

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 750 732** (13) **C1**

(51) МПК

[C30B 29/62 \(2006.01\)](#)[C30B 29/06 \(2006.01\)](#)[C30B 25/02 \(2006.01\)](#)[B82B 3/00 \(2006.01\)](#)[B82Y 40/00 \(2011.01\)](#)

(52) СПК

[C30B 29/62 \(2021.01\)](#)[C30B 29/06 \(2021.01\)](#)[C30B 25/005 \(2021.01\)](#)[C30B 25/02 \(2021.01\)](#)[B82B 3/00 \(2021.01\)](#)[B82Y 40/00 \(2021.01\)](#)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: действует (последнее изменение статуса: 10.07.2021)
Пошлина: учтена за 3 год с 30.06.2022 по 29.06.2023. Установленный срок для уплаты пошлины за 4 год: с 30.06.2022 по 29.06.2023. При уплате пошлины за 4 год в дополнительный 6-месячный срок с 30.06.2023 по 29.12.2023 размер пошлины увеличивается на 50%.

(21)(22) Заявка: [2020122126](#), 29.06.2020(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.06.2020Дата регистрации:
01.07.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 29.06.2020

(45) Опубликовано: [01.07.2021](#) Бюл. № 19

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2456230 C2, 20.07.2012. RU 2617166 C1, 21.04.2017. RU 2681037 C2, 01.03.2019. EP 0443920 A1, 28.08.1991.

Адрес для переписки:

394006, г. Воронеж, ул. 20 летия Октября,
84, Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования "Воронежский
государственный технический
университет", патентный отдел

(72) Автор(ы):

Свайкат Нада (RU)

(73) Патентообладатель(и):

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

(54) Способ выращивания нитевидных кристаллов кремния

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии получения полупроводниковых материалов. Способ выращивания нитевидных кристаллов кремния включает подготовку кремниевой пластины путем нанесения на ее поверхность частиц катализатора из двухкомпонентного сплава металл-кремний эвтектического состава с последующим помещением в ростовую печь, нагревом, подачей в газовую фазу водорода и тетраоксида кремния, осаждением кремния из газовой фазы по схеме пар → жидкая капля → кристалл при температуре, минимально превышающей температуру эвтектики. При этом дополнительно в газовую фазу подают инертный газ, устанавливают постоянное значение соотношения молярных объемов инертного газа и водорода n , где $n \geq 0,01$. Катализатор выбирают из золота, платины, палладия и серебра. Обеспечивается получение нитевидных кристаллов кремния постоянного диаметра. 1 ил., 6 пр.

Изобретение относится к технологии получения полупроводниковых нано- и микроструктурных материалов, предназначено для выращивания нитевидных кристаллов (НК) постоянного диаметра методом газотранспортных химических реакций в открытой проточной системе.

В настоящее время известен способ синтеза нитевидных нанокристаллов восстановлением четыреххлористого кремния водородом с участием золота в качестве катализатора процесса роста [А. Мао, Н. Т. Ng, P. Nguyen, M. McNeil, and M. Meuyappan, Silicon nanowire synthesis by a vapor-liquid-solid approach // J. Nanosci. Nanotechnol, 2005. V. 5, No. 5, P. 831-835]. Достоинствами способа являются высокая восстановительная способность, простота дозировки, возможность глубокой очистки H_2 и малая вероятность загрязнения водородом получаемого кристаллического материала. Недостатки данного способа - покрытие частиц катализатора кристаллизуемым веществом и их дезактивация, химическое травление капли продуктами восстановительной реакции (хлористым водородом), непостоянство диаметра, характеризуемого высокой величиной конусности (отношение изменения радиуса к длине нитевидного кристалла) и искривление кристаллов в процессе роста.

