

СОДЕРЖАНИЕ

Том 50, номер 4, 2021

ТЕХНОЛОГИИ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

- Теоретические основы и промышленная реализация фронтальной фотополимеризации с предельно малой шириной фронта реакции
В. М. Треушников, В. В. Треушников, В. В. Семенов 243
- Применение метода спектральной эллипсометрии для исследования процессов атомно-слоевого осаждения
А. В. Мьяконьких, Е. А. Смирнова, И. Э. Клементе 264
-

ЛИТОГРАФИЯ

- Трансформация спектров нарушенного полного внутреннего отражения в процессе сушки диазохинон-новолачного фоторезиста
Д. И. Бринкевич, С. Д. Бринкевич, А. Н. Петлицкий, В. С. Просолович 274
-

ПЛАЗМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

- Наноразмерное структурирование арсенида галлия в плазме ВЧ и тлеющего разрядов
А. В. Дунаев, Д. В. Барабанов, Т. А. Жукова 281
-

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

- Сравнительный анализ моделирования КМОП мажоритарных элементов при сборе заряда с треков одиночных ионизирующих частиц
В. Я. Стенин, Ю. В. Катунин 288
- Моделирование нуклеации многокомпонентного $2D\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ с применением эволюционного уравнения
С. М. Асадов 299
- Эффект самонагрева в субмикронных КНИ КМОП транзисторах
С. В. Румянцев, А. С. Новоселов, Н. В. Масальский 314
-
-

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРОМЫШЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ФРОНТАЛЬНОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ПРЕДЕЛЬНО МАЛОЙ ШИРИНОЙ ФРОНТА РЕАКЦИИ

© 2021 г. В. М. Треушников^а, В. В. Треушников^а, В. В. Семенов^{б, *}

^аООО Предприятие “Репер”,

ул. Баррикад, д. 1, Нижний Новгород, 603950 Россия

^бФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева Российской АН,

ул. Тропинина, д. 49, ГСП-445, Нижний Новгород, 603950 Россия

*E-mail: vvsemenov@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 30.05.2020 г.

После доработки 01.10.2020 г.

Принята к публикации 07.12.2020 г.

Представлены теоретические основы фронтальной фотополимеризации (ФФП) с предельно малой шириной фронта реакции в системах, в которых движение фронта происходит не вдоль направления распространения света, а перпендикулярно ему. Рассмотрено влияние клеточного эффекта на кинетику фотополимеризации в высоковязких средах. ФФП приводит к образованию бездефектного прозрачного изделия, когда обеспечивается выход квазичастиц свободного объема из тонкого слоя полимеризующейся композиции толщиной Δh при условии $\Delta h \rightarrow 0$. Исключено выполнение этого условия при движении конверсионного фронта вдоль прохождения лучей света. Показано, что требуемым условиям удовлетворяют фотоинициаторы, генерирующие свободные радикалы по реакции Норриш типа I. Описаны аппаратура, состав и свойства композиций, реализованных в производстве полимерных изделий двумя способами: (1) расширением поля облучения композиции и (2) движением самой композиции в зону облучения. Обосновано использование ингибиторов в процессах ФФП, приводящих к исключению паразитного освещения (подсветки) и к уменьшению ширины фронта реакции полимеризации (химическому фокусированию). Изложены основные инструментальные способы тестирования ФПК: методы парамагнитного зонда, рефрактометрии, ИК спектроскопии, лазерной интерферометрии. Приведены основные требования к исходным соединениям и аппаратуре, которые позволили реализовать ФФП в промышленных масштабах. Представлены образцы изделий, получаемых данным методом.

DOI: 10.31857/S0544126921030091

ВВЕДЕНИЕ

Метод проведения полимеризации по типу движущегося фронта вызывает неизменный интерес в связи с большими открывающимися возможностями получения полимерных изделий с улучшенными потребительскими качествами. При анализе этих реакций возникают такие дополнительные характеристики как скорость движения фронта полимеризации, его ширина, тип движения и другие. Разработаны методы проведения фронтальной полимеризации как без воздействия света [1–4], так и с помощью света [5–9]. Без действия света движение фронта полимеризации может быть, в частности, вызвано неоднородным распределением ингибитора полимеризации внутри образца [2], диффузией мономера в полимерный гель [4] и другими причинами. Однако практическое при-

менение сейчас находит ФФП только в том исполнении, которое обеспечивает предельно малую ширину фронта полимеризации. Кинетические закономерности, установленные для ФФП с предельно малой шириной фронта полимеризации, характерны также и для процессов, проходящих в биомембранах [10–13], толщины которых составляют 6–8 нм. В данном обзоре рассмотрены основные условия проведения такой фотополимеризации и сделано описание аппаратурного оформления процесса. На основе разработанной теории и созданной аппаратуры в Нижнем Новгороде реализовано производство ряда полимерных изделий для медицины, атомной и оборонной промышленности (ООО “Репер”). По заказу правительства Турции производство интраокулярных линз организовано на предприятии “Anadolu tip teknolojileri A.S.” (Sivas).

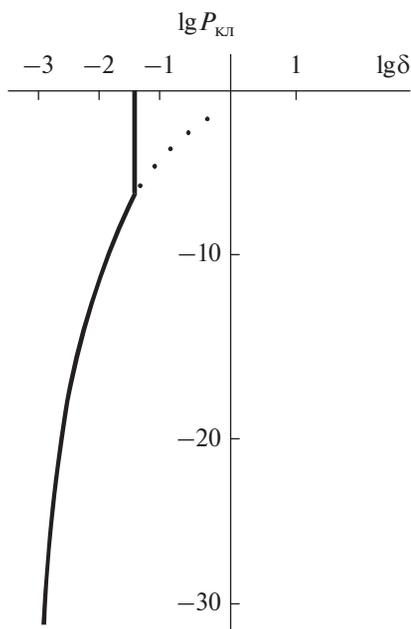


Рис. 1. Зависимость величины клеточного эффекта ($P_{\text{кл}}$) от параметра δ , допускающая падение констант скоростей химических реакций при переходах от низковязких сред к высоковязким.

КЛЕТОЧНЫЙ ЭФФЕКТ И ЕГО СЛЕДСТВИЯ В КИНЕТИКЕ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Быстрое протекание процесса фотополимеризации могут обеспечить два явления, изложенные в [14, 15]:

- остановка бимолекулярных химических реакций;
- нивелировка реакционной способности реагентов.

Эти явления возникают только в высоковязких средах, где есть ограничения на молекулярную подвижность реагентов. Их теория изложена в [9]. Применительно к решаемым задачам достаточно принять, что наблюдаемые константы скоростей бимолекулярных реакций $k_{\text{набл}}$ в высоковязких средах равны произведениям $k_1 P_{\text{кл}}(\delta)$, а в низковязких – k_1 , где k_1 – константа скорости реакции перехода реагентов в клетку в активированное состояние; $P_{\text{кл}}$ – клеточный эффект, равный вероятности выхода реагентов из клетки в сторону образования конечных продуктов.

Параметр δ определяется следующим выражением:

$$\delta = 4D/(z^2 k_2),$$

где D – коэффициент диффузии (подвижности) реагентов; z – расстояние, которое должны преодолеть реагенты, чтобы выйти из клетки, в сторону конечных продуктов; k_2 – константа скорости реак-

ции перехода активированного состояния в сторону исходных реагентов. Клеточный эффект зависит от параметра δ нелинейно, и эта зависимость может быть определена с помощью аппроксимирующих выражений [10, 11]:

$$P_{\text{кл}} = \begin{cases} 0.1\delta & 0.4 < \delta \leq 4; \\ \delta^3, & 0.04 < \delta \leq 0.4; \\ \delta^n, n > 3 & \delta \leq 0.04. \end{cases} \quad (1)$$

При переходах от низковязких сред к высоковязким наблюдаемые константы скоростей бимолекулярных реакций падают от значений k_1 к значениям $k_1 P_{\text{кл}}(\delta)$, что в ряде случаев является поводом говорить об остановках этих реакций. Наблюдаемые константы скоростей при таких переходах уменьшаются в $10^{1.5}$ – 10^8 раз, как показано на рис. 1, где приведена предполагаемая кривая зависимости величины клеточного эффекта от параметра δ . Изменения значений k_1 и k_2 при вариациях вязкости системы исключены. Падение наблюдаемых констант скоростей реакций происходят в тем большей степени, чем при меньших значениях δ такие переходы происходят. Поскольку при таких переходах происходит выравнивание скоростей химических реакций, то чем больше k_1 (больше реакционная способность реагентов), тем меньше $P_{\text{кл}}(\delta)$ (явление нивелировки реакционной способности). Маловероятно, что остановки происходят при одних и тех же значениях δ . Более вероятно, что они происходят последовательно по мере уменьшения подвижности реагентов – в первую очередь останавливаются быстро протекающие реакции, во вторую – более медленные. Последнее, в частности, следует из того, что интервалы произведений $k_1 P_{\text{кл}}(\delta)$ при всех условиях всегда много меньше интервалов, в которых находятся значения k_1 .

Явления остановки химических реакций и нивелировки реакционной способности реагентов имеют самое непосредственное отношение к процессам блочной полимеризации. Их приходится учитывать, поскольку при блочной полимеризации происходит постепенный рост вязкости смеси по мере увеличения степени конверсии мономера. Основной вывод из учета этих явлений состоит в том, что путем варьирования вязкости исходной композиции можно избирательно практически полностью остановить наиболее протекающие быстро стадии этого процесса. Поскольку самой быстрой стадией в реакции полимеризации по радикальному механизму являются реакции обрыва кинетических цепей в результате рекомбинации макрорадикалов или их диспропорционирования, то остановка именно этих реакций может привести к безобрывной фотополимеризации, которая должна протекать

с аномально большой скоростью. Последнее следует хотя бы из широко известного выражения, определяющего скорость полимеризации по радикальному механизму в стационарном режиме [16, 17]:

$$V_{\text{пол}} = k_p C_M \sqrt{\frac{v_i}{k_o}}, \quad (2)$$

где k_p и k_o – константы скоростей реакций роста и обрыва кинетических цепей полимеризации, C_M – концентрация мономера в смеси.

Действительно, если $k_o \rightarrow 0$, то скорость полимеризации становится бесконечно большой. Данный вывод подтверждает существование широко известного гель-эффекта – самоускорения реакции полимеризации на завершающей стадии, наблюдаемого для множества органических мономеров [16, 17]. Многократное (не менее, чем на два порядка) увеличение скорости полимеризации в ходе гель-эффекта можно связать только с уменьшением констант скоростей реакций обрыва цепей при увеличении вязкости среды, обусловленной превращением мономера в полимер [16]. Это не противоречит выводу, что уменьшение констант скоростей реакций обрыва кинетических цепей происходит в результате явления остановки химических реакций. Однако, при объяснении гель-эффекта обычно предполагают, что реакции обрыва цепей проходят в диффузионно-контролируемом режиме, что в соответствии с известным уравнением Смолуховского служит причиной уменьшения констант скоростей реакций обрыва цепей с ростом вязкости. Утверждение о протекании этих реакций в диффузионно-контролируемом режиме представляется излишним. Остановку химических реакций, согласно [14, 15], следует рассматривать как закон, касающийся всех реакций и процессов, происходящих в средах, где есть ограничения на молекулярную подвижность реагентов. Переходы из кинетического режима протекания реакций в диффузионно-контролируемый следует исключить, поскольку реальные значения констант скоростей реакций в таких средах могут быть в 10^8 раз меньше констант, определяемых на основании уравнения Смолуховского, но одновременно зависят от подвижности реагентов [14]. В средах с ограниченной подвижностью реагентов константы скоростей химических реакций зависят как от реакционной способности реагентов, так и их подвижности, однако, большая реакционная способность может быть подавлена их меньшей подвижностью в реакционных средах (явление нивелировки реакционной способности).

С точки зрения вышеизложенного на кривых зависимости скорости полимеризации от подвижности реагентов в исходных композициях следует ожидать появления максимума, поскольку

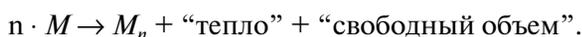
за остановкой реакцией обрыва цепей с задержкой должна по теории происходить остановка реакций роста цепи. Такой тип кривых был обнаружен в работах [18, 19] при исследовании зависимости скорости полимеризации в композициях от времени корреляции вращательного движения парамагнитного зонда (ПЗ – 2.2.6.6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксила) в этих композициях. Композиции представляли собой системы сополимера БМА с МАК (матричного полимера с содержанием МАК в количестве 23 мас. %) с олигоэфирдиметакрилатом марки ТГМ-3 (здесь и далее название олигомеров приведены в соответствии с [20]). Максимум скорости полимеризации наблюдали в композициях, где время корреляции ПЗ приблизительно равно 6×10^{-10} с, причем найденное значение находилось в довольно узком диапазоне, что может говорить о переходе к безобрывной полимеризации по типу критических явлений. О протекании безобрывной полимеризации свидетельствует и образование типичных концевых радикалов для мономеров метакрилового ряда. Подвижность ПЗ изменяли путем приготовления композиций, в которых варьировали соотношение полимера к олигомеру.

Указанное выше время корреляции ПЗ использовали в качестве критерия применимости фотополимеризующихся композиций (ФПК) для фронтальной фотополимеризации. Полагали, что с этой целью не могут быть использованы композиции, в которых время корреляции вращательного движения указанного ПЗ меньше величины равной 6×10^{-10} с. При приготовлении композиций с такими временами использовали смеси различных олигомеров и олигомеров с мономерами. Не было обнаружено ФПК, в которых бы время корреляции ПЗ выходило за пределы от 6×10^{-10} до 10×10^{-10} с, и они были бы пригодны для использования в методе ФФП. Указанные параметры справедливы только для олигомеров и мономеров метакрилового ряда. Для других олигомеров и мономеров времена корреляции ПЗ, определяющие пригодность ФПК для фронтальной фотополимеризации, могут отличаться от указанных. При таких временах корреляции ПЗ в композициях идет безобрывная полимеризация, что и обеспечивает аномально высокую скорость полимеризации. Получение предельно больших степеней конверсии олигомеров и мономеров в таких смесях возможно экспонированием в течение нескольких минут и даже секунд при комнатных температурах, в то время как в случае низковязких мономеров аналогичного результата пришлось бы ожидать в течение многих часов и даже суток. Протекание реакции полимеризации по безобрывному механизму исключает наличие стационарного режима и самоускорения реакции на завершающих стадиях. Переход от низковязких мономеров к таким смесям может быть объ-

яснен и тем, что с самого начала полимеризация в них проходит также, как и при гель-эффекте. Однако, самое главное достижение для осуществления фронтальной фотополимеризации состоит в том, что переходы к таким смесям приводят к линейной зависимости скорости полимеризации от интенсивности света, а не пропорциональной корню квадратному от интенсивности света как следует из (2).

РОЛЬ ВЫДЕЛЕНИЯ ТЕПЛА И СВОБОДНОГО ОБЪЕМА В ПРОЦЕССАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Известно, что при полимеризации происходит не только образование полимера, но и выделение тепла и свободного объема:



где E_D – энергия активации диффузионного движения; R и T – газовая постоянная и температура среды; D_0 – предэкспоненциальный множитель; f – доля свободного объема; V_f – свободный объем; $V_f + V$ – объем реакционной среды; B – некий параметр, величина которого не зависит от состояния среды, но может зависеть от структуры реагента. Из уравнения (3) следует, что в тех полимерах, в которых доля свободного объема близка к нулю ($f \approx 0$), стремятся к нулю и коэффициенты диффузии всех веществ. Уменьшение коэффициентов диффузии приводит к уменьшению параметров δ для всех реагентов и в пределе – к остановке всех возможных реакций в полученных путем полимеризации полимерах. Это свидетельствует о том, что повышение стабильности полимеров можно достигнуть путем уменьшения в них доли свободного объема. В связи с чем способ синтеза полимеров должен быть таким, чтобы при его осуществлении все квазичастицы свободного объема при полимеризации покидали бы зону реакции – в образующемся полимере доля свободного объема в идеале должна быть близка к нулю.

Судьба квазичастиц свободного объема в полимере может определяться одним из трех вариантов:

1. диффузией к поверхности реакционной среды и выходом их из полимера, приводящими к усадке реакционной среды;
2. слиянием в микропустоты (микропузырьки, дефекты), которые способны сохраняться в поли-

мере в течение длительного времени и приводить к светорассеянию;

3. сохранением их в полимере без слияния в какие-либо пустоты, например, в результате остановки их диффузии.

При реализации первого и третьего вариантов могут быть получены оптически-прозрачные полимеры – без дефектов, рассеивающих свет. Однако свойства полимеров при этом должны различаться. Только в случае первого варианта следует ожидать получение полимеров с равновесной плотностью упаковки. Плотность упаковки полимера в случае реализации третьего варианта значительно меньше по сравнению с первым. Вероятно, что и в этом случае он может быть оптически-прозрачным, поскольку квазичастицы столь малы по размерам, что не рассеивают свет (закон Рэлея). Получение полимеров с неравновесной плотностью упаковки означает, что их свойства могут меняться во времени, например, приводить к опалесценции [22]. Меньшая плотность упаковки макромолекул может быть причиной более быстрого разрушения полимера. Способы полимеризации по третьему варианту не могут обеспечить получение стабильных полимерных изделий. Реализация второго варианта должна с наибольшей вероятностью приводить к появлению мутности (опалесценции) в полимере. Таким образом, только реализация первого варианта может привести к оптически-прозрачным полимерам, устойчивым к действию различных факторов и стабильным во времени.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{B}{f}\right); \quad f = \frac{V_f}{V_f + V}, \quad (3)$$

Времена выхода квазичастиц свободного объема к поверхности реакционной среды в результате диффузии прямо пропорциональны ее линейным размерам в квадрате [23–26]. Из этого следует, что гарантированный выход всех квази-частиц свободного объема из реакционной среды возможен только в случае тонких слоев, причем толщина слоя вязкой олигомерной композиции должна быть меньше таковой для низковязких мономеров. В какой-то степени это объясняет то, что в случае темновых реакций при получении оптически-прозрачных полимеров предпочтение отдают низковязким мономерам, а не высоковязким олигомерам. Таким образом, получение прозрачных бездефектных полимеров возможно только при таком способе проведения процесса, когда реакция полимеризации проходит в тонком слое, который перемещается с постоянной скоростью, удовлетворяющей условию выхода всех квазичастиц свободного объема в область незаполимеризованной композиции. Данный способ относится к фронтальной фотополимеризации.

Выделение свободного объема при полимеризации не является единственной причиной дефектообразования в полимерах. Кроме изложенного выше, естественно, необходимы высокая степень чистоты исходных мономеров и олигомеров, исключающих присутствие всякого рода включений, особенно, частиц полимера (микрорелей), образующихся при синтезе и выделении мономеров и олигомеров. Дефектообразование имеет место и при плохой совместимости олигомеров с мономерами.

СПОСОБЫ ПРОВЕДЕНИЯ ФФП

Рассмотрим процесс фотополимеризации, когда конверсионный фронт распространяется вдоль прохождения лучей света. Возможны два предельных случая:

1. кинетика фотохимической реакции описывается уравнением Вант-Гоффа (4) [26, 27]:

$$-\frac{dC}{dt} = a_\lambda E_0 (1 - 10^{-\varepsilon_\lambda C h_0}); \quad (4)$$

2. кинетика фотохимической реакции описывается системой уравнений (5) [28–32]:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial C(h,t)}{\partial t} &= a_\lambda C(h,t) E(h,t); \\ -\frac{\partial E(h,t)}{\partial h} &= \frac{1}{h_0} \{ D_\infty^\lambda + (D_0^\lambda - D_\infty^\lambda) \infty(h,t) \}; \end{aligned} \quad (5)$$

с начальными и граничными условиями: $C(h,0) = C_0$; $E(0,t) = E_0$, где E_0 – интенсивность света, падающего на поверхность реакционной среды;

C_0 – исходная концентрация фотоинициатора в композиции; C – концентрация фотоинициатора в

композиции в момент времени t ; $C(h,t)$ и $E(h,t)$ – концентрация фотоинициатора и интенсивность света на расстоянии h от облучаемой поверхности среды в момент времени t ; $\infty(h,t) = C(h,t)/C_0$ – приведенная концентрация фотоинициатора в композиции; h_0 – толщина среды, измеряемая вдоль прохождения лучей света; ε_λ – молярный коэффициент экстинкции фотоинициатора при длине волны λ ; a_λ – константа скорости фотохимической реакции; D_0^λ и D_∞^λ – оптические плотности среды при длине волны λ до экспонирования и после экспонирования в течение времени, достаточном для разложения фотоинициатора.

Уравнение Вант-Гоффа приемлемо для описания кинетики фотохимических реакций в средах, где перемешивание реагентов происходит столь эффективно, что их концентрация на любом удалении от облучаемой поверхности одинакова. Оно исключает проведение ФФП. В отличие от этого система уравнений (5) предполагает, что реакция проходит в средах, где отсутствует диффузия поглощающих свет реагентов. Только в таких средах и возможно протекание реакций по типу движущегося фронта, в частности, фронтальной фотополимеризации. В случае реальных систем коэффициент диффузии фотоинициатора не равен нулю, но если использовать свет достаточно большой интенсивности, то можно пренебречь диффузией фотоинициатора, что допускает справедливость системы уравнений (5) и для жидких композиций. Минимально допустимая интенсивность света указана в [8].

Для реализации ФФП особый интерес представляет вариант, при котором образуются продукты, не поглощающие свет с длиной волны λ , т.е. когда отношение $D_\infty^\lambda / D_0^\lambda = 0$. При таком условии решением системы уравнений (5) является функция [31]:

$$\infty(h,t) = \{ 1 - [1 - \exp(a_\lambda E_0 t)] \times 10^{-\varepsilon_\lambda C_0 h} \}^{-1}. \quad (6)$$

Графическое изображение данного результата приведено на рис. 2, из которого видно, что при этих условиях действительно фотохимическая реакция проходит по типу движущегося фронта. Доказано [8], что фронт реакции движется с постоянной скоростью:

$$w = \frac{A E_0}{C_0}, \quad (7)$$

ширина которого равна:

$$\Delta h \approx \frac{3}{\varepsilon_\lambda C_0}; \quad (8)$$

где A – коэффициент пропорциональности, зависящий от выбора единиц измерения интенсивности света. Если оптическая плотность среды по-

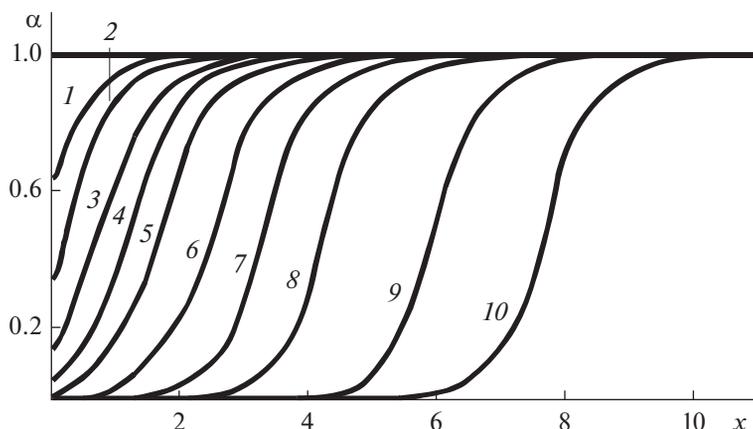


Рис. 2. Теоретически рассчитанные по уравнению (6) численные значения приведенной концентрации фотоинициатора в средах на удалении (x) от стороны, на которую направлен поток света, при временах экспонирования (τ) ($x = \varepsilon_\lambda C_0 h$ и $\tau = a_\lambda E_0 t$): $\tau = 0.5$ (1); 1 (2); 2 (3); 3 (4); 4 (5); 5 (6); 6 (7); 8 (7); 10 (8); 14 (9); 18 (10). Горизонтальная линия соответствует $\alpha = 1,0$ при $\tau = 0$.

сле разложения в ней фотоинициатора отлична от нуля, то движение фронта реакции постепенно замедляется по мере его продвижения и в пределе скорость его движения становится равной нулю, причем глубина проникновения фотохимической реакции в композицию тем меньше, чем больше значение оптической плотности D_∞^λ [31]. Из приведенных уравнений следует, что в качестве фотоинициаторов радикальной полимеризации необходимо использовать только такие соединения, при разложении которых отношение $D_\infty^\lambda / D_0^\lambda$ в каком-то диапазоне длин волн равно нулю, т.е. поглощение композиций при этой длине волны должно изменяться так, как показано на рис. 3. Подавляющее большинство фотоинициаторов относится к одной из двух групп: генерирующих свободные радикалы по реакциям Норриш типа 1 или типа 2 [33]. Известно, что фотоинициаторами могут быть и орто-хиноны, способные генерировать свободные радикалы по реакции фото-редокс процесса (реакции типа Норриш 2) в присутствии подходящих доноров водорода (соинициаторов, обычно третичных аминов). В [8] показано, что при использовании системы орто-бензохинон – третичный амин действительно фотополимеризация проходит по типу движущегося фронта, если используют не низковязкие мономеры (ММА, БМА и другие), а олигомеры, например, оптически чистый, бесцветный олигокарбонатдиметакрилат марки ОКМ-2. Такой результат можно объяснить тем, что орто-хиноны в зависимости от вязкости мономеров могут быть не только фотоинициаторами, но и типичными ингибиторами радикальной полимеризации [34]. Пороговая светочувствительность композиций, в которых одно и то же соединение может

выступать как в роли фотоинициатора, так и ингибитора полимеризации, равна [8, 35]:

$$S_{\text{нор}}^\lambda = \frac{1}{E_0 t_{\text{мин}}} = - \frac{a_\lambda}{\ln \left(1 - \frac{\alpha_k k_x}{k_p} \right)}, \quad (9)$$

где $t_{\text{мин}}$ – минимальное время экспонирования слоя до достижения степени конверсии олигомера равной α_k ($0 < \alpha_k \leq 1$); k_x – константа скорости реакции макрорадикала с орто-хиноном. В случае низковязких мономеров $k_x \gg k_p$, что исключает возможность достижения существенной степени конверсии мономера при экспонировании, тем более предельной (равной единице). В случае ОКМ-2 $k_x < k_p$. Изменение соотношения указанных констант скоростей реакций при переходе от низковязких мономеров к олигомерам можно связать с остановкой реакции присоединения орто-хинона к макрорадикалам в средах с достаточно большой вязкостью, что находится в согласии с явлением нивелировки реакционной способности.

Среди фотоинициаторов, генерирующих свободные радикалы по реакции типа Норриш 2, есть такие, в присутствии которых полимеризация идет по типу движущегося фронта. Однако они не пригодны для осуществления ФФП с предельно малой шириной фронта реакции. Во-первых, ширина фронта согласно (8) для них составляет несколько миллиметров (молярные коэффициенты экстинкции менее 100 л/(моль · см), а концентрации их в смесях не более 0.02 моль/л [8]), что исключает возможность выхода квази-частиц свободного объема в жидкую композицию. Во-вторых, при использовании этих фото-

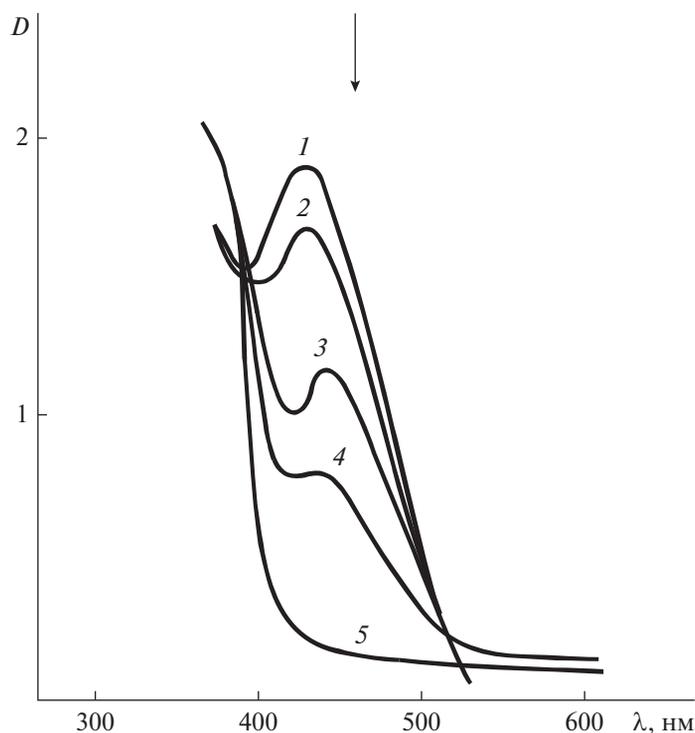


Рис. 3. Пример изменения спектров поглощения композиции (фенантренхинон в олигоэфиракрилате марки ТГМ-3) от времени экспонирования. Стрелкой показана длина волны монохроматического света, вызывающего ФФП.

инициаторов предельно достижимая степень конверсии олигомеров много меньше единицы (не более 0.5–0.6) [9], что можно объяснить остановкой реакции фотоинициатора в триплетном состоянии с донорами водорода.

Для ФФП с предельно малыми ширинами фронтов реакции могут подходить только те фотоинициаторы, в случае которых возможно достижение степеней конверсии олигомеров близких к единице. Этим свойством обладают фотоинициаторы, генерирующие свободные радикалы по реакции типа Норриш 1, поскольку их распад происходит в первом возбужденном синглетном состоянии. В случае использования этих фотоинициаторов отсутствует влияние практически всех возможных факторов на квантовый выход их распада [36]. Однако для них отношение $D_{\infty}^{\lambda}/D_0^{\lambda}$ близко к единице, что исключает равномерное непрерывное движение фронта полимеризации вдоль направления распространения лучей света в композиции. Тем не менее только такие фотоинициаторы и могут быть использованы при осуществлении ФФП с предельно малой шириной фронта реакции. Отсутствие фотоинициаторов, генерирующих свободные радикалы по реакции типа Норриш 1, в случае которых отношение $D_{\infty}^{\lambda}/D_0^{\lambda}$ больше нуля, приводит к тому, что движение фронта полимеризации проводят не вдоль

направления распространения света, а перпендикулярно ему.

АППАРАТУРА, СОСТАВ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ФФП

Возможны два способа проведения такой ФФП, которые условно представлены на рис. 4 и 5. Принципиальное различие заключается в следующем: в первом случае происходит расширение поля облучения композиции, находящейся в прозрачной для света форме, а во втором осуществляется движение композиции в форме в зону облучения.

Установки экспонирования, необходимые для реализации этих способов, отличаются, но сущность их одна и та же – не имеет значения, что движется относительно друг друга – композиция относительно потока света или поток света относительно композиции. Способ, представленный на рис. 4, наиболее подходит для изготовления интраокулярных линз с дополнительными приспособлениями для крепления их в глазу (гаптики) [37, 38]. Способ, представленный на рис. 5, может быть реализован для производства всех остальных изделий, где не требуется комбинировать ФФП с обычной фотополимеризацией. С небольшой модификацией этот метод можно использовать и в случае контактной фотолитографии.

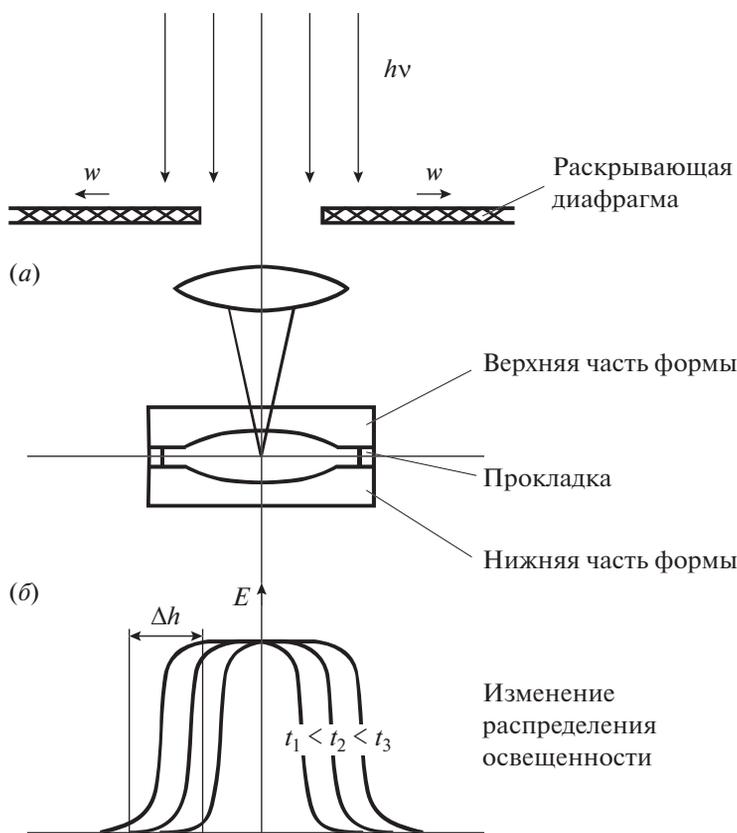


Рис. 4. Принципиальная схема проведения ФФП с предельно малой шириной фронта реакции на установке, в которой световой поток расширяется от центра формы к периферийной части с постоянной скоростью ω (а) и изменение во времени распределения интенсивности света (освещенности) в прозрачной форме (б).

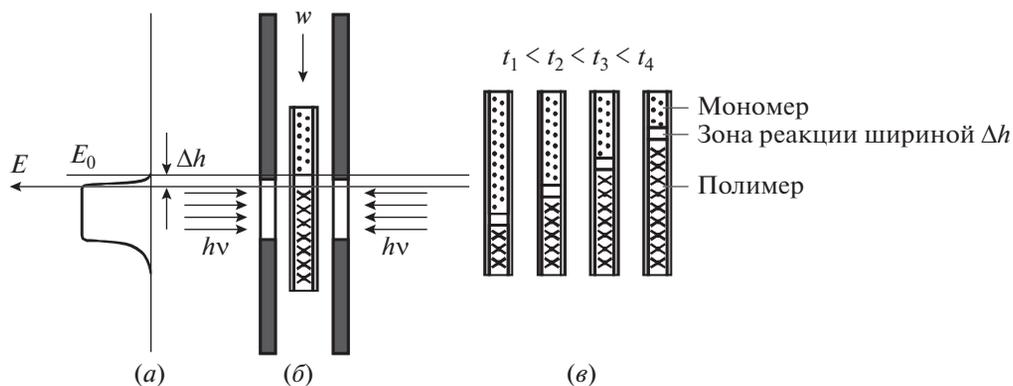


Рис. 5. Принципиальная схема проведения ФФП с предельно малой шириной фронта реакции на установке, в которой форма с композицией движется с постоянной скоростью ω в зону, где световой поток (а) постоянен и перпендикулярен направлению движения формы (б); показано распределение интенсивности света и наличие полимера (в) в форме в разные моменты времени.

Следует различать световую волну (задающую) и волну полимеризации (обусловленную действием света). На рис. 5 показано, как прозрачная форма с композицией входит с некоторой постоянной скоростью ω в зону, где на нее падает поток света. Именно с этой скоростью и распростра-

няется фронт световой волны в композиции. На рис. 4 световой поток сначала падает на очень малую по площади поверхность в центре будущего изделия, а затем расширяется со скоростью ω (с этой скоростью возрастает радиус светового пятна). И в том, и в другом способах фронт световой

волны должен быть таким, чтобы переход от минимальной освещенности в образце (в идеале равной нулю) к максимальной должен происходить в пределах слоя толщиной близкой к нулю ($\Delta h \rightarrow 0$). Чтобы фотополимеризация проходила по типу движущегося фронта с предельно малой шириной, необходимо подобрать условия, при которых волна полимеризации движется с одинаковой скоростью (синхронно) со световой волной, т.е. полимеризация от начала до конца должна проходить в слое толщиной Δh (в пределах ширины фронта световой волны). Это означает, что время реакции полимеризации должно быть не более времени прохождения световой волной пути, равного Δh , т.е. должно выполняться неравенство:

$$S_{\text{пор}}^{\lambda} E_0 \geq \frac{\omega}{\Delta h}. \quad (10)$$

Поскольку выполнение этого неравенства в значительной степени зависит от пороговой светочувствительности композиций, более подробно обозначим те факторы, от которых она зависит. Эту величину определяют выражением [39, 40]:

$$S_{\text{пор}}^{\lambda} = \frac{1}{E_0 t_{\text{min}}} = -\frac{a_{\lambda}}{\ln(1 - \infty^*)}, \quad (11)$$

где ∞^* – минимальная степень конверсии фотоинициатора, необходимая для образования пространственно-сшитого полимера. В случае фотополимеризующихся композиций

$$C_M \infty_k = C_0 \infty^* \bar{\gamma}, \quad (12)$$

где $\bar{\gamma}$ – средняя длина кинетической цепи полимеризации.

Последнее выражение предполагает разные уравнения для пороговой светочувствительности. Эти уравнения зависят от механизма полимеризации и определяются выражениями для средней длины кинетической цепи полимеризации. В слоях, где обрыв цепи происходит в результате реакции ингибитора с макрорадикалами, очевидно [41], что

$$\bar{\gamma} = (k_p C_M) / (k_x C_x).$$

Полагая, что $C_x = C_0$, получаем уравнение (9). При стационарном протекании реакции полимеризации пороговая светочувствительность определяется выражением

$$S_{\text{пор}}^{\lambda} = -\frac{a_{\lambda}}{\ln\left(1 - \frac{\infty_k}{k_p} \sqrt{\frac{a_{\lambda} E_0 k_0}{C_0}}\right)}. \quad (13)$$

Здесь учтено, что $V_{\text{пол}} = v_i \bar{\gamma}$ [41], а v_i в случае фотохимического инициирования реакции полимеризации равно $a_{\lambda} E_0 C_0$ [39] (учитывая эти соотноше-

ния получаем (13), если $\bar{\gamma}$ находим из (2) и подставляем его в (12), а затем в (11)).

При анализе фотохимических реакций определение светочувствительности часто несет большую информацию, чем определение скорости фотополимеризации. Это обусловлено тем, что при оценке скорости полимеризации используют только интенсивные величины, тогда как при оценке светочувствительности – как интенсивные, так и экстенсивные (в частности, степень конверсии мономера). Из уравнения (9) следует, что, если $k_x > k_p$, то предельно достижимая степень конверсии мономера не может превышать величины k_p/k_x , и нет каких-то внешних факторов, которые бы позволили изменить это положение. Согласно (13) предельно достижимая степень конверсии мономера зависит от двух параметров, которыми можно варьировать: интенсивности света и концентрации фотоинициатора. Достижение степени конверсии мономера близкой к единице возможно только при действии света достаточно малой интенсивности. Из уравнения (10) следует, что для ФФП требуются композиции с как можно большей светочувствительностью и свет с как можно большей интенсивностью. Согласно уравнению (13) в случае композиций, в которых реакция полимеризации протекает в стационарном режиме, светочувствительность максимальна при $E_0 \rightarrow 0$, что исключает выполнение неравенства (10). Отсюда следует необходимость отказа от использования обычных мономеров. Приходим к выводу, что протекание безобрывной полимеризации необходимо не только для интенсификации процесса, но и для осуществления ФФП с предельно малой шириной фронта полимеризации.

Максимальная светочувствительность композиций реализуется при тех значениях вязкости, когда есть остановка реакций обрыва цепей, но еще нет остановки реакций роста цепей. С точки зрения вышеизложенного такое состояние возможно в случае композиций на основе олигомеров. Могут быть приготовлены смеси олигомеров или олигомеров с мономерами, которые обладают достаточно большой светочувствительностью, независимой от интенсивности света. В случае безобрывной полимеризации значение пороговой светочувствительности композиций можно определить следующим выражением:

$$S_{\text{пор}}^{\lambda} = -\frac{a_{\lambda}}{\ln\left(1 - \frac{\infty_k C_M}{\bar{\gamma}_p C_0}\right)}, \quad (14)$$

где $\bar{\gamma}_p$ – средняя длина кинетической цепи полимеризации, которая не зависит от интенсивности света. Следует отметить, что при определении условий протекания ФФП наибольшее значение

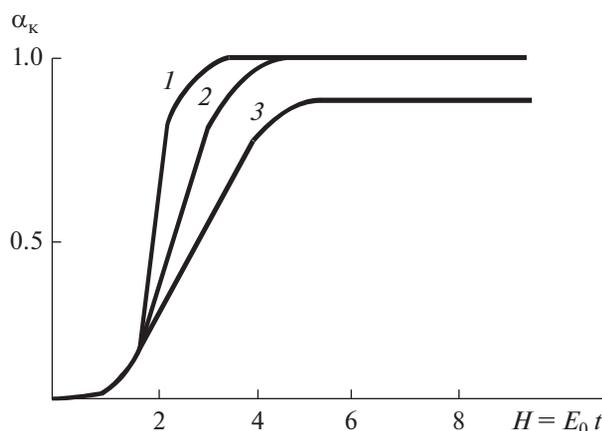


Рис. 6. Примеры кинетических кривых реакций полимеризации в случае систем: (1) олигоуретандиметакрилат – бензилметакрилат – октилметакрилат 0.60 : 0.25 : 0.15; (2) бис-ГМА – бензилметакрилат 0.55 : 0.45; (3) олигокарбонатдиметакрилат ОКМ-2 – бензилметакрилат 0.80 : 0.20. Во всех системах в качестве фотоинициатора использовали диметоксифенилацетофенон, а ингибитора – 2,4-ди(трет-бутил)ортобензохинон. Значения энергетической экспозиции указаны в относительных единицах.

имеет пороговая светочувствительность композиций, поскольку по определению полимеризация должна проходить в слоях с толщинами близкими к нулю. Кроме этого, следует учитывать, что для такого способа полимеризации подходят композиции, в случае которых оптическая плотность в самой широкой части формы (h_{\max}) при длине волны λ не должна превышать величины 0.3 ($D_0^\lambda = \varepsilon_\lambda C_0 h_{\max} < 0.3$), чтобы исключить различие в скоростях полимеризации в композиции более чем в два раза. Для осуществления ФФП необходимо использовать фотоинициаторы с малыми значениями молярных экстинкций при длине волны λ в малых концентрациях. Для этих целей фотоинициаторы, генерирующие свободные радикалы по реакции типа Норриш 1, вполне подходят. Заметим, что такого типа фотоинициаторы скорее исключением, чем правилом. Подавляющее число фотоинициаторов относится ко второму типу. К первому типу относятся в основном эфиры бензоина. Особый интерес для получения крупногабаритных изделий представляет метиловый эфир бензоина, у которого молярный коэффициент экстинкции равен всего 30 л/(моль · см).

Известно большое количество олигомеров [20, 42, 43], отличающихся по физико-химическим характеристикам, в том числе и по вязкости. Для заявленной цели из них необходимо составить композиции с временем корреляции ПЗ равным 6×10^{-10} с. Облучение их светом приводит сразу к уменьшению скорости реакции полимеризации по мере экспонирования, т.е. к затуханию поли-

меризации (увеличение вязкости среды приводит к остановке реакций роста цепи). Это исключает протекание реакции в стационарном режиме и появление гель-эффекта (отсутствие самоускорения полимеризации на последних стадиях ее протекания [16, 17]). Однако, приходится учитывать то, что в разных смесях скорости затухания реакций полимеризации различны (рис. 6).

Если кинетические кривые в случае разных смесей олигомеров и олигомеров с мономерами совпадают в начале реакции, то они могут расходиться веерообразно в ее конце. Практически нет ограничений при получении изделий данным методом из композиций, которые приводят к образованию упруго-эластичных полимеров (с температурами стеклования меньше комнатной). Затухание полимеризации в этих системах не происходит ранее, чем достижение степени конверсии олигомеров близкой к единице. Однако, далеко не все смеси, которые приводят к твердым полимерам, пригодны для ФФП. Из них следует исключить такие, в которых рост цепей полимеризации останавливается раньше достижения степени конверсии олигомеров равной единице. В частности, это относится к композициям, в которых в качестве олигомера используют олигокарбонатдиметакрилат марки ОКМ-2. Для получения твердых полимеров лучше подходят композиции на основе бис-ГМА – продукта конденсации метакриловой кислоты с эпоксидной смолой типа ЭД-20.

Толщины слоев, в которых происходит полимеризация, при ФФП должны быть достаточно малы для того, чтобы обеспечить выход всех квазичастиц свободного объема из зоны реакции. На практике приходится использовать специальные приемы, чтобы Δh было близко к нулю. Уменьшить ширину зоны реакции можно как за счет конструктивных особенностей установок экспонирования, так и за счет изменений в составе композиций. В установках экспонирования желаемый результат получается, когда погружение формы идет из воздуха в жидкость, у которой показатель преломления больше по сравнению с воздухом (используют явление полного внутреннего отражения, чтобы за пределы поверхности жидкости свет не выходил). Следует также учитывать, что свет может распространяться и по стенкам прозрачной формы с опережением хода основной световой волны, что приводит к уширению фронта волны полимеризации относительно основной световой волны и к нарушению синхронности их движения. Для устранения этого показателя преломления материала, из которого выполнена прозрачная для света форма, и жидкости, в которую опускается форма, выбирают такими, чтобы они были близки друг к другу, а внешняя поверхность формы (контактирующая с жидкостью) была бы матовой (рассеивающей

свет). Необходимый эффект дает также нанесение на внешнюю поверхность прозрачной формы покрытия, которое поглощает свет в области поглощения фотоинициатора, но почти сразу удаляется при погружении в жидкость. Реализация в полной мере явления полного внутреннего отражения позволяет достичь ширины фронта реакции приблизительно равной длине волны света.

