. Research of Clearing Technology of Surface of Silicon Wafers During Processing of SOI Structures and Microelectron Devices 13

The different methods of a research of a surface Si of wafers and their methods of monitoring are considered. For exact definition of a state and properties of a surface of substructures usage of a combination of several methods of monitoring of a surface of semiconductor wafers is optimal. In case of usage of semiconductor wafers during processing of integrated circuits with $B_{min} < 1$ micron, obtaining of SOI structures by a method of bonding of wafers and other situations, when the maximum smooth surface is required, is necessary conservation of a required level of a surface roughness at holding processes of a chemical treatment, express selection of silicon wafers and chemical reagents.

Blonsky I. V., Bravina S. L., Morozovsky N. V., Salnikov V. A. Photopyroelectric and Photoacoustic Effects in Oxidized Porous Silicon 22

Thermowave spectroscopy of porous silicon (por-Si) in the systems $LiNbO_3$ — por-Si — Si-substrate and por-Si — Si-substrate by

photopyroelectric and photothermoacoustic studies has been performed.

The main thermophysical parameters of por-Si (the volume heat capacity, thermal conductivity, thermal diffusivity and effusivity) and thermophysical characteristics of por-Si — Si boundary (thermal contrast factor, coefficients of thermal wave reflection and transmission) have been evaluated.

Efficiency of thermal characterization of micro- and nano-porous materials and the boundaries in functional systems material — porous Si by thermowave probing has been shown.

Efficiency of using por-Si layer as buffer and damper layers of pyroelectric and other thermal detectors has been proved.

Perminov S. V., Drachev V. P., Khaliullin E. N., Kuch'yanov A. S., Rautian S. G., Safonov V. P., Armstrong R. L. Enhanced Polarization Optical Nonlinearities in Random Silver Nanostructures 27

Optical responses of the noble metal nanoparticles significantly increase with their aggregation into clusters because of a strong collective integration between the particles inside a light wave. It was experimentally found that cubic susceptibilities of silver clusters at 10-ps pulsed excitation is considerably (1–2 orders of magnitude) larger than for 2+50-ps pulses. This fact is to be connected with the response time of the optical nonlinearity and the possible inertial mechanisms are discussed.

Gallyamov M. O., Yaminsky I. V., Khokhlov A. R., Vinokur R. A., Nikitin L. N., Said-Galiyev E. E., Schaumburg K. Deposition of Polymer Molecules and Thin Polymer Films From Supercritical Carbon Dioxide. Part 1. State of the art 31

We have considered the state-of-the-art methods of thin polymer films and polymer structures deposition on hard substrates as well as results of probe microscopy studies of these objects. Special attention has been paid to polymer structures formation methods related with the usage of supercritical solvents.

Lopota V. A., Jurevich E. I. Mechatronics is the Base of the Intellectual Technology of the Future 36

The trends of the mechatronics development and the creation perspectives of microminiature machines and mechanisms on the base of microsystem technology are considered.

Подписку за рубежом принимают:

For foreign subscribers:

ЗАО МК-Периодика. E-mail: info@periodicals.ru;

**Editor-in-Chief Ph. D. Petr P. Maltsev
Index 79493.**

Address is: 4, Stromynsky Lane, Moscow, 107076, Russia. Tel./Fax: (7 095) 269-5510.