

УДК 621.382 : 519.245

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОЗДАНИЯ НАНОКАНАЛЬНЫХ МЕМБРАН*

А. В. Зверев¹, С. И. Романов¹, Я. В. Титовская²,
Н. Л. Шварц¹, З. Ш. Яновицкая¹

¹*Институт физики полупроводников СО РАН им. А. В. Ржанова,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13
E-mail: nataly.shwartz@gmail.com*

²*Новосибирский государственный технический университет,
630092, г. Новосибирск, просп. Карла Маркса, 20*

Методом Монте-Карло проведено моделирование атомарных процессов на поверхности кремниевых наноканальных мембран при молекулярно-лучевом осаждении кремния и последующем термическом окислении. Показано, что эпитаксия кремния на пластинах Si(001) с цилиндрическими порами 1–100 нм приводит к сужению входных отверстий каналов. Получены зависимости скорости зарастивания наноканалов от температуры подложки, скорости осаждения кремния и их размеров. Определены оптимальные условия осаждения кремния на наноканальные мембраны: температура подложек 250–450 °С, молекулярный поток кремния 10^{-2} –10 монослоев в секунду (МС/с), при которых скорость уменьшения входных отверстий пор составила 0,13–0,15 нм/МС, что позволило модифицировать каналы в мембранах в широком диапазоне размеров вплоть до единиц нанометров. Показано, что при моделировании процесса термического окисления наноканальных мембран в потоке кислорода прецизионное уменьшение размеров входного отверстия каналов до их полного перекрытия за счет роста окисла было возможно только при малых исходных диаметрах отверстий. Для каналов с большими поперечными размерами эффект уменьшения входного отверстия за счет окисления оказался незначительным. Окисление пор повышает их устойчивость к последующим высокотемпературным обработкам.

Ключевые слова: моделирование, Монте-Карло, пористый кремний, наномембраны.

Введение. Интерес к мембранным технологиям, направленным на массовое секвенирование нуклеиновых кислот, разделение, концентрирование и транспорт биологических материалов, обусловлен их возможным применением в медицине и биологии. В мембранных нанотехнологиях, предназначенных для ультрафильтрации коллоидных и биологических растворов, следует отметить трековые полимерные мембраны [1], охватывающие диапазон 20–1000 нм, мембраны субмикронного диапазона, выполненные из упорядоченных структур Al_2O_3 [2] и из самоорганизующихся ансамблей наночастиц SiO_2 [3, 4], а также мембраны из углеродных нанотрубок диаметром 1,3–2,0 нм, размещенных на кремниевых чипах [5]. Наибольший интерес вызывают наноканальные мембраны на основе кремния [6–9], так как они имеют широкие перспективы быть объединенными в конечное устройство на элементной базе современной микроэлектроники. Для многоканальных кремниевых мембран, изготовленных методами электрохимии [6] и кристаллизации [7], наноканалы имели поперечный размер в пределах 9–30 нм. Малые наноканалы 1,8 и 1,0 нм были получены для одноканальных мембран [8, 9], однако такие мембраны предназначены для анализа одиночных молекул и задачам ультрафильтрации коллоидных и биологических растворов не отвечают. В настоящее время нет единого подхода к изготовлению наноканальных

*Работа выполнена в рамках государственных контрактов № 02.513.12.3010 и № 02.512.11.2226, при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-02-00068) и программы Президиума РАН (проект «Механизмы роста и характеристики Si- и Si/Ge-нановискоеров»).

мембран на весь нанометровый диапазон 1–100 нм. Предпринимаются попытки решить эту проблему на базе полупроводникового кремния и двуокиси кремния по технологии, в которой наноканальные мембраны создаются на основе мезо- и макропористого кремния [10]. Пористый кремний получается с помощью анодного электрохимического травления монокристаллического кремния дырочного типа, имеющего капиллярную структуру пор с размерами, изменяющимися в пределах от единиц нанометров до десятков микрометров. Электронно-лучевая литография и плазмохимическое травление обеспечивают получение мембран с упорядоченным расположением наноканалов в топологии 30–100 нм. Однако эти технологии имеют физические ограничения для диапазона 1–30 нм. Для создания наноканальных мембран с поперечными размерами каналов 1–30 нм предполагается использовать дополнительные процессы, которые дадут возможность уменьшить размеры наноканалов, полученных с топологией 30–100 нм, а именно: молекулярно-лучевое осаждение кремния на кремниевую мембрану и термическое окисление.