Обратим внимание еще на одно требование, предъявляемое к формам. Как отмечалось выше, выход квазичастиц свободного объема из зоны реакции должен приводить к усадке реакционной среды. Чтобы компенсировать убыль объема при превращении олигомер-мономерной смеси в полимер, конструкция формы должна обеспечивать приток смеси к образуемому полимеру. Для его возникновения требуется разность давлений, отличная от нуля. Это условие автоматически выполняется при проведении процесса в открытой форме по варианту, представленному на рис. 5. В закрытой форме (рис. 4) приток жидкости обеспечивается за счет неполной герметичности объема между нижней и верхней половинками формы (особой конструкции прокладок, определяющих толщину зазора между двумя половинками

формы, но допускающих проникновение воздуха в этот зазор).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНГИБИТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ФФП

Уменьшение ширины фронта реакции полимеризации можно осуществить посредством введения в состав композиции высокоэффективного ингибитора радикальной полимеризации в количестве C_i . Этот прием можно рассматривать и как метод химического фокусирования. Очень часто фотополимеризацию вызывает свет, который в пределах слоя Δh изменяется не от 0 до E_0 , а от $E_{\text{пар}}$ до E_0 , что свидетельствует о наличии паразитной подсветки с интенсивностью $E_{\text{пар}}$ на расстоянии L впереди движущегося основного светового фронта. Когда освещенность на этом участке постоянна и равна $E_{\text{пар}} < E_0$, то полимеризация здесь не будет протекать, если

$$\frac{C_i}{a_\lambda C_0 E_{\text{пар}}} > \frac{L}{\omega} \tag{15}$$

Объединяя уравнения (10) и (15), находим

$$\frac{La_\lambda C_0 E_{\text{пар}}}{C_i} < \omega < \frac{1}{1/S_{\text{пор}}^\lambda + \frac{C_i}{a_\lambda C_0}} E_0 \Delta h \tag{16}$$

С введением в композицию высокоэффективного ингибитора увеличивается энергетическая экспозиция, необходимая для полной полимеризации, что учитывает уравнение (16). Скорость движения светового фронта действительно находится в интервале, который имеет верхнюю и нижнюю границы. Эти же соотношения свидетельствуют также о том, что ФФП с предельно малой шириной фронта реакции имеет определенные ограничения. Например, если нижняя граница выше верхней, то соотношение (16) не выполняется. Реакции полимеризации хотя и проходят по типу движущегося фронта, но не с предельно малой шириной фронта реакции. Это приводит к усадке полимера, образованию раковин на поверхности изделия, искажению его размеров и т.д. Из соотношения (16) также следует, что концентрация ингибитора должна на-

ходиться в строго определенном интервале. При введении в композицию большего количества ингибитора, чем следует из (16), движение фронта полимеризации отстает от движения светового фронта, что приводит к нарушению условия, определяемого неравенством (10), а при достаточно малых концентрациях ингибитора – к нарушению неравенства (15).

Ингибитор в композиции необходим не только для того, чтобы бороться с подсветками, но может быть использован и для уменьшения ширины фронта волны полимеризации (химической фокусировки). При введении в состав композиции высокоэффективного ингибитора радикальной полимеризации неравенство (10) следует переписать следующим образом:

$$\frac{\Delta h}{\omega} > t_i + t_{\text{min}} = \frac{C_i}{a_\lambda C_0 E_0} + \frac{1}{S_{\text{пор}}^\lambda E_0} \tag{17}$$

где t_i – индукционный период; t_{min} – минимальное время экспонирования, необходимое для достижения степени конверсии олигомера равной

∞_k в отсутствие ингибитора, которое входит и при определении выражений (9), (12)–(14). Используя приближенное равенство

$$\frac{\Delta h_i}{\Delta h} = \frac{t_i}{t_i + t_{\min}}; \quad (18)$$

которое предполагает, что в пределах прохождения светового фронта путь делится на две части — в пределах первой части идет выработка ингибитора полимеризации (Δh_i), а во второй части — собственно протекание реакции полимеризации ($\Delta h_{\text{пол}} = \Delta h - \Delta h_i$), находим, что

$$\Delta h_{\text{пол}} = \frac{\Delta h}{1 + \frac{t_i}{t_{\min}}}. \quad (19)$$

Из уравнения (19) следует, что введение в состав композиции сильного ингибитора радикальной полимеризации сокращает глубину фронта реакции полимеризации и увеличивает скорость выхода квазичастиц свободного объема из зоны реакции. Использование ингибиторов способствует получению оптически-прозрачных бездефектных полимеров, необходимых для изготовления интраокулярных линз.

МЕТОДЫ ТЕСТИРОВАНИЯ ЖИДКИХ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ

При организации производства изделий по одностадийной схеме методом ФФП необходимы композиции с заданными и постоянными характеристиками, чтобы этот процесс был воспроизводимым. Стабильность процесса предполагает, что всегда используют композиции с одними и теми же параметрами, в связи с чем необходимо их тестирование. Ниже приводится краткое описание методов определения некоторых характеристик композиций для ФФП.

Для проведения ФФП с предельно малой шириной фронта необходимы композиции, в которых время корреляции вращательного движения ПЗ равно 6×10^{-10} с. Если определение подвижности реагентов производится с помощью других зондов (не исключено, что и в случае олигомеров, отличных от метакрилатов), то и время корреля-

ции будет отличаться от указанного. Определение этого времени осуществляется методом спектроскопии ЭПР ПЗ в композициях. Известно большое количество работ [42–44], где приведены выражения, позволяющие рассчитать время корреляции вращательного движения из спектров ЭПР ПЗ в разных средах, в том числе и в полимерах. Как указано выше, требуется найти время корреляции ПЗ в тех композициях, в которых скорость фотополимеризации максимальна, а полимеризация проходит гомогенно, а не по микрогетерогенному механизму [20, 42, 43]. В случае твердофазных фотохимических реакций определение некоторых параметров отличается от определения на основании анализа ходатемновых реакций. Для фотохимических реакций определяются [39] характеристические кривые типа:

$$\bar{C}(t) = \frac{1}{h_0} \int_0^{h_0} C(h, t) dh; \quad (20)$$

сенситометрические кривые, отражающие зависимость движения фронта реакции от времени [8, 40], и кривые $C(t)$ при некоторых фиксированных значениях h . Из уравнения (20) следует, что можно определить только изменение усредненных концентраций реагентов по толщине слоя композиции. Методом рефрактометрии измеряют изменение показателя преломления света на границе раздела композиция — поверхность рефрактометрической призмы, т.е. изменение концентраций реагентов при координате равной h_0 . Если учесть, что в случае использования фотоинициаторов, генерирующих свободные радикалы по реакции Норриш типа 1, оптическая плотность слоев не меняется при облучении, то на основании рефрактометрии скорость полимеризации получили бы равной:

$$V_{\text{пол}} = a_{\lambda} C_0 E_0 \bar{\gamma} \times 10^{-D_0^{\lambda}}; \quad (21)$$

тогда как на основании характеристической кривой она равнялась бы:

$$V_{\text{пол}} = a_{\lambda} C_0 E_0 \bar{\gamma} \frac{1 - 10^{-D_0^{\lambda}}}{\ln 10 \times D_0^{\lambda}} \approx a_{\lambda} C_0 E_0 \bar{\gamma}. \quad (22)$$

Из сравнения уравнений (21) и (22) следует, что эти скорости при толщинах слоев не равных нулю всегда отличаются друг от друга. Определение скоростей фотохимических реакций лучше проводить на основании характеристических кривых, а не полученных из данных рефрактометрии, чтобы минимизировать погрешности в измерениях.

Характеристические кривые, отражающие кинетику фотополимеризации, могут быть определены методом ИК-спектроскопии по уменьшению полосы поглощения двойной связи и методом лазерной интерферометрии [19, 45]. Следует исключить применение термографических методов, поскольку изменение температуры может быть обусловлено как протеканием реакции по-

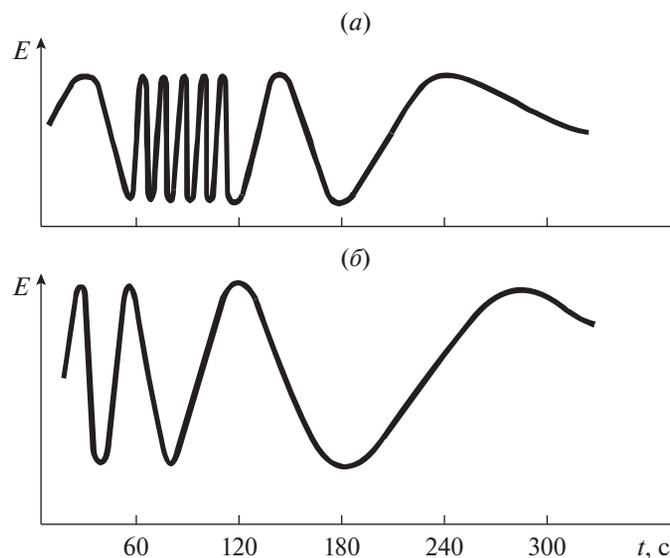


Рис. 7. Интерферограммы реакций полимеризации по микрогетерогенному (а) и гомогенному (б) механизмам.

лимеризации, так и теплопроводностью в композиции.

Максимум скорости полимеризации в случае жидких композиций (в отсутствие матричного полимера) от времени корреляции ПЗ находится в довольно широком интервале (от 0.5×10^{-10} до 10×10^{-10} с), что приводит к большой неопределенности в выборе состава композиции. Это можно объяснить тем, что в композициях, в которых нет матричного полимера и время корреляции ПЗ меньше 6×10^{-10} с, полимеризация проходит по микрогетерогенному (зернистому) механизму [20]. Получение гомогенного полимера возможно только в тех случаях, когда используют композиции, в которых время корреляции ПЗ больше 6×10^{-10} с. В связи с чем на основании определения только максимальной скорости реакции полимеризации нет возможности строго определить состав композиции. Время корреляции в композициях, которые можно использовать для ФФП, следует определять из кинетических кривых, полученных лазерной интерферометрией и направленных на поиск вязкости среды, при которой в композиции происходит переход от микрогетерогенной полимеризации к гомогенной [19]. Протекание реакции по микрогетерогенному механизму, с одной стороны, исключает получение однородных полимеров, а с другой стороны, не означает полный переход к безобрывной полимеризации (в свободном олигомере и в “зернах” полимеризация идет в разных режимах и с разными скоростями). Микрогетерогенную полимеризацию можно рассматривать как промежуточную стадию перехода из стационарного режима протекания реакции к безобрывной (гомогенной). При полимеризации по микрогетерогенному механизму интерферограммы

выглядят так, как показано на рис. 7а, по гомофазному механизму — как на рис. 7б, что находится в полном согласии с высказанным выше утверждением.

Полимеризация по микрогетерогенному механизму проходит с постоянной скоростью, о чем свидетельствует серия пиков одинаковой ширины, расположенных на одних и тех же расстояниях друг от друга. При полимеризации по гомогенному механизму нет временного участка, где скорость полимеризации сохранялась бы постоянной — нет серии пиков одинаковой ширины, ширина и расстояние между ними постоянно увеличиваются. Переход от одного механизма полимеризации к другому происходит в довольно узком интервале значений вязкости и в случае метакрилатов соответствует времени корреляции ПЗ, указанному ранее. Следует отметить, что микро вязкость в общем случае не может быть прямо пропорциональной макро вязкости. В связи с чем более правильно подвижность реагентов в композициях измерять с помощью парамагнитного зонда, а не какими-то иными методами.

На основании интерферограмм легко определить индукционный период и продолжительность реакции фотополимеризации до достижения максимально допустимой степени конверсии олигомер-мономерной смеси. Интерферограммы можно представить, если в этом есть необходимость, и в виде стандартных кинетических кривых. Если кинетические кривые совпадают с теми, которые были получены при исследовании эталонных композиций, то можно считать, что достигнуто постоянство при синтезе олигомеров и мономеров и приготовлении из них компози-

ций. Если продолжительность реакции фотополимеризации больше (меньше) эталонного значения, то для осуществления ФФП следует прежде всего уменьшить (увеличить) значение ω , если это не приводит к нарушению неравенств (16). При этом также важно, что изменение кинетики полимеризации не приводит к уменьшению конечной степени конверсии олигомер-мономерной смеси. Если найденная степень конверсии олигомеров и мономеров в смесях меньше эталонной (равной единице), то надо исключить применение таких композиций при осуществлении ФФП. Предельно достижимую степень конверсии олигомер-мономерной смеси легко определить методом ИК спектроскопии, если известна внутренняя точка отсчета, т.е. полоса поглощения, интенсивность которой остается неизменной при экспонировании слоев.

ОБРАЗЦЫ ИЗДЕЛИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ФФП

На основе разработанной теории ФФП создана технология производства оптических изделий. В настоящее время Предприятие “Репер” выпускает в промышленном масштабе большую серию изделий для медицины и других сфер применения. Некоторые из них показаны ниже.

Интраокулярные линзы

Интраокулярная линза (ИОЛ) или искусственный хрусталик представляет собой пластиковую линзу, имплантируемую в глаз для замены помутневшего собственного хрусталика, обычно вследствие катаракты. Искусственный хрусталик состоит из оптической части и так называемой гаптики — опорных элементов, которые позволяют закрепить линзу в глазу. Оптимальным местом имплантации ИОЛ служит капсульная сумка хрусталика. Искусственный хрусталик может быть размещен также в других отделах глаза — в передней камере, на радужке и в задней камере вне капсульного мешка. Каждый из этих вариантов требует своей конструкции опорных элементов. Образцы ИОЛ, производимые предприятием “Репер” демонстрирует рис. 8.

Инжектор для введения хрусталика в глаз человека

Эластичная ИОЛ вводится в свернутом виде в отверстие диаметром 2 мм в заднюю камеру глаза. Предварительно из неё с помощью факоэмульсификатора измельчается до коллоидного состояния и удаляется помутневший хрусталик. На рис. 9а показан инжектор с внедренной в него ИОЛ. По мере выталкивания вдоль конической трубки — картриджа линза сворачивается в трубочку и выходит в свернутом виде. На рис. 9б представлен инжек-

тор в раме, а на рис. 9в — закрытая рама с инжектором, т.е. готовое к использованию изделие, поступающее в офтальмологические клиники.

Линзы для просмотра стереоизображений

Плоское вдвоенное изображение на бумажном носителе преобразуется в стереокартину с помощью линзы, состоящей из двух призм, разнесенных на расстояние между двумя глазами человека. Предназначены большей частью для детского возраста (см. рис. 10).

Заготовки для производства оптических изделий

Полимеры, полученные методом ФФП, обладают не только повышенной прозрачностью, но также особыми механическими свойствами. Методами точной механики из них могут быть произведены оптические изделия высокого качества. На рис. 11а показаны два типа заготовок, на рис. 11б — вид с торца, подтверждающий высокую прозрачность стекла.

Рентгеновская линза Кумахова

Рентгеновский луч проходит через любой материал без преломления и с малым затуханием. Казалось, что сфокусировать пучок лучей Рентгена невозможно. Однако в 1984 г. советским ученым М. Кумаховым была теоретически и на практике доказана принципиальная возможность концентрации рентгеновских лучей. Изобретенная им линза получила название “линза Кумахова”. Она представляет собой пучок слабо изогнутых капилляров, выполненных из боросиликатного стекла. Технология изготовления такого рода линз весьма трудная и освоена только одним предприятием в Германии. Предприятие Репер-НН предложило [47–50] свои оригинальные способы изготовления рентгеновских линз из высококачественного органического стекла методом ФФП. На рис. 12 показан один из образцов линзы Кумахова.

Люминесцирующие органические стекла

Органические полимеры представляют перспективный материал для фотоники и лазерной оптики [59]. Большой интерес вызывают стекла, обладающие высокой прозрачностью в диапазоне длин волн (0.85–1.55 мкм), на которых осуществляется передача светового сигнала волоконно-оптическими линиями связи [60]. Величина пропускания в той или иной области спектра определяется не только наличием хромофорных фрагментов в полимерных молекулах, но также микропримесями и несовершенством надмолекулярной структуры. Микропри-

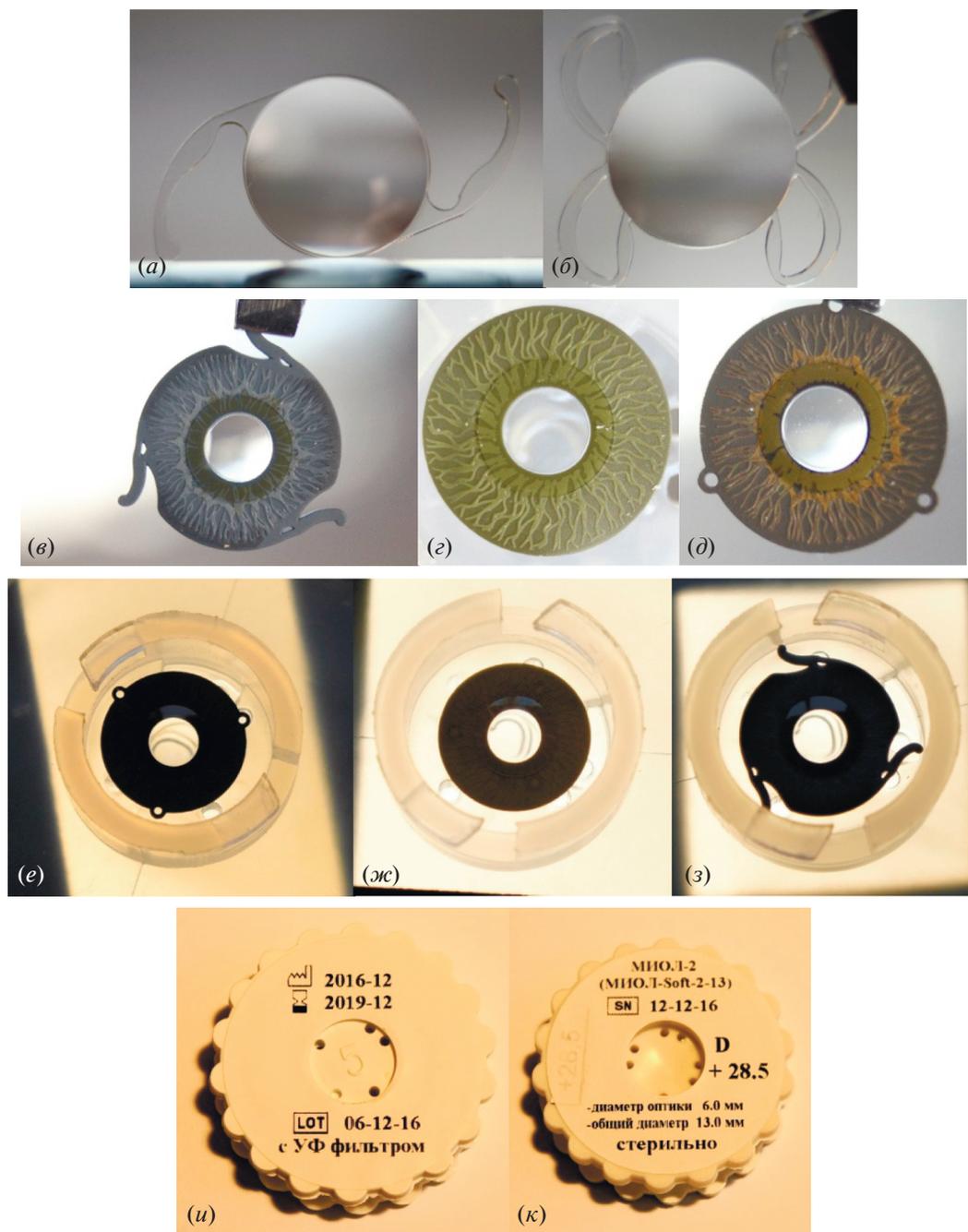


Рис. 8. Образцы интраокулярных линз: *а* – сфероцилиндрическая линза для хирургии в случае роговичного астигматизма, *б* – четырехпорная линза “МИОЛ-23” с гапстикой модели Т-26; *в–д* – МИОЛ “Радужка – Гидрофобный акрил”, 24 конструктивных решения, 150 разновидностей рисунка и цвета; *е–з* – линзы “МИОЛ-34” в открытом контейнере; *и, к* – линзы в закрытом контейнере, поступающие в клиники.

меси и дефекты вызывают рассеяние светового пучка и сильное понижение лучевой стойкости полимера. Процессы радиационного разрушения при интенсивных световых воздействиях начинаются на микропримесях и неоднородностях надмолекулярной структуры [15]. В связи с этим бездефектные полимеры представляют наибольший интерес для лазерной оптики. Высокая прозрач-

ность и отсутствие рассеяния света – необходимые качества для формирования волноводов в оптических интегральных схемах (ОИС) [61]. Малые размеры ОИС диктуют необходимость использования процессов фотолитографии и, следовательно, требуют фотополимеризующихся композиций. Вышеперечисленными качествами обладают малодефектные прозрачные полимеры,

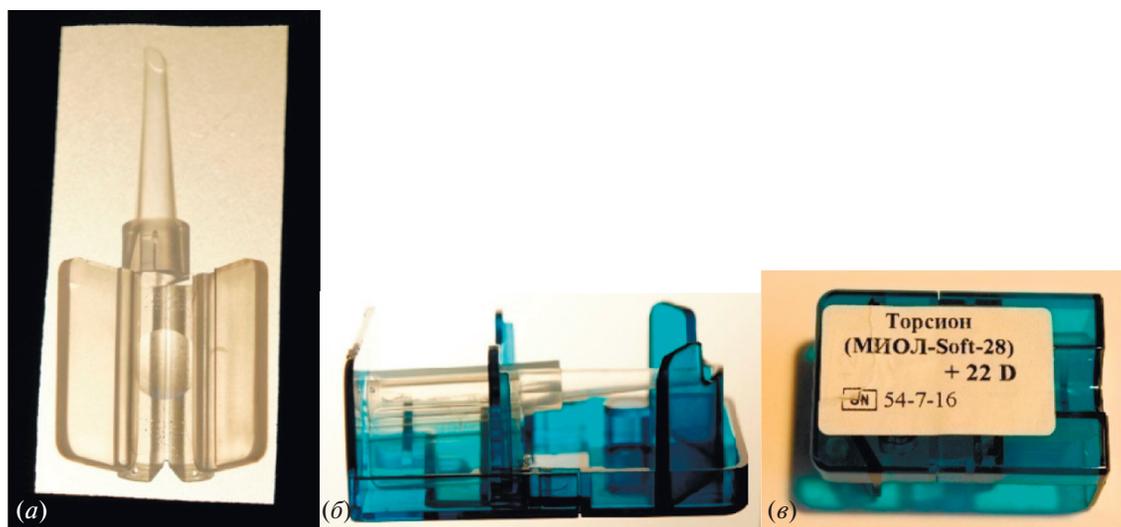


Рис. 9. Инжектор для введения хрусталика в глаз человека.

получающиеся методом ФФП. Ниже представлены образцы прозрачных стекол с инкорпорированными в них комплексами редкоземельных металлов (РЗМ) – трис (бензоилтрифторацетонатом) европия $\text{Eu}(\text{БТФА})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 13) [51] и тетрафенилтетрацианопорфиразиновым комплексом иттербия $\text{Yb}[\text{pz}(\text{Ph})_4(\text{CN})_4]$ (рис. 14) [52].

Эффективное поглощение света лигандом с последующей передачей энергии электронного возбуждения на катион лантаноида обеспечивает интенсивную флуоресценцию системы, содержащей комплекс РЗМ.

Люминесцентные солнечные концентраторы

Преобразование солнечной энергии в электрическую производится с помощью устройств, базирующихся главным образом на монокристаллическом кремнии и арсениде галлия. Стоимость электроэнергии определяется как ценой



Рис. 10. Линзы для просмотра стереоизображений.

исходных полупроводниковых материалов, так и вложениями в технологические процессы изготовления солнечных батарей. Высококачественные полупроводники достаточно дороги, а технологии изготовления фотовольтаических ячеек требуют больших трудовых затрат. Высокая стоимость преобразователей может быть скомпенсирована использованием концентраторов солнечного излучения. Один из наиболее перспективных типов такого рода устройств – люминесцентный солнечный концентратор (ЛСК) – базируется на использовании люминесцирующих стекол, в которых падающий свет переизлучается внутри прозрачного материала, отражается от верхней и нижней стенок, доходит до торцевых частей, поглощается боковыми фотоэлементами и преобразуется в электрический ток. Впервые принцип создания ЛСК на основе прозрачных стекол, допированных люминофорами, был предложен в работе [62]. Концентраторы данного типа просты в изготовлении, но требуют материалов высокой степени прозрачности и эффективных люминофоров, обладающих высокой устойчивостью к действию солнечного излучения. Методом ФФП были изготовлены и испытаны [53] макеты такого рода устройств. На рис. 15 показаны два типа ЛСК: *a* – одноуровневый, *б* – многоуровневый с тремя типами люминофоров, излучающих в различных диапазонах спектра, *в* – контрольный образец (“холостой опыт”) из нелюминесцирующих стекол.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Интерес к методу ФФП с предельно малой шириной фронта реакции обусловлен прежде всего тем, что он служит основой одностадийных

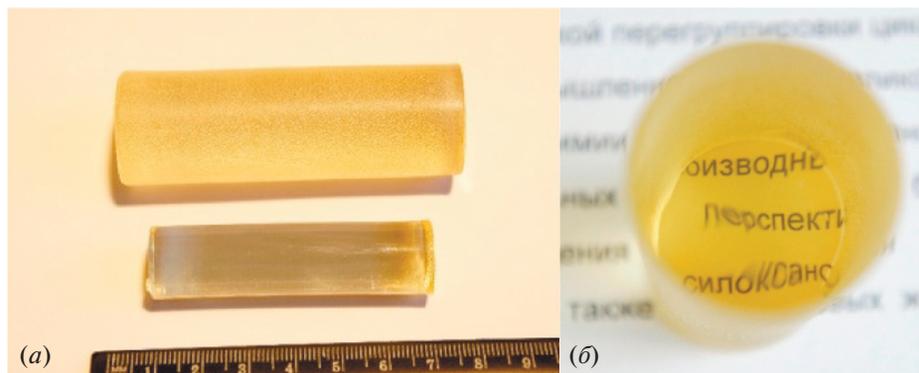


Рис. 11. Массивные заготовки для производства оптических изделий: *а* – общий вид, *б* – вид с торца.

методов изготовления (в которых синтез полимера и изготовление изделий происходят одновременно) оптически прозрачных полимерных изделий с точностью до нескольких нанометров. Стремление уменьшить ширину фронта реакции связано с желанием получения полимеров, в которых свободный объем отсутствует, т.е. реализуется максимальная плотность упаковки макромолекул. Существовало мнение, что создание таких методов невозможно. В качестве основных препятствий указывались процессы тепловыделения и усадки реакционной среды. В представленных нами в настоящей работе методах названные процессы происходят, но полимеризация направлена в такое русло, что их действие на формируемый полимер исключается или предельно минимизируется. При изготовлении интраокулярных линз достигнуто воспроизведение поверхности кварцевой формы с точностью не менее 2–3 нм, т.е. практически с абсолютной точностью.

Для медицинских приложений полученные обычными методами полимерные имплантаты оказываются недостаточно биостабильными из-за наличия большого числа дефектов, вызываемых интенсивной обработкой полимера. Так, например, при изготовлении медицинских изделий методом высокоточной механики в поверхностном слое появляются разорванные связи, активные центры, микро- и нанонеровности. Основные причины отторжения организмом имплантированного материала заключаются в несовершенстве его поверхности (дефектности) и выделении им в окружающее пространство чужеродных растворимых соединений (мономеров, олигомеров, инициаторов полимеризации, стабилизаторов и т.д.). Получение изделий фотохимическим методом в одну стадию из жидких ФПК при одновременном выведении свободного объема за пределы формируемой твердой фазы позволяет свести к минимуму наличие дефектов как на поверхности, так и внутри имплантата. Доведение фотополимеризации

до глубоких стадий и последующая тщательная обработка растворителями приводят к физически совершенному и химически высокочистому состоянию полимера, т.е. к полному отсутствию дефектов и примесей. Имплантированный материал не отторгается, поскольку не раздражает окружающие живые ткани ни за счет дефектов поверхности, ни за счет выделения в окружающее пространство каких-либо микропримесей.

Известно, что всякое разрушение материала начинается с его дефектов, располагающихся на

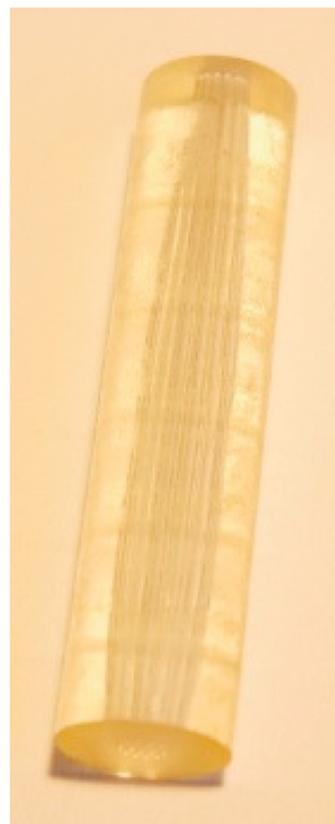


Рис. 12. Рентгеновская линза Кумахова.

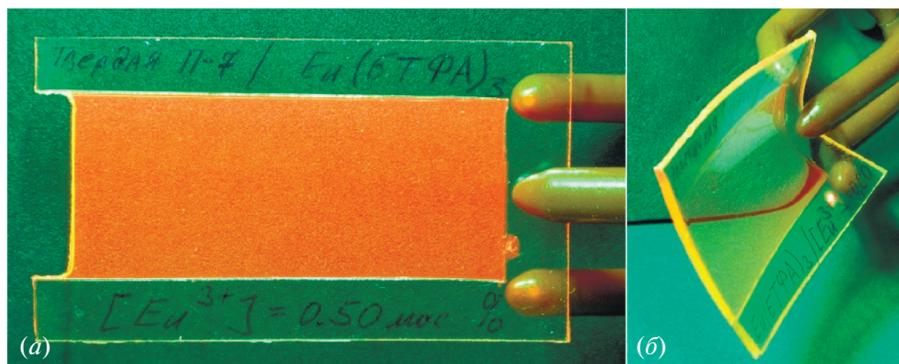


Рис. 13. Вид органических стекол, допированных трис(бензоил-трифторацетонатом) европия $\text{Eu}(\text{BTFA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, в отраженном (а) и проходящем (б) свете ртутной лампы среднего давления: а – стекло твердое на основе олигоэпоксидиакрилата и бензилметакрилата, $[\text{Eu}]$ 0.5 мас. %, б – стекло мягкое на основе олигоэфируретанакрилата, феноксиэтилметакрилата, н-октилметакрилата и метакриловой кислоты, $[\text{Eu}]$ 0.6 мас. %. Размеры стекол с “рамкой” $60 \times 55 \times 2.3$ мм.

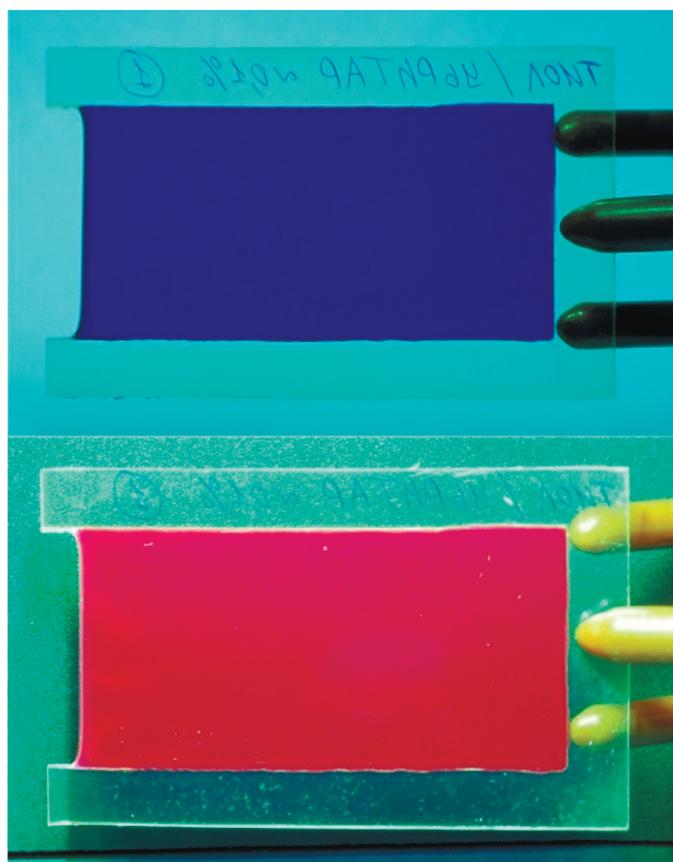


Рис. 14. Люминесцирующие органические стекла на основе олигокарбонат диметакрилата ОКМ-2, допированные тетрафенилтетрацианопорфиразиновым комплексом иттербия $\text{Yb}[\text{pz}(\text{Ph})_4(\text{CN})_4]$: концентрация комплекса 0.1 мас. %, верхнее стекло – в отраженном свете, нижнее стекло – в проходящем свете. Размеры стекол $100 \times 50 \times 2.3$ мм.

поверхности и в глубоких слоях. ФФП с предельно малой шириной фронта реакции была успешно использована не только при изготовлении интраокулярных линз и других изделий медицинского

назначения [37, 46], но также рентгеновских линз [47–50]. Данный метод позволяет свести к минимуму шероховатость поверхности и за счет этого увеличить долю отраженных лучей. Отсутствие де-



Рис. 15. Люминесцентные солнечные концентраторы на основе органических стекол из фотоотверждаемой полимерной композиции поликарбонатдиметакрилат – уретандиметакрилат: одноуровневый, люминофор $[\text{Yb}(\text{T4FPhTCNPz})]$; многоуровневый, люминофор $\text{Eu}(\text{BTFA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2 верхних стекла); $[\text{Yb}(\text{T4FPhTCNPz})]/\text{Eu}(\text{BTFA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (два средних стекла) и Родамин-6Ж (два нижних стекла) и контрольный образец без люминофоров.

фектов в массе полимера приводит к возрастанию его устойчивости по отношению к действию рентгеновского излучения, проникшего в глубокие слои [48, 49].

Представленными в настоящей работе методами были получены люминесцирующие органические стекла [51, 52], высокоэффективные концентраторы солнечной энергии [53], полимерные волноводы с минимальными оптическими потерями [54] и множество других изделий, прежде всего для микрохирургии глаза, лицевой и черепно-мозговой хирургии [55–57]. Среди последних достижений следует указать получение полимерных подложек, совместимых с тканями головного мозга, на которых впервые достигнут рост нейронов [58]. Полагаем, что будут найдены и другие приложения разработанного метода ФФП и бездефектных полимеров, получаемых на его основе. Ознакомьтесь с изделиями, получаемыми методом ФФП, можно на сайте ООО Предприятия Репер: reper.ru.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов В.В., Смирнов Б.Р.* Кинетика радикальной фотополимеризации в оптически плотных слоях в отсутствие массопереноса // *Высокомолек. соед. Б.* 1991. Т. 33. № 11. С. 807–810.
2. *Ivanov V.V., Smirnov B.R.* Kinetics of initiator photo-composition in optically dense layers without mass transport // *Chem. Phys. Reports.* 1992. V. 11. № 3. P. 509–519.
3. *Иванов В.В., Пуцаева Л.М., Рытов Б.А.* Механизмы фронтальной и квазифронтальной полимеризации // *Высокомолек. соед. А.* 1995. Т. 37. № 11. С. 1813–1817.
4. *Иванов В.В., Стегно Е.В., Мельников В.П., Пуцаева Л.М.* Влияние условий реакции на фронтальный режим и полимеризацию метилметакрилата // *Высокомолек. соед. А.* 2002. Т. 44. № 10. С. 1733–1740.
5. *Иванов В.В., Бегушев В.П., Гусева Л.Р., Костарев К.Г.* Критерий фронтального характера фотополимеризации при постоянном коэффициенте экстинкции и ограниченном массопереносе // *Высокомолек. соед. Б.* 1995. Т. 37. № 6. С. 1064–1068.
6. *Cabral J.T., Douglas J.F.* Propagating waves of network formation induced by light // *Polymer.* 2005. V. 46. № 12. P. 4230–4241.
7. *Ivanov V.V., Rytov B.L., Ivanov V.B.* Wave propagation of photopolymerization and model photochemical reactions in optically dense media // *Polymer Science, Ser. A.* 1998. V. 40. № 1. P. 5–14.
8. *Chesnokov S.A., Treushnikov V.M., Chechet Yu.V., Cherkasov V.K., Mamysheva O.N.* General conditions and experimental design of sustained frontal photopolymerization in photopolymerizable liquid compositions // *Polymer Sci. Ser. A.* 2008. V. 50. № 3. P. 291–298.
9. *Treushnikov V.M., Chesnokov S.A.* Single-stage processes of polymer products photochemical synthesis with optical accuracy // *J. Photochem. Photobiol. Ser. A.* 2008. V. 196. № 10. P. 201–209.
10. *Треушников В.М., Пятыгин С.С., Опритов В.А.* Интерпретация “критических” явлений в работе мембранно-связанных ферментативных систем на основе континуальной диффузии // *Биологические мембраны.* 1991. Т. 8. № 10. С. 1093–1098.
11. *Treushnikov V.M., Pyatygin S.S., Opritov V.A.* Application of the continual diffusion model for analysis of the principles of enzymatic reaction rate regulation under membrane conditions // *Membrane Cell Biol.* 1995. V. 8. № 4. P. 435–446.
12. *Пятыгин С.С., Треушников В.М., Опритов В.А., Крауз В.О.* Феномен отрицательной температурной зависимости адаптивной реполяризации клеток высшего растения при охлаждении // *Физиология растений.* 1996. Т. 43. № 1. С. 80–86.

13. Пятыхин С.С. Электрогенез клеток высшего растения при адаптации к охлаждению. Дис. ... д. б. н. Пушино. ИБК РАН. 2001.
14. Шляпинтох Е.Я. Фотохимическое старение и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979. 344 с.
15. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.П. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988. 366 с.
16. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радиальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974. 243 с.
17. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М.: Академия, 2008. 307 с.
18. Треушников В.М., Зуева Т.А., Есин С.А., Олейник А.В. О влиянии вязкости слоев фотополимеризующихся композиций и их предыстории на кинетику формирования рельефного рисунка. Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1990. Т. 34. № 3. С. 167–172.
19. Треушников В.М., Есин С.А., Зуева Т.А., Семчиков Ю.Д., Князева Т.Е., Янин А.М., Семенова О.М. Кинетические особенности радикальной полимеризации в тонких слоях фотополимеризующихся композиций // Высокомолек. соед. Сер. А. 1995. Т. 37. № 12. С. 1191–1197.
20. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Севергин Я.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. 238 с.
21. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости. М.: Наука, 1975. 592 с.
22. Чесноков С.А. Полимеризация мономеров (мет)акрилового ряда под действием видимого света, иницируемая о-хинонами. Дис. ... д. х. н. Н. Новгород, 2014.
23. Денисов Е.Г. Кинетика гомогенных реакций. М.: Наука, 1978. 391 с.
24. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983. 528 с. (Eyring H., Lin S.H., Lin S.M. Basic Chemical Kinetics. 1980).
25. Феллер В. Введение в теорию вероятностей и ее приложения. Т. 1. М.: Мир, 1967. 498 с.
26. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. М.: Высшая школа, 1976. 541 с.
27. Варадай В., Виной К., Джозе К. Мир электроники. ВЧ МЭМС и их применение. М.: Техносерва, 2004. 528 с.
28. Треушников В.М., Викторова Е.А. Основы создания биосовместимых и биостойких полимерных имплантатов // Современные технологии в медицине. 2015. Т. 7. № 3. С. 149–171.
29. Треушников В.М., Молодняков С.П., Семенов В.В. Основные приемы увеличения разрешающей способности фотополимеризующихся композиций // Микроэлектроника. 2018. Т. 47. № 1. С. 56–71.
30. Treushnikov V.V. Основные принципы создания биосовместимых имплантатов // Нижегородские ведомости медицины. 2007. № 6. С. 46–55.
31. Треушников В.М., Янин А.М. О математическом описании кинетики фотохимических процессов в твердых средах // Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1987. Т. 31. № 3. С. 167–171.
32. Треушников В.М., Зеленцова Н.В., Олейник А.В. Кинетические закономерности протекания фотохимических реакций в слоях фоторезистов и их светочувствительность // Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1988. Т. 33. № 2. С. 146–157.
33. Бартлоп Дж., Коил Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М.: Химия, 1978. 446 с. (Barltrop J.A., Coyle J.D. Excited states in organic chemistry. London: Wiley, 1975).
34. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966. 298 с.
35. Треушников В.М., Зеленцова Н.В., Олейник А.В. Кинетические закономерности протекания фотохимических реакций в слоях фоторезистов и светочувствительность фоторезистов // Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1987. Т. 32. № 4. С. 308–320.
36. Грищенко В.К., Маслюк А.Ф., Гудзера С.С. Жидкие фотополимеризующиеся композиции. Киев: Наукова думка, 1985. 206 с.
37. Fedorov S.N., Linnik L.F., Treushnikov V.M. Pat. USA 5725576, 5833890. 1998.
38. Волков В.В., Бржеский В.В., Ушаков Н.А. Офтальмохирургия с использованием полимеров. Санкт-Петербург: Гиппократ. 2003. 415 с.
39. Треушников В.М., Олейник А.В. Основные критерии отбора фоторезистов для субмикронной фотолитографии // Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1991. Т. 35. № 3. С. 189–197.
40. Треушников В.М., Янин А.М., Зеленцова Н.В., Олейник А.В. К оценке основных параметров, определяющих светочувствительность негативных фоторезистов // Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1988. Т. 33. № 1. С. 25–31.
41. Семенов Н.Н. Цепные реакции. М.: Наука, 1986. 535 с.
42. Кузнецов А.Н. Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976. 210 с.
43. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физико-химии полимеров. М.: Наука, 1986. 245 с.
44. Методы исследования быстрых реакций. Под ред. Хеммиса Г. М.: Мир, 1977. 716 с. (Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions / Ed. Hammes G. Wiley, 1974).
45. Semenov V.V., Cherepennikova N.F., Treushnikov V.M., Yanin A.M. Kinetics of photoinitiated vulcanization of siloxane rubber with organosilanes // Polymer Science. Ser. A. 1994. V. 36. № 1. P. 46–53.
46. Треушников В.М., Викторова Е.А. Способы изготовления эластичных хрусталиков глаза. Патент РФ 2198630. 2003; Патент РФ 2234417. 2004.
47. Треушников В.М., Треушников В.В., Павлов Г.А. Полимерные рентгеновские линзы. Патент РФ 2470272. 2012.
48. Pavlov G., Snigireva I., Snigirev A., Sagdullin T., Shmidt M. Исследование свойств полимерных рентгеновских линз // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. № 5. С. 104–110.
49. Garanin R.V., Pavlov G.A., Suslov N.A., Treushnikov V.M., Treushnikov V.V., Zhidkov N.V. X-ray imaging of laser

- produced plasmas by a compound 3D x-ray lens // J. Instrumentation. 2015. V. 10. № 4. P. 1–9 (P04011).
50. *Треушников В.М.* Одностадийные фотохимические процессы. Сб. науч. трудов “Современные полимерные материалы в медицине и медицинской технике”. С.-Петербург. 2008. С. 73–78.
51. *Domrachev G.A., Semenov V.V., Zolotareva N.V., Klapshina L.G., Batenkin M.A., Arapova A.V., Kirillov A.I., Lopatin M.A., Ob'edkov A.M., Gorshkov O.N., Kasatkin A.P., Antonov I.N., Mikhailov A.N., Sidorenko K.V., Treushnikov V.M., Treushnikov V.V.* The light-emitting and optical properties of high-optical-quality organic glasses-doped with europiumtris (benzoyltrifluoroacetate) // *Nanotechnologies in Russia*. 2009. V. 4. № 3–4. P. 225–236.
52. *Klapshina L.G., Douglas W.E., Grigoryev I.S., Korytin A.I., Lavrentiev S.A., Lopatin M.A., Lukyanov A.Yu., Semenov V.V., Gerbier P., Treushnikov V.M.* Novel metal-template assembled tetracyanotetraphenylporphyrine ytterbium complex for potential photonic and optoelectronic applications // *J. Mater. Chem*. 2009. V. 19. P. 3668–3676.
53. *Grigorev I.S., Klapshina L.G., Lermontova S.A., Korytin A.I., Lavrentiev S.A., Lopatin M.A., Lukyanov A.Yu., Semenov V.V., Gerbier P., Treushnikov V.M.* Efficient luminescent solar concentrators based on defectless organic glasses containing novel ytterbium cyanoporphyrine complex // *Nanotechnologies in Russia*. 2012. V. 7. № 9–10. P. 492–498.
54. *Molodnyakov S.P., Treushnikov V.V., Treushnikov V.M., Gorshkov O.N., Kasatkin A.P., Shenina M.E., Shushunov A.N., Kruglov A.V., Semenov V.V.* Polymeric waveguides based on photopolymerizing methacrylate compositions // *Rus. J. Appl. Chem*. 2014. V. 87. № 3. P. 331–335.
55. *Iskakov I., Egorova E., Koronkevich V., Lenkova G., Korolkov V., Treushnikov V.* Novel diffractive-refractive bifocal IOL: optical properties and earliest clinical results. In: XXIV Congress of the ESCRS. London. 2006. Bookofabstr. P. 217.
56. *Поздеева Н.А., Пахтаев Н.П.* Искусственная и ридохрусталиковая диафрагма в хирургическом лечении аниридии. Чебоксары: МНТК “МГ”, 2012. 156 с.
57. *Малюгин Б.Э., Тахтаев Ю.В., Морозова Т.А., Поздеева Н.А.* Результаты мультицентровых исследований имплантации мультифокальной градиентной ИОЛ третьего поколения (Градиол-3) // *Офтальмохирургия*. 2012. № 2. С. 36–41.
58. *Пахтаев Н.П., Батьков Е.Н.* Результаты имплантации новой модели заднекамерной эластичной ИОЛ при недостаточной капсульной поддержке // *Офтальмохирургия*. 2009. № 5. С. 34–39.
59. *Мухина И.В., Цыбусов С.Н., Ведунова М.В., Трифонова А.С., Треушников В.М., Колмогоров Ю.Н., Треушников В.В., Сорокина О.В.* Матрица для клеточной трансплатологии. Патент РФ 2521194. 2014.
60. *Левшин Л.В., Салецкий А.М.* Лазеры на основе сложных органических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1992. 330 с.
61. *Панченко В.Я.* Лазерно-информационные технологии: состояние дел, проекты. В кн.: Пути ученого Е.П. Велихова. Под ред. Смирнова В.П. М.: Изд-во НИЦ “Курчатовский институт”, 2007. С. 293–295.
62. *Хансперджер Р.* Интегральная оптика. Теория и технология. М.: Мир, 1985. 384 с.
63. *Соколов В.И., Ахманов А.С., Игумнов С.М., Молчанова С.И., Савельев А.Г., Тютюнов А.А., Хайдуков Е.В., Панченко В.Я.* Разработка элементной базы высокоскоростных интегрально-оптических устройств на основе новых полимерных материалов. Вестник РФФИ. 2014. Т. 83. № 3. С. 78–86.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СПЕКТРАЛЬНОЙ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

© 2021 г. А. В. Мяконьких^а, *, Е. А. Смирнова^а, И. Э. Клементе^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технологический институт
им. К.А. Валиева Российской академии наук, Нахимовский пр-т, 36/1, Москва, 117218 Россия

*E-mail: miakonkikh@ftian.ru

Поступила в редакцию 23.12.2020 г.