Также известен способ создания регулярно-упорядоченных систем наноразмерных НК заданного диаметра, использующий в своей основе принцип задания одинаковых размеров частиц металла-катализатора [патент №2117081, МПК⁶ С30В 029/62, 025/02 Способ получения регулярных нитевидных кристаллов кремния / А.А. Щетинин, В.А. Небольсин, Дунаев А.И., Попова Е.Е., Болдырев П.Ю.]. Здесь маскирование поверхности гладкой кремниевой пластины осуществляется фоторезистом методами фотолитографии, а металл-катализатор на подложку наносят электрохимическим осаждением из раствора электролита. Недостатками этого способа являются наличие начального конусовидного участка нитевидного кристалла по причине изменения контактного угла капли катализатора при отрыве от подложки, сложность поддержания в процессе роста постоянного поперечного сечения кристалла по его длине из-за химического уноса материала капли и значительных флуктуаций состава газовой фазы, а также непригодность для создания наноразмерных НК из-за физических пределов применяемых фотолитографических методов, поскольку не удастся методами фотолитографии в фоторезисте сформировать цилиндрические отверстия диаметрами существенно менее 250 нм.

Известен способ выращивания регулярных систем нитевидных кристаллов Si, описанный в патенте [Патент №2336224 МПК6 С30В 29/62 В82В 3/00 Способ получения регулярных систем нитевидных кристаллов кремния / В.А. Небольсин, А.А. Щетинин, А.И. Дунаев, М.А. Завалишин]. Отличие этого способа состоит в том, что цилиндрические отверстия в фоторезисте создают диаметром менее 250 нм импринт-литографией. Недостатком способа является невозможность обеспечить постоянство диаметра нитевидных кристаллов как на начальном участке, так и в целом по длине кристалла по причине невозможности минимизировать химическое воздействие агрессивной газовой среды на материал капли катализатора и стабилизировать состав газовой фазы в процессе роста нитевидных кристаллов, следствием чего является разбаланс поперечного размера кристалла вдоль его длины и образование конусных кристаллов.

Также известен способ управления конусностью нитевидных кристаллов в процессе роста, предложенный в [Патент РФ №2526066, МПК6 С30В 29/62, В82В 3/00 Способ получения нитевидных нанокристаллов полупроводников / В.А. Небольсин, А.А. Долгачев, А.И. Дунаев, С.С. Шмакова]. Способ позволяет контролировать конусность по длине НК, выращивать НК с положительной, нулевой и отрицательной конусностью и создавать кристаллы с различными профилями. Недостатками способа являются, во-первых, допускаемая возможность использования в качестве катализаторов химически нестойких металлов, расходуемых в процессе роста и приводящих к сужению нитевидных кристаллов, а, во-вторых, даже при средней нулевой конусности из-за значительных флуктуаций состава газовой фазы и пересыщений в капле наблюдается мофологическая неустойчивость нитевидных кристаллов с наличием участков сужения и расширения, что не позволяет обеспечить постоянство диаметра нитевидного кристалла по его длине.

Наиболее близким техническим решением, выбранным нами в качестве прототипа, является способ выращивания нитевидных нанокристаллов полупроводников постоянного диаметра [Патент РФ №2456230, МПК6 В82В 3/00, С30В 29/62 Способ получения эпитаксиальных нитевидных нанокристаллов полупроводников постоянного диаметра / В.А. Небольсин, А.И. Дунаев, М.А. Завалишин, Г.А. Сладких, А.Ф. Татаренков], позволяющий выращивать нитевидные кристаллы постоянного диаметра на начальной стадии роста, т.е. не имеющих сужающихся начальных участков у оснований. Но недостатком способа является разброс поперечного размера кристалла вдоль всей его длины вследствие отклонений состава газовой фазы и колебаний пересыщений и скорости на стационарной стадии роста.

Целью изобретения является эпитаксиальное выращивание нитевидных кристаллов кремния постоянного диаметра вдоль всей длины от подложки до вершины.

Поставленная цель достигается тем, что дополнительно в газовую фазу подают инертный газ, устанавливая постоянное значение соотношения молярных объемов инертного газа и водорода n , где n удовлетворяет неравенству $n \geq 0,01$, а катализатор выбирают из золота, платины, палладия и серебра.