В предлагаемой работе был проведен вычислительный эксперимент по преобразованию сложной поверхности кремниевой наноканальной мембраны при осаждении кремния из молекулярного пучка и последующем термическом окислении в потоке кислорода с использованием моделирования методом Монте-Карло (МК). Цель моделирования заключалась в том, чтобы еще до проведения экспериментальных исследований на сложном объекте попытаться оценить масштаб его возможной модификации, получить ориентировочные количественные зависимости между параметрами процессов и структурными характеристиками мембраны. Эффективность метода Монте-Карло для имитационного моделирования была продемонстрирована при исследовании процессов заравнивания, спекания и отжига пористых структур на подложках Si(001) и Si(111) [11–13]. Для вычислительного эксперимента на наноканальных мембранах в данной работе была использована усовершенствованная модель МК, с помощью которой рассматривалась многокомпонентная система с реакциями между элементами различной химической природы.

1. Модель вычислений. Вычисления выполнялись с помощью программного комплекса SilSim3D, краткое описание которого приведено в [14, 15]. Программный пакет SilSim3D был разработан для имитации ряда ключевых технологических процессов микроэлектроники, таких как отжиг, молекулярно-лучевая эпитаксия и химическое осаждение из газовой фазы. SilSim3D позволяет рассмотреть системы, содержащие до семи компонент, различающихся своей химической природой. Пакет базируется на решеточной модели твердых слоев, позволяющей методом МК проводить исследования систем размерами до нескольких сотен нанометров, при этом время, потраченное на вычисления моделируемого процесса, оказывается сопоставимым с экспериментальным. Элементарное событие в модели сопоставлялось с некоторой вероятностью, с которой данное событие могло произойти. Вероятность события P определялась его энергией активации E_a : $P = \nu \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$, где ν — частота Дебая ($\sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$); k_B — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура. Энергии активации различных событий являлись входными параметрами модели. В модельной системе рассматривались следующие элементарные события:

- 1) диффузионный скачок атома на свободные узлы решетки в первых трех координатных сферах,
- 2) адсорбция атома на открытую поверхность,
- 3) десорбция атома с открытой поверхности,
- 4) испарение с последующей реадсорбцией частиц в закрытых полостях,
- 5) химические превращения частиц одного сорта в другой.

Была предусмотрена возможность задания любого числа одно- и двухкомпонентных химических реакций между частицами, входящими в состав приповерхностного слоя.

Для моделирования процесса молекулярно-лучевого осаждения кремния на поверхность наноканальной мембраны была выбрана подложка, имеющая алмазоподобную решетку с ориентацией поверхности (001) и вертикально расположенными цилиндрическими каналами. Поток атомов кремния направлялся перпендикулярно подложке. При моделировании зарастания наноканалов большого диаметра ($d_0 > 20$ нм) для уменьшения числа рассматриваемых решеточных мест и, как следствие, требуемого объема оперативной памяти компьютера применялся следующий прием. Модельная система представлялась двухкомпонентной, состоящей из верхнего слоя, имитирующего кремний, и нижнего слоя, выполняющего роль поглотителя любого вещества, приходящего извне, что позволяло моделировать зарастание пористой подложки с каналами неограниченной длины. Переход к многокомпонентной системе дал возможность имитировать зарастание пор большого диаметра, используя размеры модельной системы не более 10^7 атомных мест. В расчетах скорость осаждения варьировалась в диапазоне 10^{-3} – 10 МС/с, а температура подложки от 230 до 730 °С.

В основу моделирования процесса окисления кремния были положены развитые в работе [16] представления, согласно которым структура аморфного SiO_2 с правильной координацией атомов кремния и кислорода может быть реализована на частично заполненной алмазоподобной сетке. Модель роста диоксида кремния предварительно была отработана на примерах окисления плоских поверхностей $\text{Si}(001)$ и $\text{Si}(111)$ в потоке кислорода при температурах 500–1100 °С и давлениях 10^{-4} – 10^{-2} торр. Параметры, найденные в результате исследований в работе [17], использованы в вычислительных экспериментах по окислению наноканальных кремниевых мембран.