После доработки 04.01.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2021 г.

Исследованы возможности метода спектральной эллипсометрии для прецизионных измерений при разработке и исследовании технологических процессов атомно-слоевого осаждения в микроэлектронике. Показана применимость метода для тонких диэлектрических слоев приборов микроэлектроники. Приведены результаты измерений *in situ* для процессов плазмостимулированного атомно-слоевого осаждения оксидов алюминия, тантала, гафния и циркония на поверхности монокристаллического кремния (100). Точность метода позволяет измерять скорость роста за цикл и наблюдать адсорбцию прекурсора и его десорбцию в зависимости от температуры образца. Полученные результаты могут быть применены для оптимизации и теоретических исследований процессов атомно-слоевого осаждения диэлектриков в высокоаспектные структуры.

Ключевые слова: атомно-слоевое осаждение, прекурсоры, адсорбция, десорбция, оксид тантала, оксид алюминия, оксид гафния, оксид циркония

DOI: 10.31857/S0544126921040086

ВВЕДЕНИЕ

Развитие технологии производства ультра-больших интегральных схем (УБИС) ведет к планомерному уменьшению толщин слоев применяемых диэлектриков и металлов, а также барьерных слоев, при этом требования по однородности таких покрытий по пластине с ростом диаметра пластин неуклонно возрастают [1]. В последнее десятилетие эти тенденции привели к стимулированию внедрения в технологию производства УБИС метода атомно-слоевого осаждения [2]. Этот метод, несмотря на высокую однородность и конформность осаждаемых покрытий, характеризуется значительными трудностями при разработке процессов. К ним относятся задержка нуклеации, специфичность получаемых результатов в зависимости от нижележащего слоя [3].

Понимание процессов, происходящих на поверхности подложки во время осаждения моноатомного слоя, необходимо для оптимизации существующих и разработки новых процессов атомно-слоевого осаждения (atomic layer deposition, ALD). Процесс ALD основан на чередовании экпозиции поверхности парами прекурсоров и сорбентов, что приводит к самоограничивающимся поверхностным реакциям. Повторение этих воздействий в циклах ALD позволяет производить

последующее осаждение с точным контролем толщины, высокой однородностью на больших пластинах и беспрецедентной конформностью на наноструктурированных поверхностях. Процессы ALD сильно зависят от химии поверхности, что приводит к необходимости изучения начальных стадий роста на разных материалах подложки.

Начальные стадии роста пленки и проявляющаяся при этом задержка нуклеации также представляют интерес в задаче исследования и оптимизации процессов селективного атомно-слоевого осаждения (area selective atomic layer deposition, ASD). Этот процесс возможен, если процесс ALD приводит к немедленному росту на поверхности одного материала, в то время как существует задержка зародышеобразования на поверхностях других материалов, присутствующих в том же образце.

Исследования селективного атомно-слоевого осаждения в первую очередь были сфокусированы в основном на формировании рисунка в структурах, выращенных методом ALD, для приложений нанoeлектроники. Нанося материал только там, где это необходимо, можно синтезировать наноструктуры без необходимости в дополнительных этапах субтрактивной обработки, таких как травление или взрывная литография (lift-off). В по-

следние годы процесс селективного осаждения привлек к себе повышенное внимание в полупроводниковой промышленности в основном из-за его потенциального применения в подходах формирования самосовмещенных наноструктур [4].

В случае, когда количества латентных циклов недостаточно, применяется плазменная реактивация поверхности. В этом случае используется суперцикл, в котором после повторения нескольких циклов ALD происходит цикл плазменной обработки, позволяющий отложить нуклеацию еще на какое-то время [5], таким образом можно обеспечить селективность осаждения близкую к бесконечности.

В настоящей работе спектральная эллипсометрия (СЭ) [4] была использована как неразрушающий оптический метод, применимый для измерения *in situ*: без прерывания технологического процесса, изменения температуры образца, разрыва вакуума. Образец не требует специальной подготовки для измерения методом СЭ. Высокая чувствительность СЭ к толщине пленки и оптическим свойствам материала позволяет измерять толщину с точностью до монослоя и различать пленки разных материалов [5, 6]. Таким образом, эллипсометрия может быть применена, чтобы наблюдать *in situ* рост пленки и кинетику десорбции прекурсора в процессе ALD. Это может иметь решающее значение для осаждения пленок на боковых стенках и дне тренчей (канавок) с высоким аспектным отношением, поскольку обычно в таких процессах для компенсации затрудненного транспорта активных частиц в глубокую часть тренча время дозирования прекурсоров значительно увеличивают.

Существует широкий ряд методов исследования тонких пленок *ex situ*, такие как просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская дифракция и рефлектометрия, резерфордское обратное рассеяние и др. Среди методов, применение которых возможно *in situ*, можно отметить кварцевые микровесы и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию.

В настоящей работе начальная стадия процессов осаждения оксидов гафния, циркония, алюминия и тантала изучалась методами спектральной эллипсометрии в плазмостимулированном процессе ALD [7]. Процесс осаждения оксида алюминия является в некотором смысле базовым и наиболее изученным в технологии атомно-слоевого осаждения и исследуется для верификации результатов. Оксиды HfO₂, ZrO₂, Ta₂O₅ перспективны для разработки мемристорных устройств, и разработка методов *in situ* диагностики осаждения таких слоев является актуальной задачей.

СПЕКТРАЛЬНАЯ ЭЛЛИПСОМЕТРИЯ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

Эллипсометрия — поляризационно-оптический метод исследования поверхностей, границ раздела и объемных сред, основанный на анализе изменения поляризации света при его взаимодействии с исследуемым образцом [7, 8]. Экспериментальная реализация эллипсометрии и ее теоретические основы достаточно хорошо разработаны [9]. Термин “эллипсометр” (от которого происходит название метода эллипсометрии) впервые был введен Ротеном [10] для обозначения оптического прибора, позволяющего измерять параметры тонких пленок путем анализа поляризации отраженного света. Обычно под эллипсометрией понимают анализ изменения поляризации отраженного света (отражательная эллипсометрия), хотя изменения поляризации можно наблюдать и в проходящем свете (эллипсометрия пропускания, поляриметрия).

Физические основы метода определяются тем, что общем случае, линейно поляризованный свет при отражении от исследуемого образца становится эллиптически поляризованным. Параметры эллипса поляризации определяются комплексными коэффициентами отражения:

$$R_p = \frac{E_{p\text{OTR}}}{E_{p\text{ПАД}}} = r_p \cdot e^{i\Delta_p}; \quad R_s = \frac{E_{s\text{OTR}}}{E_{s\text{ПАД}}} = r_s \cdot e^{i\Delta_s}. \quad (1)$$

Здесь $E_{p\text{OTR}}$, $E_{p\text{ПАД}}$, $E_{s\text{OTR}}$, $E_{s\text{ПАД}}$ — комплексные амплитуды электрических векторов отраженного и падающего световых пучков для *p*- (в плоскости падения) и *s*- (перпендикулярно к плоскости падения) компонент соответственно. В эллипсометрии измеряется отношение этих коэффициентов, которое принято записывать в виде:

$$\rho = \text{tg} \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s}, \quad (2)$$

где введены обозначения:

$$\text{tg} \Psi = \frac{r_p}{r_s}; \quad \Delta = \Delta_p - \Delta_s. \quad (3)$$

Параметры Ψ и Δ называются эллипсометрическими параметрами (углами), ρ — комплексным эллипсометрическим параметром. Физический смысл эллипсометрических параметров: $\text{tg} \Psi$ показывает отношение амплитуд коэффици-

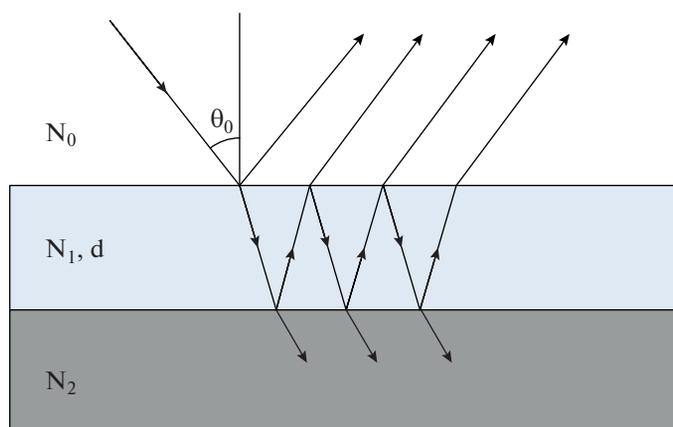


Рис. 1. Отражение и пропускание в системе среда – пленка – подложка.

ентов отражения для p - и s -волн, а параметр Δ равен разности между изменениями фазы этих волн при отражении. Поскольку тангенс и комплексная экспонента периодически зависят от аргумента, для определенности эллипсометрические параметры выбираются из интервалов, в которых функции $\text{tg}\Psi$ и $e^{i\Delta}$ определены однозначно, например

$$\Psi \in [-90^\circ; 90^\circ]; \quad \Delta \in [-90^\circ; 270^\circ]. \quad (4)$$

Эллипсометрические параметры исследуемого образца определяются его структурой, геометрией, оптическими свойствами составляющих его материалов и внешней среды, углом падения светового пучка на образец. Оптические свойства материала описывает его комплексная диэлектрическая проницаемость ϵ либо оптические константы: n – показатель преломления и k – коэффициент поглощения. Расчет эллипсометрических параметров при наличии полной информации об образце называется прямой задачей эллипсометрии. Однако на практике необходимо решать обратную задачу – определять по измеренным параметрам Ψ и Δ неизвестные параметры образца; для этого, как правило, применяют алгоритмы, основанные на подгонке решения методом многократного решения прямой задачи на исследуемом пространстве параметров с оптимизацией функции невязки [11].

Коэффициенты отражения и пропускания s - и p -компонент света на границе двух сред выражаются через формулы Френеля, которые могут быть распространены на случай отражения света от многослойных систем. Рассмотрим случай отражения плоской волны единичной амплитуды от подложки, покрытой однородной пленкой толщиной d (рис. 1).

Как видно из рисунка, световая волна испытывает многократные отражения внутри пленки. При этом часть волны проникает в подложку, где

все излучение поглощается, и часть отражается во внешнюю среду, порождая в ней последовательный ряд парциальных волн. Расчет коэффициентов отражения многослойных структур можно свести к последовательному расчету коэффициентов отражения системы среда–пленка–подложка: определив коэффициент отражения от слоя, лежащего на подложке, можно считать его новой подложкой с известным коэффициентом отражения.

Комплексное уравнение позволяет определить не более двух вещественных неизвестных, но на практике, при проведении эллипсометрического эксперимента, часто возникает задача определения большего числа параметров исследуемой структуры. Эффективным решением этой проблемы является измерение эллипсометрических параметров на нескольких длинах волн – спектральная эллипсометрия. Данный метод является более информативным за счет того, что геометрические параметры исследуемого образца не зависят от длины волны, а изменение оптических констант веществ с длиной волны подчиняется закону дисперсии.

Показатель преломления для прозрачных пленок в видимой области спектра в широком диапазоне длин волн (при длинах волн больше чем край поглощения) хорошо описывается дисперсионной формулой Коши:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}. \quad (5)$$

Для нахождения неизвестных параметров необходимо решать обратную задачу эллипсометрии, которая может не иметь точного математического решения, особенно в случае спектральной эллипсометрии. Поэтому используются вычислительные методы, которые сводятся к аппроксимации спектральных зависимостей Ψ и Δ в заданном диапазоне длин волн. При этом возникает необходимость в численной оценке качества согласо-

вания модельных значений Ψ и Δ с экспериментальными – введении функции ошибки (невязки). Функция ошибки может быть выбрана многими способами, при этом решение задачи будет зависеть от нее. Однако если модель достаточно точно описывает исследуемый образец, разница между результатами, полученными при использовании различных функций ошибки, незначительна.

При этом, строго говоря, задача оптимизации функции ошибки на пространстве $[\Psi, \Delta]$ некорректна, так как целевая функция не непрерывно

зависит от параметров на границах области определения. Для устранения этой проблемы обычно выбираются параметры N, C, S , связанные с эллипсометрическими параметрами соотношениями:

$$\begin{aligned} N &= \cos(2\Psi); \quad C = \sin(2\Psi)\cos(\Delta); \\ S &= \sin(2\Psi)\sin(\Delta). \end{aligned} \tag{6}$$

При обработке экспериментальных результатов в данной работе в качестве функции ошибки использовалась функция вида [12]:

$$\chi^2 = \sqrt{\frac{1}{3n - m} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(N_{E_i} - N_{M_i})^2}{\sigma_N^2} + \frac{(C_{E_i} - C_{M_i})^2}{\sigma_C^2} + \frac{(S_{E_i} - S_{M_i})^2}{\sigma_S^2} \right]}, \tag{7}$$

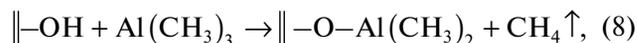
где n – число длин волн, на которых проводились измерения, m – число неизвестных параметров, индекс E относится к экспериментально измеренному значению, а M – к модельному.

При необходимости эта модель может быть дополнена несколькими слоями с известными или рассчитываемыми по экспериментальным данным оптическими характеристиками. Трудность возникает при необходимости измерения характеристик монослоев адсорбированных на поверхности веществ. В этом случае толщина слоя не позволяет адекватно рассчитать его оптические характеристики, однако довольно надежно измеряется его кажущаяся толщина, поскольку поляризуемость вещества такого слоя пропорциональна концентрации его молекул на поверхности. В таком случае обычно предполагается, что адсорбированный слой имеет такой же показатель преломления, как и нижележащий диэлектрик, при расчетах эллипсометрической модели по данным эксперимента это приводит к значению “кажущейся толщины” монослоя адсорбированного прекурсора. При проведении эллипсометрических измерений *in situ* в установке осаждения отдельную сложность представляет собой учет температурных зависимостей оптических констант. Для тонких слоев диэлектриков этой зависимостью можно пренебречь, однако для оптики кремния температура играет большую роль (рис. 2), ситуация усугубляется тем, что в процессе измерений возможен небольшой дрейф температуры образца, и даже колебания температуры на 10°C проявляются в ухудшении точности подгонки модели. Для этого, в нашем эксперименте была учтена температурная зависимость спектра показателя преломления и показателя поглощения. Температура кремниевой подложки вычислялась в каждой точке измерений, что позволило нивелировать влияние ее дрейфа.

Стоит отметить, что эллипсометрические измерения являются бесконтактными и неразрушающими. Они могут проводиться в широких диапазонах температур, в лабораторных условиях, в условиях вакуума или агрессивных внешних сред. Кроме того, исследуемые образцы не требуют специальной подготовки. Эллипсометрия очень чувствительна к слабым эффектам на границе раздела (дефекты, адсорбированные слои толщиной порядка мономолекулярных). Все это позволяет использовать эллипсометрические измерения для *in situ* исследования различных физико-химических процессов на поверхности образца [12].

Наиболее изучены поверхностные реакции при осаждении оксида алюминия с использованием прекурсора триметилалюминия $Al(CH_3)_3$ и плазмы кислорода или паров воды в качестве второго реагента. Экспериментально установлено и подтверждается теоретически, что реакция протекает по следующим стадиям [13]:

- 1) физическая адсорбция прекурсора;
- 2) химическая (диссоциативная) адсорбция с высвобождением радикала CH_3 , например:



где символ $\|$ обозначает поверхностный центр адсорбции;

- 3) гетерогенная реакция со вторым прекурсором.

В редких случаях адсорбции прекурсора металла хемосорбция происходит без реакций между прекурсором и химически активными центрами поверхности. Тогда удаление лигандов прекурсора происходит исключительно за счет реакции с кислородом плазмы.

Как правило, температура поверхности образца, на которой происходит осаждение, выше температуры разложения прекурсора. В этом случае прекурсоры имеют тенденцию частично разла-

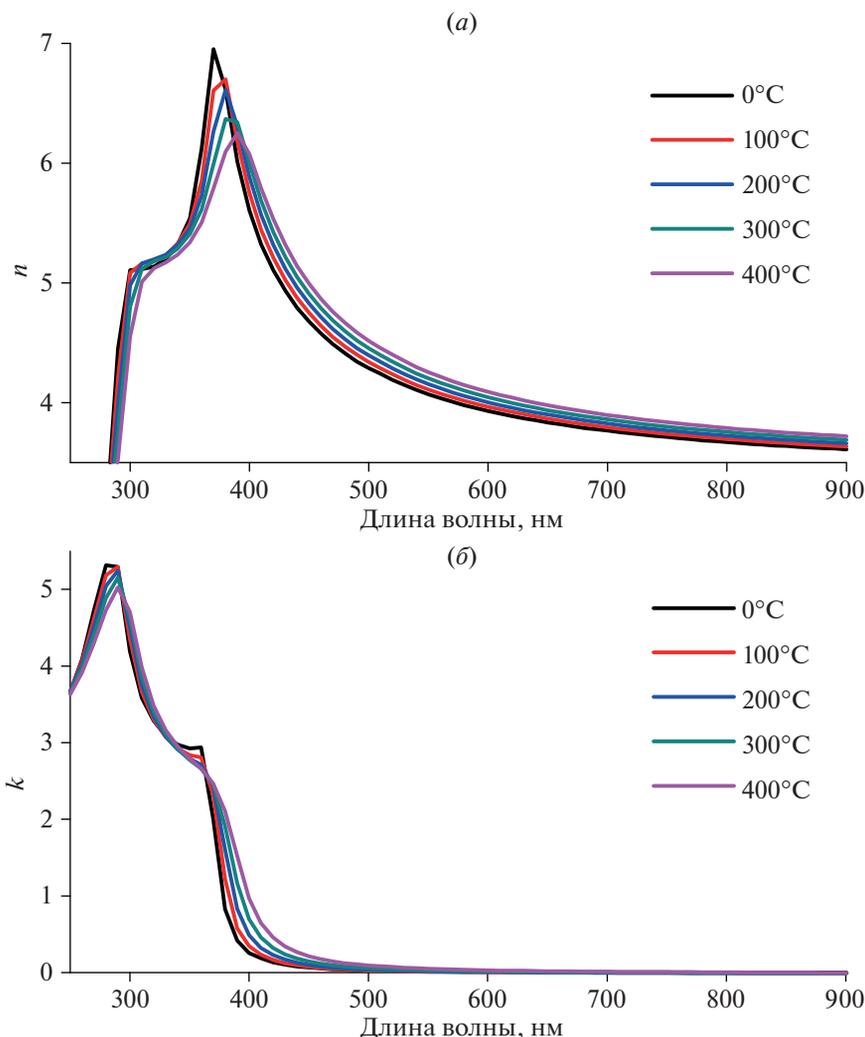


Рис. 2. Зависимость оптических констант монокристаллического кремния от температуры в исследуемом диапазоне: a – коэффициент преломления; b – коэффициент поглощения.

гаться во время адсорбции. Эти механизмы разложения могут происходить без прямой реакции с поверхностными активными группами (например, гидроксилами) и приводить к высвобождению множества побочных продуктов газовой фазы, которые в дальнейшем могут повторно адсорбироваться на поверхности и продолжать реагировать. Такое поведение приводит к множеству путей адсорбции, при которых десорбция, реадсорбция и перегруппировка на поверхности так же важны для насыщения поверхности, как и начальные реакции.

В [14] метод спектральной эллипсометрии с высоким временным разрешением был применен для исследования процесса осаждения оксида стронция SrO с использованием бис-три-изопропилциклопентадиенила стронция и паров воды H_2O . Было продемонстрировано, что спектроскопическая эллипсометрия может быть применена как неинвазивная методика для контроля поверх-

ностных реакций с устойчивой субмонослойной чувствительностью. Процесс был самоограниченным при температуре от 150 до 350°C, и наблюдалась сильная зависимость скорости роста пленки от температуры осаждения в диапазоне от 0.05 до 0.33 нм/цикл. Возможные факторы, способствующие изменению полученной скорости роста за цикл, включают многосайтовые реакции обмена лигандов, десорбцию и перегруппировку прекурсоров.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе анализируются возможности разработки методики измерения нанометровых оксидных покрытий на основе оксидов металлов с использованием спектрального эллипсометра Woollam Co. Inc. (США) модели M2000X. Источником света служит ксеноновая лампа вы-

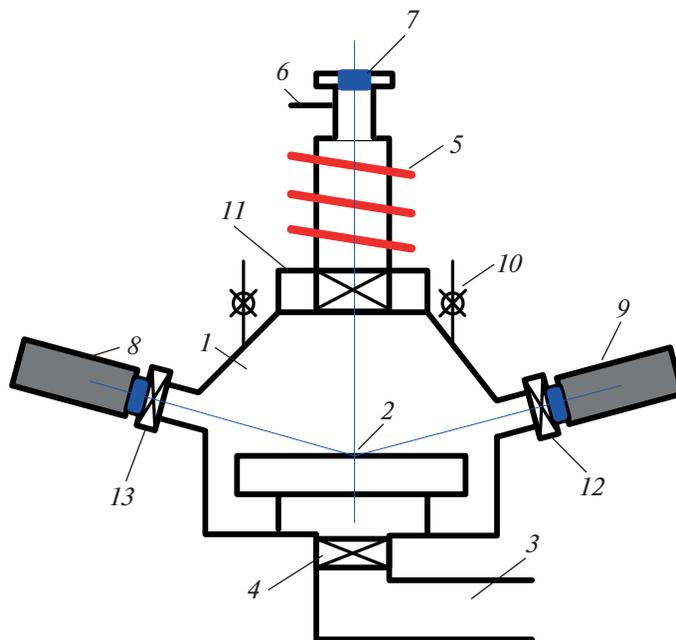


Рис. 3. Экспериментальная установка: 1 – камера реактора; 2 – образец; 3 – турбомолекулярный насос; 4 – клапан автоматического регулирования давления; 5 – индуктор источника ИСП; 6 – вход газа; 7 – оптический порт; 8, 9 – источник и приемник спектрального эллипсометра; 10 – подача прекурсоров; 11 – клапан источника, 12 и 13 – оптические порты с задвижками.

сокого давления мощностью 75 Вт. Пленки осаждали в установке FlexAl ALD (Oxford Instruments, Великобритания) (рис. 3). Измерения СЭ проводились в диапазоне длин волн 245–998 нм при угле падения 71° с временным разрешением не хуже 1 с.

Эллипсометр построен по схеме с вращающимся компенсатором. Приемником излучения служит диодная матрица. Измерение интенсивности света происходит одновременно на 479 длинах волн, равномерно по спектральному диапазону прибора. Длительность одного измерения определяется необходимой точностью измерения по отношению к шумам, зависящей от накопления сигнала. Для хорошо отражающих подложек (кремний, металлы, прозрачные слои на кремнии и т.п.) эллипсометрические кривые могут быть сняты с приемлемой точностью за время менее 1 с.

Эллипсометр допускает проведение измерений *in situ*, в частности может входить как опция при поставке оборудования атомно-слоевого осаждения пленок. Есть возможность синхронизации эллипсометрических измерений сигналом от технологического оборудования. Этот режим применяется в процессах осаждения, когда оптические окна в камеру реактора держат закрытыми в течение цикла осаждения и открывают на время эллипсометрических измерений между циклами, что предотвращает осаждение пленок на оптическом стекле окон.

Процессы плазмостимулированного атомно-слоевого осаждения оксидов алюминия, тантала, гафния и циркония проводились при температурах образца 200, 250, 300, 350, 400°С. Для исключения влияния материала подложки и ее состояния поверхности после помещения образца в камеру предварительно проводилось несколько циклов осаждения исследуемого материала. Циклограмма исходного процесса для осаждения оксида гафния приведена на рис. 4. В каждом эксперименте выполнялось 10 циклов осаждения материала, при этом эллипсометрические измерения проводились после адсорбции прекурсора и после плазменного шага, далее прекурсор дозировался еще раз, и затем проводилось длительная (2 мин) серия измерений с временным шагом около 0.5 с. Таким образом, с достаточной надежностью можно измерить относительное количество адсорбированного прекурсора, скорость роста пленки за цикл и характерное время протекания реакций прекурсора на поверхности. Поверхность камеры реактора и трубок поддерживалась при температуре 120°С для предотвращения конденсации прекурсора.

Для осаждения оксида алюминия в качестве металлоорганического прекурсора использовался триметилалюминий ($Al(CH_3)_3$). Его температура поддерживалась на значении 35°С, время дозировки составляло 20 мс, плазма кислорода возбуждалась при вложенной мощности 400 Вт и давлении 15 мТорр в течение 2 с.

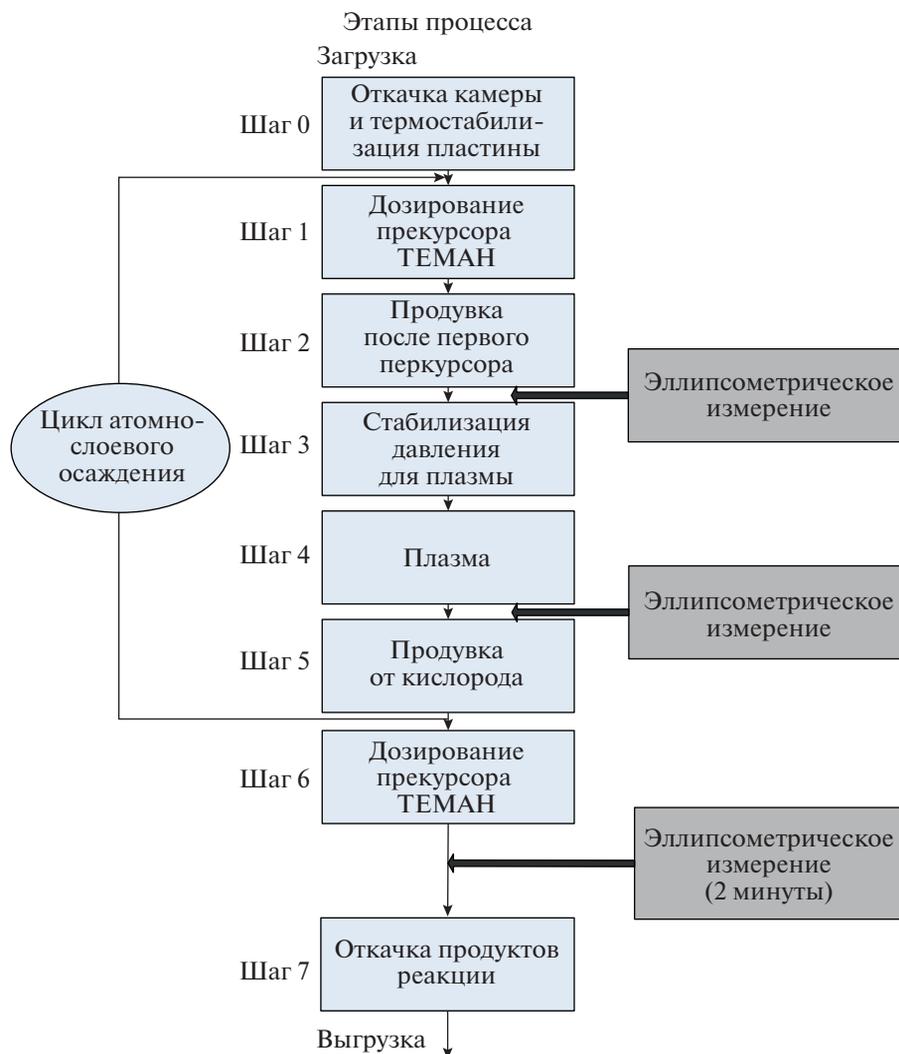


Рис. 4. Циклограмма процесса осаждения оксида гафния.

Металлоорганический прекурсор тетраэтилметиламиногафний ($\text{Hf}(\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_4)$) использовался для осаждения оксида гафния, температура прекурсора поддерживалась на значении 70°C , дозировка осуществлялась при помощи барботирования аргона через сосуд с прекурсором при потоке $250 \text{ ст. см}^3/\text{мин}$, время дозировки составляло 1000 мс , плазма кислорода возбуждалась при вложенной мощности 250 Вт и давлении 15 мТорр в течение 3 с .

Для осаждения оксида циркония был использован тетраэтилметиламиноцирконий $\text{Zr}(\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_4)$. Параметры процесса были такими же, как для оксида гафния за исключением времени дозирования прекурсора, которое составляло 1100 мс .

Оксида тантала осаждался с использованием трет-бутилимидо-трис(диметиламино)тантала ($\text{V}(\text{C}_4\text{H}_9\text{N})\text{Ta}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$), температура прекурсора

поддерживалась на значении 60°C , время дозировки составляло 3000 мс , плазма кислорода возбуждалась при вложенной мощности 300 Вт и давлении 15 мТорр в течение 3 с .

Указанные параметры процессов были установлены при проведении оптимизации процессов для получения наиболее однородных пленок с минимальными токами утечки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измеренные значения толщины пленок в ходе процесса (кажущаяся толщина слоя диэлектрика и адсорбированного прекурсора) в зависимости от времени приведены на рис. 5. Для всех исследованных процессов в диапазоне температур $200\text{--}400^\circ\text{C}$ наблюдается линейный рост пленки — приращение толщины пленки за цикл не зависит от номера цикла, но зависит от температуры об-

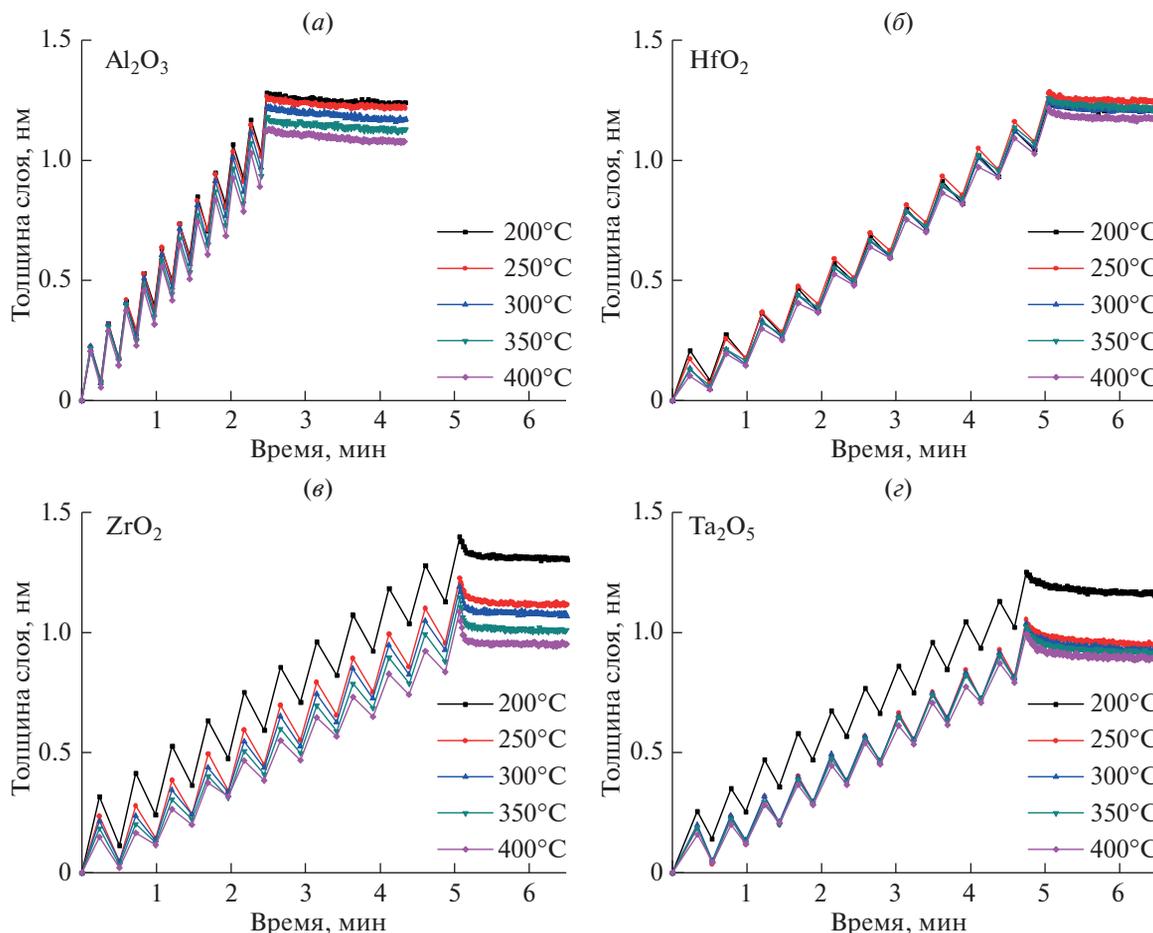


Рис. 5. Кажущаяся толщина слоя диэлектрика и адсорбированного прекурсора при осаждении: *а* – Al_2O_3 , *б* – HfO_2 , *в* – ZrO_2 , *г* – Ta_2O_5 . Показаны 10 циклов осаждения и процесс десорбции или химической модификации прекурсора после последнего полуцикла.

разца. Также проявляется и зависимость кажущейся толщины адсорбированного прекурсора от температуры. Для всех процессов наблюдается снижение скорости роста пленки при повышении температуры, причем для оксида циркония и оксида тантала это явление носит пороговый характер – скорость роста резко падает при повышении температуры выше 200°C . Это можно объяснить тем, что при температуре 200°C физисорбированные молекулы прекурсора не успевают покинуть образец на этапе продувки реактора.

Рис. 6а показывает среднюю скорость роста пленки за цикл. Для оксидов алюминия, тантала и циркония наблюдается уменьшение скорости роста с повышением температуры, для оксида гафния – обратная ситуация. Нужно отметить, что результирующая скорость роста определяется двумя конкурирующими процессами. С одной стороны десорбция прекурсора в неизменном виде приводит к уменьшению толщины пленки, что должно проявляться при росте температуры, с другой стороны, если происходит декомпозиция прекурсора

или образование химических связей с нижележащими молекулами, то рост температуры, активируя эти процессы, будет приводить к увеличению скорости роста пленки за цикл.

На рис. 6б видно монотонное снижение равновесного количества адсорбированного прекурсора с ростом температуры, выраженное для всех процессов кроме случая роста пленки оксида алюминия.

Кроме этого, по графиками рис. 4 можно определить скорость десорбции прекурсора в вакуум после последнего шага дозирования прекурсора, а по ней энергию активации десорбции. В этом случае термическая зависимость скорости десорбции описывается соотношением Аррениуса:

$$\ln\left(\frac{\dot{\theta}}{\theta}\right) = A - \frac{E_a}{RT}, \tag{9}$$

где θ – степень заполнения поверхности адсорбатом, E_a – энергия десорбции, R – универсальная газовая постоянная.

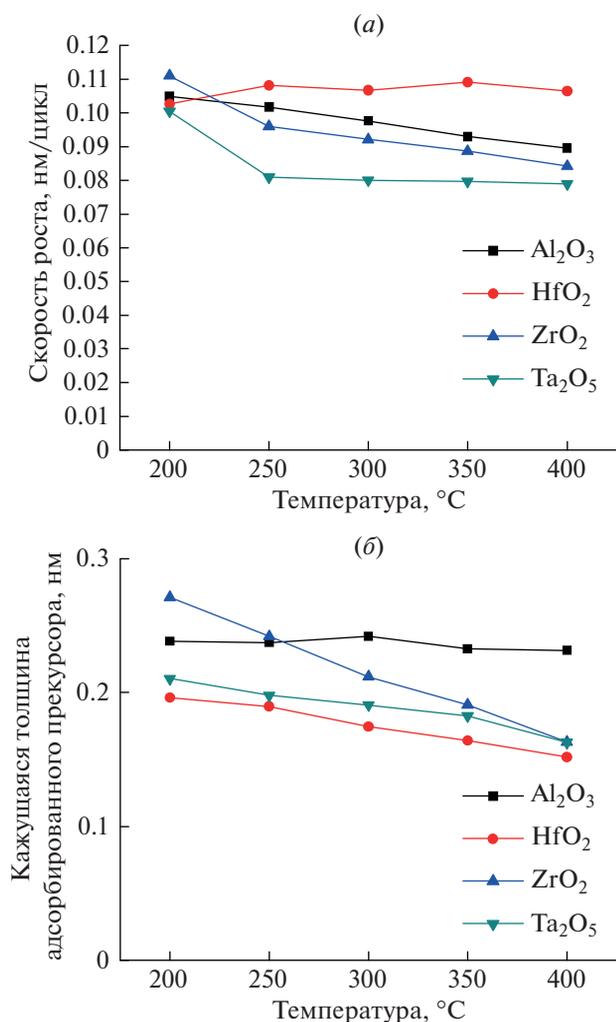


Рис. 6. Характеристики процесса атомно-слоевого роста: *a* – средняя скорость роста за цикл и *b* – кажущаяся толщина адсорбирующегося прекурсора.

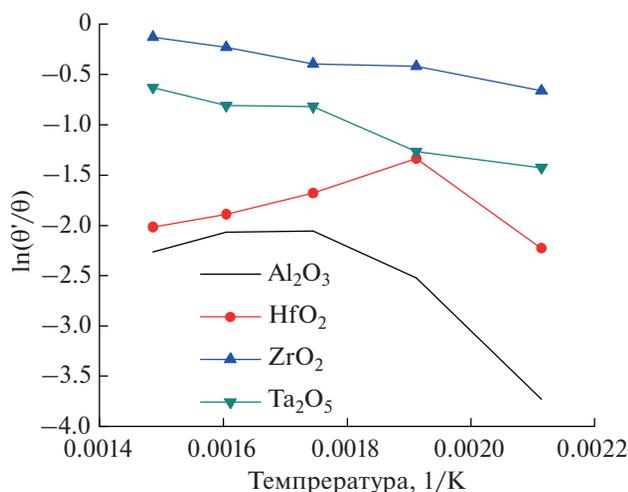


Рис. 7. График Аррениуса для десорбции прекурсоров.

Для определения энергии десорбции каждого прекурсора был построен график в аррениусовских координатах в зависимости от обратной температуры (рис. 7). Видно, что для прекурсоров тантала и циркония во всем исследованном диапазоне температур наблюдается аррениусовская зависимость, из которой можно получить значения энергий активации (для прекурсора тантала $E_a = 10.9$ кДж/моль, для прекурсора циркония $E_a = 10.0$ кДж/моль). Для прекурсоров гафния и алюминия аррениусовский характер зависимости наблюдается только для низких температур (для прекурсора гафния $E_a = 24.7$ кДж/моль, для прекурсора циркония $E_a = 33.8$ кДж/моль), при температурах свыше 350°C доминирует процесс термического разложения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы возможности метода спектральной эллипсометрии для прецизионных измерений при разработке и исследовании технологических процессов атомно-слоевого осаждения в микроэлектронике. Показана применимость метода для тонких диэлектрических слоев приборов микроэлектроники. Приведены результаты измерений *in situ* для процессов плазмостимулированного атомно-слоевого осаждения оксидов алюминия, тантала, гафния и циркония на поверхности монокристаллического кремния (100).

Показано, что наблюдается линейный рост пленки с увеличением количества циклов. Измерены температурные зависимости скорости роста пленки за цикл, а также количества адсорбирующегося прекурсора. Показано, что для триметилалюминия и тетраэтилметиламиногафния по сравнению с механизмом десорбции более важную роль играет механизм термического разложения, при котором атом металла остается на поверхности.

Точность метода позволяет измерять скорость роста за цикл, и наблюдать адсорбцию прекурсора и его десорбцию в зависимости от температуры образца. Полученные результаты могут быть применены для оптимизации и теоретических исследований процессов атомно-слоевого осаждения диэлектриков в высокоаспектные структуры.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № 0066-2019-0004 (обеспечение работы оборудования), частично поддержана РФФИ, грант № 18-37-00354 мол_а (проведение эксперимента и расчеты).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. International Roadmap for Devices and Systems (IRDS™). 2017 Edition. Beyond CMOS. 50 p. <https://irds.ieee.org/editions/2017>

2. *George S.M.* Atomic Layer Deposition: An Overview // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. P. 111–131.
3. *Kim H., Oh I.-K.* Review of plasma-enhanced atomic layer deposition: Technical enabler of nanoscale device fabrication // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2014. V. 53. P. 03DA01.
4. *Mackus A.J.M., Merckx M.J.M., Kessels W.M.M.* From the Bottom-Up: Toward Area-Selective Atomic Layer Deposition with High Selectivity // *Chemistry of Materials.* 2019. V. 31(1). P. 2–12.
5. *Fujiwara H.* Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications // John Wiley & Sons, Chichester, England; Hoboken, NJ, 2007. P. 392. ISBN: 978-0-470-01608-4.
6. *Mameli A., Merckx M.J.M., Karasulu B., Roozeboom F., Kessels E.M.M., Mackus A.J.M.* Area-Selective Atomic Layer Deposition of SiO₂ Using Acetylacetone as a Chemoselective Inhibitor in an ABC-Type Cycle // *ACS Nano.* 2017. V. 11(9). P. 9303–9311.
7. *Langereis E., Heil S.B.S., Knoops H.C.M., Keuning W., van de Sanden M.C.M., Kessels W.M.M.* In situ spectroscopic ellipsometry as a versatile tool for studying atomic layer deposition // *J. Physics D: Applied Physics.* 2009. V. 42. P. 73001.
8. *Clemente I.E., Miakonkikh A.V.* Application of spectral ellipsometry to in situ diagnostics of atomic layer deposition of dielectrics on Silicon and AlGa_N // *Proc. of SPIE.* 2016. V. 10224. P. 1022425-1–1022425-7.
9. *Аззам Р., Башара Н.* Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981. 583 с.
10. *Rothen A.* The ellipsometer, an apparatus to measure thicknesses of thin surface films // *Rev. Sci. Instr.* 1945. V. 16. P. 26.
11. Complete EASE™ Data Analysis Manual / By J.A. Woollam Co., Inc. 2009. 266 p.
12. *Швец В.А., Снесивцев Е.В., Рыхлицкий С.В., Михайлов Н.Н.* Эллипсометрия – прецизионный метод контроля тонкопленочных структур с субнанометровым разрешением // *Российские нанотехнологии.* 2009. Т. 9. № 3–4. С. 72–84.
13. *Weckman T., Laasonen K.* First principles study of the atomic layer deposition of alumina by TMA–H₂O-process // *Phys. Chem.* 2015. V. 17. P. 17322–17334.
14. *Wang H., Jiang X., Willis B.* Real-time spectroscopic ellipsometric investigation of adsorption and desorption in atomic layer deposition: A case study for the strontium bis(triisopropylcyclopentadienyl)/water process // *J. Vacuum Science & Technology A.* 2012. V. 30. P. 01A133.

УДК 621.382

ТРАНСФОРМАЦИЯ СПЕКТРОВ НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ СУШКИ ДИАЗОХИНОН-НОВОЛАЧНОГО ФОТОРЕЗИСТА

© 2021 г. Д. И. Бринкевич^а, С. Д. Бринкевич^{а, *}, А. Н. Петлицкий^{б, **}, В. С. Просолович^а^аБелорусский государственный университет, Минск, 220030 Беларусь^бГЦ “Белмикрoанализ” ОАО “ИНТЕГРАЛ” – управляющая компания холдинга “ИНТЕГРАЛ”, Минск, Беларусь

*E-mail: brinkevichsd@bsu.by

**E-mail: petan@tut.by

Поступила в редакцию 30.11.2020 г.

После доработки 16.12.2020 г.

Принята к публикации 29.12.2020 г.