Способ выращивания нитевидных кристаллов кремния постоянного диаметра осуществляют следующим образом. На поверхность полупроводниковой пластины определенной кристаллографической ориентации наносится катализатор из микро- и нанодисперсных частиц двухкомпонентного сплава металл-кремний эвтектического состава. Затем подложка помещается в кварцевый реактор, продуваемый водородом, нагревается до температуры, минимально превышающей температуру эвтектики для данного двухкомпонентного сплава. Затем дополнительно в газовую фазу подается инертный газ, устанавливается постоянное значение соотношения молярных объемов инертного газа и водорода n , где n удовлетворяет неравенству $n \geq 0,01$, подается тетрагидрид кремния и производится выращивание нитевидных кристаллов осаждением кремния из газовой фазы по схеме пар \rightarrow жидкая капля \rightarrow кристалл. При этом катализатор выбирают из золота, платины, палладия и серебра.

В качестве инертного газа могут быть использованы аргон, гелий, азот и др.

Дополнительная подача в газофазную ростовую атмосферу инертного газа определяется тем, что с помощью инертного газа обеспечивается рост нитевидных кристаллов кремния постоянного диаметра по всей длине кристалла. При наличии газа с очень низкой химической реактивностью производится разбавление реакционной смеси $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$. Фактор разбавления означает одновременное уменьшение концентрации всех частиц в газовой фазе. В соответствии с принципом Ле Шателье такое воздействие приводит к смещению равновесия в сторону реакции, идущей с увеличением числа частиц. Реакция водородного восстановления кремния $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Si} + 4\text{HCl}$ (1) протекает с увеличением числа молей. Следовательно, при разбавлении газовой среды инертным газом равновесие смещается в сторону протекания данной реакции, т.е. вправо, степень восстановления возрастает. Реакция $\text{Au} + 2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{AuCl}_2 + \text{H}_2$ (2), наоборот, идет с уменьшением числа частиц. И разбавление ростовой атмосферы инертным газом приводит к смещению этой реакции в сторону исходных веществ. Поскольку рост нитевидных кристаллов в соответствии с реакцией (1) поддерживается, а реакция (2) тормозится, то объем капли катализатора в процессе всего роста нитевидных кристаллов сохраняется, обеспечивая постоянство диаметра кристалла.

Условие, устанавливаемое неравенством $n \geq 0,01$, обуславливается тем, что влияние инертного газа на рост нитевидных кристаллов постоянного диаметра обеспечивается в широком интервале молярных отношений n . Но при $n < 0,01$ концентрация инертного газа является пренебрежимо малой и, практически не сказывается на росте нитевидных кристаллов.

Поскольку форма и линейный размер капли катализатора определяют диаметр будущего нитевидного кристалла, то, задавая соответствующий объем капли двухкомпонентного сплава, можно выращивать кристаллы наперед заданных поперечных размеров. Однако, в процессе роста нитевидных кристаллов в отсутствие жесткого формообразования поверхность капли и положение трехфазной границы испытывают возмущения, отражающиеся как на форме выращиваемого кристалла, так и на его будущих электрофизических характеристиках. Поэтому необходимость выбора металла-катализатора из золота, платины, палладия и серебра, определяется тем, что эти металлы, слабо подвержены высокотемпературной коррозии и окислению, в отличие от всех других, благодаря своей химической стойкости способствуют стабилизации объема капли в процессе роста, и, как следствие, способствуют постоянству диаметра нитевидных кристаллов.

Использование предлагаемого способа позволяет выращивать нитевидные кристаллы кремния постоянного диаметра по всей длине кристалла от подложки до вершины и, тем самым, исключить спонтанное появление поверхностных дефектов в кремнии и стабилизировать удельное электрическое сопротивление вдоль оси квазиодномерного монокристалла. Все это позволяет облегчить решение проблемы воспроизводимости характеристик нитевидных кристаллов и создания на их базе различных электронных устройств.

Примеры осуществления способа.

Пример 1

Для проверки выполнения изобретения в качестве металла-катализатора была выбрана платина. На монокристаллические пластины кремния с

кристаллографической ориентацией $\{111\}$ наносились микро- и наноразмерные частицы двухкомпонентного расплава Pt-Si эвтектического состава (~67% (атомн.) Si), имеющие средний характерный линейный размер 70-100 нм. Подготовленные подложки помещались в ростовую печь. Температура печи повышалась до $995(\pm 2)^\circ\text{C}$ при одновременной подаче водорода. Затем в газовую фазу подавали аргон и устанавливали постоянное значение соотношения молярных объемов аргона и водорода $n=0,6$. Затем в газовую фазу подавали тетрахлорид кремния при молярном соотношении $\text{SiCl}_4/\text{H}_2=0,008$ и выращивали НК кремния. Время выращивания составляло (2-10) мин в зависимости от необходимой длины кристаллов.