При имитации окисления молекулы кислорода попадали на мембрану из газовой среды под случайным углом, что открывало им доступ ко всем элементам сложной поверхности, с которой они могли испаряться также под произвольным углом. Это допускало вероятность многократных попыток молекул кислорода осесть на стенки канала. При моделировании окисления использовалась система из четырех компонент: 1 — Si, 2 — O_2 , 3 — O, 4 — SiO. На поверхности мембраны молекула кислорода вступала в реакцию с атомом кремния с образованием атомарного кислорода и монооксида кремния, которая, в свою очередь, при встрече с вакансией могла диссоциировать на составляющие: кислород и кремний. Процесс окисления в предлагаемой модели описывался следующими реакциями:

- 1) $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{O}$,
- 2) $\text{Si} + \text{O} \rightarrow \text{SiO} + \text{vac}$,
- 3) $\text{SiO} + \text{vac} \rightarrow \text{Si} + \text{O}$,
- 4) $\text{O} + \text{SiO} \rightarrow \text{SiO} + \text{O}$,
- 5) $\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$,
- 6) $\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$

(vac — пустое соседнее место в решетке (вакансия)). Реакция 1 обеспечивала появление в слое двуоксида кремния двух прекурсоров — SiO и O. Первый согласно представлениям, развитым в работах [18, 19], мог испаряться в газовую среду, в то время как второй — нет. Образование SiO из цепочек Si–O–Si по реакции 2 имело место как внутри диэлектрика, так и на границе Si — SiO_2 . Причем в зависимости от своего происхождения (реакций 1 и 2) молекулы SiO имели разные энергии активации десорбции в соответствии с экспериментальной работой [20]. Реакция 3 описывала возможный распад SiO на Si–O — фрагмент тетраэдра с последующим встраиванием его в растущий диэлектрик. Реакции 4 и 5 имитировали обменную диффузию и ускоряли перемещение частиц SiO и O_2 в системе. Реакция 6 не позволяла накапливаться атомарному кислороду на поверхности и внутри диэлектрика.

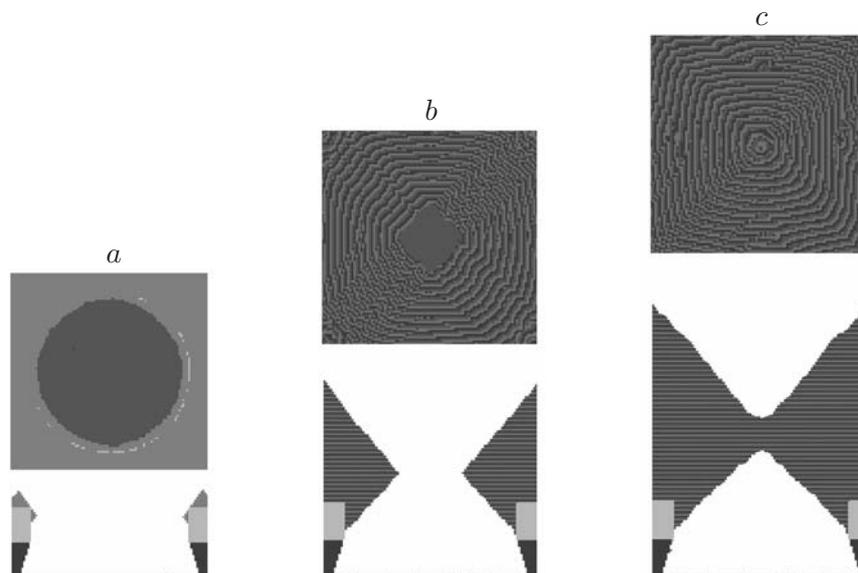


Рис. 1. Вид наноканала сверху и в сечении на разных стадиях осаждения кремния при $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $V = 5 \cdot 10^{-2} \text{ МС/с}$: a — 16 МС; b — 150 МС, c — 250 МС. Черный цвет — поглощающее вещество, серый — кремний. Осажденное вещество окрашено по монослоям (оттенками серого) для демонстрации формы пирамидальной ямки (b, c)

2. Результаты моделирования. 2.1. *Молекулярно-лучевое осаждение кремния на поверхность кремниевой наноканальной мембраны.* На рис. 1 представлены вид сверху и сечения наноканала диаметром 30 нм в различные моменты времени при эпитаксии кремния на монокристаллическую мембрану. В процессе роста кремниевого слоя на поверхности (001) мембраны наноканал способствовал формированию сложного рельефа. Канал провоцирует образование в осажденном слое ямки в форме опрокинутой острием к подложке правильной четырехгранной пирамиды со сторонами основания, ориентированными по направлениям $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$, и боковыми гранями, представляющими собой фасетки плоскостей $\{111\}$. Похожий рельеф поверхности возникал и при высокотемпературных отжигах пористых поверхностей Si(001). Описанная морфология слоя обусловлена более высокой диффузией осажденных атомов кремния по поверхности (111) в сравнении с диффузией по поверхности (001). Поэтому рост в направлении, перпендикулярном плоскости (111), идет много медленнее, чем в направлении, перпендикулярном плоскости (001). По мере осаждения диаметр устья поры уменьшается. Положение устья поры по вертикали в процессе осаждения меняется в зависимости от скорости осаждения V и температуры T .