Методом ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) исследованы растворы и пленки позитивного диазохинон-новолачного фоторезиста ФП9120. В спектрах НПВО раствора фоторезиста доминирующими являются полосы 966, 1110, 1240 и 1735 см⁻¹, обусловленные поглощением растворителя – 1-метокси-2-пропилацетата. Полное удаление растворителя из пленок фоторезиста толщиной 1.0–5.0 мкм происходит в процессе сушки при температурах ~90°C продолжительностью 1 ч. Детектировать остаточный растворитель в твердых пленках фоторезиста предпочтительнее всего по полосе 966 см⁻¹. Интенсивность колебаний, связанных с ароматическими кольцами (полосы в диапазоне 1510–1610 см⁻¹), после сушки увеличивается. Полоса 1452 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями, связанными с СН₂-мостиком между ароматическими кольцами фенолформальдегидной смолы, после сушки расщепляется на 2 полосы.

Ключевые слова: спектр нарушенного полного внутреннего отражения, НПВО, диазохинон-новолачный фоторезист, кремний

DOI: 10.31857/S0544126921040037

ВВЕДЕНИЕ

Диазохинон-новолачные (ДХН) резисты являются наиболее распространенными фоторезистами (ФР) [1, 2]. В настоящее время они используются при производстве более 80% интегральных микросхем в мире. Как правило, ДХН-резисты состоят из 3 компонентов: органического растворителя (обычно ацетаты, простые эфиры гликолей или их смеси), новолачной смолы (связующее или матрица, отвечающая за пленкообразующие свойства) и производных нафтинондиазида (светочувствительный компонент). Позитивный фоторезист марки ФП9120 представляет собой композит из фенол- и крезолоформальдегидных смол и светочувствительного *o*-нафтинондиазида. В качестве растворителя обычно используется высокоочищенный 1-метокси-2-пропилацетат (МПА) [3].

Определяющим этапом формирования пленок фоторезиста на кремнии является сушка, качество которой существенно влияет на все последующие операции литографии. Сушка уменьшает внутренние напряжения в пленке фоторезиста и усиливает адгезию ФР к кремниевой подложке. Основным требованием к сушке является полное

удаление растворителя, так как он снижает фотоувствительность ДХН-резиста [4].

Метод ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) не требует специальной подготовки образцов, является экспрессным исследованием и позволяет получать информацию о составе и структуре сложных органических соединений и их смесей в твердом и жидком агрегатном состоянии [5]. Отметим, что ранее метод НПВО применялся для исследования радиационно-индуцированных процессов при ионной имплантации и γ -облучении пленок ДХН-резистов, нанесенных на пластины монокристаллического кремния [6–9].

Цель настоящей работы – исследование методом НПВО процессов, протекающих при сушке диазохинон-новолачного фоторезиста марки ФП9120.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Спектры НПВО растворов и пленок фоторезиста (ФР), а также структур фоторезист/кремний, регистрировались в диапазоне волновых чисел $\nu = 400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре ИК-Фурье спектрофотометром ALPHA (Bruker-

OptikGmbH). Разрешение было не хуже 2 см^{-1} , количество сканов – 24. Коррекция фона проводилась перед каждым измерением.

Сушка фоторезиста осуществлялась в сушильном шкафу при температуре 60°C длительностью 4 ч на стеклянной пластине. Затем отвердевшую пленку фоторезиста отделяли от стеклянной пластины для проведения измерений спектров НПВО. Структуры фоторезист/кремний формировались методом центрифугирования [10]. В качестве подложек использовались пластины кремния *n*-типа ($\rho = 4.5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$). После формирования пленки ФР на рабочей стороне пластины проводилась ее сушка в течение 50–55 мин при температуре 88°C .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В спектрах НПВО растворов ФР доминирующими являются полосы 966 , ~ 1110 , ~ 1240 и 1735 см^{-1} (рис. 1). Они соответствуют наиболее интенсивным полосам поглощения растворителя – 1-метокси-2-пропилацетата (рис. 2), составляющего около 70% от общей массы раствора фоторезиста [3]. Энергетическое положение наиболее интенсивных полос растворителя и доминирующих полос растворов ФР полностью совпадают, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия растворителя с полимерным композитом фоторезиста. После сушки интенсивность указанных полос существенным образом (от 2 до 10 раз) снижается. При этом растет фоновое поглощение во всем диапазоне волновых чисел (рис. 1), что может быть обусловлено ухудшением контакта и, соответственно, увеличением рассеяния на границе раздела фоторезист/призма спектрометра. Температура сушки не оказывает существенного влияния на фоновое поглощение пленок ФР в твердом агрегатном состоянии (рис. 3).

Наиболее существенно (в >10 раз) в процессе сушки при 60°C длительностью 4 ч снижается интенсивность полосы 966 см^{-1} (рис. 1а). После термообработки при $t = 88^\circ\text{C}$ в течение 55 мин указанная полоса исчезает из спектра НПВО (рис. 2б). Она отнесена к колебаниям С–С–О группы [11, 12], присутствующей в метоксипропилацетате. В других компонентах ФР такой группы нет, поэтому при сушке эта полоса полностью исчезает из спектра НПВО и по ней можно судить о наличии остаточного растворителя в твердых пленках фоторезиста.

Наиболее интенсивные полосы раствора фоторезиста при ~ 1110 и $\sim 1240 \text{ см}^{-1}$, обусловлены симметричными и антисимметричными валентными колебаниями С–О связей в сложных эфирах [11]. После сушки при 60°C их интенсивность снижается примерно в ~ 2 раза (рис. 1а), полосы расщепляются, у них появляется по 2 дополни-

тельных максимума – 1097 и 1076 см^{-1} у полосы 1110 см^{-1} , а также 1230 и 1260 см^{-1} – у полосы 1240 см^{-1} . После повышения температуры до 88°C полосы 1110 и 1240 см^{-1} исчезают из спектра НПВО (рис. 3а). В диапазоне волновых чисел 1150 – 1200 см^{-1} после сушки 60°C проявляется новая полоса с максимумом 1175 см^{-1} (рис. 1а), которая после термообработки при 88°C становится доминирующей в указанном диапазоне волновых чисел (рис. 3а). Полученные экспериментальные результаты могут быть обусловлены тем, что С–О связи имеются не только у растворителя, но и у других компонентов ФР, в частности, у фенол- и крезолоформальдегидных смол. Частоты колебаний С–О связи зависят от ближайшего окружения и в смолах они будут отличаться от $\nu_{\text{C-O}}$ в растворителе. При испарении растворителя в спектре НПВО в рассматриваемом диапазоне волновых чисел начинают доминировать колебания С–О связей в *o*-нафтхинондиазиде и в фенольной группе смолы.

Третья по интенсивности в растворе ФР полоса с максимумом 1735 см^{-1} обусловлена колебаниями С=О связей в ацетатах [11]. После сушки при 60°C ее интенсивность снижается более чем в 3 раза и в этом диапазоне волновых чисел доминирующей становится полоса с максимумом 1705 см^{-1} , связанная с колебаниями С=О связей в ароматических соединениях (рис. 1а). Полоса с максимумом 1735 см^{-1} полностью исчезает из спектра НПВО после сушки при 88°C (рис. 3а), что свидетельствует о полном удалении растворителя при этой температуре.

К полосам, связанным с растворителем, можно также отнести полосу $\sim 1020 \text{ см}^{-1}$, обусловленную деформационными колебаниями С–С–Н групп [12]. Ее интенсивность в процессе сушки снижается (рис. 1а), а максимум смещается к 1015 см^{-1} . Однако указанная полоса полностью не исчезает из спектра при сушке. Это обусловлено тем, что указанную группу можно выделить также в составе крезоло- и фенолформальдегидных смол.

Приведенные экспериментальные данные позволяют утверждать, что для полного удаления растворителя из ФР необходима сушка при 88°C длительностью до 1 ч. При 60°C даже длительная (до 4 ч) термообработка в сушильном шкафу не приводит к полному удалению растворителя – исчезновению полос 966 и 1736 см^{-1} из спектра НПВО. Детектировать остаточный растворитель в твердом ФР лучше всего по полосе 966 см^{-1} . Она не имеет близкорасположенных полос от других компонентов ДХН-резиста.

Интенсивность полос, связанных с ароматическими кольцами после сушки увеличивается. Это справедливо как для пульсационных колебаний углеродного скелета (полосы в диапазоне 1540 – 1610 см^{-1}), так и валентных колебаний аро-

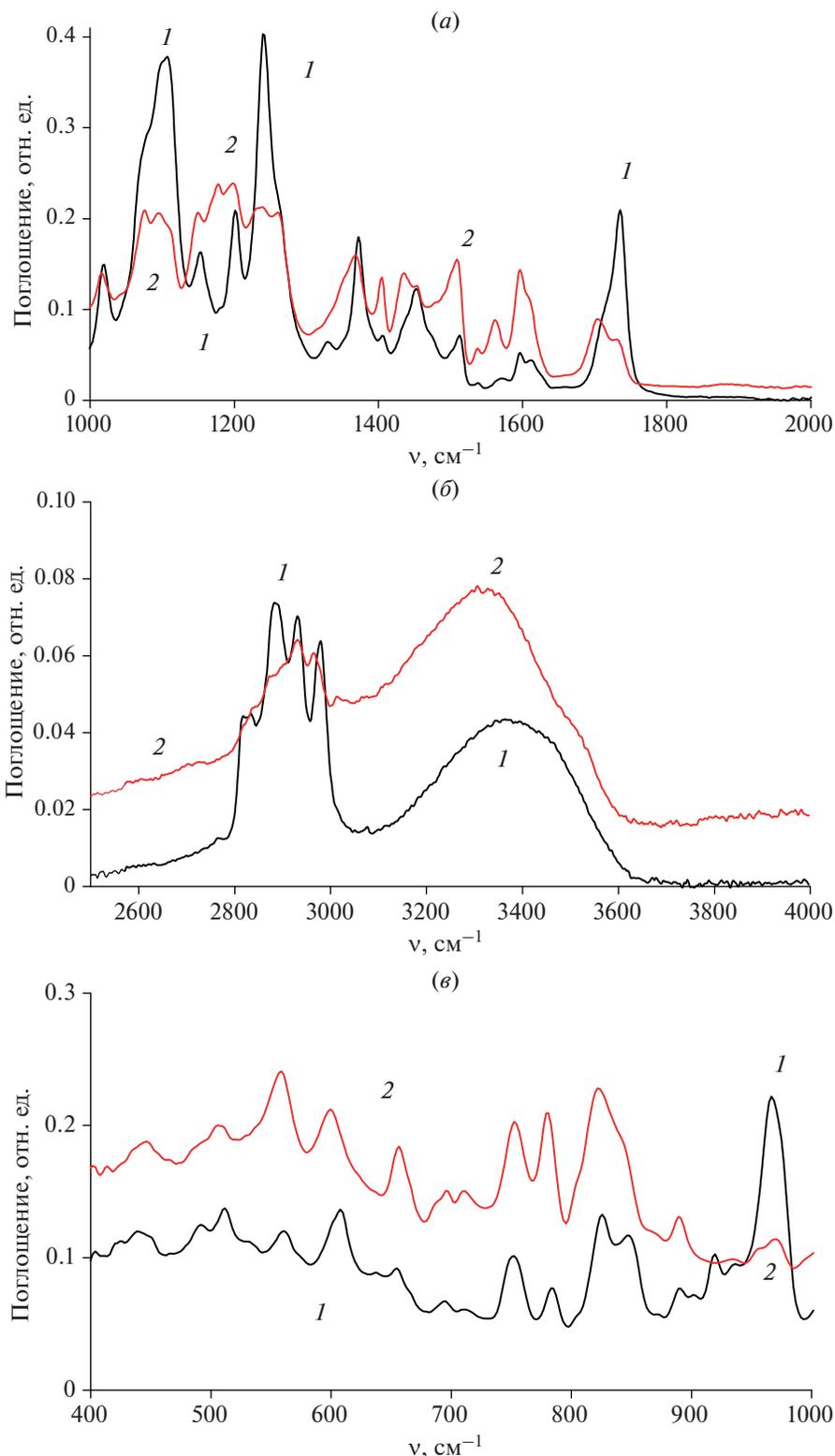


Рис. 1. Спектры НПВО жидкого (1) и высушенного при 60°C (2) фоторезиста в диапазонах волновых чисел от 1000 до 2000 cm^{-1} (а), от 2550 до 4000 cm^{-1} (б), от 400 до 1000 cm^{-1} (в).

матического кольца (полоса 1506 cm^{-1}) [13]. Полоса 1452 cm^{-1} , обусловленная валентными колебаниями, связанными с CH_2 -мостиком между аромати-

ческими кольцами фенолформальдегидной смолы [14], после сушки расщепляется на 2 полосы, причем интенсивность новой полосы 1435 cm^{-1} су-

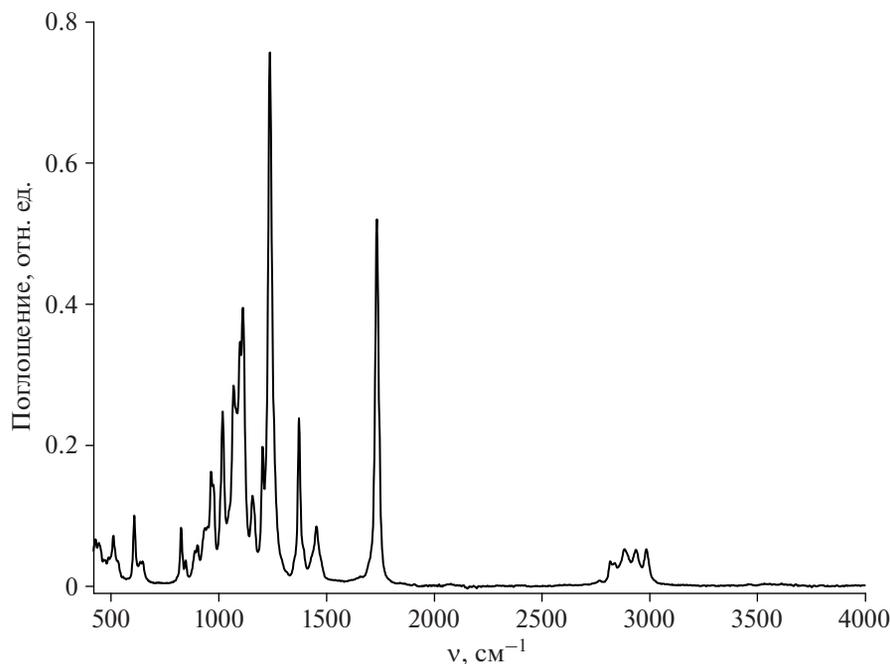


Рис. 2. Спектр НПВО 1-метокси-2-пропилацетата.

щественно превышает интенсивность полосы 1452 см^{-1} (рис. 1а). Отметим, что в спектре растворителя МПА наблюдается относительно слабая полоса с максимумом 1454 см^{-1} (рис. 2). Поэтому интенсивность полосы 1452 см^{-1} после сушки раствора ФР едва видна на фоне полосы 1435 см^{-1} .

Причина наблюдавшегося расщепления полосы 1452 см^{-1} в процессе формирования пленки ФР до конца не ясна и может быть связана с принципиально разными процессами. Во-первых, уменьшение частоты колебаний на 17 см^{-1} может быть обусловлено изменением угла мостиковой $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ связи между фенольными фрагментами. С учетом sp^3 -гибридизации атома углерода валентный угол $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ связи должен составлять $109^\circ 28'$. При этом все атомы углерода в составе фенольных колец обладают sp^2 -гибридизацией и расположены в плоскости. В процессе формирования пленки образуется более плотная упаковка полимерного композита. Возникающая при этом деформация может приводить к изменению угла связи в мостиковых $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ фрагментах, что обуславливает снижение частоты колебаний этого фрагмента. Во-вторых, атомы водорода в $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ мостиковых группах обладают слабой $\text{C}-\text{H}$ кислотностью и потенциально могут участвовать в образовании межмолекулярных водородных связей с электроно-донорными атомами. Изменение частоты колебаний $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ мостиковой группы может быть обусловлено и химической модификацией ее структуры. Например, в работе [15] авторы отмечали возможность присо-

единения нафтохинондиазида по $-\text{CH}_2-$ фрагментам фенолформальдегидной смолы.

Полоса с максимумом $\sim 1372\text{ см}^{-1}$ при сушке уширяется, ее максимум смещается в низкоэнергетичную область на 6 см^{-1} , а интенсивность слабо снижается (рис. 1а). Узкая полоса средней интенсивности с максимумом 1372 см^{-1} присутствует в спектре растворителя (рис. 2). Она соответствует колебаниям $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ группы в ацетатах [11]. С другой стороны, в этой же области в пленках ДХН-резистов ранее [16] отмечалось 2 вида колебаний – полоса с максимумом $\sim 1373\text{ см}^{-1}$, которая соответствует деформационным плоскостным колебаниям $\text{O}-\text{H}$ -связей в фенольной группе [14] и полоса с максимумом $\sim 1360\text{ см}^{-1}$, отнесенная к колебаниям $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ в фуране [11, 13] и, вероятно, связанная с кислородными мостиками между ароматическими фрагментами ФР. В твердом агрегатном состоянии в фенолформальдегидном компоненте ФР наблюдается образование межмолекулярных связей, осуществляемых через фенольную гидроксильную группу [17]. При определенных условиях синтеза полимерного композита ФР может наблюдаться сшивка молекул смолы через атом кислорода фенольной группы с образованием $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ фрагментов, что приводит к появлению полосы с максимумом $\sim 1360\text{ см}^{-1}$.

После сушки существенно снижается интенсивность полос в диапазоне волновых чисел $\nu = 2800-3000\text{ см}^{-1}$, обусловленных валентными асимметричными и симметричными колебаниями $\text{C}-\text{H}$ связей (рис. 1б). Наиболее интенсивная полоса с максимумом 2882 см^{-1} исчезает из спек-

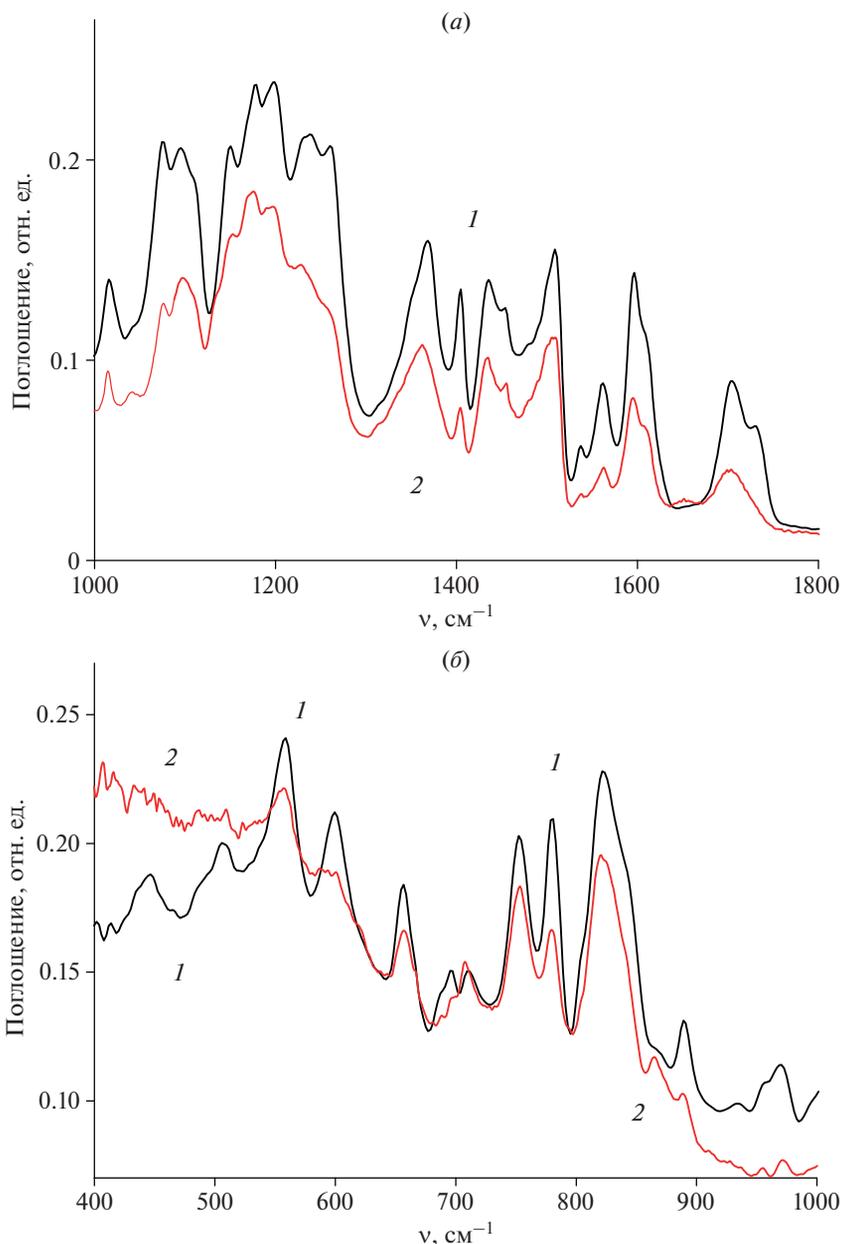


Рис. 3. Спектры НПВО высушенного при 60°C (1) и 88°C (2) фоторезиста в диапазонах волновых чисел от 1000 до 1800 см^{-1} (а) и от 400 до 1000 см^{-1} (б).

тра НПВО. В спектре остаются только полосы, обусловленные метиленовой CH_2 ($\sim 2925 \text{ см}^{-1}$) и метильной CH_3 ($\sim 2960 \text{ см}^{-1}$) группами. Отметим, что при сушке максимум полосы метильной группы смещается в низкоэнергетичную область на $14\text{--}18 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1б). Для метиленовой группы смещение менее выражено — до 6 см^{-1} . При этом, энергетическое положение полос колебаний C—H связей в спектрах 1-метокси-2-пропилацетата (рис. 2) и раствора ФР (рис. 1б) совпадает, слабо изменяется только соотношение их интенсивностей. Это может служить дополнительным подтверждением отсутствия межмолекулярного вза-

имодействия растворителя и полимерного композита ФР. В высушенном ФР наблюдаются только полосы связанных с ароматическим кольцом метиленовых и метильных групп крезолоформальдегидных смол.

Деформационные внеплоскостные колебания C—H связей наблюдаются в диапазоне волновых чисел $650\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ [13]. В растворе ФР в этом диапазоне присутствует ряд полос средней и слабой интенсивности, которые при сушке ведут себя по-разному (рис. 1б). Интенсивность полос 820 и 750 см^{-1} , обусловленных внеплоскостными деформационными колебаниями пара- и ортоза-

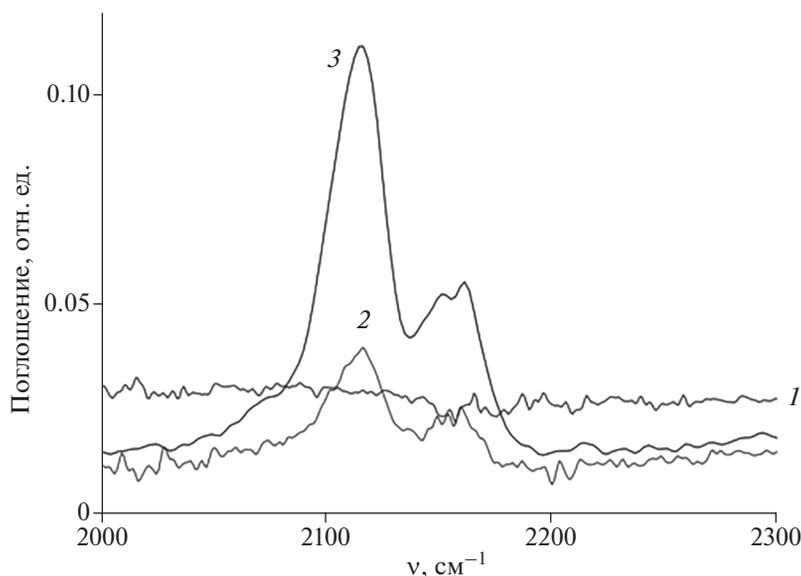


Рис. 4. Полоса валентных колебаний двойных куммулятивных C=C=O связей в свежеприготовленном фоторезисте (1), после выдержки при комнатном освещении в 1 ч (2) и сушки в сушижаровом шкафу при 60°C на протяжении 4 ч (3).

мешенного фенольного кольца [15], в процессе сушки практически не изменяется. У полос слабой интенсивности с максимумами 450, 510, 690, 847 и 920 см⁻¹ при сушке интенсивность снижается и после термообработки при температуре 88°C они исчезают из спектра НПВО. Отмеченные выше полосы наблюдаются и в спектре НПВО растворителя (рис. 2) и, вероятнее всего, их исчезновение из спектра после сушки обусловлено удалением растворителя. Интенсивность полос 708 и 885 см⁻¹ наоборот увеличивается при сушке. Полоса 708 см⁻¹ отнесена к деформационным колебаниям C–H связей мостиковой метиленовой группы фенолформальдегидной смолы [14]. Полосы 550, 650 и 783 см⁻¹ ведут себя при сушке нестабильно – при 60°C их интенсивность растет (рис. 1б), а при 88°C снижается (рис. 2б). Природа этих полос НПВО окончательно не установлена, что затрудняет анализ механизмов их трансформации в процессе термообработки. Отметим, что полосы 708, 750 и 820 см⁻¹ наблюдаются в спектрах всех образцов, в том числе в пленках ФР на кремнии. Остальные полосы в спектрах НПВО появляются эпизодически.

В области валентных колебаний OH групп в растворах ФР наблюдалась только широкая полоса $\nu = 3600\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ с максимумом $\sim 3380\text{ см}^{-1}$, обусловленная колебаниями OH групп, участвующих в образовании водородных связей (рис. 1б). Полос колебаний свободных OH групп не обнаружено. После сушки максимум этой полосы смещается в низкоэнергетическую область до значений 3310–3320 см⁻¹.

В этот же диапазон волновых чисел попадают валентные симметричные ($\nu_{\text{sy}} = 3756\text{ см}^{-1}$) и асси-

метричные ($\nu_{\text{as}} = 3656\text{ см}^{-1}$) колебания молекул воды [11]. Из рис. 1б видно, что в диапазоне волновых чисел 3700–3800 см⁻¹ полос поглощения не наблюдается. Это говорит о том, что как в растворах, так и в пленках ФР молекулы H₂O в свободном состоянии отсутствуют. Однако не исключено наличие воды в связанном состоянии. В этом случае значения ν_{sy} будут попадать в полосу связанных O–H колебаний $\nu = 3600\text{--}3100\text{ см}^{-1}$.

Следует отдельно остановиться на поведении полосы с максимумом $\sim 2115\text{ см}^{-1}$ (рис. 3). В свежеприготовленном фоторезисте она обычно не наблюдается. При хранении/облучении видимым светом ее интенсивность возрастает с течением времени. Так после выдержки при комнатном освещении в течение 1–3 ч она хорошо видна в спектре НПВО (кривые 1, 2 рис. 4). После сушки в сушижаровом шкафу при 60°C в течение 4 ч ее интенсивность существенно возрастает (кривая 3 рис. 4). В свежеприготовленных структурах фоторезист/кремний (после сушки при 88°C) эта полоса отсутствует. Отметим, что при хранении на свету структур фоторезист/кремний ее интенсивность растет в 2–4 раза медленнее, чем в жидком ФР. Термообработка при температурах 90–125°C и γ -облучение дозой свыше 10 кГр приводили к снижению интенсивности указанной полосы вплоть до исчезновения из спектра НПВО. Эта полоса была отнесена [9] к валентным колебаниям двойных куммулятивных C=C=O связей в кетене, который образуется при освещении светочувствительного компонента ФР – *o*-нафтохинондиазида [1, 2]. Она может быть использована для анализа качества (сохранности) ФР и структур фоторезист/кремний.

Синхронно с полосой 2115 см^{-1} изменяется интенсивность полосы с максимумом 1403 см^{-1} (рис. 1а), что позволило также связать ее с образованием кетена [9, 18]. Однако она менее пригодна для анализа качества ФР, поскольку в этом диапазоне возможно наложение других более интенсивных полос с близким энергетическим положением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В спектрах НПВО раствора фоторезиста доминирующими являются полосы 966 , 1110 , 1240 и 1735 см^{-1} . Они обусловлены растворителем – 1-метокси-2-пропилацетатом, составляющим около 70% от общей массы раствора фоторезиста. После сушки их интенсивность существенным образом (от 2 до 10 раз) снижается. Наиболее существенно при сушке снижается интенсивность полосы 966 см^{-1} . После термообработки 88°C длительностью 55 мин указанная полоса исчезает из спектра НПВО. Анализ полученных экспериментальных данных указывает на то, что сушка при 60°C длительностью 4 ч не полностью удаляет растворитель из фоторезиста. Это происходит только в процессе термообработки при температурах $\sim 90^\circ\text{C}$ длительностью ~ 1 ч. Детектировать остаточный растворитель в твердом фоторезисте предпочтительнее по полосе 966 см^{-1} . Она не имеет близкорасположенных полос НПВО, обусловленных другими компонентами фоторезиста. Интенсивность полос, связанных с ароматическими кольцами после сушки увеличивается. Это справедливо как для пульсационных колебаний углеродного скелета (полосы в диапазоне $1540\text{--}1610\text{ см}^{-1}$), так и валентных колебаний ароматического кольца (полоса 1510 см^{-1}). Полоса 1452 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями связанного с CH_2 -мостиком ароматического кольца фенолформальдегидной смолы, после сушки расщепляется на 2 полосы, что может быть связано с изменением угла $\text{C}\text{--}\text{CH}_2\text{--}\text{C}$ связи между ароматическими кольцами, межмолекулярными взаимодействиями с участием $\text{--CH}_2\text{--}$ мостика или взаимодействием с нафтиондиазидом.

Авторы выражают благодарность Е.В. Гринюку за помощь при проведении измерений спектров НПВО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Morshed M.M., Daniels S.M.* Effect of positive photoresist on silicon etching by reactive ion etching process // *IEEE Trans. on Plasma Science*. 2010. V. 38. № 6. P. 1512–1516.
2. *Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Вабищевич Н.В., Оджаев В.Б., Просолович В.С.* Ионная имплантация позитивных фоторезистов // *Микроэлектроника*. 2014. Т. 43. № 3. С. 193–199.
3. <https://frast.ru/tu9120.pdf>.
4. *Лапишинов Б.А.* Технология литографических процессов. Учебное пособие. М., 2011. 95 с.

5. *Беккер Ю.* Спектроскопия. М.: Техносфера, 2009. (*Bocker J.* Spektroskopie. Vogel Industrie Medien GmbH & CoKG. Wurzburg (Germany). 1997.)
6. *Бринкевич С.Д., Бринкевич Д.И., Просолович В.С.* Модификация пленок диазохинон-новолачного фоторезиста имплантацией ионов сурьмы // *Микроэлектроника*. 2021. Т. 50. № 1. С. 32–37.
7. *Brinkevich S.D., Grinyuk E.V., Brinkevich D.I., Sverdlov R.L., Prosolovich V.S., Pyatlitski A.N.* Mechanism of the Adhesive Interaction of Diazoquinone-Novolac Photoresist Films with Monocrystalline Silicon // *J. Applied Spectroscopy*. 2020. V. 87. № 4. P. 647–651.
8. *Вабищевич С.А., Вабищевич Н.В., Эспиноза Де Лос Монтеро Г.А., Бринкевич Д.И., Просолович В.С.* Радиационно-индуцированные процессы в пленках диазохинон-новолачного резиста на кремнии при имплантации ионов Ag^+ // *Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. Физика* 2020. № 4. С. 43–47.
9. *Бринкевич С.Д., Гринюк Е.В., Бринкевич Д.И., Просолович В.С.* Модификация пленок диазохинон-новолачного фоторезиста за область внедрения ионов B^+ // *Химия высоких энергий*. 2020. Т. 54. № 5. С. 377–386.
10. *Бринкевич Д.И., Харченко А.А., Просолович В.С., Оджаев В.Б., Бринкевич С.Д., Янковский Ю.Н.* Модификация спектров отражения пленок диазохинон-новолачного фоторезиста при имплантации ионами бора и фосфора // *Микроэлектроника*. 2019. Т. 48. № 3. С. 235–239.
11. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012.
12. *Бобкова Е.Ю., Васильева В.С., Ксенофонтов М.А., Умрейко Д.С.* Влияние агрегатного состояния на спектральные характеристики фенола // *Вестник БГУ. Сер. 1*. 2008. № 1. С. 12–18.
13. *Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К.* Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир, Бинум; 2006.
14. *Poljansek I., Sebenik U., Krajnc M.* Characterization of Phenol-Urea-Formaldehyde Resin by Inline FTIR Spectroscopy // *J. Applied Polymer Science*. 2006. V. 99. P. 2016–2028.
15. *Debmalaya Roy, Basu P.K., Raghunathan P., Eswaran S.V.* DNQ-novolac photoresist revisited: ^1H and ^{13}C NMR evidence for a novel photoreaction mechanism // *Magnetic resonance in chemistry*. 2003. V. 41. P. 84–90.
16. *Бринкевич С.Д., Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Ластовский С.Б., Петлицкий А.Н.* Спектры нарушенного полного внутреннего отражения пленок диазохинон-новолачных резистов, облученных электронами // *Журн. прикладной спектроскопии*. 2020. Т. 87. № 6. С. 941–948.
17. *Лебедев В.И., Котомина В.Е., Зеленцов С.В., Леонов Е.С., Сидоренко К.В.* Влияние межмолекулярных водородных связей на качество фоторезистивных масок // *Вестник Нижегородского университета. Химия*. 2014. № 4(1). С. 178–182.
18. *Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Янковский Ю.Н.* Модификация пленок диазохинон-новолачного фоторезиста имплантацией ионов бора // *Журн. Белорусского государственного университета*. 2020. № 2. С. 62–69.

УДК 537.525

НАНОРАЗМЕРНОЕ СТРУКТУРИРОВАНИЕ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ В ПЛАЗМЕ ВЧ И ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДОВ

© 2021 г. А. В. Дунаев^а, *, Д. В. Барабанов^а, Т. А. Жукова^а^аФГБОУ ВО “Ивановская государственная сельскохозяйственная академия им. Д.К. Беляева”,
ул. Советская, 45, Иваново, 153012 Россия*E-mail: dunaev-80@mail.ru

Поступила в редакцию 18.09.2020 г.

После доработки 12.11.2020 г.

Принята к публикации 26.01.2021 г.

Для формирования топологии на поверхности полупроводников часто применяется хлорсодержащая плазма и ее смеси с молекулярными и инертными газами, а также плазма сложных многоатомных газов, такие как фреоны. В данной статье проведено исследование качества поверхности (на основании данных по шероховатости) полупроводниковой структуры GaAs после плазмохимического травления в плазме смесей HCl/Ar, HCl/Cl₂, HCl/H₂, а также фреона R-12 и его смеси с аргоном. Фреон R-12 часто используется для травления Si, Ge и ряда других материалов (GaAs, GaP, InP), обеспечивая технологически приемлемые скорости взаимодействия, а также удовлетворяет требованиям по анизотропии и селективности. Также, широкое распространение получили смеси “активных” газов с инертными (He, Ar), которые могут выступать как в качестве просто газов-разбавителей, так и источников ионов для ионной бомбардировки образца в целях дополнительной ионной стимуляции десорбции продуктов взаимодействия, что улучшает функциональные свойства поверхности, при некотором снижении скорости взаимодействия. Тем не менее, контроль качества поверхности образцов остается актуальной задачей современной электроники.

DOI: 10.31857/S0544126921040049

ВВЕДЕНИЕ

Очевидно, что технологический процесс формирования микро- и наноструктур в производстве электроники в настоящее время представляет собой тесную взаимосвязь обработки металлов и полупроводников с новейшими научными исследованиями в области плазменных технологий и наукоемких процессов. Так, например, применение плазмы позволяет получать новые уникальные материалы с заданными свойствами, которые трудно получить традиционными методами.

Микроструктурирование поверхности полупроводников с целью получения заданного топологического рельефа высокого разрешения, возможно лишь методами плазменного травления. Плазма хлорсодержащих газов применяется в технологии электроники для очистки и “сухого” травления полупроводниковых пластин и функциональных слоев ИМС. В качестве образца использовался GaAs, который является одним из перспективных материалов электроники будущего и служит основой широкого спектра высокочастотных быстродействующих приборов [1].

Причины этого заключаются в сочетании большой ширины запрещенной зоны и высокой по-

движности носителей заряда, что позволяет создавать на основе GaAs широкий спектр высокочастотных быстродействующих приборов. Кроме этого, GaAs является основным материалом квантовой наноэлектроники на основе гетеропереходов в системе AlGaAs.

В наших работах [2, 3] было проведено сравнительное исследование кинетики и механизмов плазмохимического травления GaAs в Cl₂ и HCl при одинаковых внешних параметрах разряда. Установлено, что в обеих системах характер изменения скорости травления при варьировании тока разряда и давления газа согласуется с изменением плотности потока атомов хлора на обрабатываемую поверхность. Плазма HCl характеризуется более низкими скоростями травления GaAs (например, в 3 раза по сравнению с плазмой Cl₂ при $p = 80$ Па, $i_p = 40$ мА), но обеспечивает значительно меньшую шероховатость поверхности после обработки. Последнее может быть отнесено к реакциям атомов водорода.

Целью данной работы являлось прямое исследование качества поверхности (шероховатости поверхности – как показателя качества обработки) полупроводниковой структуры после плазмохимического травления в плазме смесей HCl/Ar,

HCl/Cl_2 , HCl/H_2 , в тлеющем разряде и в плазме высокочастотного разряда фреона R12 и его смеси с аргоном, для дальнейшего применения полученных результатов в технологии формирования топологии на пластине арсенида галлия.

Фреон R-12 – CCl_2F_2 (или дифтордихлорметан) – бесцветный газ, без запаха. Молекулы фреона инертны в химическом отношении, поэтому газ невзрывоопасен даже при контакте с открытым пламенем. Фреон R-12 играет важную роль в промышленности плазменного травления [1], т.к. легко диссоциирует на химически активные атомы Cl и F. С точки зрения технологии большой интерес вызывает применение для травления смесей с инертным газом, в частности с аргоном, что приводит к существенному улучшению качества поверхности образца [4], а так же позволяет снизить расход газа – реагента без существенного уменьшения скорости травления, и уменьшить выброс токсичных веществ в атмосферу.

Вследствие возрастающих требований к качеству поверхности после обработки, актуальным остается вопрос о методах контроля после операции травления. С точки зрения исследования рельефа, одной из наиболее перспективных является атомно-силовая микроскопия (АСМ), главными достоинствами которой являются: возможность получения достоверных данных о высоте микрорельефа, отсутствие дополнительных промежуточных процедур, возможность получения нанометрового разрешения на воздухе и т.д.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментального исследования взаимодействия плазмы с GaAs в условиях тлеющего разряда постоянного тока использовался цилиндрический проточный плазмохимический реактор (внутренний диаметр $d = 3.4$ см, длина зоны разряда $l = 40$ см). В качестве внешних параметров разряда выступали ток разряда ($i_p = 10\text{--}60$ мА) и давление ($p = 100$ Па) плазмообразующего газа. Для получения HCl был использован химический метод, основанный на реакции между хлористым натрием и серной кислотой [5]. В качестве компонента газовой смеси в работе использовался аргон, водород и хлор. Аргон брали из баллонов с маркой “чистый” (МРТУ 51-77-66), содержание основного газа не менее 99.985%. Для получения водорода использовался метод, в основе которого лежит химическая реакция между Zn и HCl, реакция проводилась в аппарате Кипа [5]. Хлор получали термическим разложением хлорной меди в вакууме [5]. Чистота газов предварительно контролировалась по спектрам излучения разряда, измерение давления газа проводили U-образным масляным манометром.

Для исследования плазмохимических процессов в условиях ВЧ – разряда использовалась установка “Платран-100ХТ”. Она предназначена для плазмохимического травления полупроводниковых материалов, а также металлических пленок, продукты, реакции которых с плазмообразующими газовыми смесями на основе хлора и фтора образуют летучие соединения. Установка обеспечивает возможность обработки пластин диаметром до 100 мм, а также меньших размеров толщиной от 0.3 до 2 мм. Откачка системы производилась механическим пластинчато-роторным (Leybold VCS, производительность 30 м³/ч) и турбомолекулярным (TMP 803 LMTC, производительность 800 л/с) насосами до предельного давления остаточных газов порядка 10⁻⁶ Торр. Контроль рабочего давления в реакторе осуществлялся емкостным датчиком (баратрон) с верхним пределом измерения 0.1 Торр. Измерение и контроль расхода плазмообразующего газа проводились при помощи расходомеров с верхним пределом 500 см³/мин. Система контроля температуры предусматривает возможность автоматической стабилизации температуры подложки за счет регулирования скорости потока охлаждающей жидкости. В наших экспериментах вкладываемая в разряд мощность являлась величиной постоянной и составляла 950 Вт, расход плазмообразующего газа 20 см³/мин (~1.4 мТорр). Время травления изменялось от (30–150 с) с интервалом 30 с.

Подвергаемые травлению образцы представляли собой фрагменты полированных пластин GaAs (толщина 400 мкм). Контроль рельефа поверхности образцов проводился посредством атомно-силового микроскопа Solver P47-PRO, который позволяет исследовать поверхность образцов на участках размером до 50 × 50 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В нашей работе мы проводили сравнительное исследование процесса плазмохимического травления GaAs при различных параметрах, для выявления оптимального протекания процесса. Как уже отмечалось, в технологии одним из важнейших аспектов травления является показатель качества поверхности после травления.

В работах [2, 6] говорилось, что плазма хлороводорода позволяет получать полирующее травление GaAs, обеспечивая лучшую равномерность и чистоту процесса за счет эффективного удаления окислов и загрязнений атомарным водородом. Поверхность GaAs, обработанная в чистых хлорсодержащих газах, в частности в хлоре и хлороводороде, не однократно была представлена в виде микрофотографий в наших предыдущих работах [2, 6]. Касательно плазмы HCl утверждалось, что даже в условиях безмасочного травле-

ния после проведения процесса травления поверхность образца остается относительно ровной. Показатель средней квадратичной шероховатости в плазме HCl составляет ($\sigma \sim 120$ нм). Для нетравленных образцов арсенида галлия этот показатель в среднем составлял ~ 7 – 10 нм. Отметим, что наблюдаемые нами скорости травления GaAs в плазме тлеющего разряда в чистом Cl₂ находились выше верхней границы технологически допустимого диапазона, составляющего 0.2–0.5 мкм/мин [6, 7]. При таких скоростях возможно неравномерное травление образцов, переосаждение продуктов травления на обрабатываемый материал и другие нежелательные эффекты. В результате травления качество поверхности ухудшается, при этом показатель средней квадратичной шероховатости поверхности составляет ($\sigma = 330$ нм).

Исследование поверхностей образцов GaAs обработанных в смеси HCl/Ar с помощью атомно-силовой микроскопии показало более высокое качество поверхности, чем для плазмы не разбавленного HCl, и это действительно так – показатель средней квадратичной шероховатости (σ) составляет ~ 40 нм, против ($\sigma \sim 120$ нм) в среде HCl. Этого следовало ожидать, так как в смеси скорость спонтанного химического взаимодействия ниже, поэтому и результирующая шероховатость поверхности должна быть также меньше. Однако стоит отметить, что для составов 80/20, 60/40 и 40/60 HCl/Ar соответственно, при $i_p = 40$ мА наблюдается близость показателей средней квадратичной шероховатости, несмотря на существенную разницу в скоростях обработки материала. Это говорит о том, что в условиях смеси ионная стимуляция десорбции протекает гораздо эффективней, чем в случае плазмы неразбавленного HCl, и эффект “микромаскирования” поверхности продуктами взаимодействия проявляется в меньшей степени. Из выше сказанного следует, что инертные газы, в частности аргон, могут выступать как в качестве просто газов – разбавителей (снижение концентрации активных частиц, повышение анизотропии процесса, снижение расхода рабочего газа), так и источников ионов для дополнительной ионной стимуляции десорбции продуктов взаимодействия.

В табл. 1 представлены данные о поверхности образцов GaAs, обработанных в смесях HCl/Cl₂ и HCl/H₂. В отношении смеси HCl/Cl₂ следует отметить, что скорости травления сопоставимы со скоростями в плазме чистого хлора [2, 7], поэтому и ожидался схожий с обработкой в чистом хлоре результат. При токе разряда ($i_p = 40$ мА) скорость спонтанного химического взаимодействия увеличивается практически в 3 раза. В результате этого фиксируется крайне грубая поверхность, свойственная обработке в плазме чистого Cl₂ с явными следами разрушения структуры и переоса-

ждения материала и продуктов взаимодействия на поверхности образца. Показатель средней квадратичной шероховатости составляет ($\sigma = 330$ нм). Это далеко не всегда является приемлемым в технологии современной микро и нанoeлектроники. Для образцов, протравленных в смеси HCl/H₂, для состава 80/20 σ поверхности напрямую коррелирует с изменением скорости обработки. При дальнейшем разбавлении (60/40) σ уже на уровне, близком к нетравленным образцам, на снимках регистрируется небольшое стравливание малого приповерхностного слоя материала. Также были просканированы образцы, убыль массы которых не регистрировалась гравиметрически – зафиксированные снимки практически не отличаются от снимков образцов, не подвергавшихся плазмохимической обработке. Таким образом, водородная химия обеспечивает полирующее травление с сохранением стехиометрии поверхности, однако скорости травления являются очень низкими и часто неприемлемыми с точки зрения технологии [8].