Выращенные кристаллы были вертикально ориентированы и имели постоянный диаметр по всей длине от подложки до вершины, а конусность составляла $K \approx 1 \cdot 10^{-3}$.

Полученные результаты выращивания нитевидных кристаллов постоянного диаметра показаны на фотографии фиг.1.

Пример 2

Выращивание НК проводилось аналогично примеру 1, но в качестве инертного газа использовался азот. Полученные результаты соответствовали результатам примера 1.

Пример 3

Выращивание НК проводилось аналогично примеру 1, но в качестве катализатора выбран палладий и для выращивания использовались двухкомпонентные частицы Pd-Si эвтектического состава (~52% (атомн.) Si). Температура выращивания составляла $895(\pm 2)^\circ\text{C}$. Выращенные кристаллы были вертикально ориентированы и имели постоянный диаметр по всей длине от подложки до вершины, а конусность составляла $K \approx 1 \cdot 10^{-3}$.

Пример 4

Выполнение изобретения осуществлялось аналогично примеру 1, но в качестве катализатора процесса использовались частицы Cu-Si (~30% (атомн.) Si), а соотношение молярных объемов аргона и водорода составляло $n=1,5$. Температура выращивания составляла $820(\pm 2)^\circ\text{C}$. Полученные результаты соответствовали результатам примеров 1 -3, а конусность составляла $K \approx 1 \cdot 10^{-2}$.

Пример 5

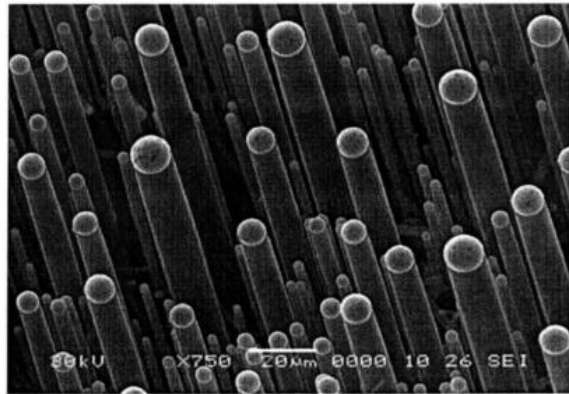
Выращивание НК проводилось аналогично примеру 1, но в качестве катализатора использовались нанодисперсные двухкомпонентные частицы Ag-Si эвтектического состава (~11% (атомн.) Si). Температура выращивания составляла $850(\pm 2)^\circ\text{C}$. Выращенные кристаллы были вертикально ориентированы и имели постоянный диаметр по всей длине от подложки до вершины, а конусность составляла $K \approx 1 \cdot 10^{-3}$.

Пример 6

Выращивание НК проводилось аналогично примеру 1, но в качестве катализатора использовались нанодисперсные двухкомпонентные частицы Au-Si эвтектического состава (~31% (атомн.) Si). Температура выращивания составляла $1000(\pm 2)^\circ\text{C}$. Выращенные кристаллы были вертикально ориентированы и имели постоянный диаметр по всей длине от подложки до вершины, а конусность составляла $K \approx 1 \cdot 10^{-3}$.

Формула изобретения

Способ выращивания нитевидных кристаллов кремния, включающий подготовку кремниевой пластины путем нанесения на ее поверхность частиц катализатора из двухкомпонентного сплава металл-кремний эвтектического состава с последующим помещением в ростовую печь, нагревом, подачей в газовую фазу водорода и тетрахлорида кремния, осаждением кремния из газовой фазы по схеме пар \rightarrow жидкая капля \rightarrow кристалл при температуре, минимально превышающей температуру эвтектики, отличающийся тем, что дополнительно в газовую фазу подают инертный газ, устанавливают постоянное значение соотношения молярных объемов инертного газа и водорода n , где n удовлетворяет неравенству $n \geq 0,01$, а катализатор выбирают из золота, платины, палладия и серебра.



Фиг. 1