Сводная таблица с данными по шероховатости поверхности (σ), после плазменной обработки в средах HCl/Ar, HCl/Cl₂, HCl/H₂, приведена ниже (табл. 1).

Эксперименты с Фреоном показали, что даже при длительной (более 10 мин) выдержке GaAs в среде CCl₂F₂ (R-12) без разряда изменение массы образца находится на уровне погрешности весовых измерений, что позволяет говорить либо об отсутствии реакции, либо о крайне низкой скорости взаимодействия молекул CCl₂F₂ с арсенидом галлия. Поэтому исходные молекулы CCl₂F₂ можно исключить из набора химически активных частиц и в условиях плазменного травления.

На рис. 1 можно видеть гистограмму распределения средней шероховатости по поверхности образцов подвергнутых травлению в указанном плазмообразующем газе (фреоне), в зависимости от времени воздействия. Показатель шероховатости поверхности образца, σ меняется от (7–14 нм) при времени обработки (30–150 с), кривые 1 и 2 соответственно. Рост величины σ поверхности характерен для обработки образцов в плазме галогенсодержащих газов и приемлем в условиях увеличения времени взаимодействия химически активных частиц плазменной среды с полупроводниковой пластиной [9].

При отсутствии потенциала смещения, энергия ионов не обеспечивает эффективной газификации продуктов травления или разрушения полимерной пленки. Это способствует образованию на поверхности маскирующего слоя, препятствующего доступу химически активных частиц. Лимитирующей стадией процесса здесь предположительно является диффузия атомов хлора и фтора к поверхности твердой фазы (полупроводника), либо деструкция маскирующего

Таблица 1. Зависимость шероховатости поверхности (σ) от времени травления и процентного состава плазмообразующей смеси HCl/Ar, HCl/Cl₂, HCl/H₂

HCl/Ar					
80/20		60/40		40/60	
t, с	σ , нм	t, с	σ , нм	t, с	σ , нм
30	45	30	30	30	20
90	50	90	40	90	25
150	70	150	45	150	35
HCl/Cl ₂					
80/20		60/40		40/60	
t, с	σ , нм	t, с	σ , нм	t, с	σ , нм
30	150	30	200	30	265
90	185	90	270	90	330
150	210	150	325	150	355
HCl/H ₂					
80/20		60/40		40/60	
t, с	σ , нм	t, с	σ , нм	t, с	σ , нм
30	25	30	17	30	12
90	35	90	20	90	15
150	45	150	25	150	20

поверхностного слоя. Увеличение мощности смещения до 200–300 Вт и сопутствующий этому рост энергии физической активной частицы приводит к росту скорости ионно-стимулированной десорбции продуктов взаимодействия и деструкции приповерхностных слоев материала, обеспечивающих полную очистку обрабатываемой поверхности.

В связи с вышесказанным, ожидается более высокая скорость травления, чем в чистом фреоне без подачи смещения и вследствие этого большая шероховатость поверхности полупроводника, при тех же временах обработки. Это видно, на гистограмме (рис. 1, кривые 3 и 4). Уже при 30 с обработки величина σ составляет 20 нм, что почти в 3 раза больше величины шероховатости травления без подачи потенциала на подложкодержатель. После 150 с плазмохимического взаимодействия с поверхностью образца показатель σ составляет ~65 нм.

Можно предположить, что при дальнейшем увеличении времени обработки (более 150 с), скорость спонтанного химического взаимодействия, еще больше возрастет, в результате чего будет фиксироваться крайне грубая поверхность, с следами разрушения структуры и пересадения материала и продуктов взаимодействия на поверхности образца. Это не приемлемо в технологии современной микро и наноэлектроники. Но с

другой стороны объясняет отсутствие необходимости длительной обработки арсенида галлия в плазмохимическом реакторе.

Что касается среды R-12/Ar, то качество поверхности при всех равных условиях и при незначительных потерях в скоростях травления, заметно лучше, так например величина σ после 90 с плазменного травления составляет всего ~6 нм, тогда как в плазме без примеси аргона 11 нм, что может быть выгодно использовано в технологии микро- и наноструктур, рис. 2 – гистограмма распределения средней шероховатости по поверхности образцов подвергнутых травлению в плазменной смеси фреон аргон (R-12 + Ar).

Выше говорилось о поверхности образцов GaAs обработанных в смеси HCl/Ar в условиях тлеющего разряда постоянного тока. Качество поверхности выше, чем для плазмы “чистого” хлороводорода, так как в смеси скорость спонтанного химического взаимодействия ниже, поэтому и результирующая шероховатость поверхности должна быть также меньше. Это говорит о том, что в условиях смеси ионная стимуляция десорбции протекает гораздо эффективней и эффект “маскирования” поверхности продуктами взаимодействия проявляется в меньшей степени. Из чего следует, что инертные газы, в частности аргон могут выступать как в качестве просто газов – разбавителей (снижение концентрации активных частиц, по-

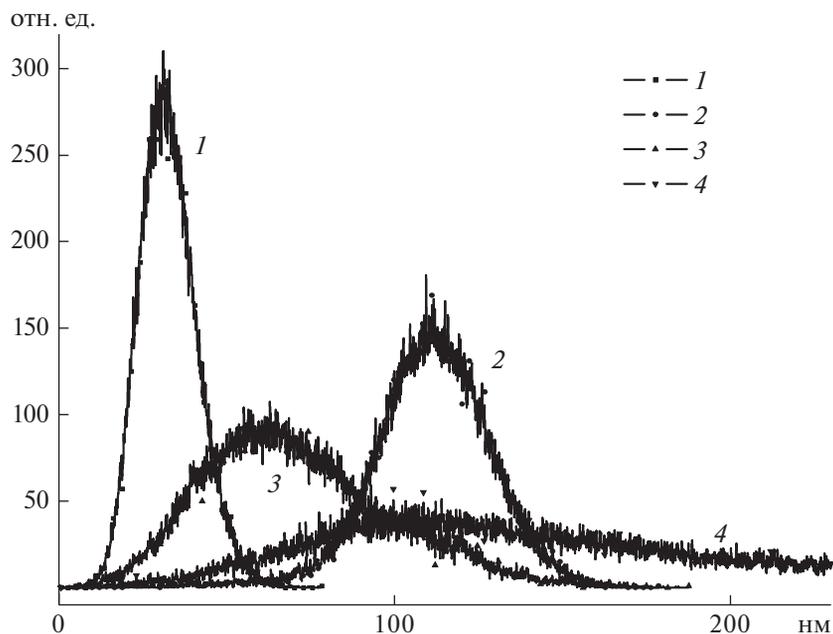


Рис. 1. Гистограмма распределения шероховатости (σ) по поверхности образца GaAs, после обработки в плазме фреона R-12: 1 – $W_{rf} = 950$ Вт, $W_{bias} = 0$ Вт, $P = 1.4$ мТорр, $\tau_{обp} = 30$ с; 2 – $W_{rf} = 950$ Вт, $W_{bias} = 0$ Вт, $P = 1.4$ мТорр, $\tau_{обp} = 150$ с; 3 – $W_{rf} = 950$ Вт, $W_{bias} = 300$ Вт, $P = 1.4$ мТорр, $\tau_{обp} = 30$ с; 4 – $W_{rf} = 950$ Вт, $W_{bias} = 300$ Вт, $P = 1.4$ мТорр, $\tau_{обp} = 150$ с.

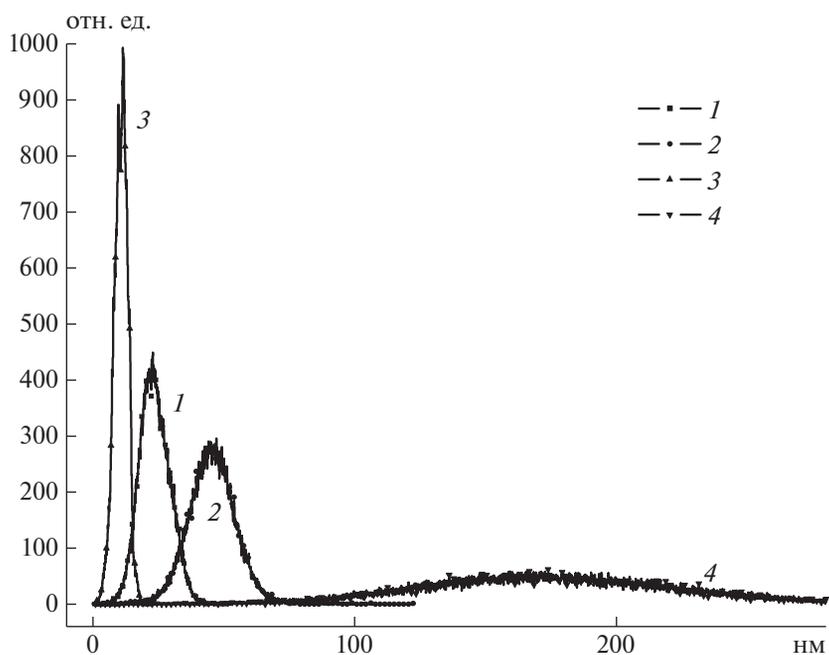


Рис. 2. Гистограмма распределения шероховатости (σ) по поверхности образца GaAs, после обработки в плазме фреона R-12 + Ar: 1 – $W_{rf} = 950$ Вт, $W_{bias} = 0$ Вт, $P = 1.4$ мТорр, $\tau_{обp} = 30$ с; 2 – $W_{rf} = 950$ Вт, $W_{bias} = 0$ Вт, $P = 1.4$ мТорр, $\tau_{обp} = 150$ с; 3 – $W_{rf} = 950$ Вт, $W_{bias} = 300$ Вт, $P = 1.4$ мТорр, $\tau_{обp} = 30$ с; 4 – $W_{rf} = 950$ Вт, $W_{bias} = 300$ Вт, $P = 1.4$ мТорр, $\tau_{обp} = 150$ с.

вышение анизотропии процесса, снижение расхода рабочего газа), так и источников ионов для дополнительной ионной стимуляции десорбции продуктов взаимодействия. Что, абсолютно справедливо и для смеси фреон/аргон в условиях высокочастотного разряда.

При малых мощностях смещения 0–50 Вт лимитирующей стадией процесса плазмохимического взаимодействия предположительно является диффузия атомов хлора и фтора к поверхности твердой фазы, либо деструкция маскирующего поверхностного слоя. Качественно аналогичная

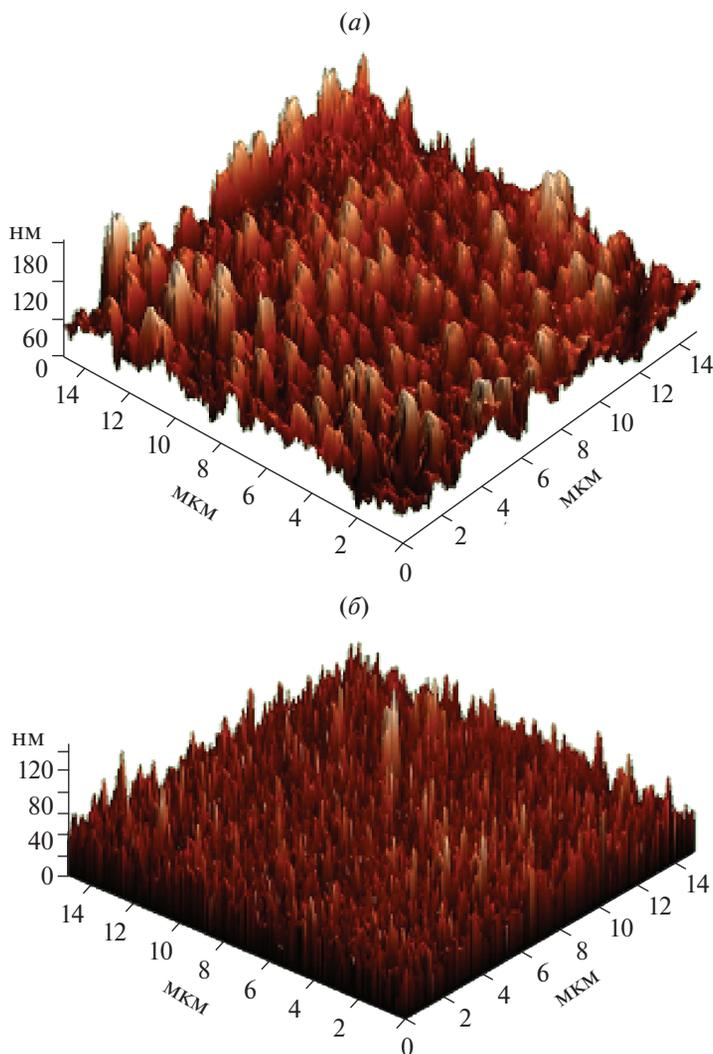


Рис. 3. Поверхность GaAs, обработанного в ВЧ разряде. $W_{rf} = 950$ Вт, $P = 1.4$ мТорр, $\tau_{обp} = 90$ с: (а) – фреона R-12. $\sigma = 28$ нм, $W_{bias} = 300$ Вт; (б) – смеси фреона R-12 + Ar. $\sigma = 10$ нм, $W_{bias} = 300$ Вт.

ситуация имеет место, например, при травлении меди в плазме хлора [10] в диапазоне температур, не обеспечивающих очистку поверхности от продуктов взаимодействия.

Увеличение мощности смещения до 200–300 Вт, как и в ситуации с “чистым” фреоном, и сопутствующий этому рост энергии физически активных частиц приводит к росту скоростей ионно-стимулированной десорбции продуктов взаимодействия и деструкции приповерхностных слоев материала, обеспечивающих полную очистку обрабатываемой поверхности. При этом, ожидается более высокая скорость травления, чем в смеси фреона с аргоном без подачи смещения и вследствие этого большая шероховатость поверхности полупроводника, при тех же временах обработки. При тех же 90 с обработки величина σ составляет ~ 10 нм, что почти в 2 раза больше величины ше-

роховатости травления без подачи потенциала на подложкодержатель.

В качестве примера поверхности полупроводниковой структуры, следует привести две микрофотографии топологии GaAs полученных после плазменной обработки в “чистом” фреоне и смеси фреон/аргон рис. 3.

Эти данные качественно сопоставимы с данными полученными для “чистого” HCl и его смеси с Ar в условиях тлеющего разряда постоянного тока, что позволяет говорить о плазме фреона R-12 и смеси R-12 + Ar, как о весьма эффективном инструменте плазменного травления GaAs, при сохранении качества поверхности свойственной хлороводородной химии.

Данные о качестве поверхности (шероховатости поверхности) арсенида галлия после высокочастотного травления во фреоне R-12 и его смеси

Таблица 2. Зависимость шероховатости поверхности (σ) от времени травления в “чистом” фреоне R-12 и в смеси фреона с аргоном (R-12/Ar), при отсутствии и наличии потенциала смещения

R-12			
$W_{rf} = 950 \text{ Вт}, W_{bias} = 0 \text{ Вт}$		$W_{rf} = 950 \text{ Вт}, W_{bias} = 300 \text{ Вт}$	
t, с	σ , нм	t, с	σ , нм
30	7	30	20
90	11	90	28
150	14	150	65
R-12/Ar			
$W_{rf} = 950 \text{ Вт}, W_{bias} = 0 \text{ Вт}$		$W_{rf} = 950 \text{ Вт}, W_{bias} = 300 \text{ Вт}$	
t, с	σ , нм	t, с	σ , нм
30	3.5	30	3.7
90	6	90	10
150	10	150	41

с аргоном, в зависимости от времени, при наличии смещения и при его отсутствии приведены в табл. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате экспериментов проведено сравнительное исследование качества поверхности арсенида галлия после травления в плазме смесей HCl/Ar, HCl/Cl₂, HCl/H₂. Плазма хлороводорода и его смесей позволяет проводить травление с лучшей равномерностью и чистотой процесса, чем плазма “чистого” хлора или хлороводорода. Изучено влияние условий травления и состава смесей на качество обрабатываемых поверхностей. Показано, что оптимальное сочетание скорости травления и шероховатости поверхности достигается в смеси хлористого водорода с аргоном. В смесях с водородом скорости травления слишком малы при хорошем качестве поверхности, а в смесях с хлором из-за больших скоростей травления шероховатость поверхности превышает допустимые в технологии значения.

ВЧ разряд, инициированный в газовой среде фреона R-12, а также смеси фреона с аргоном является эффективным инструментом для размерного структурирования поверхности арсенида галлия, балансируя между приемлемыми в технологии скоростями травления, чистотой процесса и равномерной поверхностью образца. При этом показано, что увеличение мощности смещения до 200–300 Вт и сопутствующий этому рост энергии физически активных частиц приводит к росту скоростей ионно-стимулированной десорбции продуктов взаимодействия и деструкции приповерхностных слоев материала, обеспечи-

вающих активную очистку обрабатываемой поверхности полупроводника. Средняя шероховатость образцов в исследованном диапазоне параметров составила от 3.5 до 65 нм, в зависимости от типа плазмообразующего газа. Таким образом, регулируя время обработки, мощность потенциала смещения и тип плазменной среды, можно определять качество топологии платины полупроводника.

В итоге, плазменный разряд как смесей HCl/Ar, HCl/Cl₂, HCl/H₂, так и фреона и его смеси с аргоном, является перспективным инструментом и может быть эффективно использован в технологии формирования топологии и функциональных слоев микро и нанoeлектроники. Регулируя такие параметры как время обработки, процентный состав плазмообразующей смеси, мощность потенциала смещения, можно определять качество будущей полупроводниковой структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники: уч. для студ. вузов по спец. электронной техники. СПб.: Лань, 2001. 368 с.
2. Дунаев А.В., Пивоваренок С.А., Семенова О.А., Капинос С.П., Ефремов А.М., Светцов В.И. Кинетика и механизмы плазмохимического травления GaAs в хлоре и хлороводороде // Физика и химия обработки материалов. 2010. № 6. С. 42–46.
3. Дунаев А.В., Пивоваренок С.А., Ефремов А.М., Светцов В.И. Спектральное исследование травления арсенида галлия в плазме HCl // Микроэлектроника. 2011. Т. 40. № 6. С. 413–417.
4. Дунаев А.В., Мурин Д.Б. Травление GaAs в плазме смеси фреона R-12 с аргоном (CCl₂F₂/Ar) // Микроэлектроника. 2019. Т. 48. № 1. С. 38–46.
5. Корякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
6. Дунаев А.В., Капинос С.П., Пивоваренок С.А., Ефремов А.М., Светцов В.И. Нанотехника. 2012. № 1(29). С. 93–95.
7. Dale E., Ibbotson D.E. Plasma and gaseous etching of compounds of groups 3–5 // Pure and Appl. Chem. 1988. V. 60. № 5. P. 703.
8. Gillis H.P., Choutov D.A., Martin K.P., Song Li. Low energy electron-enhanced etching of GaAs (100) in a chlorine/hydrogen dc plasma // App. Phys. Lett. 1996. № 68. P. 2475–2477.
9. Rawal D.S., Sehgal B.K., Muralidharan R., Malik H.K. Experimental Study of the Influence of Process Pressure and Gas Composition on GaAs Etching Characteristics in Cl₂/BCl₃-Based Inductively Coupled Plasma // Plasma Science and Technology. 2011. V. 13. № 2. P. 223–229.
10. Efremov A.M., Pivovarenok S.A., Svetsov V.I. Kinetics and Mechanism of Cl₂ or HCl Plasma Etching of Copper // Thin Films. 2007. V. 36. № 6. P. 358–365.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 621.382.323+621.315

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МОДЕЛИРОВАНИЯ КМОП МАЖОРИТАРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ СБОРЕ ЗАРЯДА С ТРЕКОВ ОДИНОЧНЫХ ИОНИЗИРУЮЩИХ ЧАСТИЦ

© 2021 г. В. Я. Стенин^{a, b, *}, Ю. В. Катунин^{a, **}

^aНИИ системных исследований Российской АН,
Нахимовский проспект, д. 36, корп. 1, Москва, 117218 Россия

^bНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”,
Каширское шоссе, д. 31, Москва, 115409 Россия

*E-mail: vystenin@mephi.ru

**E-mail: katunin@cs.niisi.ras.ru

Поступила в редакцию 23.10.2020 г.

После доработки 23.10.2020 г.

Принята к публикации 23.10.2020 г.

Проведено моделирование и сравнение двух основных вариантов КМОП тройных мажоритарных элементов (Triple Majority Gate – TMG) для резервируемых вычислительных систем, используемых в условиях воздействия одиночных ядерных частиц. Это вариант на 2-входных логических элементах 2И и 2ИЛИ и вариант на трех 2-входных элементах 2И и одном 3-входном элементе 3ИЛИ. Моделирование проведено с использованием средств 3D TCAD, включая физическое моделирование линейной передачи энергии на трек частицы. Транзисторы выполнены по объемной кремниевой КМОП 65-нм технологии с мелкой траншейной изоляцией (shallow trench isolation). Сопоставляются длительности импульсов помех на выходах элементов И-НЕ, И, ИЛИ-НЕ, ИЛИ, зависимости длительности от формы импульса, длительности задержек от момента возникновения трека до момента нарастания фронта импульса до порогового амплитудного значения при линейной передаче энергии на трек частицы в диапазоне 10–90 МэВ · см²/мг. Используются треки с направлением по нормали к поверхности кристалла. Проводится анализ механизма снижения (коррекции) длительности импульсов помех на выходах элементов И и ИЛИ при увеличении линейной передачи энергии на трек. Длительности импульсов помех на выходе элемента И, ИЛИ и соответственно на выходе TMG при сборе заряда с трека с точкой входа в соответствующий элемент за счет эффекта коррекции на выходе элемента 2И не превышают 150 пс, на выходе 2ИЛИ не превышают 50–100 и 250–350 пс на выходе 3ИЛИ. Минимальные длительности помех наблюдаются в варианте TMG, выполненном только на 2-входных элементах И и ИЛИ.

Ключевые слова: импульсная помеха, логический элемент, мажоритарный элемент, моделирование, одиночная частица, сбор заряда, трек

DOI: 10.31857/S054412692103008X

1. ВВЕДЕНИЕ

Моделирование средствами 3-D TCAD с использованием физических моделей образования носителей заряда на треке частицы является, по сути, виртуальной экспериментальной базой получения данных о поведении наноразмерных элементов при воздействии одиночных частиц. Таким моделированием предсказано [1] снижение помехоустойчивости КМОП логики по объемной технологии при проектной норме менее 100 нм, а также переход НМОП транзисторов в инверсный режим смещения [2] с увеличением длительности помех до 300–500 пс при 30 МэВ · см²/мг. Установлено, что совместный сбор заряда с трека [3] транзисторами элемента может привести к уменьшению длительности импульсов помех.

В результате TCAD моделирования [4] установлено, что при треках с линейной передачей энергии частицей на них (linear energy transfer – LET) 60 МэВ · см²/мг помехи с наибольшими длительностями образуются в группе НМОП транзисторов элемента ИЛИ и группе РМОП транзисторов элемента И. В этих группах большая часть заряда с трека собирается транзисторами, выполненными с общей областью стоков. В данной работе приводятся результаты анализа параметров импульсов помех, образующихся в тех же группах транзисторов, но в широком диапазоне LET = 10–90 МэВ · см²/мг.

В работе [5] проведено сравнение ряда вариантов схем TMG на вероятные технологические погрешности изготовления по КМОП технологиям

при уменьшении проектных норм. Как лучшие элементы с маскирующими свойствами технологических дефектов транзисторов отмечены тройные мажоритарные элементы с проходными КМОП ключами и обладающие декодирующими свойствами, которые, однако, не нашли заметного практического применения. Примененная методика не пригодна для сравнительной оценки вероятности помех и сбоев типа SET и SEU при воздействии одиночных ядерных частиц, поскольку не учитывает эффекты, возникающие, например, при совместной конструктивной изоляции групп КМОП транзисторов по объемной технологии, в частности, их зарядовую связь при использовании мелкой траншейной изоляции при сборе заряда транзисторами с трека частицы.

Есть работы, посвященные проектированию цепей тактирования синхронных триггерных резервируемых устройств с объединением их выходов тройным мажоритарным элементом [6]. Полезным результатом является обоснование замены глобального тактирования на асимметричное групповое троированное тактирование, приводящее к повышению помехоустойчивости и снижению энергопотребления цепями тактирования.

Попытки повышения помехо- и сбоеустойчивости ОЗУ использованием троированных ячеек памяти (Triple Interlocked Cell) по аналогии с ячейками DICE, но с чтением элементом TMG [7] нельзя считать удачными. Это давно известное предложение [8], не оправдавшее себя из-за аппаратной избыточности. Тем более, что уже используются [9, 10] новые конструктивно-топологические решения STG DICE ячеек (Spaced Transistor Groups DICE), существенно повысившие помехо- и сбоеустойчивость (снизив SET и SEU) ячеек типа DICE.

Полезной практической рекомендацией, обоснованной в работе [11] на основе анализа параметров тройного триггерного TMG на базе пяти КМОП простейших триггерах-зашелках, стала замена им для повышения сбоеустойчивости двухкаскадных синхронных троированных триггеров, которые пропускали собственные сбои (SEU) при передаче сигналов на входы TMG.

Целью работы является изучение возможной минимизации импульсов помех, образующихся при сборе заряда с трека одиночной ядерной частицы в элементах в составе мажоритарного элемента. Это сбор заряда NМОП транзисторами элемента ИЛИ, содержащего элемент И-НЕ и инвертор, а также PМОП транзисторами элемента И, содержащего элемент И-НЕ и инвертор, которые конструктивно выполняются в ограниченном объеме кремния, окруженном неглубокой траншейной изоляцией.

2. МАЖОРИТАРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С КОМБИНАЦИОННОЙ ЛОГИКОЙ

2.1. Схемы тройных мажоритарных элементов

На рис. 1 приведены схемы вариантов тройного мажоритарного элемента на логических КМОП элементах: на рис. 1а на 2И (D1, D3, D4) и 2ИЛИ (D2, D5) элементах; на рис. 1б на 2И (D1–D3) и 3ИЛИ (D4). Элементы D1 и D2 на рис. 1а и элементы D1 и D4 на рис. 1б изображены в виде электрических схем, а остальные представлены в виде функциональных условных обозначений. Первая цифра в обозначениях транзисторов на схемах на рис. 1а и рис. 1б соответствует номеру логического элемента, а вторая – номеру транзистора в элементе.

Схема элемента 2И (D1) как на рис. 1а и на рис. 1б включает в себя элемент И-НЕ и инвертор. Элемент 2ИЛИ (D2) на рис. 1а содержит элемент 2ИЛИ и инвертор, а элемент 3ИЛИ (D4) на рис. 1б содержит элемент 3ИЛИ-НЕ и инвертор. Эти схемы элементов традиционны. В элементах 2И и 2ИЛИ NМОП транзисторы на рис. 1а объединены в группы Gr1N и Gr2N, а PМОП транзисторы этих элементов в группы Gr1P и Gr2P, которые ограничены штриховыми линиями на рис. 1а. NМОП транзисторы элементов 2И и 3ИЛИ на рис. 1б объединены соответственно в группы Gr1N и Gr4N, а PМОП транзисторы этих элементов в группы Gr1P и Gr4P. Эти группы на рис. 1б также ограничены штриховыми линиями.

На рис. 2 приведены эскизы топологии КМОП логических элементов 2И (рис. 2а), 2ИЛИ (рис. 2б) и 3ИЛИ (рис. 2в). Каждая из групп транзисторов, что окаймлены штриховыми линиями на рис. 1а и рис. 1б, выполнена в своей кремниевой области, изолированной от других того же типа проводимости кремния мелкой траншейной изоляцией. Эти прямоугольные области ограничены на рис. 2 сплошными линиями и отображают группы транзисторов Gr1N и Gr1P элемента 2И (рис. 2а), группы транзисторов Gr2N и Gr2P элемента 2ИЛИ (рис. 2б) и группы транзисторов Gr4N и Gr4P элемента 3ИЛИ (рис. 2в).

2.2. Моделирование импульсов помех средствами TCAD

Воздействие на МОП элементы СБИС одиночной ядерной частицы приводит к образованию вдоль ее трека неравновесных носителей заряда. Заряды выводятся в виде импульсов тока через обратно смещенные стоковые $p\text{-}$ переходы МОП транзисторов, вызывая импульсы помех, которые могут приводить к образованию ложных выходных сигналов элементов, искажающих логические уровни на выходе комбинационной логики.

На рис. 3 изображены эскизы двух вариантов 3-D физической модели приборной структуры мажоритарного элемента: на рис. 3а по схеме на

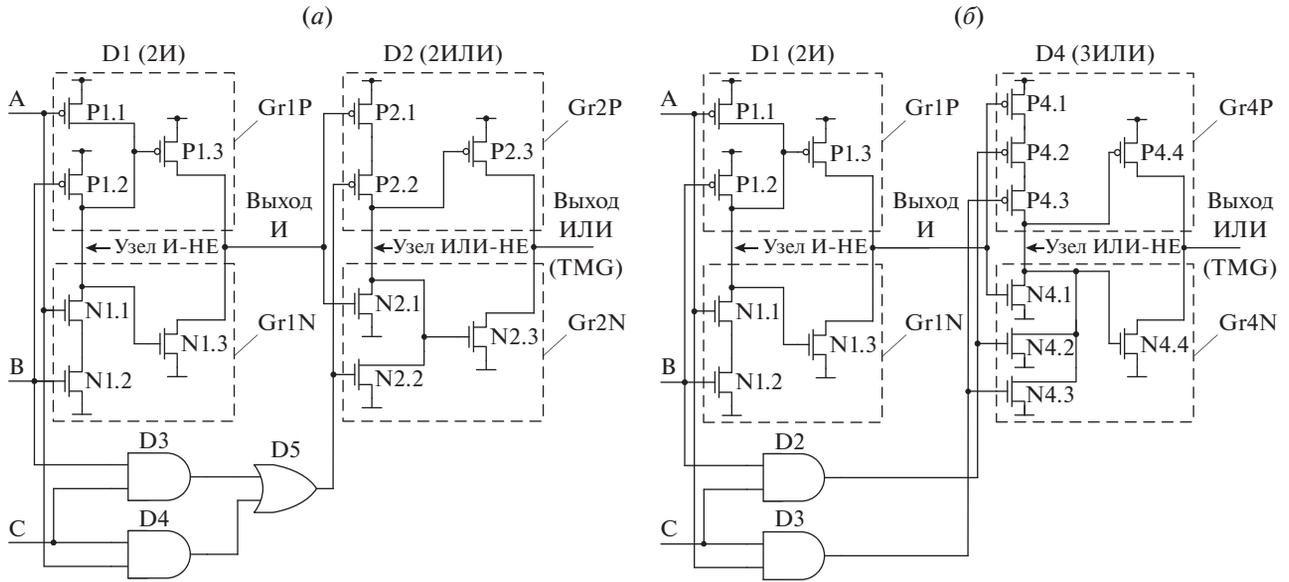


Рис. 1. Схемы КМОП мажоритарных элементов: (а) на 2И и 2ИЛИ элементах; (б) на 2И и 3ИЛИ элементах.

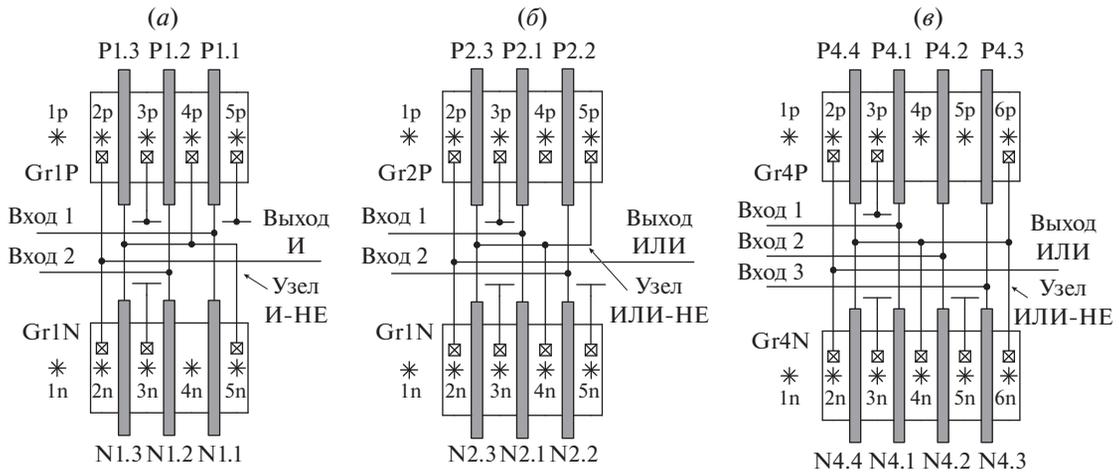


Рис. 2. Эскизы топологии КМОП логических элементов: (а) 2И; (б) 2ИЛИ; (в) 3ИЛИ.

рис. 1а из двух КМОП логических элементов D1, D2 (с логикой 2И и 2ИЛИ), а на рис. 1б по схеме на рис. 1б из двух КМОП логических элементов D1 (2И) и D4 (3ИЛИ). Эскизы структур моделей на рис. 3а и рис. 3б включают КМОП транзисторы групп Gr1N, Gr1P элемента 2И и групп Gr2N, Gr2P и Gr4N, Gr4P элементов 2ИЛИ и 3ИЛИ. Физические модели транзисторов выполнены на основе моделей по объемной 65-нм технологии с использованием методики, представленной в работе [12] с подбором соответствия технологическим параметрам, поставляемым фабрикой.

Средствами физического моделирования TCAD моделировались процессы генерации носителей заряда при передаче им энергии с трека в кремнии и процессы сбора заряда транзисторами в элементах И и ИЛИ, представленными элект-

рическими схемами на рис. 1а и рис. 1б. Средствами SPICE моделировались характеристики элементов, которые обеспечивали передачу сигналов на вход элемента ИЛИ и представлены функциональными обозначениями логических элементов D2, D3, D4, D5 на рис. 1.

Кремниевые области групп Gr1N и Gr1P элемента 2И (D1 на рис. 1а и рис. 1б), а также групп Gr2N и Gr2P элемента 2ИЛИ (D2 на рис. 2) в составе физических приборных моделей имеют размеры $885 \times 400 \times 400 \text{ нм}^3$, а групп Gr4N и Gr4P элемента 3ИЛИ (D4 на рис. 1б) – $1180 \times 800 \times 400 \text{ нм}^3$ и окружены мелкой траншейной изоляцией с глубиной 400 нм (shallow trench isolation – STI). Ширина транзисторов элементов 2И и 2ИЛИ составляет 400 нм, а элемента 3ИЛИ составляет 800 нм. В качестве тестовых воздействий в работе были

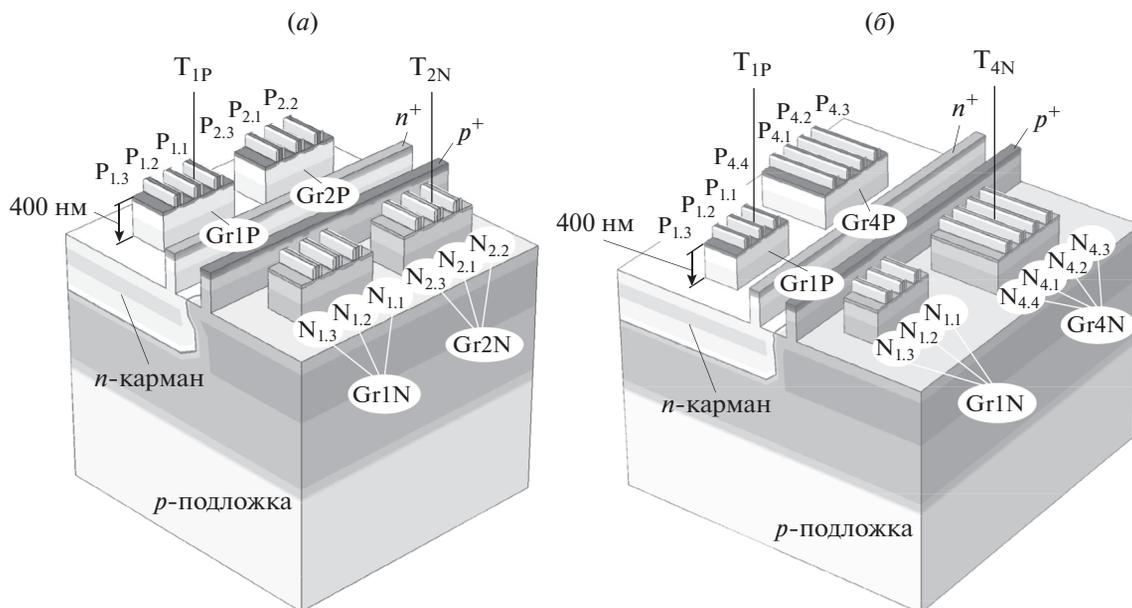


Рис. 3. Приборные 3D TCAD физические модели логических элементов, использованные при гибридном TCAD-SPICE моделировании тройных мажоритарных элементов: (а) на 2И и 2ИЛИ КМОП логических элементах; (б) на 2И и 3ИЛИ КМОП логических элементах.

использованы воздействия зарядом с треков одиночных частиц, энергетическая составляющая воздействия которых характеризуется линейной передачей энергии на трек (linear energy transfer — LET) [13]. При моделировании использованы треки по нормали к поверхности приборных моделей, как показано на рис. 3, где даны треки T_{1P} с точками входа треков $4p$ в группы транзисторов Gr1P элементов 2И, а также треки T_{2N} и T_{4N} с точками входа треков $4n$ в группы транзисторов Gr2N и Gr4N элементов 2ИЛИ и 3ИЛИ.

Для наглядности состава физических приборных частей моделей из эскизов на рис. 3 убрано изображение областей разделительного мелкого слоя оксида толщиной 400 нм, охватывающего кремниевые области транзисторов групп Gr1N, Gr1P и других. Области с обозначениями n^+ и p^+ на рис. 3 являются фрагментами защитных колец. Маркерами “звездочка” на эскизах топологий элементов И и ИЛИ на рис. 2 отмечены точки входа треков одиночных частиц в элементы с направлением трека по нормали к поверхности приборной модели.

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ИМПУЛЬСОВ ПОМЕХ ПРИ СБОРЕ ТРАНЗИСТОРАМИ ЗАРЯДА С ТРЕКОВ ОДИНОЧНЫХ ИОНИЗИРУЮЩИХ ЧАСТИЦ

Алгоритм работы тройного мажоритарного элемента заключается в получении выходного сигнала, который соответствует совпадению как минимум двух входных сигналов из трех. В этом случае два одинаковых сигнала управляют пра-

вильным переключением только одного из трех элементов И, в данном случае D1 (рис. 1), и элементов D2 (2ИЛИ на рис. 1а) и D4 (3ИЛИ на рис. 1а), которые выбраны для TCAD моделирования. Для получения достоверных данных о влиянии импульсов помех на выход мажоритарного элемента достаточно моделирования средствами TCAD входного элемента D1 (2И) и следующего в цепочке элемента D2 (2ИЛИ) или D4 (3ИЛИ) с двумя вариантами входных сигналов: $A = B = C = 0$ и $A = B = 1, C = 0$ (или $A = B = C = 1$).

3.1. Сбор заряда с трека частицы в элементе 2И

На рис. 2а приведен эскиз топологии элемента 2И. Точки входа трека находятся в группе РМОП транзисторов Gr1P. Маркером “звездочка” на рис. 2а отмечены точки входа трека одиночной частицы с направлением трека по нормали к поверхности приборной модели. Точка входа трека $4p$ соответствует треку при значениях линейной передачи энергии на трек в диапазоне $10\text{--}90 \text{ МэВ} \cdot \text{см}^2/\text{мг}$. Точки входа трека $3p$ и $5p$ соответствует трекам при $\text{LET} = 60 \text{ МэВ} \cdot \text{см}^2/\text{мг}$. На рис. 4 приведены зависимости, иллюстрирующие формирование импульсов помех на узлах элемента 2И при сборе заряда с трека одиночной частицы при сигналах на входах мажоритарного элемента $A = B = 1, C = 0$.

Запертый РМОП транзистор инвертора после образования трека и переключения инвертора начинает собирать заряд (дырки), что увеличивает напряжение на выходе инвертора, что формирует на выходе элемента 2И перепад напряжения по-

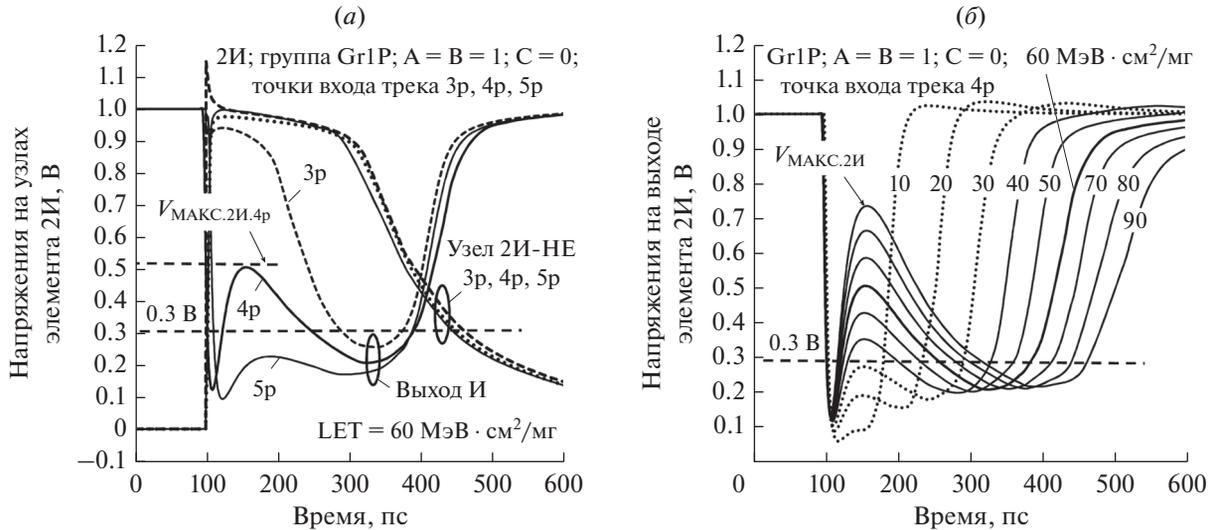


Рис. 4. Зависимости напряжений на узлах элемента 2И при сигналах на ТМГ входах $A = B = 1$; $C = 0$, точки входа трека в элемент 2И-НЕ группы Gr1P: (а) трек с $LET = 60 \text{ МэВ} \cdot \text{см}^2/\text{мг}$, точки входа трека 3p, 4p и 5p; (б) точка входа трека 4p, $LET = 10\text{--}90 \text{ МэВ} \cdot \text{см}^2/\text{мг}$.

ложительной полярности, по окончании которого начинает формироваться фронт импульса помехи отрицательной полярности.

На рис. 4а приведены зависимости напряжения на узлах элемента 2И для треков с точками входа 3p, 4p и 5p при $LET = 60 \text{ МэВ} \cdot \text{см}^2/\text{мг}$. Амплитуда перепада положительной полярности на выходе элемента 2И при сборе заряда с трека с точкой входа 4p составляет $V_{\text{МАКС.2И.4p}} = 0.505 \text{ В}$ (рис. 4а).

Установлено, что амплитуда данного перепада на выходе элемента 2И при сборе заряда инвертором не поднимается выше отмеченного на рис. 4б максимума $V_{\text{МАКС.И}} = 0.735 \text{ В}$ при $LET = 90 \text{ МэВ} \cdot \text{см}^2/\text{мг}$ при сборе заряда РМОП транзистором инвертора. В результате перед образованием фронта импульса помехи отрицательной полярности практически отсутствует «плато» напряжения на выходе 2И, а сразу начинает формироваться импульс помехи. Дополнительная задержка образования импульса помехи по уровню 0.3 В происходит за счет превышения напряжения 0.3 В амплитудой импульса положительной полярности при сборе большого заряда РМОП транзистором инвертора при $LET > 40 \text{ МэВ} \cdot \text{см}^2/\text{мг}$ (рис. 4б).

Фронт импульса отрицательной полярности на выходе элемента 2И формируется током открытого НМОП транзистора инвертора, разряжающим емкость выходного узла 2И при запертом РМОП транзисторе инвертора. Амплитудные значения импульсов помех на выходе элемента 2И при всех LET в диапазоне $10\text{--}90 \text{ МэВ} \cdot \text{см}^2/\text{мг}$ образуются, когда на узле И-НЕ напряжение в диапазоне $0.75\text{--}0.85 \text{ В}$ и РМОП транзистор этого узла заперт.

После достижения помехой амплитудного значения начинается переключение инвертора.

При этом на выходе 2И увеличивается напряжение, когда на узле 2И-НЕ и входе инвертора напряжение опускается ниже 0.7 В относительно напряжения на общей шине элемента (примеры для $LET = 60 \text{ МэВ} \cdot \text{см}^2/\text{мг}$ даны на рис. 4). В итоге на выходе 2И после импульса помехи восстанавливается стационарное состояние логической единицы, соответствующее сигналам на входах мажоритарного элемента.

3.2. Образование импульсов помех в элементах ИЛИ на примере элемента 2ИЛИ

На рис. 1а приведена схема типового двухвходового КМОП элемента 2ИЛИ в составе тройного мажоритарного элемента, содержащего элемент 2ИЛИ-НЕ и инвертор.

В исходном состоянии мажоритарного элемента с сигналами на входах $A = B = C = 0$ НМОП транзисторы узла 2ИЛИ-НЕ заперты в элементе 2ИЛИ, а НМОП транзистор инвертора открыт. Трек частицы с точкой входа трека 4n проходит через общую область стоков НМОП транзисторов N2.1 и N2.2 группы Gr2N. Маркером «звездочка» на рис. 2б отмечены точки входа трека одиночной частицы с направлением трека по нормали к поверхности приборной модели. Моделирование сбора заряда транзисторами при линейной передаче энергии на трек в диапазоне $10\text{--}90 \text{ МэВ} \cdot \text{см}^2/\text{мг}$ проведено для трека частицы с точкой входа трека 4n, которая находится в общей области стоков НМОП транзисторов N2.1 и N2.2 группы Gr2N. Была использованы приборная 3D TCAD физическая модель элемента D2 (2ИЛИ) с структурой на рис. 3а.

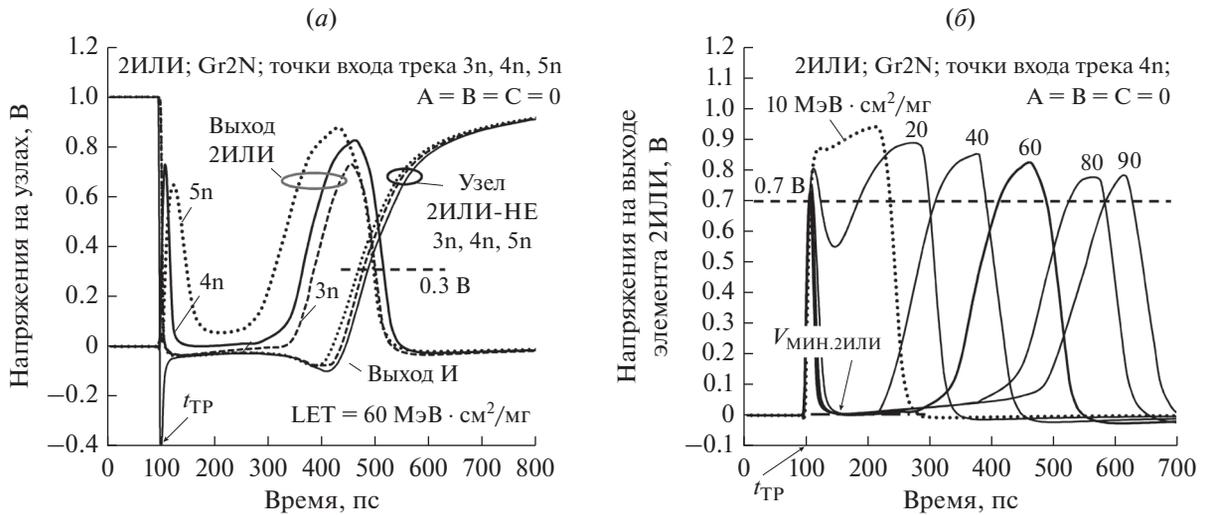


Рис. 5. Зависимости напряжений на узлах элемента 2ИЛИ при сигналах на ТМГ входах $A = B = C = 0$, точки входа трека в элемент 2ИЛИ-НЕ группы Gr2N: (а) трек с LET = 60 МэВ · см²/мг, точки входа трека 3n, 4n и 5n; (б) точка входа трека 4n, LET = 20–90 МэВ · см²/мг.

Сбор заряда сразу после образования трека при всех LET = 10–90 МэВ · см²/мг с данными точками входа трека переводит НМОП транзисторы узла 2ИЛИ-НЕ в инверсное смещение с напряжением на узле $V_{2ИЛИ-НЕ} = -0.4$ В. При этом запирается НМОП транзистор инвертора, что переключает инвертор и выход 2ИЛИ в состояние с $V_{ВЫХ.2ИЛИ-НЕ} = 0.9$ В. На рис. 5 приведены зависимости напряжений на узле 2ИЛИ-НЕ и выходе элемента 2ИЛИ при сигналах на входах мажоритарного элемента $A = B = C = 0$, точки входа трека 3n, 4n и 5n в группу транзисторов Gr2N для треков с LET = 60 МэВ · см²/мг (рис. 5а), а на рис. 5б приведены зависимости импульсов помех на выходе 2ИЛИ, образующихся при сборе заряда с трека при линейной передаче энергии на трек в диапазоне LET = 10–90 МэВ · см²/мг при точке входа трека 4n.

При LET = 10 МэВ · см²/мг заряд, который переводит НМОП транзисторы узла 2ИЛИ-НЕ в инверсное смещение, оказывается достаточным только для того, чтобы этим переключить инвертор и сохранить его на 110 пс в переключенном состоянии (рис. 5б), что образует на выходе 2ИЛИ импульс помехи положительной амплитудой 0.98 В и длительностью 110 пс по уровню 0.7 В. При LET = 20–90 МэВ · см²/мг заряда на треке оказывается достаточно, чтобы после переключения инвертора его запертый НМОП транзистор N2.3 начал сбор заряда (электроны) с трека частицы через обратный смещенный *pn*-переход сток-подложка, что понижает напряжение на выходе 2ИЛИ, образуя импульс напряжения отрицательной полярности (рис. 5) для задержки помехи.

При LET ≥ 50 МэВ · см²/мг напряжение на стоке собирающего заряд запертого НМОП транзистора инвертора и выходе 2ИЛИ снижается до

уровня $V_{ВЫХ.2ИЛИ} \leq +(0.002–0.006)$ В. Этот уровень напряжения удерживается на емкости выходного узла 2ИЛИ при дальнейшем сборе заряда с трека, формируя импульс отрицательной полярности с плоской вершиной (рис. 5б). В это время на выходе 2ИЛИ сохраняется состояние “плато” с медленно возрастающим напряжением для треков в диапазоне LET = 50–90 МэВ · см²/мг (рис. 5б), обусловленное динамическим сохранением баланса напряжения на емкости выходного узла 2ИЛИ, поддерживаемым сбором заряда электронов с трека (через обратный смещенные *pn*-переходы сток-подложка двух НМОП транзисторов с общей областью стоков) и зарядом РМОП транзисторов P2.1 и P2.2 группы Gr2P (схема на рис. 1а). Состояние “плато” формирует задержку образования на выходе 2ИЛИ импульса помехи положительной полярности.

Формирование фронта импульса помехи положительной полярности на выходе 2ИЛИ происходит за счет заряда емкости узла выхода 2ИЛИ током открытого РМОП транзистора инвертора. Этот процесс начинается при нарушении баланса, обеспечивающего “плато” как медленно возрастающего напряжения на выходе 2ИЛИ, что происходит при превышении напряжения на выходе элемента уровня $V_{ВЫХ.2ИЛИ} = +(0.06–0.08)$ В. Нарушение баланса снижением сбора заряда электронов НМОП транзистором инвертора усиливает сбор заряда двумя НМОП транзисторами N2.1 и N2.2 узла 2ИЛИ-НЕ. Это иллюстрирует зависимость напряжения на узле 2ИЛИ-НЕ на рис. 5а при LET = 60 МэВ · см²/мг в интервале времени $t = 300–400$ пс, когда напряжение на узле 2ИЛИ-НЕ снижается от -0.023 до -0.1 В. В этот интервал времени $t = 300–400$ пс и формируется на вы-

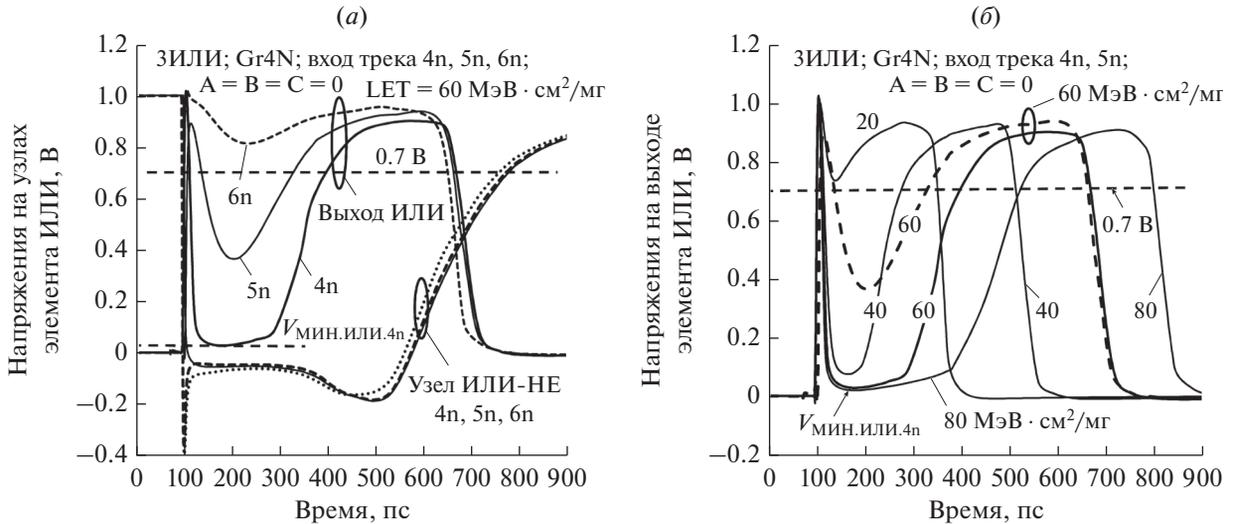


Рис. 6. Зависимости напряжений на узлах элемента 3ИЛИ при сигналах на ТМГ входах $A = B = C = 0$, точки входа трека в элемент 3ИЛИ-НЕ группы Gr4N: (а) трек с $LET = 60 \text{ МэВ} \cdot \text{см}^2/\text{мг}$, точки входа трека 4п, 5п и 6п; (б) точки входа трека 4п (сплошные линии) $LET = 20\text{--}80 \text{ МэВ} \cdot \text{см}^2/\text{мг}$, 5п (штриховая линия) $LET = 60 \text{ МэВ} \cdot \text{см}^2/\text{мг}$.

ходе 2ИЛИ фронт помехи положительной полярности без активного сбора заряда с трека НМОП транзисторами группы Gr2N.

Фронт импульса помехи формируется зарядом емкости выходного узла 2ИЛИ током открытого РМОП транзистора инвертора при его запертом НМОП транзисторе. Амплитудные значения импульсов помех в диапазоне $LET = 10\text{--}90 \text{ МэВ} \cdot \text{см}^2/\text{мг}$ (рис. 5б) достигаются на выходе 2ИЛИ, когда НМОП транзисторы этого узла заперты, а РМОП транзисторы открыты при напряжении на узле 2ИЛИ-НЕ и входе инвертора в диапазоне 0.05–0.15 В. Увеличение сверх 0.1–0.15 В напряжения на узле 2ИЛИ-НЕ за счет заряда емкости этого узла током цепочки из двух открытых РМОП транзисторов P2.1 и P2.2 переключает инвертор, что снижает напряжение на выходе 2ИЛИ и восстанавливает исходное стационарное значение $V_{\text{вых.2ИЛИ}} = 0 \text{ В}$. После завершения формирования на выходе 2ИЛИ импульса помехи продолжается заряд емкости узла 2ИЛИ-НЕ током открытых РМОП транзисторов этого узла до установления на нем напряжения шины питания $V_{\text{и.п}} = 1 \text{ В}$.

3.3. Особенности сбора заряда с трека в элементе 3ИЛИ

На рис. 6 приведены зависимости, иллюстрирующие формирование импульсов помех на узлах элемента 3ИЛИ при сигналах на входах мажоритарного элемента $A = B = C = 0$. Трек возникает при $t = 100 \text{ пс}$.

На рис. 2в приведен эскиз топологии элемента 3ИЛИ. Точки входа трека находятся в группе НМОП транзисторов Gr4N. Маркером “звездочка” на рис. 2в отмечены точки входа трека одиночной частицы с направлением трека по нормали к

поверхности приборной модели. Точка входа трека 4п соответствует треку при значениях линейной передачи энергии на трек в диапазоне 10–90 МэВ·см²/мг. Точки входа трека 4п, 5п и 6п соответствует трекам с $LET = 60 \text{ МэВ} \cdot \text{см}^2/\text{мг}$.

В случае элемента ИЛИ после переключения инвертора при образовании трека как с точкой входа трека 4п, так и 5п, то при дальнейшем сборе заряда НМОП транзистором инвертора происходит снижение напряжения на его стоке (выходе 3ИЛИ) до минимума (рис. 6), характерного для конкретного значения LET. На рис. 6а приведены зависимости напряжений на узлах элемента 3ИЛИ; на рис. 6б – для элемента 3ИЛИ с треками с точкой входа 4п при значениях линейной передачи энергии на трек в диапазоне 10–80 МэВ·см²/мг.

Для элемента 3ИЛИ с точкой входа трека 4п в случае, когда минимум напряжения на выходе 3ИЛИ попадает в диапазон $V_{\text{МИН.ИЛИ.4п}} = +(0.02\text{--}0.04) \text{ В}$, то на выходном узле 3ИЛИ образуется “плато” с последующим незначительно возрастающим напряжением (рис. 6б), что формирует задержку начала формирования импульса помехи и уменьшает длительность импульса помехи. Образование “плато” происходит при $LET > 40 \text{ МэВ} \cdot \text{см}^2/\text{мг}$ (рис. 6б). На рис. 6б приведена для примера только одна зависимость для точки входа трека 5п при $LET = 60 \text{ МэВ} \cdot \text{см}^2/\text{мг}$ (штриховая линия). Эта зависимость на начальном этапе сбора заряда с трека до 300 пс заметно отличается из-за задержки диффузионного распространения заряда до НМОП транзистора N4.4 инвертора (см. рис. 2в) по сравнению с зависимостью для точки входа трека 4п при том же $LET = 60 \text{ МэВ} \cdot \text{см}^2/\text{мг}$ (сплошная линия на рис. 6б), что исключает образование “плато”

Таблица 1. Значения экстремумов напряжения на выходах элементов относительно напряжения на общей шине 0 В: $V_{\text{МАКС}}(\text{LET})$ на выходе элемента 2И, $V_{\text{МИН}}(\text{LET})$ в элементах 2ИЛИ, 3ИЛИ для LET в диапазоне 10–90 МэВ · см²/мг

LET, МэВ · см ² /мг	10	20	30	40	50	60	70	80	90
$V_{\text{МАКС.2И}}$ (4р), В	0.100	0.190	0.273	0.370	0.427	0.505	0.685	0.661	0.735
$V_{\text{МИН.2ИЛИ}}$ (4н), В	0.868	0.553	0.047	0.006	0.001	0.001	0.002	0.004	0.005
$V_{\text{МИН.3ИЛИ}}$ (4н), В	0.920	0.735	0.320	0.075	0.040	0.030	0.020	0.020	0.020
$V_{\text{МИН.3ИЛИ}}$ (5н), В	0.977	0.95	0.90	0.77	0.59	0.36	0.17	0.105	0.083

и увеличивает длительность импульса помехи по уровню 0.7 В.

Фронт импульса помехи на выходе элемента 3ИЛИ для трека с точками входа 4н, 5н формируется, как и в случае элемента 2ИЛИ, увеличением напряжения на узле выхода 3ИЛИ за счет заряда емкости узла током открытого РМОП транзистора инвертора до окончания сбора и вывода заряда НМОП транзисторами узла ИЛИ-НЕ. Амплитудные значения импульсов помех на выходе 3ИЛИ при всех LET = 10–90 МэВ · см²/мг достигаются при напряжениях на узле ИЛИ-НЕ как и в элементе 2ИЛИ диапазоне 0–0.1 В (рис. 6а) при запертом по затвору НМОП транзисторе инвертора.

В табл. 1 приведены значения экстремумов напряжений на выходах элементов 2И, 2ИЛИ и 3ИЛИ относительно напряжения на общей шине 0 В после переключения инвертора элемента, вызванного сбором заряда запертым транзистором инвертора.

В табл. 1 “жирным” шрифтом отмечены напряжения на выходах элементов, когда начинается образовываться “плато” при данном LET, что говорит об образовании процесса, существенно укорачивающего длительность помехи. В элементе 2И плато не образуется, в элементе 2ИЛИ плато образуется для LET = 40–90 МэВ · см²/мг, а в элементе 3ИЛИ для LET = 60–90 МэВ · см²/мг при точке входа трека 4н и всего лишь для LET = 80–90 МэВ · см²/мг при точке входа трека 5н.

4. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ИМПУЛЬСОВ ПОМЕХ В ЛОГИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТАХ

4.1. Элемент 2И

Импульс помехи на выходе логического элемента становится ложным сигналом, когда его амплитуда превышает порог переключения следующего элемента в цепочке.

Временные параметры включают длительности импульсов помех на выходах элементов и задержек их образования относительно момента смены сигналов на входах элементов. Эти длительности на выходе элементов И, ИЛИ и узлах И-НЕ, ИЛИ-НЕ определены по уровню 0.7 В от-

носительно пьедесталов импульсов помех. Значения задержки импульса помехи определены до момента времени достижения фронтом импульса помехи на выходе элемента порогового уровня, от которого отсчитывается длительность импульса помехи.

Зависимости на рис. 7 характеризуют параметры импульсов помех в элементе 2И с точкой входа трека 4р в диапазоне 10–90 МэВ · см²/мг при сигналах на входах мажоритарного элемента A = B = 1, C = 0.

Длительность импульса помехи на узле 2И-НЕ $t_{\text{ИМП.2И-НЕ}}$ элемента 2И возрастает практически линейно, начиная с 30 до 90 МэВ · см²/мг.

Длительность задержки фронта импульса помехи $t_{\text{ЗД.ИМП.2И}}$ (рис. 7) элемента И возрастает практически синхронно с увеличением длительности импульса помехи на узле И-НЕ $t_{\text{ИМП.2И-НЕ}}$ с разницей между значениями их длительностей 100–110 пс.

Длительность импульса помехи на выходе И повторяет с небольшим увеличением (рис. 7) длительность импульса помехи на узле 2И-НЕ в интервале LET = 10–20 МэВ · см²/мг, а начиная с 30 МэВ · см²/мг, длительность импульсов помех на выходе 2И снижается, ограничиваясь значениями 140–150 пс, что сохраняется до LET = 90 МэВ · см²/мг.

4.2. Элемент 2ИЛИ

На рис. 8 приведены зависимости временных параметров импульсов помех элемента 2ИЛИ с точкой входа трека 4н для LET в диапазоне 10–90 МэВ · см²/мг при сигналах на входах мажоритарного элемента A = B = C = 0.

Длительность импульса помехи на узле 2ИЛИ-НЕ $t_{\text{ИМП.2ИЛИ-НЕ}}$ возрастает линейно при значениях LET в диапазоне 10–90 МэВ · см²/мг и может быть оценена по следующему выражению: $t_{\text{ИМП.2ИЛИ-НЕ}} = 95.5 \text{ пс} + 5.0 \times (\text{LET}/\text{LET}_1) \text{ пс}$, где $\text{LET}_1 = 1 \text{ МэВ} \cdot \text{см}^2/\text{мг}$ – коэффициент нормирования.

Длительность задержки фронта импульса помехи $t_{\text{ЗД.ИМП.2ИЛИ}}$ элемента 2ИЛИ при точке входа трека 4н возрастает практически линейно при значениях LET ≥ 20 МэВ · см²/мг.

Длительность импульса помехи на выходе элемента 2ИЛИ $t_{\text{ИМП.2ИЛИ}}$ (рис. 8) монотонно снижа-

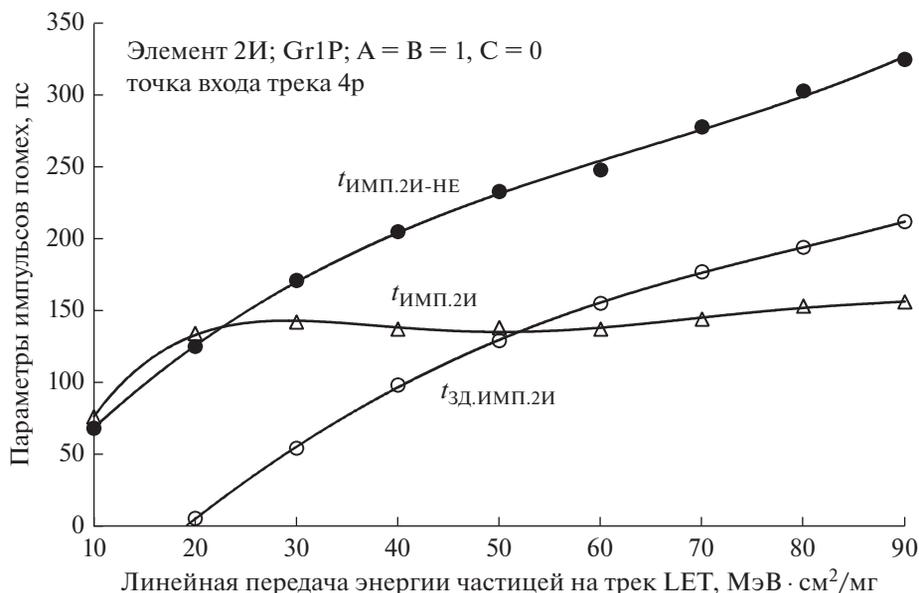


Рис. 7. Длительности импульса помехи и его задержки на выходе элемента 2И, длительность импульса помехи на узле 2И-НЕ в зависимости от линейной передачи энергии частиц на трек при точке входа трека 4р в группе транзисторов Gr1P элемента И, на входах A = B = 1, C = 0.

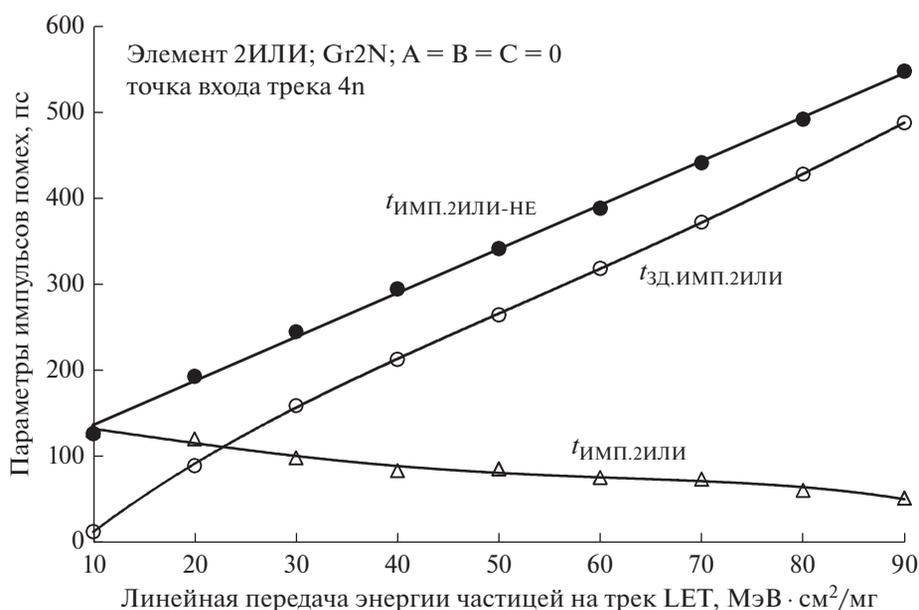


Рис. 8. Длительности импульса помехи и его задержки на выходе элемента 2ИЛИ, длительность импульса помехи на узле ИЛИ-НЕ в зависимости от линейной передачи энергии частиц на трек при точке входа трека 4п в группе транзисторов Gr2N элемента ИЛИ, на входах A = B = C = 0.

ется от значения 125 до 80 пс в диапазоне LET от 10 до 50 МэВ · см²/мг и далее снижается до 43 пс при увеличении LET до 90 МэВ · см²/мг.

При всех LET = 10–90 МэВ · см²/мг момент окончания сбора заряда с трека наступает, когда напряжение на узлах ИЛИ-НЕ из области отрицательных значений переходит в положительные, то есть при 0 В на узле ИЛИ-НЕ. Через 10–25 пс после этого момента импульс помехи на выходе элементов ИЛИ достигает максимального ам-

плитудного значения, при этом напряжение на узле ИЛИ-НЕ и входе инвертора имеет значение (0.1 ± 0.02) В, когда NМОП транзистор инвертора еще заперт, а напряжение на его стоке равно амплитудному значению импульса помехи.

4.3. Элемент 3ИЛИ

Импульс помехи на выходе логического элемента становится ложным сигналом, когда его

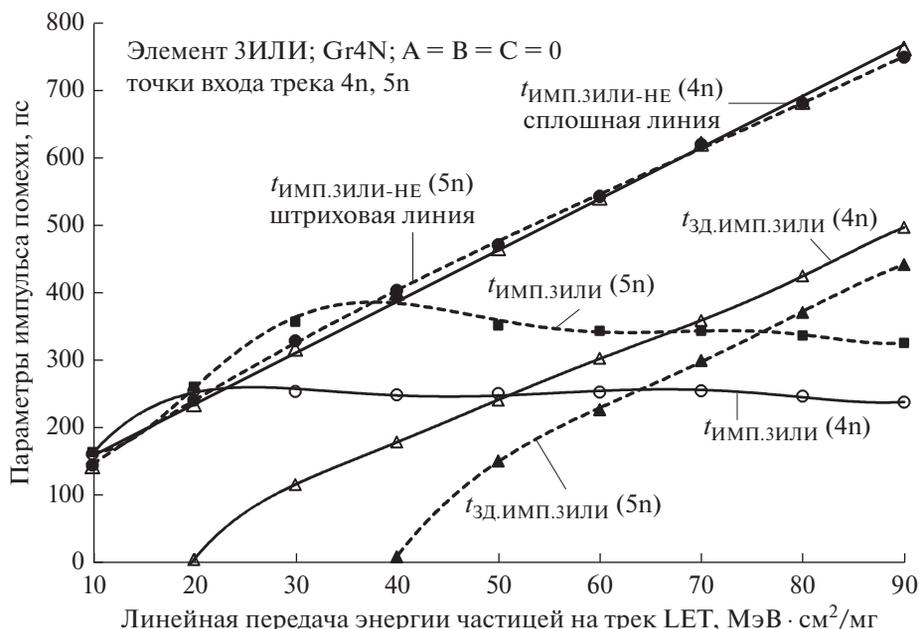


Рис. 9. Длительности импульсов помех на выходе элемента ЗИЛИ, узле ЗИЛИ-НЕ и длительности задержки импульса помех на выходе элемента ЗИЛИ в зависимости от линейной передачи энергии частиц на трек при точках входа трека 4n и 5n в группе транзисторов Gr4N элемента ЗИЛИ.

амплитуда превышает порог переключения следующего элемента в цепочке.

На рис. 9 приведены зависимости временных параметров импульсов помех на выходе элемента ЗИЛИ с точками входа трека 4n и 5n в диапазоне 10–90 МэВ · см²/мг линейного переноса энергии на трек при сигналах на входах мажоритарного элемента A = B = C = 0. Эти зависимости включают длительности импульсов отрицательной полярности на узле ЗИЛИ-НЕ $t_{имп.зили-не}$ по уровню 0.3 В, длительности импульсов помех на выходе ЗИЛИ $t_{имп.зили}$ по уровню 0.7 В, а также зависимости задержки нарастания импульса помехи на выходе ЗИЛИ $t_{зд.имп.зили}$ до уровня 0.7 В.

Длительности импульсов помех, возникающих при сборе заряда на узле ЗИЛИ-НЕ для точек входа трека 4n и 5n, являются линейными функциями переноса энергии отдельными частицами на трек. Эти зависимости на рис. 9 практически одинаковы в диапазоне 10–90 МэВ · см²/мг для входных точек трека 4n и 5n и не зависят от положения трека как 6n (рис. 6a). Эти зависимости для узла ЗИЛИ-НЕ характеризуют суммарный собранный заряд с трека в группе Gr4N из четырех NМОП транзисторов (рис. 2в) для соответствующего значения LET частицы. Длительности импульсов на узле 2ИЛИ-НЕ $t_{имп.2или-не}$ элемента 2ИЛИ меньше в 1.24–1.36 раза, чем длительности импульсов на узле ЗИЛИ-НЕ $t_{имп.зили-не}$ элемента ЗИЛИ при тех же LET в диапазоне 20–90 МэВ · см²/мг.

Длительность импульса помехи, образующегося на узле ЗИЛИ-НЕ элементов ЗИЛИ возрастает

линейно в зависимости от LET в диапазоне 20–90 МэВ · см²/мг и может быть оценена по следующему выражению:

$$t_{имп.зили-не} = 97.5 \text{ пс} + 7.3 \times (LET/LET_1) \text{ пс},$$

где $LET_1 = 1 \text{ МэВ} \cdot \text{см}^2/\text{мг}$ – коэффициент нормировки.

Длительность импульса помехи на выходе ЗИЛИ $t_{имп.зили}$ повторяет с небольшим увеличением длительность импульса на узле ЗИЛИ-НЕ $t_{имп.зили-не}$ (рис. 9) в интервале LET = 10–20 МэВ · см²/мг при треке с точкой входа 4n и в интервале LET = 10–40 МэВ · см²/мг при треке с точкой входа 5n. При этом происходит просто инверсия на выход ЗИЛИ импульса с узла ЗИЛИ-НЕ с небольшой дополнительной задержкой. Снижение длительности импульса помехи выходе ЗИЛИ происходит при LET более 30 МэВ · см²/мг для трека с точкой входа 4n и при LET более 40 МэВ · см²/мг для трека с точкой входа 5n (рис. 9). Длительность импульсов помех снижается до уровня 250 пс для точки трека 4n и до 350 пс для точки входа трека 5n для элемента ЗИЛИ.

Длительность задержки нарастания импульса помехи до уровня 0.7 В на выходе ЗИЛИ $t_{зд.имп.зили}$ (рис. 9) является практически линейной функцией значений LET, начиная с 30 МэВ · см²/мг для входной точки трека 4n, и с 50 МэВ · см²/мг для точки 5n. Разница между длительностью импульса на узле ЗИЛИ-НЕ $t_{имп.зили-не}$ и длительностью задержки импульса помехи на выходе ЗИЛИ $t_{зд.имп.зили}$ составляет 200–265 пс при точке вхо-

да трека 4n и 310–330 пс при точке входа трека 5n. Для точки входа трека 4n значения задержки увеличиваются на 60 пс (рис. 9) при каждом приращении LET на $10 \text{ МэВ} \cdot \text{см}^2/\text{мг}$ из-за удлинения “плато” уровня напряжения перед импульсом помехи. Задержки в случае точки входа трека 5n при отсутствии “плато” меньше на 60–110 пс.

Общим результатом для элементов 2ИЛИ и 3ИЛИ при сборе заряда электронов при точках входа трека 4n является линейная зависимость длительности задержки нарастания импульсов $t_{\text{зд.пом.или}}$ от значения $\text{LET} \geq 30 \text{ МэВ} \cdot \text{см}^2/\text{мг}$, а также незначительное отличие задержек образования импульсов помех по уровню 0.7 В у элемента 3ИЛИ $t_{\text{зд.имп.3или}}$ (рис. 9) по сравнению с задержками в элементе 2ИЛИ $t_{\text{зд.имп.2или}}$ (рис. 8) – всего на 35–15 пс больше у элемента 3ИЛИ для $\text{LET} = 40\text{--}70 \text{ МэВ} \cdot \text{см}^2/\text{мг}$. Введение транзисторов дополнительного инвертора снижает задержки нарастания импульса помехи [4] на выходах элементов 2ИЛИ и 3ИЛИ на 60–35 пс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный анализ особенностей элементов полезен при проектировании КМОП микропроцессорных систем космического назначения. Моделирование характеристик сбора заряда с треков одиночных частиц средствами TCAD проведено для точек входа трека в области групп транзисторов КМОП логических элементов, содержащих по три и четыре транзистора. Эти транзисторы активно участвуют в сборе заряда с треков одиночных ионизирующих частиц и воздействия на эти группы приводят к возникновению на выходах элементов импульсов помех. В результате проведенного исследования установлено, что увеличение задержки образования импульсов помехи на выходах логических элементов ИЛИ и И при сборе заряда с трека группами из трех транзисторов, выполненных в минимальном объеме кремния, ограниченном мелкой траншейной изоляцией, приводит к уменьшению длительности импульсов помех при треках с линейной передачей энергии свыше $30\text{--}40 \text{ МэВ} \cdot \text{см}^2/\text{мг}$ за счет эффекта блокировки сбора заряда транзисторами инверторов элементов И и ИЛИ. Длительности импульсов помех на выходе элемента И, ИЛИ и соответственно на выходе ТМГ при сборе заряда с трека с точкой входа в группы И-НЕ и ИЛИ-НЕ элементов за счет эффекта коррекции для элемента 2И не превышают 150 пс, на выходе 2ИЛИ не превышают 50–100 и 250–350 пс на выходе 3ИЛИ. Минимальные длительности помех наблюдаются в варианте ТМГ, выполненном только на 2-входных элементах И и ИЛИ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-07-00651.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dodd P.E., Shaneyfelt M.R., Felix J.A., Shwank J.R.* Production and propagation of single-event transients in high-speed digital logic ICs // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2004. V. 51. № 6. P. 3278–3284.
2. *Dodd P.E., Massengill L.W.* Basic mechanisms and modeling of single-event upset in digital microelectronics // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2003. V. 50. № 3. P. 583–602.
3. *Atkinson N.M., Witulski A.F., Holman W.T., Ahlbin J.R., Bhuya B.L., Massengill L.W.* Layout technique for single-event transient mitigation via pulse quenching // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2011. V. 58. № 3. P. 885–890.
4. *Катунин Ю.В., Стенин В.Я.* Моделирование воздействия одиночных ионизирующих частиц на логические элементы КМОП тройного мажоритарного элемента // Микроэлектроника. 2020. Т. 49. № 3. С. 230–240.
5. *Oliveira Ingrid F.V., Schwitz R.B., Butzen P.F.* Fault masking ratio analysis of majority voters topologies // IEEE 19th Latin-American Test Symposium (LATS). 2018. P. 1–6.
6. *Schraper O., Breitenreiter A., Andjelkovic M., Krstic M.* D-SET Mitigation Using Common Clock Tree Insertion Techniques for Triple-Clock TMR Flip-Flop // 21st Euromicro Conference on Digital System Design (DSD). 2018. P. 201–205.
7. *Ne Kyaw Zwa Lwin, Sivaramakrishnan H., Kwen-Siong Chong, Tong Lin, Wei Shu, Chang J.S.* Single-Event-Transient Resilient Memory for DSP in Space Applications // IEEE 23rd International Conference on Digital Signal Processing (DSP). 2018. P. 1–5.
8. *Blum D.R., Delgado-Frias J.G.* Delay and Energy Analysis of SEU and SET-Tolerant Pipeline Latches and Flip-Flops // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2009. V. 56. № 3. P. 1618–1628.
9. *Стенин В.Я.* Моделирование характеристик КМОП 28-нм ячеек DICE в нестационарных состояниях, вызванных воздействием одиночных ядерных частиц // Микроэлектроника. 2015. Т. 44. № 5. С. 368–379
10. *Стенин В.Я., Катунин Ю.В., Степанов П.В.* Сбоеустойчивые ОЗУ на основе STG DICE элементов памяти с разделенными на две группы транзисторами // Микроэлектроника. 2016. Т. 45. № 6. С. 456–470.
11. *Jianwei Zhang, Yajun Li, Tao Han, Jinghu Li.* Radiation Hardened Design Based on TMR_5DFF for ASIC // IEEE 5th International Conference on Computer and Communications (ICCC). 2019. P. 981–986.
12. *Garg R., Khatri S.P.* Analysis and design of resilient VLSI circuits: mitigating soft errors and process variations. New York: Springer, 2010. P. 194–205.
13. *Soft errors in Modern Electronic Systems / Nicolaidis M., Ed.* New York: Springer, 2011. P. 27–54.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ**

УДК 621.382

**МОДЕЛИРОВАНИЕ НУКЛЕАЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО
2D $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭВОЛЮЦИОННОГО УРАВНЕНИЯ**

© 2021 г. С. М. Асадов*

*Институт катализа и неорганической химии Национальной академии наук Азербайджана,
Пр. Г. Джавида, 113, Баку, AZ-1143 Азербайджан*

*E-mail: salim7777@gmail.com

Поступила в редакцию 03.07.2020 г.

После доработки 25.08.2020 г.

Принята к публикации 21.09.2020 г.

Проведено моделирование процессов нуклеации и кристаллизации многокомпонентных частиц на примере формирования двумерных (2D) твердых растворов $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) в термодинамически закрытых системах. Разработана нелинейная физико-химическая модель формирования двумерных 2D термодинамических фаз с использованием эволюционного уравнения типа Фоккера–Планка (Ф–П) в пространстве размеров. Аппроксимация эволюции функции, распределения частиц проведена по размерам во времени. Модель процессов формирования фаз, содержащую систему нелинейных дифференциальных уравнений Ф–П, исследовали с учетом теорий гомогенной и гетерогенной кристаллизации, и уравнения модели решали методом конечных разностей. Численные аппроксимации проведены для формирования 2D-нанокристаллов систем $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$. В описание модели выбранной функции распределения учитывали влияния химического потенциала компонентов, температуры, а также примесей на образование новой фазы. Рассмотрены также влияние коэффициента активности, распределения примесей, температурно-зависимых факторов и диффузионного эффекта на формирование 2D фаз.

Ключевые слова: 2D-нуклеация и рост кристаллов $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$, моделирование переноса, физико-химическая модель, эволюция функции распределения, метод конечных разностей, влияние температурно-зависимых факторов

DOI: 10.31857/S0544126921030029

1. ВВЕДЕНИЕ

Оптимизация методов получения и моделирование свойств наноматериалов, обладающих низкой дисперсностью, является актуальной задачей микро- и нанoeлектроники [1]. Формирование таких материалов включает в себя процессы зарождения и роста наночастиц. Эти процессы образования новых фаз и наночастиц взаимосвязаны и их аналитическое описание затруднительно. Поэтому понимание и описание термодинамики и кинетики зарождения и роста являются неполными. Указанные затрудняют оптимизацию получения наночастиц с необходимыми характеристиками. Для повышения эффективности описания этих процессов значение приобретает численный анализ с использованием нелинейных кинетических уравнений.

Двумерные (2D) Ван-дер-Ваальсовы полупроводники, в частности, на основе системы GaS–GaSe привлекают внимание в основном благодаря их превосходным электронным и оптоэлектронным свойствам. Формирование качественных материалов на основе монокалькогенидов для нано-

технологий часто происходит с неоднородным распределением структурных дефектов по объему [2]. Например, плотность дислокаций приводит к механическим напряжениям и образованию собственных точечных дефектов. В частности, материалы $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ с дефектной структурой имеют невозпроизводимые электрические, оптические, фотоэлектрические, люминесцентные и другие физические характеристики [3–5].

Менее изучены двумерные полупроводниковые твердые растворы монокалькогенидов, такие как на основе GaS [6–10], GaSe [11, 12] и InSe [13, 14]. Эти 2D материалы продемонстрировали новые физические свойства [15], которые значительно отличаются от свойств других слоистых материалов. Они имеют перестраиваемые запрещенные зоны и высокую стабильность, что делает их идеальным слоистым материалом для изготовления транзисторов и фотоприемников.

Кристаллы GaS и GaSe принадлежат к гексагональной сингонии, характеризуется слоистой структурой и пространственной группой $D_{3h}^1 - P\bar{6}m2$. Они

имеют несколько полиморфных модификаций. Так, например, GaSe имеет четыре модификации (β -, ϵ -, γ - и δ -GaSe). При комнатной температуре термодинамически более стабильными модификациями являются β -GaS и ϵ -GaSe. Изменение состава от GaS до GaSe сделало возможным непрерывно изменять природу электронной структуры и запрещенные зоны системы GaS–GaSe [12]. Образцы на основе неограниченных твердых растворов $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0-1$), исследованные в их объемных и пленочных состояниях, показывают на непрерывное изменение свойств во всем диапазоне концентраций компонентов ($x = 0-1$), но подобных исследований на нанопластинах $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ еще не проводилось.

Когда GaSe ограничен несколькими слоями, в нем возможно обнаружить переход из прямого к непрямому переходу через запрещенную зону [16, 17]. Он имеет очень близкие прямые и непрямые края полосы (~ 25 мэВ), что обеспечивает легкий путь для эффективного разделения электронно-дырочных пар [18]. Каждый слой GaSe состоит из четырех ковалентно связанных атомных плоскостей Se–Ga–Ga–Se толщиной 0.798 нм. GaSe является 2D-полупроводником p -типа и может быть объединен с другим 2D-полупроводником n -типа с образованием p - n -переходов, которые являются необходимыми строительными блоками для будущей нанoeлектроники и оптоэлектроники.

Причины, вызывающие неоднородное распределение дефектов по объему сформированных 2D материалов, определяются следующими процессами: нуклеация, кристаллизация, посткристаллизационное охлаждение и термообработка. В указанных процессах возникают градиенты концентрации, химического потенциала и температуры. Однако, основные причины и факторы, влияющие на формирование энергетической, электронной и кристаллической структуры, до сих пор мало изучены. Влияния нелинейных процессов на физические свойства 2D материалов, в частности, на основе системы GaS–GaSe также изучены недостаточно и не рассмотрены с позиций моделирования свойств и теории образования кристаллизации новых фаз.

Цель настоящей работы – установление кинетических закономерностей процессов нуклеации и формирования термодинамических фаз на примере двумерных кристаллов $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) с учетом флуктуаций.

2. ТЕОРИЯ, МОДЕЛЬ И МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Условие перенасыщения или переохлаждения само по себе не является достаточной причиной для начала кристаллизации системы. Прежде чем

кристаллы смогут развиваться, в растворе должно существовать несколько мельчайших твердых тел (ядер), которые действуют как центры кристаллизации. Нуклеация может происходить самопроизвольно или может быть вызвана искусственно.

В настоящее время нет общего согласия по номенклатуре нуклеации. Поэтому далее будем использовать термин “нуклеация” (первичный) для всех случаев зародышеобразования в системах, не содержащих кристаллическое вещество. С другой стороны, ядра часто генерируются вблизи кристаллов, присутствующих в перенасыщенной системе. Такое поведение можно принять как “вторичное” зарождение.

Таким образом, можем рассмотреть простую схему нуклеации: однородный (спонтанный) и гетерогенный (вызванный посторонними частицами), а также вторичный (индуцируется кристаллами).

Кинетика зарождения и роста термодинамической фазы. Для изложения методики обоснованного моделирования процессов, в частности, в материаловедении необходимо проводить контекстно ориентированный расчет соответствующих уравнений. Их последующее компьютерное интегрирование способствовало бы выявлению закономерностей нелинейных эффектов, например, эволюции термодинамических фаз при нуклеации [19–24] и роста [25–32]. Теория нуклеации позволяет определить скорости образования новой фазы в единице объема материнской фазы в изучаемом метастабильном состоянии. В развитие этой теории вначале заметный вклад внесли, в частности, авторы работ [19–21].

Ниже рассмотрим важные условия процессов зарождения и роста зародышей в закрытой термодинамической системе и разработанную нами нелинейную физико-химическую модель для описания эволюционной функции распределения частиц. Получены данные с применением численного подхода для процессов образования и роста новой фазы с учетом влияния температурно-зависимых факторов.

В теории нуклеации процессы зарождения и роста зародышей в системе часто рассматриваются с использованием квазимолекулярных реакций. Эти реакции предполагают присоединение одиночных частиц (“мономеров”) к зародышам, что приводит к постепенному росту “кластеров”. Кинетика образования “кластеров” частиц рассмотрена также в классической теории. В процессе кристаллизации метастабильные кластеры формируются флуктуациями, и только кластеры с размерами, случайно превышающими критический размер, непрерывно растут. После некоторого времени релаксации рассматриваемая система приближается к устойчивому состоянию.

Идея рассмотрения фазового перехода в указанной модели сводится к анализу квазимолекулярных реакций. Такие реакции предполагают присоединение одиночных “мономеров” к зародышам, что приводит к их постепенному росту. Количество зародышей критического размера, образующихся в единицу времени в единице объема, определяет скорость зародышеобразования (нуклеации).

Гомогенное зародышеобразование. Как именно образуется стабильное кристаллическое ядро в однородной жидкости, неизвестно с достоверностью. Образование кристаллических ядер представляет собой сложный процесс, который можно предусмотреть. Составляющие систему молекулы могут коагулировать, сопротивляясь тенденции к повторному растворению, но они также могут ориентироваться в фиксированную решетку. Число молекул в стабильном кристаллическом ядре может варьироваться от десяти до нескольких тысяч. Тем не менее, стабильное ядро вряд ли может быть результатом одновременного столкновения необходимого количества молекул, так как это будет стохастическим явлением. Скорее всего, это могло произойти из последовательности соединения “мономеров” в виде бимолекулярных добавок $A + A \leftrightarrow A_2$ с образованием “кластеров” $A_{n-1} + A \leftrightarrow A_n$ (критического размера).

Дальнейшие молекулярные добавления к кристаллическому “кластеру” могут привести к зародышеобразованию и последующему росту ядра. Аналогично, ионы или молекулы в растворе могут взаимодействовать с образованием короткоживущих “кластеров”. Изначально могут образовываться короткие цепи или плоские монослои, и в конечном итоге образуется кристаллическая решетчатая структура. Процесс конструирования, который происходит очень быстро, может продолжаться только в локальных областях с очень высокой перенасыщенностью, и многие из “субъядер” не достигают зрелости; они просто перерастворяются, потому что нестабильны. Если, однако, ядро вырастает за пределы определенного критического размера, оно становится стабильным.

Согласно теории гомогенной нуклеации число зародышей, возникающих в единицу времени на границе “кристалл–среда”, равно

$$J = K \exp(-\Delta G_a / k_B T) \exp(-16\pi\Omega^2 g^3 / 3k_B T \Delta\mu^2), \quad (1)$$

где J – число зародышей, возникающих в единицу времени в единице объема; Ω – удельный объем, приходящийся на одну частицу в кристалле; K – кинетический коэффициент гомогенного зародышеобразования, k_B – постоянная Больцмана; g – удельная свободная энергия границы “кристалл–среда”; ΔG_a – свободная энер-

гия Гиббса активации присоединения новой частицы к зародышу; $\Delta\mu$ – разность химических потенциалов между исходной и конечной фазами. Предэкспоненциальный член K пропорционален плотности этих частиц в “материнской” фазе, т.е. связан с общим числом ядер твердой фазы.

Скорость зарождения частицы $J(t)$, согласно [22] приближается к устойчивому состоянию по уравнению

$$J(t) = J_s [1 - \exp(-t/t_{\text{lag}})], \quad (2)$$

$$1/(6.3a(l_c)Z^2) \geq t_{\text{lag}} \geq 1/(12a(l_c)Z^2),$$

где J_s – скорость зарождения в стационарном состоянии, $a(l^*)$ – скорость, с которой “момеры” поглощаются “кластером” с критическим размером l^* , t_{lag} – задержка во времени. При $(l - l^*)$ энергия для формирования критического ядра ($E_a(l^*)$) приближается к максимуму. Стационарное состояние будет достигнуто, когда кластер достигнет критических размеров l^{**} , для которых вероятность растворения пренебрежимо мала. $l^{**} = l^* + 1/2Z$. Здесь фактор Зельдовича

$$Z = \left(-\frac{\partial^2 E_a(l)}{\partial l^2} / 2\pi k_B T \right)^{1/2}; \quad l = l^*.$$

Так как градиент скорости стационарного состояния в области $\|l - l^*\| < Z$ мал, то сформированный “кристалл–кластер” будет перемещаться в этой области случайным блужданием с частотой скачка $a(l^*)$. Время, необходимое кластеру для прохождения расстояния $1/Z$ путем случайного блуждания, будет определяться задержкой во времени, которое оценивается как $t_{\text{lag}} = 1/2a(l^*)Z^2$.

Эффективный поиск условий управления процессами в многофазных системах требует теоретического и численного анализа процесса. Недостатком известных работ по моделированию многокомпонентных систем является то, что для описания зарождения фаз часто применяется классическая теория образования новой фазы. Такая модель не позволяет описать функции распределения зародышей, например, по окончании стадии нуклеации. Таким образом, в этой теории взаимное влияние зарождения и роста не учтено в полной мере.

В современной теории образования новой фазы можно рассматривать эволюцию всей функции распределения как на стадии зарождения, так и на стадии роста. Ограничения этой теории связаны с тем, что она привязана к общей реализации метода формирования фазы, и в ней не рассмотрены с конкретными позиций различные режимы зарождения и возникающие при этом стадии роста и структуры многокомпонентных фаз.

До сих пор мало работ, посвященных результатам проведения аналитического и численного моделирования процессов, возникающих при формировании многокомпонентных наночастиц в полупроводниковых растворах при различных режимах подачи компонентов. В применении к фазовым переходам 1-го рода методами физической кинетики с использованием, в частности, стохастических уравнений можно изучить распределение зародышей новой фазы в процессе их роста. Например, нуклеацию можно характеризовать функцией распределения частиц по радиусам, эволюцию которой можно описать дифференциальным уравнением типа Фоккера–Планка (Ф–П) [33–36].

Такой подход позволяет адекватно описать, например, скорости зарождения в стационарном режиме. Однако, в теории нуклеации стадия гетерогенного роста не рассматривается, и эту стадию невозможно корректно описать в рамках эволюционного уравнения Ф–П.

В ценной работе [37], посвященной в основном анализу фазовых переходов (коалесценция) в многокомпонентных системах, не рассматриваются подходы и задачи, связанные с численным моделированием закономерностей процессов нуклеации и формирования термодинамических фаз, в частности, двумерных полупроводниковых кристаллов с учетом флуктуаций.

Нуклеация описывается с помощью функции распределения частиц по их радиусам $\varphi(r, t)$. Если принять, что функция нормирована на количество частиц в единице объема, то для такой функции эволюционное уравнение Ф–П имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi(r, t)}{\partial t} &= -\frac{\partial J}{\partial r}, \\ J &= -K_d \frac{\partial \varphi}{\partial r} + K_{0,d} \varphi, \\ K_{0,d} &= K_d \frac{\partial \ln \varphi_0}{\partial r}, \\ \varphi_0 &= K_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right), \end{aligned} \quad (3)$$

где J – поток зародышей в пространстве размеров, K_d – коэффициент “диффузии” зародышей в пространстве размеров, $K_{0,d}$ – коэффициент “диффузии” в равновесии, φ_0 – равновесная функция распределения, ΔG – свободная энергия Гиббса образования зародыша, K_0 – предэкспоненциальный множитель. Если $\varphi(r, t)$ выражается только с учетом числа молекул в частице, то K_0 имеет размерность концентрации, которая характеризуется через удельный объем одной молекулы (v^{-1}). При учете радиуса зародыша в $\varphi(r, t)$

нужно учитывать также дополнительный множитель $4\pi r^2/v$. Отсюда, $K_0 = 4\pi r^2/v^2 \approx 4\pi\alpha (r^*)^2/v^2$, где r^* – критический радиус, α – подгоночный коэффициент.

Нелинейные процессы нуклеации и рост кристаллов в термодинамической системе обычно проходят при флуктуациях. Такие процессы в данной работе нами исследованы с применением уравнения Ф–П. Изучали термодинамические и кинетические закономерности нуклеации и роста с учетом блуждания зародышей (частиц) в пространстве размеров с использованием уравнения Ф–П.

Динамику изменения свойств указанных процессов описывали разработанной нами моделью, где свойства характеризуются через случайное блуждание частиц. Эволюцию функции распределения по размерам частиц аппроксимировали уравнением Ф–П с учетом заданных условий кристаллизации на примере 2D термодинамической фазы.

Процесс образования 2D фазы исследовали в термодинамической системе, где принимали, что во всем объеме температура и концентрация компонентов постоянны. Допускали, что кристаллизация в системе описывается уравнением Ф–П, основанным на эволюции функции φ распределения кристаллов по размеру (r) во времени (t). Тогда кинетическое уравнение Ф–П для плотности распределения запишется в следующем виде

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\frac{\partial(\varphi L)}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial r} \left(p \frac{\partial(\varphi L)}{\partial r} \right), \quad (4)$$

где $r \geq r_0$, r_0 – минимальный размер кристалла, L – линейная скорость роста грани кристалла, p – коэффициент флуктуации скорости роста зародыша. Пересыщение раствора в системе определим следующим образом: $\delta(t) = C_k(t)/C_k^\infty$, где $C_k(t)$ – концентрация в момент времени t , C_k^∞ – концентрация насыщенного раствора. Здесь линейную скорость примем равной $L = K_L(\delta - 1)$, где K_L – кинетический коэффициент скорости роста частицы.

С учетом того, что сформированные кристаллы имеют ограниченный размер в рамках рассмотренной модели граничные условия выбирали с учетом плотности распределения процесса кристаллизации. Кинетическое уравнение (4), характеризующее процесс, после этого дополнили начальным условием и уравнением баланса. Модель, содержащую систему нелинейных дифференциальных уравнений, на примере процессов 2D-нуклеации и роста $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ решали разностным методом [38].

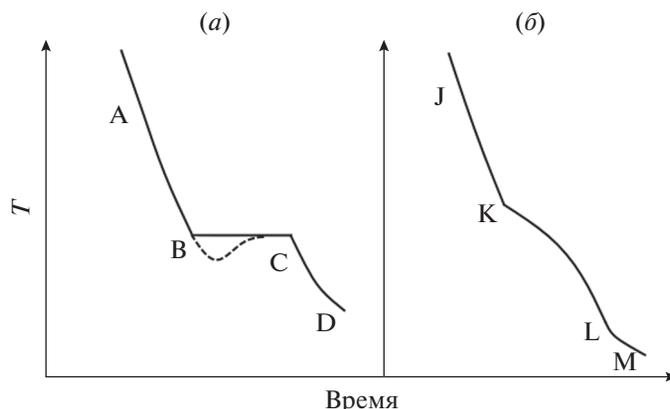


Рис. 1. Типичные кривые термического анализа охлаждения сплавов системы GaS–GaSe.

В системе GaS–GaSe твердые растворы $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ плавятся конгруэнтно, т.е. без разложения и не имеют фазовых переходов [12]. Фазовые превращения всегда сопровождаются изменением энтальпии, и этот тепловой эффект легко наблюдается в эксперименте, например, из кривых термического анализа (ТА) сплавов изучаемой системы. Рассмотрим кривые ТА сплавов системы GaS–GaSe. Гладкая кривая охлаждения следует до тех пор, пока не произойдет фазовая реакция, когда сопровождающий тепловой эффект вызывает остановку или изменение наклона. На рис. 1а показана типичная кривая ТА для чистого GaS и/или GaSe. АВ – кривая охлаждения для однородной жидкой фазы. В точке В вещество начинает кристаллизоваться и система остается при постоянной температуре, до полного затвердевания в точке С. Затем твердое вещество охлаждается со скоростью, обозначенной кривой CD. Жидкая фаза может охлаждаться ниже точки кристаллизации, и некоторые системы могут выдерживать значительные степени переохлаждения (пунктирная кривая).

На рис. 1б показана типичная кривая ТА охлаждения для системы GaS–GaSe, которая образует непрерывный ряд твердых растворов. Первый участок JK на кривой соответствует началу кристаллизации, и это представляет точку на ликвидусе $T-x$ фазовой диаграммы GaS–GaSe. Вторым участком KL соответствует завершению кристаллизации и представляет точку на солидусе.

Однако, из экспериментальных данных следует, что в зависимости от состава, структуры (GaX , где $X=\text{S, Se}$ имеют различные политипы) и условий кристаллизации сформированные структуры и физические свойства $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ заметно отличаются (рис. 2).

Рельеф поверхности кристаллов $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ указывает на образование разнообразных 2D наноструктур на поверхности. Выделяются два ти-

па неоднородностей: протяженные структуры и локальные 2D-нанообъекты. Скорость роста $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ из расплава больше, чем скорость роста из растворов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гомогенное зародышеобразование и рост. Процесс гомогенной кристаллизации, как известно, состоит из двух процессов: зарождения (нуклеация) центров кристаллизации и роста кристаллов из этих центров. Необходимым условием для роста кристалла является перевод среды роста (расплав, раствор) в неравновесное состояние путем ее переохлаждения либо пересыщения растворенным веществом.

Рассмотрим изменение общей свободной энергии Гиббса $\Delta G_{\text{ген}}$ системы при переходе рас-

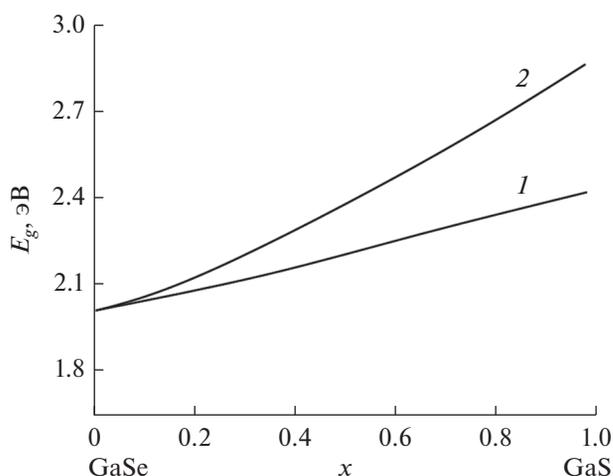


Рис. 2. Концентрационные зависимости ширины запрещенной зоны E_g твердых растворов $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0-1$) для двух политипов кристаллов. 1 – ϵ -GaS(Se)политип, 2 – β -GaS(Se)политип.

плава в кристаллическое состояние. Твердый раствор заданного состава примем как квази-однокомпонентный. Тогда согласно термодинамической теории кристаллизации твердых тел величина $\Delta G_{\text{ген}}$ однокомпонентной системы меняется за счет двух вкладов. Первая часть $\Delta G_{\text{ген}}$ обусловлена понижением энергии системы при кристаллизации. Энергия системы $\Delta G_{\text{общ}}$ уменьшается на величину $G_1 = V\Delta G_V \sim n^3$ (V – объем зародыша, ΔG_V – удельная разность свободных энергий при переходе расплава в кристаллическое состояние, n^3 – число частиц). Вторая часть $\Delta G_{\text{ген}}$ наоборот увеличивается на величину, равную работе по образованию поверхности раздела $G_2 = s\sigma \sim n^2$ (σ – удельное поверхностное натяжение на границе “кристалл–жидкость”, s – поверхность зародыша). Если предположить, что каждое ядро имеет сферическую форму радиуса r , тогда $\Delta G_{\text{ген}} = r^3\Delta G_V + 6r^2\sigma$. “Кластеры” до критических размеров ($r < r^*$) характеризуют зародыши, а “кластеры” с радиусом больше r^* – ядра. Отсюда можно сделать вывод о том, что зародыши с размером больше критического вызывают уменьшение $\Delta G_{\text{ген}}$, т.е. они будут устойчивыми и способными к росту. Таким образом, в первом приближении процесс возникновения новой, упорядоченной фазы согласуется с критериями термодинамической теории формирования новой фазы.

В процессе зарождения новой фазы наряду с термодинамическим вкладом важно учесть также кинетический вклад. Запишем скорость гомогенного зародышеобразования, которая характеризует общее число зародышей кристаллической фазы. Для числа зародышей, возникающих в единице объема расплава в одну секунду, в стационарном приближении скорость нуклеации J равна

$$J \approx K \exp\left[-\frac{\Delta\mu}{k_B T}\right], \quad (5)$$

$$\Delta\mu \sim \left[-\frac{\sigma^3 T_c^2}{(\Delta H_c)^2 (\Delta T)^2}\right],$$

где $K \sim \omega z N$ – кинетический коэффициент (ω – кинетический фактор, z – фактор неравновесности, N – общее число зародышей), $\Delta\mu$ – химический потенциал, который характеризует работу образования критического зародыша, T_c – температура кристаллизации, ΔH_c – энтальпия кристаллизации, ΔT – степень переохлаждения. Кинетический фактор ω характеризует стационарную скорость роста (частоту возникновения) зародыша, а обратная величина $1/\omega$ принимается как

время жизни зародыша критического размера (r^*), в течение которого к нему может присоединиться еще один атом и перевести его в устойчивое (закритическое) состояние.

Расположение частиц в кристалле примем как упорядоченное, тогда их энтропия S_c будет меньше энтропии S_m в неупорядоченной среде (расплаве, растворе, паре). Поэтому снижение температуры T при постоянном давлении p приведет к тому, что химический потенциал вещества в кристалле μ_c станет меньше его потенциала μ_m в исходной среде. Т.е. $\mu_c = \epsilon_c - TS_c + p\Omega_c < \mu_m = \epsilon_m - TS_m + p\Omega_m$, где $\epsilon_c, \Omega_c, \epsilon_m, \Omega_m$ – энергии взаимодействия частиц и удельный объем вещества в кристаллическом и неупорядоченном состояниях (фазах). Другими словами кристаллизация (фазовый переход первого рода) сопровождается выделением теплоты кристаллизации: $\Delta H_c = T(S_m - S_c)$, а также скачком удельного объема $\Delta\Omega = \Omega_m - \Omega_c$. При невысоких давлениях $p\Delta\Omega$ мал, и при $\mu_c = \mu_m$ изменение энтальпии системы будет равно $\Delta H = \epsilon_m - \epsilon_c$. Т.е. величина ΔH является мерой изменения энергии связи между частицами при кристаллизации. При кристаллизации, например, простых полупроводниковых фаз из расплава $\Delta\Omega \approx (0.05 - 0.15)\Omega_m$ и может иметь различные знаки.

Гетерогенное зародышеобразование и рост. В гетерогенной системе образование термодинамически стабильной фазы в закрытой системе также происходит путем кристаллизации из материнской фазы. Формирование такой фазы проходит три стадии: нуклеация, диффузионный рост зародышей и коалесценция. Описание этих стадий можно осуществить с учетом теории фазовых переходов.

В многокомпонентных системах условия $\mu_c(p, T, C_c) = \mu_m(p, T, C_m)$ для каждого из компонентов кристалла и среды определяют связь p, T, C (концентрации компонентов), при которых кристалл находится в равновесии со средой. Такая связь геометрически представляется, в частности, в виде p – T – x равновесной фазовой диаграммы состояния системы. Разность $\Delta\mu = \mu_m - \mu_c$ является мерой отклонения от равновесия и характеризует термодинамическую часть движущей силы кристаллизации.

В реальных условиях в многокомпонентных системах при наличии центров кристаллизации может происходить не самопроизвольная (гетерогенная) кристаллизация. Эволюция дисперсной фазы при нуклеации в закрытой системе происходит по сложному механизму. При этом возможно образование метастабильных фаз и

эволюция дисперсных частиц с кристаллизацией твердой фазы.

Механизмы превращений указанных фаз и кинетика кристаллизации подчиняются нелинейным законам. При этом параметры процесса кристаллизации определяются граничными условиями и коэффициентами кинетических уравнений. Кинетические коэффициенты характеризуют вероятность присоединения и/или выделения одной частицы в единицу времени соответственно. Кинетические коэффициенты процессов роста фазы определяются также факторами диффузионного роста и растворения выделений второй фазы. При этом свойства формируемых фаз также зависят от предыстории процесса кристаллизации.

Рассмотрим гомогенизированный твердый раствор GaS_xSe_{1-x} , например, на основе соединения GaSe со слоистой структурой. Такой раствор, закаленный в метастабильной области $T-x$ фазовой диаграммы системы GaS–GaSe [12], некоторое время может остаться в метастабильном состоянии. В конечном итоге система достигает термодинамического равновесия. При одной из равновесных концентраций компонентов могут образовываться некоторые нанокластеры в матрице GaSe, т.е. возможна гетерогенная 2D-нуклеация.

Однако, самопроизвольная 2D-нуклеация обычно происходит в высокочистом жидком расплаве при больших степенях переохлаждения [25–27]. Источником нуклеации могут являться твердые частицы, например, неметаллические включения, которые всегда присутствуют в расплаве. Чем больше примесей, тем больше центров нуклеации гетерогенной кристаллизации, тем мельче будет кристаллическое зерно. Для идентификации активных центров нуклеации в экспериментах важно контролировать степень переохлаждения. Существует ряд возможных центров и механизмов нуклеации, которые могут действовать как катализаторы на рост кристаллов.

К таким катализаторам в рассматриваемом нами процессе роста 2D кристаллов можно отнести, например, первичные фазы, возникающие при охлаждении расплавов и изменяемые границы раздела частиц с жидкой добавкой. Такие фазы создают центры нуклеации, возникающие в результате образования остаточной твердой фазы

(кристалла) во включениях или поверхностных слоях кристаллов.

В гетерогенной кристаллизации полупроводниковых систем в качестве центров кристаллизации часто выступают находящиеся в расплаве, например, оксиды и интерметаллические соединения, образуемые примесями, шероховатости стенок сосуда-кристаллизатора, в котором находится расплав, вводимые в расплав специальные “затравки–кристаллы”.

Из вышеуказанного и анализа экспериментальных данных следует, что важным является знание закономерностей протекания процессов нуклеации и роста фаз многокомпонентных систем на различных поверхностях. Для гетерогенной 2D-нуклеации на подложке можно выделить следующие закономерности.

– Возникновение кристаллических зародышей наблюдается большей частью на дефектах, таких как царапины и границы зерен.

– Скорость зарождения кристаллов в несколько раз ниже на монокристаллических подложках в сравнении с поликристаллическими подложками того же вещества.

– С увеличением размеров первоначально образовавшихся зародышей частота появления новых зародышей на участках поверхностей, не покрытых кристаллом, снижается.

– Скорость роста удаленных друг от друга микрорисаллов выше у зародышей, растущих при близком расположении друг к другу.

Рассмотрим процесс образования твердой частицы из жидкой фазы на плоской поверхности или границе раздела. Если обе фазы “смачивают” эту плоскую поверхность, то должны возникать три межфазные энергии (силы поверхностного натяжения) (рис. 3). Угол θ – это угол контакта между кристаллическим осадком и инородной твердой поверхностью, которая соответствует углу смачивания в жидко-твердых системах.

Указанные фазы будут существовать на двухфазных границах $\gamma_{si}, \gamma_{sl}, \gamma_{li}$, и θ – угол смачивания (угол между γ_{si} и γ_{sl}). В равновесном состоянии на поверхности должен выполняться баланс сил поверхностного натяжения: $\gamma_{li} = \gamma_{si} + \gamma_{sl} \cos\theta$. Тогда критический радиус и изменения свободной энергии Гиббса рассмотренного процесса однородного образования фаз можем определить из теории образования новой фазы

$$r^* = -\frac{2\gamma_{sl}}{\Delta G_v} \Delta G_{\text{hom}}^* = \left(\frac{16\pi\gamma_{sl}^3}{3\Delta G_v^2} \right) f(\theta). \tag{6}$$

Поскольку γ_{sl} такая же поверхностная энергия, как и γ в уравнении для гомогенного образо-

вания, то r^* для гетерогенного зарождения такой же, как и для гомогенного. А энергия активации



Рис. 3. Межфазное натяжение на границах между тремя фазами (две твердые фазы и одна жидкая).

барьера для гетерогенного зародышеобразования меньше, чем однородного барьера на величину функции $f(\theta)$. Т.е. в процессе гетерогенного образования для преодоления энергетического барьера нужно затратить меньше энергии, чем для гомогенного, и, таким образом, гетерогенное образование частиц должно происходить легче.

Другими словами, наличие подходящего инородного тела или “соответствующей” поверхности может вызвать зародышеобразование при степенях переохлаждения, меньших, чем те, которые требуются для самопроизвольного зародышеобразования. Тогда общее изменение свободной энергии, связанное с образованием критического зародыша в гетерогенных условиях Гиббса ΔG_{het}^* , должно быть меньше соответствующего изменения свободной энергии, ΔG_{hom}^* , связанной с гомогенной нуклеацией. Эти наблюдаемые закономерности 2D-нуклеации на подложке свиде-

тельствуют о том, что зарождение происходит не в объеме жидкой или газовой фазы, а непосредственно на поверхности используемых подложек. При этом изменение критической свободной энергии Гиббса ΔG_{het}^* образования ядра на подложке соответствует уравнению

$$\Delta G_{\text{het}}^* = \Delta G_{\text{hom}}^* f(\theta), \quad (7)$$

где ΔG_{hom}^* – изменение критической свободной энергии зародышеобразования при спонтанной кристаллизации, θ – угол контакта (смачивание) подложки с ядром. Здесь фактор $f(\theta)$ меньше единицы (рис. 4).

Представим, что зародышеобразование происходит в стационарном потоке (J_c), т.е. в потоке, скорость которого в любом месте рассматриваемой системы, например, жидкости никогда не изменяется. В таком потоке в пространстве размера через барьер 2D-нуклеации скорость зародышеобразования определяется из кинетической формулы:

$$J_c \sim 4\pi r^2 Z \exp\left[-\frac{\Delta G_n^*}{k_B T}\right] \exp(-t_i - t), \quad (8)$$

$$Z = \left(-\frac{1}{2\pi k_B T} \frac{d^2 G}{dr^2}\bigg|_r\right)^{1/2},$$

где r – радиус зародыша, Z – фактор Зельдовича, t_i – время инкубации, определяющее задержку начала процесса зародышеобразования. В зависимости от выбранной модели нуклеации тип предэкспоненциального множителя в кинетической формуле может отличаться. Из этой формулы видно, что скорость 2D-нуклеации пропорциональна площади поверхности критического ядра ($4\pi r^2$) и концентрации “мономера” (первичный кристалл, способный вступать в реакцию “полимеризации” и образовывать “кластеры” кристалла) в материнской фазе.

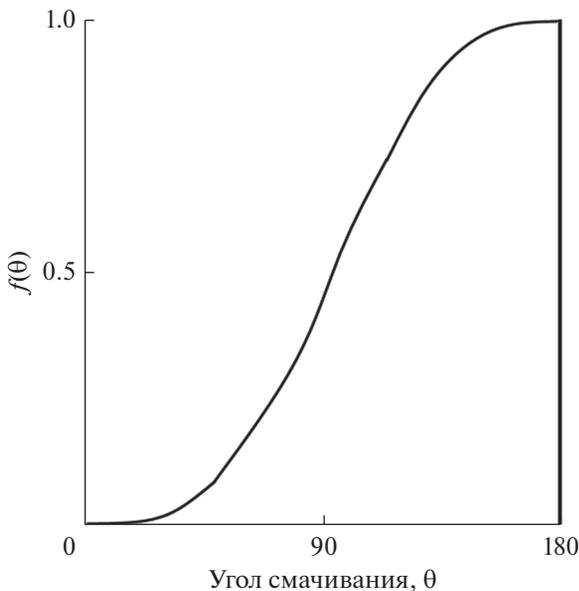


Рис. 4. Отношение свободных энергий гомогенного и гетерогенного зародышеобразования в зависимости от угла контакта с подложкой.

Вероятностные процессы при нуклеации и росте.

С применением эволюционного уравнения ФП рассмотрим особенности составленной нами физико-химической модели, которая учитывает вероятностные процессы при нуклеации и росте. Примем, что распределение дисперсной фазы происходит по времени и размерам $\varphi(r, t)$. Для гетерогенных систем такие флуктуационные процессы мало изучены. Дисперсная фаза, например, твердые растворы, может образоваться путем фазового перехода из неупорядоченного состояния (из расплава, пара и раствора) системы. Примем, что кристаллизация осуществляется в два этапа. Сначала возникает микроскопический зародыш кристаллической фазы, которая в дальнейшем растет. При значительной степени пересыщения или переохлаждения системы вероятность зарождения новой фазы увеличивается.

На примере системы GaS–GaSe [12], с учетом экспериментальных данных рассмотрим случай, когда кристаллизация твердых растворов $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ происходит из однородно пересыщенного раствора в термодинамически закрытой системе. При этом раствор имеет ограниченный объем V в момент времени $t = 0$. Если концентрация дисперсной фазы Q превышает растворимость компонентов системы, то происходит 2D-нуклеация и рост кристаллов (твердая фаза). При такой кристаллизации возможно образование различных модификаций твердой фазы.

Примем, что в системе при кристаллизации не происходит химическая реакция и поддерживается постоянная температура раствора. Перемешивание раствора не приводит к раскалыванию и агрегированию. Массовая кристаллизация происходит спонтанной нуклеацией, т.е. зарождением центров кристаллизации, ростом кристаллов и растворением частиц дисперсной фазы.

Нуклеация включает образование и рост кластеров из молекул исходного раствора. Формирование кластеров происходит вплоть до размера, при котором возможно выделить грань кристалла как структурный элемент, ответственный за рост. В таком случае интенсивность нуклеации, скорости роста кристаллов и растворения частиц дисперсной фазы определяются степенью пересыщения раствора и размером грани кристалла.

С учетом вышеуказанной физико-химической модели, содержащей суть гетерогенного формирования фазы и кинетическое уравнение Ф–П, определим закономерности процессов 2D-нуклеации и роста $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$. Полученную систему уравнения вида (4) рассматриваемой нами модели решали численным методом, где использовали равномерную сетку с шагом h по размеру и t по времени. Перенос решения j -го слоя на $(j + 1)$ -й осуществляли чисто неявной разностной схемой, после чего пересчитывали функцию G . Разностная схема для уравнения типа (4) имеет вид:

$$\frac{\varphi_i^{j+1} - \varphi_i^j}{\tau} = -\frac{G^j}{2h}(\varphi_{i+1}^{j+1} - \varphi_{i-1}^{j+1}) + \frac{pG^j}{h^2}(\varphi_{i+1}^{j+1} - 2\varphi_i^{j+1} + \varphi_{i-1}^{j+1}). \tag{9}$$

Уравнение (9) имеет порядок аппроксимации $O(\tau + h^2)$. Разностное уравнение для левого краевого условия имеет вид

$$\varphi_0^{j+1}G^j - pG^j \frac{\varphi_1^{j+1} - \varphi_0^{j+1}}{h} + pG^j \frac{\varphi_0^j 2\varphi_1^j + \varphi_2^j}{h^2} = \eta^j. \tag{10}$$

Полученное уравнение имеет порядок аппроксимации $O(\tau + \tau h + h^2)$. Разностные уравнения решали методом прогонки, который применим в силу диагонального преобладания. Разностные схемы (9) и (10) являются устойчивыми по правой части. После переноса решения на $(j + 1)$ -й слой вычисляли новое значение концентрации C_k , а также параметры G и η . Вычисление интеграла производили методом трапеций – его точность имеет порядок $O(h^2)$, что соответствует аппроксимации использованной разностной схемы. Полученное значение концентрации C_k повторно ис-

пользовали для нахождения решения на $(j + 1)$ -м слое. Данную процедуру повторяли заданное (фиксированное) число раз. Таким образом, кристаллизацию системы рассмотрели в виде совокупности физико-химической и математической моделей. Такая модель позволяет осуществить численную реализацию нелинейных кинетических уравнений разностной схемой. Численные эксперименты по изучению процесса формирования фазы $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ проводили в среде программы Delphi.

Модельные расчеты и сравнение с экспериментом. Рассмотрим процессы 2D-нуклеации и роста $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ на примере системы GaS–GaSe. Пред-

ставим, что кристаллические грани 2D-фазы растут за счет формирования 2D ядер критического размера в отсутствие винтовых дислокаций, заканчивающихся на поверхности. Двумерные ядра образуются, когда отдельные единицы роста (например, атомы, молекулы, димеры) адсорбируются на поверхности кристалла, диффундируют и затем агломерируют. После того, как 2D ядро становится больше по размеру, чем его критический размер, оно становится термодинамически выгодным для присоединения единиц роста к этому ядру. В пересыщенном растворе 2D ядро большего размера, чем критическое, распространяется поперек грани, пока не достигает границы кристалла. Этими границами могут быть как край слоя 2D кристалла, так и фронт слоя под ним или фронт роста от другого ядра.

Обсуждение роста кристаллов начнем из затравочного кристалла, т.е. маленького кристалла с заданными поверхностями, который погружен в пересыщенную жидкость и находится в процессе роста. В рамках классической модели 2D-нуклеации, так называемой модели Косселя–Странского, предположим, что кристаллы формируются слой за слоем, это требует двумерного зародышеобразования после завершения каждого слоя. Такое зародышеобразование сходно с образованием трехмерного ядра и может быть шагом, определяющим скорость для роста идеальных кристаллов.

Представим послойный механизм роста, где для того чтобы росла грань фазы, требуется, чтобы на ней образовался двумерный (плоский) зародыш роста. Тогда поверхность растущего кристалла, в частности, $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ будет плоской и рост кристаллов произойдет при незначительном пересыщении или переохлаждении.

Проведенная нами оценка времени 2D-нуклеации твердых растворов $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ разных размеров в вакуумированных кварцевых ампулах (при $p = \text{const}$) показывает, что быстро кристаллизуются лишь зародыши с радиусом более 1 мкм. Для среднедисперсных кристаллов время процессов нуклеации и кристаллизации измеряется минутами. Испарение же субмикронной жидкой капли происходит за доли секунды. Для грубодисперсных кристаллов процессы нуклеации и кристаллизации будут идти с одинаковой по порядку величины скоростью.

Для заданного физико-химического состава зародыша скорость нуклеации зависит от кривизны поверхности, параметра, характеризующего начальное распределение частиц по размерам; скорости укрупнения кристаллов. При специальных воздействиях скорость укрупнения может существенно меняться. В этом случае вид функции вероятности столкновений частиц изменится и будет включать в себя параметры воздействующего фактора.

Результаты проведенных расчетов с помощью используемой модели, содержащей уравнение (9) для случая отсутствия испарения ($p = \text{const}$) $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ приведены ниже. Численное решение подбирали в виде гамма-распределения с допущением, что функция распределения соответствует состоянию равновесия в системе $\text{GaS}-\text{GaSe}$.

Параметры расчета и аппроксимации эволюции функции распределения частиц $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0.01$) по размеру в момент времени нуклеации (t, c) были следующими $1 - 0.005$ и $2 - 0.001$. $\delta(t) = 5$ и $K_L = 1$ (рис. 5). Установлено, что ускорение процессов укрупнения кристаллов приводит к различию вида функции распределения и количества формируемого кристалла. Принимали, что зависимость температуры от размера (радиуса) частиц описывается соотношением

$$T = T_0 \exp\left(\frac{r^2}{r_0^2}\right), \quad (11)$$

где r_0 – начальный радиус частицы.

Для проверки адекватности предложенной модели проведено сравнение с экспериментом. Результаты полученного расчета (кривая) и эксперимента (точки) динамики отношения изменения массы (Δm) нанокристаллов $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ к начальной среднearифметической массе частиц m_0 приведены на рис. 6. Численные эксперименты указывают на то, что концентрация кристаллов заданного состава меняется от исходного пересыщения до равновесной концентрации за очень короткое время. Из зависимости концентрации формированных нанокристаллов, например, состава $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0.01$) от времени следует, что основная масса нанокристаллов образуется в течение секунды от момента начала кристаллизации. Такой процесс изменения концентрации сопровождается снижением пересыщения раствора. При постоянном числе образованных зародышей пересыщение заканчивается и затем происходит рост кристаллов с дальнейшим увеличением размера кристаллов. Таким образом, при использовании нелинейной модели необходимо учитывать концентрацию кристаллизующейся фазы, а также данные о пересыщении и размере кристаллов.

Аппроксимированы временные зависимости числа центров роста и среднего размера кристаллов $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$. Из рис. 7, 8 следует, что ход распределения в эксперименте и в расчете совпадают, но расчетные кривые отличаются при больших радиусах частиц. Имеется качественное совпадение модельных расчетов с экспериментальными данными. Качественные отличия распределения частиц можно объяснить ограничениями физико-химической модели и метода расчета; в реальном процессе роста частиц вид эво-

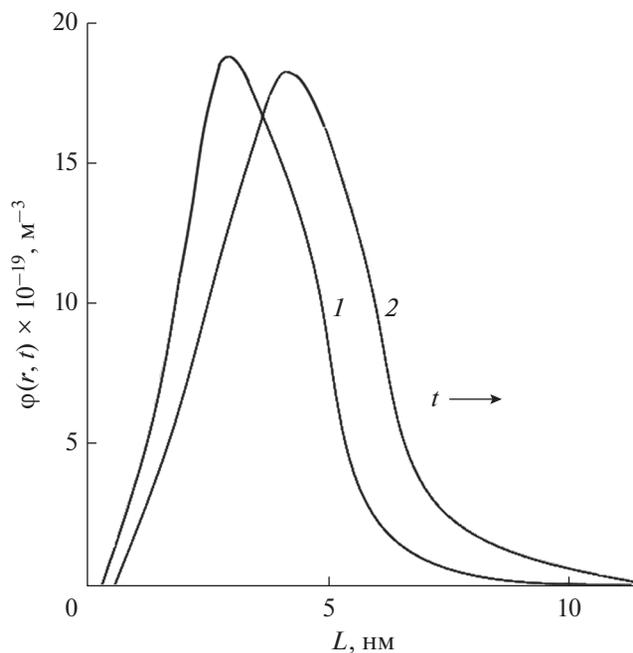


Рис. 5. Эволюция функции распределения кристаллов $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0.3$) по размеру в момент времени нуклеации (t , мин): 1 – 5 и 2 – 10.

люция функции распределения может искажаться. Поэтому для полноты и адекватности модели нужно учесть, в частности, влияние химического потенциала компонент, температуры, а также примесей на нуклеацию и рост кристаллов $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$.

Сначала рассмотрим, как влияют активности компонентов на нуклеацию и кристаллизацию $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$. Активности компонентов связаны с

химическим потенциалом, поэтому разность химических потенциалов мономера в растворе и в массивном твердом теле равна $\Delta\mu = k_B T \ln(c/c_0)$, где c – концентрация “мономеров” в растворе, c_0 – концентрация насыщенного раствора. На зависимости $\Delta G = f(r)$ свободная энергия Гиббса как функция размера имеет максимум, поэтому

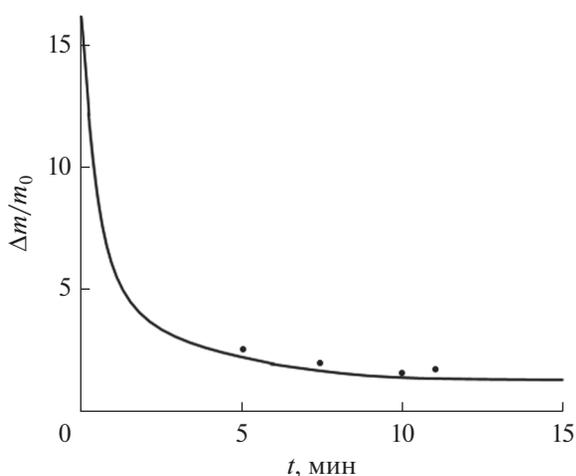


Рис. 6. Зависимость концентрации нанокристаллов $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0.3$) от времени; Δm – масса частицы-радиуса r ; m_0 – среднеарифметическая масса частиц. Точки – эксперимент.

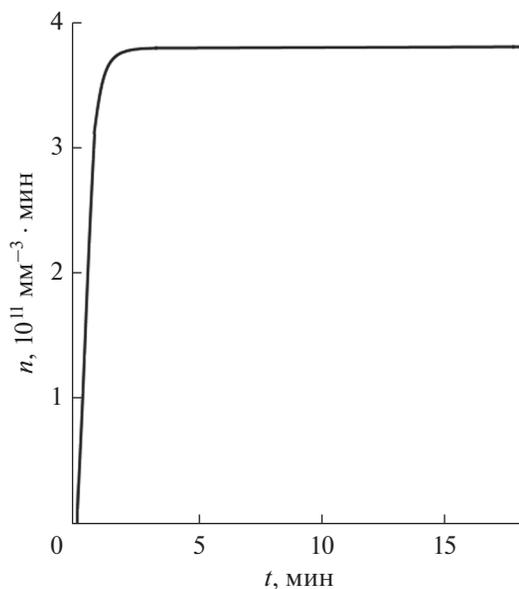


Рис. 7. Временная зависимость числа центров кристаллизации $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0.3$).

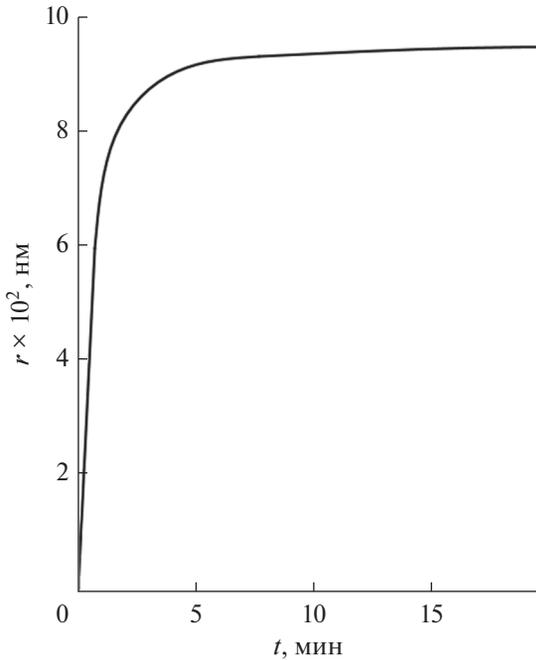


Рис. 8. Зависимость среднего размера образовавшихся кристаллов $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0.3$) от времени.

на участке с радиусом $r > r^*$ зародыши будут расти, а на участке $r < r^*$ — они растворяются.

$$\ln k_0^{\text{GaSe}} = \frac{\Delta H_m^{\text{GaSe}}}{R} \left(\frac{1}{T_m^{\text{GaS}}} - \frac{1}{T_m^{\text{GaSe}}} \right) + \frac{\omega_l^{\text{GaS}}}{RT_m^{\text{GaS}}} - \frac{\omega_s^{\text{GaS}}}{T_m^{\text{GaS}}} = \frac{\Delta H_m^{\text{GaSe}}}{R} \left(\frac{1}{T_m^{\text{GaS}}} - \frac{1}{T_m^{\text{GaSe}}} \right) + \frac{a_l - b_l T_m^{\text{GaS}} - \omega_s^{\text{GaS-GaSe}}}{RT_m^{\text{GaS}}}, \quad (13)$$

где ΔH_m — теплота плавления, R — универсальная газовая постоянная, T_m — температура плавления компонента, ω_l , ω_s — параметры взаимодействия в соответствующей жидкой (l) или твердой (s) фазе, a_l , b_l — коэффициенты линейной функции $\omega_l(T)$ в жидкой фазе.

Формирование новых ядер зависит от температуры. Рассмотрим влияние градиента температуры на процесс 2D-нуклеации и роста с учетом концентрации примесей. При понижении температуры критический радиус r^* и соответствующая свободная энергия ΔG^* системы уменьшаются. Т.е. при понижении температуры ниже равновесной температуры затвердевания (T_m) 2D-нуклеация происходит легко. Число стабильных ядер n^* (имеющих радиусы больше, чем r^*) является функцией температуры:

$$n^* = K_1 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right), \quad (14)$$

Концентрационно-температурные зависимости активности компонентов $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ проанализируем в приближении регулярных растворов. В сформированных кристаллах GaS и GaSe химическая связь между атомами преимущественно ковалентная. Поэтому растворимость в $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ примесей с другим характером химической связи по механизму замещения ограничена. В GaS и GaSe атомная доля примесей не превышает $\leq 10^{-3}$. В системе GaS–GaSe определим коэффициент активности, например, моноселенида галлия $\gamma_{l,s}^{\text{GaSe}}$

$$RT \ln \gamma_{l,s}^{\text{GaSe}} = \omega_{l,s}^{\text{GaSe}} (1 - x_{l,s}^{\text{GaSe}})^2, \quad (12)$$

где $\omega_{l,s}^{\text{GaSe}}$ — параметр межмолекулярного взаимодействия в соответствующих жидкой (l) или твердой (s) фазах; $x_{l,s}^{\text{GaSe}}$ — концентрация GaSe (в мольных долях) в соответствующей фазе. В твердых растворах $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ величина $\omega_{l,s}^{\text{GaSe}}$ не зависит от температуры и концентрации компонентов.

В системе GaS–GaSe значение $\gamma_{l,s}^{\text{GaSe}}$ зависит от выбранной модели раствора [12]. Если в системе жидкие и твердые растворы неидеальны, то значение $\gamma_{l,s}^{\text{GaSe}} = 1$. Равновесный коэффициент распределения k_0^{GaSe} определим в области малых концентраций GaSe:

где K_1 — кинетическая константа, которая связана с общим числом ядер твердой фазы. Когда температура T опускается ниже T_m , величина n^* возрастает.

В полупроводниковых системах влияние градиента температуры на процесс 2D-нуклеации и роста с учетом концентрации примесей может быть значительным. Для учета влияния примесей на морфологическую нестабильность роста в качестве граничного случая возьмем минимальный градиент температуры (dT). Значение dT , который должен быть приложен к расплаву на границе 2D роста, чтобы предотвратить переохлаждение, можем определить из равновесной T - x фазовой диаграммы

$$\frac{dT}{dx} \geq m(dC/dx)(1, 20), \quad (15)$$

где C — концентрация примеси в системе “кристалл–примесь”, m — наклон линии ликвидуса на T - x фазовой диаграмме системы, x — состав (ось x) на T - x фазовой диаграмме. Согласно экспери-

ментальным данным системы GaS–GaSe [12] следует, что если вдоль растущего кристалла $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ значение dT круто нарастает, то подавляется формирование ячеистой структуры кристалла.

На 2D-нуклеацию и рост кристаллов из расплава влияют также и другие факторы, в частности, теплопроводности компонентов, анизотропия скорости роста, конвекционные потоки. Эти явления, в основном связаны с температурно-концентрационными переохлаждениями системы. Они заметно влияют на качество получения ориентированных кристаллов.

При росте кристаллов из растворов будет действовать другой механизм переохлаждения. Это происходит из-за разного коэффициента диффузии (D) компонентов из основной массы растворов. В этом случае из-за близко действующей диффузии температура оказывает влияние на образование ядер вторичных фаз. Влияние темпера-

туры на скорость диффузии, которая характеризуется величиной D , задается уравнением:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right), \quad (16)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель, который не зависит от T , Q_d – энергия активации диффузии. Кроме того, такой диффузионный эффект определяет частоту, с которой атомы из жидкой фазы присоединяются друг к другу

$$v_d = K_2 \exp\left(-\frac{Q_d}{k_B T}\right), \quad (17)$$

где K_2 – температурно-независимая константа.

С учетом влияния температуры на число стабильных ядер и указанного диффузионного эффекта скорость образования ядер в единице объема за 1 секунду (\dot{N}) определяется выражением

$$\dot{N} = K_3 n^* v_d = K_1 K_2 K_3 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right), \quad (18)$$

где K_3 – число атомов на поверхности ядра. Зависимости величин \dot{N} , n^* , v_d от температуры системы определяются двумя факторами. При высоких температурах скорость нуклеации подавляется из-за малой движущей силы активации $\Delta G^* < Q_d$, а при более низких температурах – из-за низкой подвижности атомов $\Delta G^* > Q_d$. В таком случае кривая $T = f(\dot{N})$ проходит через максимум в промежуточном диапазоне температур, в котором значения $\Delta G^* \approx Q_d$.

Учет диффузионного эффекта нарушает равновесную температуру ликвидуса на T - x фазовой диаграмме GaS–GaSe, и в системе развивается переохлаждение.

Для гомогенного ядрообразования при охлаждении жидкости затвердевание начнется с уменьшением T ниже равновесного затвердевания (или температуры плавления T_m) и произойдет переохлаждение. В этом случае степень переохлаждения ΔT для некоторых систем может быть значительной. Так, например, для полупроводникового германия при гомогенной нуклеации $\Delta T = 227^\circ\text{C}$.

Несмотря на то, что для гомогенного затвердевания требуется значительное переохлаждение, при гетерогенном зарождении фазообразование твердых частиц, например, $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0.3$) начинается уже при охлаждении на несколько градусов. Т.е. если в системе существуют поверхности и границы раздела, то энергия активации

процесса понижается и зарождение частиц второй фазы облегчается.

Рассмотрим рост фазы, который начинается в системе после того, как ядро превышает критический размер, r^* , и превращается в стабильное ядро. Параллельно с ростом новой фазы зародышеобразование будет происходить в тех областях, где частицы новой фазы не встречаются. Рост частиц происходит за счет дальнедействующей атомной диффузии, которая включает несколько этапов: диффузия через “материнскую” фазу, через границу фаз, диффузия в зародыше. Поэтому скорость роста свободной энергии Гиббса будет определяться скоростью диффузии и ее зависимостью от температуры

$$\dot{G} = K_g \exp\left(-\frac{Q_d}{k_B T}\right). \quad (19)$$

Если принять, что диффузионная модель 2D роста обеспечивает поток частиц компонентов к поверхности, то с учетом общего числа ядер N уравнение (15) можно записать в виде

$$\frac{dT}{dx} > \frac{mv\rho N}{DM}, \quad (20)$$

где v – скорость роста, ρ – плотность твердого вещества, M – молекулярная масса, D – коэффициент диффузии растворенного вещества в жидкой фазе.

Для роста твердого раствора $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0.3$) из жидкого раствора на основе GaSe с учетом опытных данных, если примем $v = 25 \mu\text{м/мин}$ и

$D = 6 \times 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$, то получим $(dT/dx)_{\min} = 15^\circ\text{C}/\text{см}$ при 900°C . Здесь изменение значения $(dT/dx)_{\min}$ с температурой отражает минимальное изменение наклона линии ликвидуса на $T-x$ фазовой диаграмме системы GaS–GaSe. Оценки, представленные выше в системе роста кристаллов, сделаны с учетом неопределенного объема раствора. Если количество раствора ограничить, то растворенное вещество истощается с понижением его концентрации на внешней границе роста 2D кристалла. Для $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0.3$), например, толщиной 0.5 мм получим температурный градиент $\sim 5^\circ\text{C}/\text{см}$ (вместо вышеуказанного $15^\circ\text{C}/\text{см}$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе разработанной физико-химической модели рассмотрены стадии и закономерности нуклеации и кристаллизации двумерных термодинамических фаз. Моделирование процессов переноса частиц фаз проведено на примере формирования нанокристаллов твердых растворов $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) с учетом переохлажденного расплава в закрытых системах. С учетом уравнений процесса стационарной кристаллизации описаны скорости зарождения и роста новой фазы. В разработанной нелинейной модели нуклеации и кристаллизации двумерных 2D фаз использовано эволюционное уравнение типа Фоккера–Планка (Φ – Π) в пространстве размеров. Выбраны термодинамические условия кристаллизации фаз системы GaS–GaSe, и на основе указанной модели аппроксимирована эволюция функции распределения частиц по размерам во времени. Численные данные получены решением модели, содержащей систему нелинейных дифференциальных уравнений Φ – Π , методом конечных разностей. Использована неявная разностная схема, предполагающая разбиение протяженного объема раствора на независимые фрагменты. Численные аппроксимации проведены для нуклеации и роста 2D-нанокристаллов $\text{GaS}_{0.3}\text{Se}_{0.7}$. Показано, что в нелинейных моделях характер функции распределения существенно зависит от влияния химического потенциала компонентов, температуры, а также примесей на нуклеацию и рост кристаллов. Свойства сформированных ядер частиц в системе зависит также от коэффициента активности, распределения примесей, температурно-зависящих факторов и диффузионного эффекта.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Настоящая работа выполнена при поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (гранты № EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017-15/05/1-M-13).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукичев В.Ф., Амиров И.И. Исследования и разработки в области микро- и наносистемной техники // История науки и техники. 2018. № 8. С. 92–99.
2. Wang T., Li J., Zhao Q., Yin Z., Zhang Y., Chen B., Xie Y., Jie W. High-Quality GaSe Single Crystal Grown by the Bridgman Method // Materials. 2018. V. 11. № 2. 186. P. 2–9. <https://doi.org/10.3390/ma11020186>
3. Ho C.H., Wang S.T., Huang Y.S., Tiong K.K. Structural and luminescent property of gallium chalcogenides $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ layer compounds // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2009. V. 20. P. S207–S210. <https://doi.org/10.1007/s10854-007-9539-3>
4. Bereznaya S., Korotchenko Z., Redkin R., Sarkisov S., Tolbanov O., Trukhin V., Gorlenko N., Sarkisov Y., Aiuichin V. Broadband and narrowband terahertz generation and detection in $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ crystals // J. Opt. 2017. V. 19. № 11. P. 115503. <https://doi.org/10.1088/2040-8986/aa8e5a>
5. Kolesnikov N.N., Borisenko E.B., Borisenko D.N., Tereshchenko A.N., Timonina A.V. Synthesis and growth of $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x = 0-1$) crystals from melt. Phase Composition and properties // Inorganic Materials: Applied Research. 2018. V. 9. № 1. P. 66–69. <https://doi.org/10.1134/S2075113318010173>
6. Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Lukichev V.F. Charge transport in layer gallium monosulfide in direct and alternate electric fields // Russian Microelectronics. 2019. V. 48. № 6. P. 422–427. <https://doi.org/10.1134/S1063739719660016>
7. Mustafaeva S.N., Asadov M.M. Currents of isothermal relaxation in GaS(Yb) single crystals // Solid State Communications. 1983. V. 45. № 6. P. 491–494. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(83\)90159-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(83)90159-X)
8. Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Lukichev V.F., Guseinov D.T. Effect of the Composition on the Dielectric Properties and Charge Transfer in 2D $\text{GaS}_{1-x}\text{Se}_x$ Materials // Russian Microelectronics. 2019. V. 48. № 4. P. 203–207. <https://doi.org/10.1134/S1063739719040024>
9. Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Ismailov A.A. Charge transfer over localized states in a TIS single crystal // Phys. Solid State. 2008. V. 50. № 11. P. 2040–2043. <https://doi.org/10.1134/S1063783408110073>
10. Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Ismailov A.A. Dielectric and baric characteristics of TIS single crystal // Physica B: Physics of Condensed Matter. 2014. V. 453. P. 158–160. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.03.095>
11. Mustafaeva S.N., Asadov M.M. High field kinetics of photocurrent in GaSe amorphous films // Materials Chemistry and Physics. 1986. V. 15. P. 185–189. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(86\)90123-9](https://doi.org/10.1016/0254-0584(86)90123-9)
12. Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Mammadov A.N. Thermodynamic assessment of phase diagram and concentration–temperature dependences of properties of solid solutions of the GaS–GaSe system // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2018. V. 133. № 2. P. 1135–1141. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-6967-7>
13. Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Ismailov A.A. Charge transfer along localized states in InSe and InSe(Sn) sin-

- gle crystals // *Low Temp. Phys.* 2010. V. 36. № 4. P. 310–312.
<https://doi.org/10.1063/1.3388822>
14. *Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Ismailov A.A.* Effect of γ irradiation on the parameters of localized states in p-InSe and n-InSe(Sn) single crystals // *Low Temp. Phys.* 2010. V. 36. № 7. P. 642–644.
<https://doi.org/10.1063/1.3479690>
15. *Tan L., Liu Q., Ding Y., Lin X., Hu W., Cai M.-Q., Zhou H.* Effective shape-controlled synthesis of gallium selenide nanosheets by vapor phase deposition // *Nano Research*. 2020. CN 11-5974/O4.
<https://doi.org/10.1007/s12274-020-2653-8>
16. *Jung C.S., Shojaei F., Park K., Oh J.Y., Im H.S., Jang D.M., Park J., Kang H.S.* Red-to-ultraviolet emission tuning of two-dimensional gallium sulfide/selenide // *ACS Nano*. 2015. V. 9. № 10. P. 9585–9593.
<https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b04876>
17. *Li X.F., Lin M.W., Puzek A.A., Idrobo J.C., Ma C., Chi M.F., Yoon M., Rouleau C.M., Kravchenko I.I., Gehegan D.B., Xiao K.* Controlled vapor phase growth of single crystalline, two-dimensional GaSe crystals with high photoresponse // *Sci. Rep.* 2015. V. 4. 5497. P. 1–9.
<https://doi.org/10.1038/srep05497>
18. *Hu P.A., Wen Z.Z., Wang L.F., Tan P.H., Xiao K.* Synthesis of few-layer GaSe nanosheets for high performance photodetectors // *ACS Nano*. 2012. V. 6. № 7. P. 5988–5994.
<https://doi.org/10.1021/nn300889c>
19. *Becker R., Döring W.* Kinetischebehandlung der Keimbildung in übersättigtendämpfen // *Annalen Der Physik*, 1935. V. 416. № 8. P. 719–752.
<https://doi.org/10.1002/andp.19354160806>
20. *Зельдович Я.Б.* К теории образования новой фазы. Кавитация // *Журн. экспериментальной и теоретической физики*. 1942. Т. 12. № 11/12. С. 525–538.
21. *Kashchiev D.* Nucleation. Basic Theory with Applications. 1st Ed. Butterworth-Heinemann, Oxford. Amsterdam. Elsevier. 2003. 551 p. ISBN: 9780750646826
22. *Saito Y., Honjo M., Konishi T., Kitada A.* Time-Dependent nucleation rate // *J. Physical Society of Japan*. 2000. V. 69. № 10. P. 3304–3307.
<https://doi.org/10.1143/jpsj.69.3304>
23. *Anisimov M.P.* Nucleation: theory and experiment // *Russian Chemical Reviews*. 2003. V. 72. № 7. P. 591–628.
<https://doi.org/10.1070/rc2003v072n07abeh000761>
24. *Nucleation in Condensed Matter: Applications in Materials and Biology.* Kelton K.F. and Greer A.L. (Eds.). Pergamon Materials Series 15. Amsterdam. Elsevier. Pergamon. 2010. 726 p. ISBN:9780080421476
25. *Flemings M.C.* Solidification Processing. McGraw-Hill College. New York. 1974.364 p. ISBN-13: 978-0070212831
26. *Chernov A.A.* Modern crystallography III. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo. 1984. 517 p. ISBN 3-540-11516-1.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-81835-6>
27. *Perepezko J.H., Hoffmeyer M.K., De Cicco M.P.* Analysis of melt undercooling and crystallization kinetics // *Metallurgical and Materials Transactions. A*. 2015. V. 46. № 11. P. 4898–4907.
<https://doi.org/10.1007/s11661-015-2970-9>
28. *Ivanov A.O., Zubarev A.Yu.* Non-linear evolution of a system of elongated droplike aggregates in a metastable magnetic fluid // *Phys. A*. 1998. V. 251. P. 348–367.
[https://doi.org/10.1016/S0378-4371\(97\)00561-X](https://doi.org/10.1016/S0378-4371(97)00561-X)
29. *Mullin J.W.* Crystallization. 4th ed. Butterworth-Heinemann. 2001. 610 p. ISBN: 9780750648332
30. *Herlach D.M.* (Ed.). Phase Transformations in Multi-component Melts. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2008. 450 p. ISBN: 9783527319947
31. *Aaronson H.I., Enomoto M., Lee J.K.* Mechanisms of Diffusional Phase Transformations in Metals and Alloys. BocaRaton. 1st Ed. CRC Press. Taylor & Francis Group. 2010. 685 p. ISBN-13: 978-1420062991
32. *Rachah A., Noll D., Espitalier F., Baillon F.* A mathematical model for continuous crystallization // *Math. Methods Appl. Sci.* 2016. V. 39. P. 1101–1120.
<https://doi.org/10.1002/mma.3553>
33. *Risken H.* The Fokker–Planck Equation. Methods of Solutions and Applications. 2nd Edn. Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg. 1996. 486 p. ISBN: 978-3-540-61530-9
34. *Горбачевский А.Я.* Численное исследование нелинейных моделей кристаллизации // *Математическое моделирование*. 1999. Т. 11. № 8. С. 23–31.
35. *Frank T.D.* Nonlinear Fokker–Planck Equations. Fundamentals and Applications. Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg. 2005. 413 p. ISBN: 978-3-540-21264-5
36. *Makoveeva E.V., Alexandrov D.V.* A complete analytical solution of the Fokker–Planck and balance equations for nucleation and growth of crystals // *Phil. Trans. R. Soc.* 2018. A 376: 20170327.
<https://doi.org/10.1098/rsta.2017.0327>
37. *Кукушкин С.А., Слезов В.В.* Дисперсные системы на поверхности твердых тел (эволюционный подход): механизмы образования тонких пленок. СПб.: Наука, 1996. 304 с. ISBN: 5-02.-024856-8
38. *Годунов С.К., Рябенский В.С.* Разностные схемы. Введение в теорию. Изд. 2, перераб. и доп. М.: Наука, 1977. 440 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 621.382.323

ЭФФЕКТ САМОНАГРЕВАНИЯ В СУБМИКРОННЫХ КНИ КМОП ТРАНЗИСТОРАХ

© 2021 г. С. В. Румянцев^{a,*}, А. С. Новоселов^{a,**}, Н. В. Масальский^{a,***}

^aФедеральное государственное учреждение Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Российской АН,
Нахимовский проспект, 36, корп. 1, Москва, 117218 Россия

*E-mail: Sergey_Rumyantsev@srisa.ru

**E-mail: Anton_Novoselov@srisa.ru

***E-mail: volkov@niisi.ras.ru

Поступила в редакцию 14.07.2020 г.

После доработки 05.11.2020 г.

Принята к публикации 07.12.2020 г.

Обсуждаются результаты исследования вклада механизма самонагревания в вольт-амперные характеристики частично обедненных КНИ МОП транзисторов с топологическими нормами 0.25, 0.35 и 0.5 микрон при высоких управляющих напряжениях и температуре 25 и 300°C. Показано, что действие данного механизма существенно изменяет вольт-амперные характеристики всех исследуемых типов транзисторов. Определены отличия во влиянии механизма самонагревания на характеристики транзисторов *n*- и *p*-типа для анализируемых технологических норм.

Ключевые слова: высокотемпературная электроника, технология “кремний на изоляторе”, КНИ МОП транзистор, самонагревание, моделирование

DOI: 10.31857/S0544126921030078

ВВЕДЕНИЕ

Эффект самонагревания для субмикронных КНИ транзисторов обладает редким деградиционным свойством, он является самым серьезным ограничением при высоких значениях затворных (U_{gs}) и стоковых (U_{ds}) напряжений на транзисторе [1–3]. В данном случае его проявление приводит к резкому росту локального перегрева устройства. Поэтому его не учет при разработке микроэлектронной аппаратуры сопряжен с высокой вероятностью неконтролируемой работы микросхем входящих в ее состав, чаще всего в предельных режимах работы. Несомненно, от этого пострадает и надежность аппаратуры в целом.

Отметим, что технология КНИ является основной технологической платформой высокотемпературной электроники [4]. Она способна эффективно снижать температурную деградацию ключевых характеристик кремниевого МОП транзистора.

В проведенных исследованиях решается задача в условиях стационарных электрических и тепловых полей определить вклад эффекта самонагревания в вольт-амперные характеристики (ВАХ) субмикронных *n*- и *p*-канальных КНИ МОП транзисторов в температурном диапазоне от 25 до 300°C для трех технологических процессов с топологическими нормами 0.25, 0.35 и 0.5 мкм.

Представляемая работа является продолжением нашей работы [5]. Мы в своих настоящих ис-

следованиях используем экспериментальные методики и математические модели, апробированные в ней.

1. ТЕСТОВЫЕ ТРАНЗИСТОРЫ

Для исследований были разработаны тестовые кристаллы для соответствующих топологических норм, каждый из которых содержал конструктивные варианты работающих в режиме частичного обеднения *n*- и *p*-транзисторов А- и Н-типов [6, 7]. Все использованные КНИ структуры изготовлены по технологии SIMOX. Основные параметры КНИ-структуры приведены ниже в табл. 1–3, где W , L – ширина и длина активной области транзистора.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЯ

В работе решалась задача – определить вклад механизма самонагревания в ВАХ для стационарных электрических и тепловых полей. Мы тестировали КНИ пластины, на всех гранях которых происходит свободный теплообмен с окружающей средой, температура которой постоянна. Измерения ВАХ транзисторов выполнялись на измерительном комплексе Keysight Technologies с зондовой станцией Suss Microtech, позволяющем проводить измерения на пластине в диапазоне

Таблица 1. Толщины слоев КНИ-структуры

Наименование слоев и областей	Толщина, мкм		
	0.25КНИ	0.35КНИ	0.5КНИ
Области скрытого изолирующего окисла	0.14–0.16	0.14–0.16	0.15
Области истока и стока N- и P-канальных транзисторов	0.18–0.20	0.18–0.20	0.19
Области боковой изоляции	0.20–0.25	0.20–0.25	0.19
Области подзатворного окисла	0.0040–0.0045	0.006–0.007	0.0110–0.012
Области поликремния затвора	0.25–0.27	0.25–0.27	0.24–0.28

Таблица 2. Концентрации слоев

Наименование области	Легирующая примесь	Уровень легирования, $1/\text{см}^3$		
		0.25КНИ	0.35КНИ	0.5КНИ
PWELL	Бор	$4.00\text{E} + 17$	$2.50\text{E} + 17$	$1.90\text{E} + 17$
NWELL	Фосфор	$6.00\text{E} + 17$	$2.70\text{E} + 17$	$2.10\text{E} + 17$
PLDD	Бор	$9.00\text{E} + 18$	$9.00\text{E} + 18$	$9.00\text{E} + 18$
NLDD	Фосфор	$1.10\text{E} + 19$	$1.10\text{E} + 19$	$1.10\text{E} + 19$
PPLUS	Бор	$1.50\text{E} + 20$	$1.50\text{E} + 20$	$1.50\text{E} + 20$
NPLUS	Фосфор	$2.00\text{E} + 20$	$2.00\text{E} + 20$	$2.00\text{E} + 20$

Таблица 3. Топология транзисторов

Технология 0.25КНИ					
Тип	A		H		
Проводимость	<i>n</i>	<i>p</i>	<i>n</i>	<i>p</i>	
<i>L</i> , мкм	0.24	0.24	0.28	0.28	
<i>W</i> , мкм	4.8	4.8	2.66	4.76	
Технология 0.35КНИ					
Тип	A		H		
Проводимость	<i>n</i>	<i>p</i>	<i>n</i>	<i>p</i>	
<i>L</i> , мкм	0.35	0.35	0.35	0.35	
<i>W</i> , мкм	3.5	7.0	3.5	7.0	
Технология 0.5КНИ					
Тип	A		H		
Проводимость	<i>n</i>	<i>p</i>	<i>n</i>	<i>p</i>	
<i>L</i> , мкм	0.5	0.5	0.5	0.5	
<i>W</i> , мкм	8.6	8.6	10.0	10.0	

температур от -60 до 300°C . Измерения выполнялись по истечении длительного промежутка времени, в течении которого, по нашим оценкам, прекращались все тепловые переходные процессы.

Вклад самонагрева экстрагируется из результатов моделирования, поскольку экспериментально его необходимо экстрагировать из измерений стоковой проводимости в импульсном режиме [8]. Это путь очень ресурсно-затратный, поскольку в каждом случае необходимо подбирать длительность импульса.

Для моделирования электротепловых характеристик КНИ МОП транзистора мы рассматривали четырехслойную структуру, схема которой приведена на рис. 1.

Каждый слой характеризуется собственным температурным распределением и теплофизическими параметрами: плотностью, теплоемкостью, теплопроводностью [1, 9]. Источник тепла

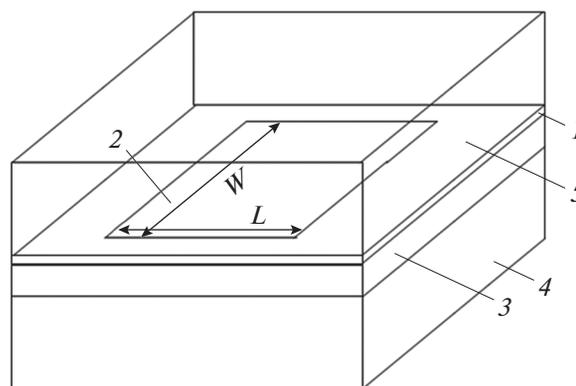


Рис. 1. Структурная схема КНИ КМОП транзистора, где 1 – тонкая кремневая пленка, 2 – тепловой источник (активная область транзистора), 3 – пленка SiO_2 (захороненный VOX окисел), 4 – кремневая подложка, 5 – пленка SiO_2 (межслойный диэлектрик).

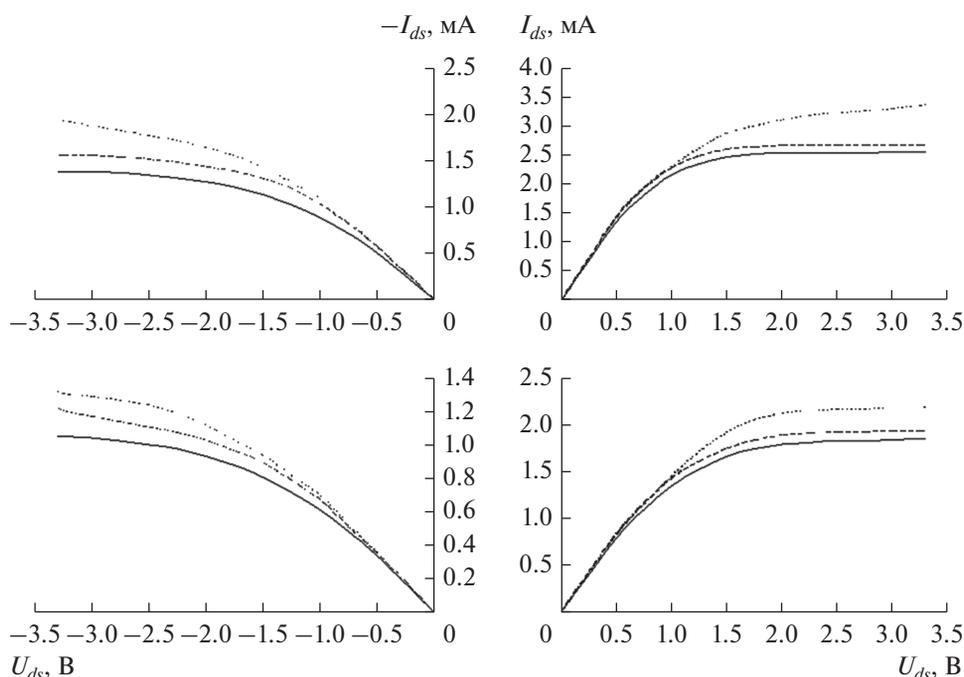


Рис. 2. ВАХ для p - и n -транзисторов А-типа 0.25КНИ 25°C (верхний) и 300°C (нижний) при $U_{gs} = 3.3$ В: сплошная – экспериментальные данные; длинная штриховая – расчет с учетом самонагрева; короткая штриховая – без учета самонагрева.

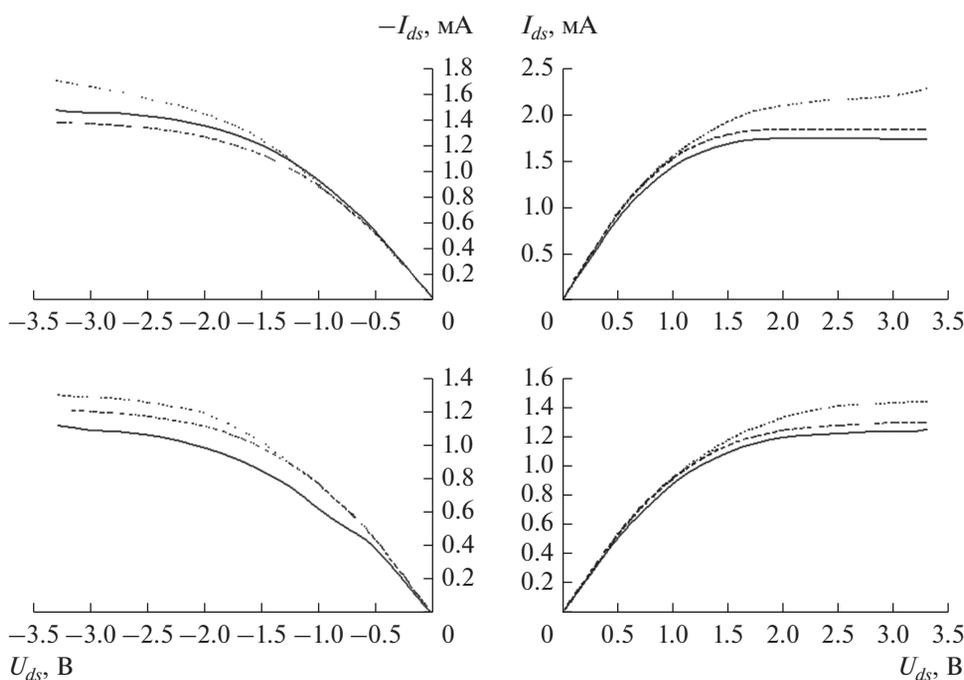


Рис. 3. ВАХ для p - и n -транзисторов Н-типа 0.25КНИ 25°C (верхний) и 300°C (нижний) при $U_{gs} = 3.3$ В. (Обозначения соответствуют подписи рис. 2.)

расположен внутри структуры и является активной (рабочей) областью транзистора с площадью $s_a = W \times L$. Геометрические размеры слоев 1, 3, 4 и 5 по длине и ширине совпадают и составляют 20 мкм. Размеры слоя 2 (значения L и W) выбираются из таблицы для каждой технологии, типа

конструкции и типа проводимости транзистора. Толщина слоев 1, 2 и 3 выбираются из таблиц по тому же правилу. Для всех образцов толщина слоя 4 равна 0.6 мм и толщина слоя 5–10 мкм.

ВАХ для каждого типа КНИ МОП транзисторов вычисляются с помощью апробированной

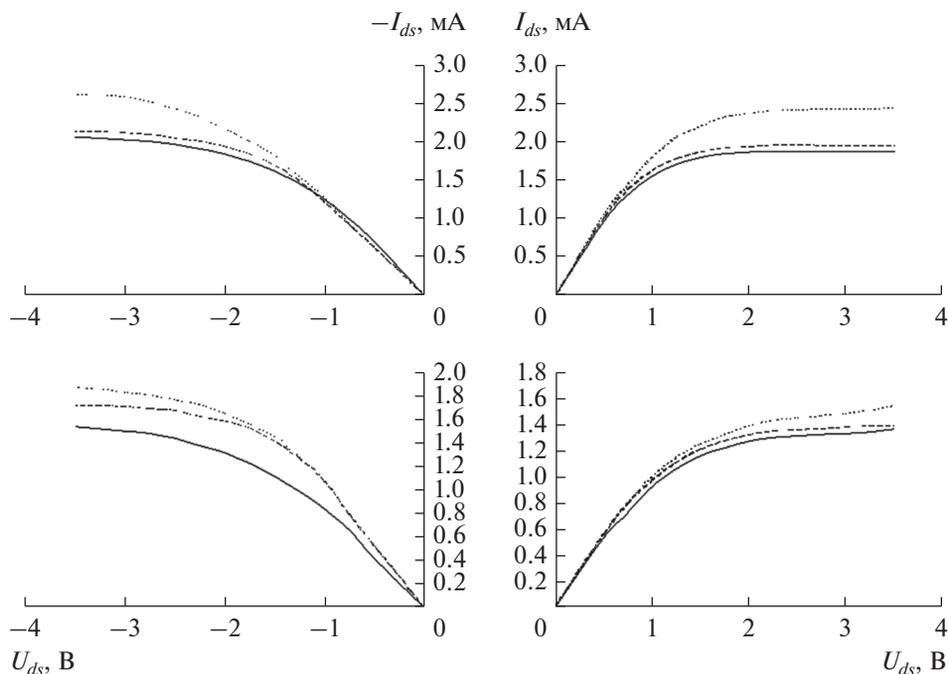


Рис. 4. ВАХ для p - и n -транзисторов А-типа 0.35КНИ 25°C (верхний) и 300°C (нижний) $U_{gs} = 3.5$ В. (Обозначения соответствуют подписи рис. 2.)

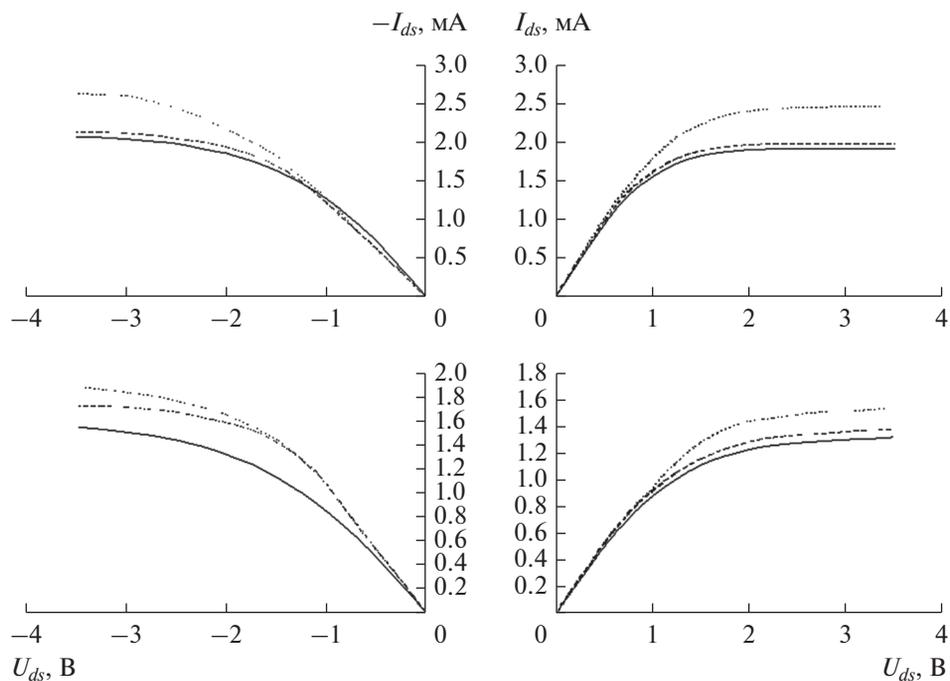


Рис. 5. ВАХ для p - и n -транзисторов Н-типа 0.35КНИ 25°C (верхний) и 300°C (нижний) $U_{gs} = 3.5$ В. (Обозначения соответствуют подписи рис. 2.)

токовой модели с учетом эффекта самонагрева-ния [5], откалиброванной на основе эксперимен-тальных данных для температуры 25°C.

Температурное поле в рассматриваемой струк-туре для стационарного случая определяем из ре-

шения системы уравнений теплопроводности и электротепловой обратной связи [10] с учетом то-го, что, во-первых, температура активной области транзистора T_a постоянна по всему ее объему, во-вторых, рассеиваемая транзистором мощность

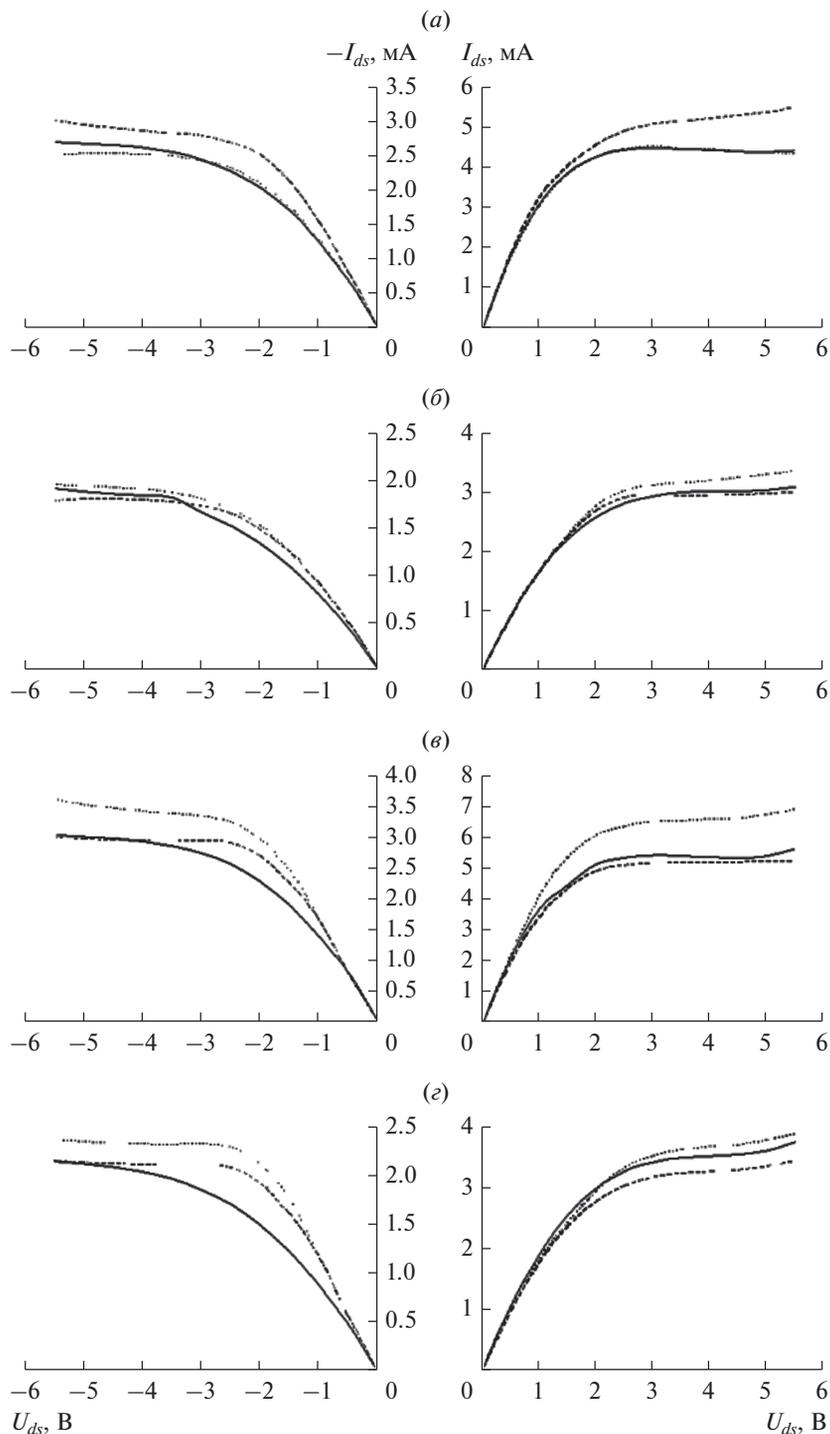


Рис. 6. ВАХ p - и n -транзисторов по технологии 0.5КНИ при $U_{gs} = 5.5$ В, где блок (а) – транзистор А-типа при 25°C , блок (б) – транзистор А-типа при 300°C , блок (в) – транзистор Н-типа при 25°C , блок (г) транзистор – Н-типа при 300°C . (Обозначения соответствуют подписи рис. 2.)

зависит от T_a , в третьих градиент температуры активной области транзисторов n - и p -типов с ростом окружающей температуры одинаков [5]. Распределения температуры рассчитываются численно с использованием итерационного алгоритма во взаимодействии с программной средой

COMSOL Multiphysics [11] до тех пор, пока рассеиваемая мощность не будет изменяться.

На рисунках ниже приведены ВАХ КНИ МОП транзистора n - и p -типа $I_{ds}(U_{ds})$, которые позволяют оценить влияние механизма самонагревания в

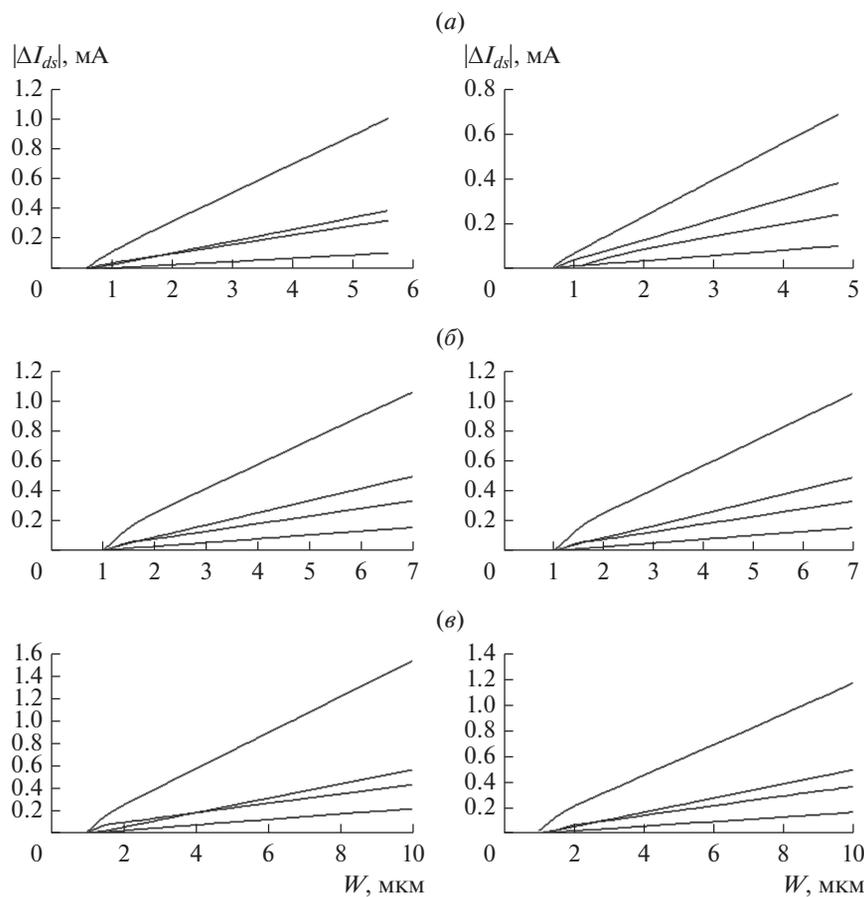


Рис. 7. Зависимость приращения тока (ΔI_{ds}) от ширины активной области (W) для трех технологий: блок (а) 0.25КНИ при $U_{gs} = 3.3$ В, блок (б) 0.35КНИ при $U_{gs} = 3.3$ В, блок (в) 0.5КНИ при $U_{gs} = 5.5$ В. В каждом блоке левый рисунок для транзистора Н-типа и правый рисунок для транзистора А-типа. На всех рисунках самая верхняя n -тип и $T = 25^\circ\text{C}$, ниже p -тип и $T = 25^\circ\text{C}$, следующая n -тип и $T = 300^\circ\text{C}$ и самая нижняя p -тип и $T = 300^\circ\text{C}$.

диапазоне температур окружающей среды от 25 до 300°C .

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно приведенным результатам калибровка моделей транзисторов проведена на приемлемом уровне — максимальное отклонение данных составляет менее 5%. Отличие для n - и p - транзисторов напрямую связано с температурно-зависимыми особенностями переноса заряда в обоих типах транзисторов [12].

По результатам моделирования видно, что действие механизма самонагрева для КНИ МОП транзисторов обоих типов существенно из-

меняют ВАХ. Относительное уменьшение максимального тока транзистора, в этом случае для n - и p -транзисторов достигает 22 и 20.6% соответственно. Что также объясняется особенностями переноса заряда. При температуре 300°C этот вклад существенно снижается и составляет около 8% для всех типов транзисторов.

На рис. 2–7 приведены численно рассчитанные зависимости вклада самонагрева в ВАХ исследуемых транзисторов от ширины транзистора ($\Delta I_{ds}(W)$) для температур окружающей среды от 25 до 300°C .

Из полученных данных следует, что все зависимости $\Delta I_{ds}(W)$ нелинейные, однако на них можно выделить линейный участок характерный для

Таблица 4. Минимальный и максимальный вклад самонагрева (ток в мкА)

Тип проводимости	А		Н	
	n	p	n	p
0.25	0.0/0.2973	0.0/0.3839	0.0/0.4702	0.0/0.3249
0.35	0.0/0.4903	0.0/0.4910	0.0/0.4939	0.0/0.495
0.5	0.0/0.5681	0.0/0.4926	0.01/0.7238	0.0/0.5561

области $W > 3L$ (при максимальных стоковом и затворном напряжениях). Также следует отметить, что вклад для транзисторов с n -проводимостью всегда превалирует над p -типом. Это отличие также зависит от температуры. Разница между вкладом самонагрева для n - и p -типов при 25°C примерно в два раза больше, чем при 300°C .

В табл. 4 для всех исследуемых транзисторов приведены вызванное действием механизма самонагрева максимальное и минимальное уменьшение тока транзистора ΔI_{ds} , связанное с граничными значениями ширины транзистора W , которые определяются требованиями проектирования.

Важно, что при небольших флуктуациях температуры из-за консервативности системы вклад самонагрева практически не изменяется. Для 25°C численно установлено, что если флуктуации составляют до 1.5°C , то вклад самонагрева практически не изменяется. При 300°C максимальное значение отклонения температуры может достигать 8°C .

При снижении затворного напряжения эффект самонагрева проявляется менее значительно в основном из-за изменения транспорта носителей, связанного с уменьшением напряженности продольного электрического поля. Уровень рассеиваемой мощности ниже из-за более низкого тока транзистора, температура активной области также заметно снижается [5]. Это приводит к ослаблению эффекта самонагрева.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе экспериментальных данных численно исследован вклад эффекта самонагрева в ВАХ частично обедненных КНИ МОП транзисторов, выполненных по технологии с топологическими нормами 0.25, 0.35 и 0.5 микрон при высоких управляющих напряжениях и температуре 25 и 300°C . Из результатов моделирования на апробированной токовой модели с учетом механизма самонагрева видно, что действие механизма самонагрева существенно изменяет ВАХ всех исследуемых типов транзисторов. Относительное уменьшение максимального тока транзистора, в этом случае для n - и p -транзисторов достигает 22 и 20.6% соответственно. При температуре 300°C этот вклад существенно снижается и составляет около 8% для всех типов транзисторов. Численно рассчитанные зависимости вклада самонагрева от ширины транзистора нелинейные, однако на них можно выделить линейный участок характерный для области $W > 3L$ (при максимальных стоковом и затворном напряжениях). Следует отметить, что вклад для транзисторов с n -проводимостью всегда превали-

рует над p -типом. Это отличие также зависит от температуры. Разница между вкладом самонагрева для n - и p -типов при 25°C примерно в два раза больше, чем при 300°C .

Полученные результаты позволяют критически оценить влияние эффекта самонагрева на характеристики транзисторов, что является чрезвычайно актуальной и важной задачей при разработке термостабильных микросхем.

Публикация выполнена в рамках государственного задания ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН на 2021 год (Проведение фундаментальных научных исследований (47 ГП) по теме № 0580-2021-0006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fiegna C., Yang Y., Sangiorgi E., O'Neill A.G. Analysis of self-heating effects in ultra thin body SOI MOSFETs by device simulation // IEEE Trans. Electron. Devices. 2008. V. 55. № 1. P. 233–244.
2. Neamen D. Semiconductor physics & devices: basic principles. New York, McGraw-Hill. 2011. P. 760.
3. Watson J., Castro G. High temperature electronic pose design and reliability challenge. Analog Dialog. 2012. V. 46. <http://www.analog.com/> (дата обращения: 12.03.2019).
4. Wolpert D., Ampadu P. Managing temperature effects in nanoscale adaptive system. Springer-Verlag New York. 2012.
5. Румянцев С.В., Новоселов А.С., Масальский Н.В. Исследование электротепловых характеристик частично обедненных субмикронных КНИ КМОП транзисторов в расширенном диапазоне температур // Микроэлектроника. 2020. Т. 49. № 1. С. 33–39.
6. Волков С.И. Опыт разработки радиационно-стойких библиотек и СБИС с применением специализированной САПР. URL: <http://www.myshared.ru/slide/467770/> (дата обращения: 2018).
7. Транзистор со структурой металл-оксид-полупроводник на подложке кремний на изоляторе: пат. 2477904 Рос. Федерация: МПК H01L29/78/Бабкин С.И., Волков С.И., Глушко А.А.; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Научно-исследовательский институт системных исследований РАН (НИИСИ РАН) (RU); заявл. 25.07.2011; опубл. 20.03.2013.
8. Jin W., Liu W., Fung S., Chan P., Hu C. SOI thermal impedance extraction methodology and Its significance for circuit simulation // IEEE Trans Electron Device. 2001. V. 48. № 4. P. 730–736.
9. Marani R., Perri A.G. Analytical electro thermal modeling of multi layer structure electronic devices // The Open Electrical & Electronic Engineering J. 2010. № 4. P. 32–39.
10. Vassighi A., Sachdev M. Thermal and power management of integral circuits. New York, NY, USA: Springer-Verlag, 2006.
11. URL: <https://www.comsol.ru/heat-transfer-module>. Программное обеспечение для расширенного моделирования теплопередачи (дата обращения 17.02.2018).
12. Зу С. Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984.