На рис. 2 представлены сечения поры в момент перекрытия устья для различных скоростей осаждения. В зависимости от значений T и V устье поры может смыкаться как выше, так и ниже исходного положения входного отверстия. Были проанализированы зависимости глубины проникновения вещества в поры от температуры и скорости осаждения. Положение устья и глубина проникновения вещества в пору при заданном диаметре определяются качеством фасеток, формирующих входное отверстие поры. На основании анализа результатов моделирования было установлено, что оптимальным режимом осаждения кремния для создания входных отверстий наноканалов с наиболее атомарно-гладкими фасетками являются температуры подложек в интервале $250\text{--}450 \text{ }^\circ\text{C}$ и молекулярные потоки в диапазоне $10^{-2}\text{--}10 \text{ МС/с}$.

Зависимость поперечного размера входного отверстия наноканала d_t от времени осаждения при его фиксированной скорости эквивалентна зависимости от осажденной дозы, так как $N = Vt$. На рис. 3 приведены зависимости $d_t(N)$ при различных температурах

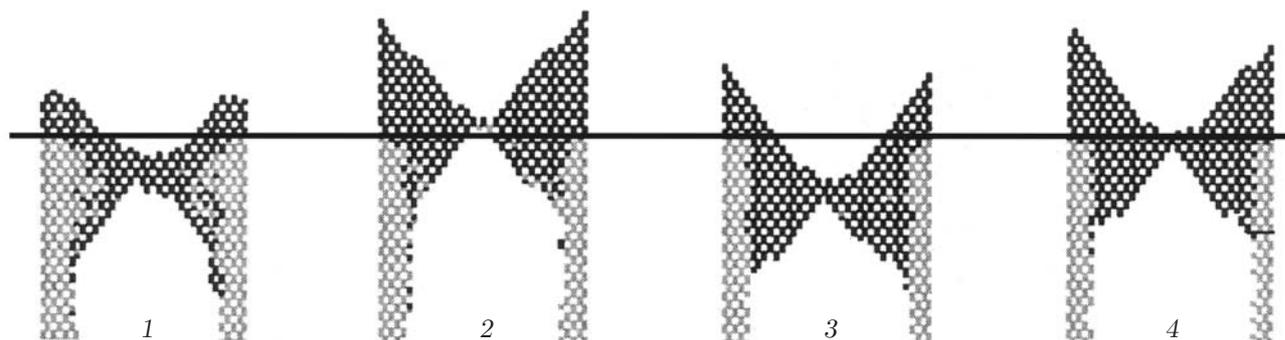


Рис. 2. Сечения поры с исходным диаметром $d_0 = 5$ нм в момент перекрытия ее устья при $T = 530$ °С и различных скоростях осаждения: 1 — $V = 0,01$ МС/с, 2 — $0,2$ МС/с, 3 — $2,0$ МС/с, 4 — 100 МС/с. Серый цвет — вещество подложки, черный — осажденное вещество

подложки и исходных диаметрах наноканала d_0 . С достаточно хорошей точностью d_t линейно уменьшается с увеличением дозы N со скоростью $0,13$ – $0,15$ нм/МС. Учитывая, что в процессе осаждения у первоначально цилиндрического наноканала с диаметром d_0 формировалось квадратное в сечении входное отверстие (рис. 1, б), размер d_t измерялся по диагонали квадрата. Полученные из дозовых зависимостей значения скорости уменьшения размера наноканала практически совпали (в пределах ошибки вычислений) для всех имитированных ситуаций: диаметра наноканала d_0 в пределах 10 – 31 нм, температуры подложки в интервале 300 – 530 °С и скорости осаждения, изменяющейся от $0,05$ до 2 МС/с.

Результаты выполненного математического моделирования могут служить ориентиром при выборе условий проведения реального эксперимента. В частности, при установленной скорости зарастивания $\sim 0,15$ нм/МС время осаждения, необходимое для получения размера входного отверстия наноканала $d_t = 10$ нм, имеющего исходный диаметр $d_0 = 100$ нм, составит ~ 50 мин. В этой оценке не был учтен эффект появления шероховатости

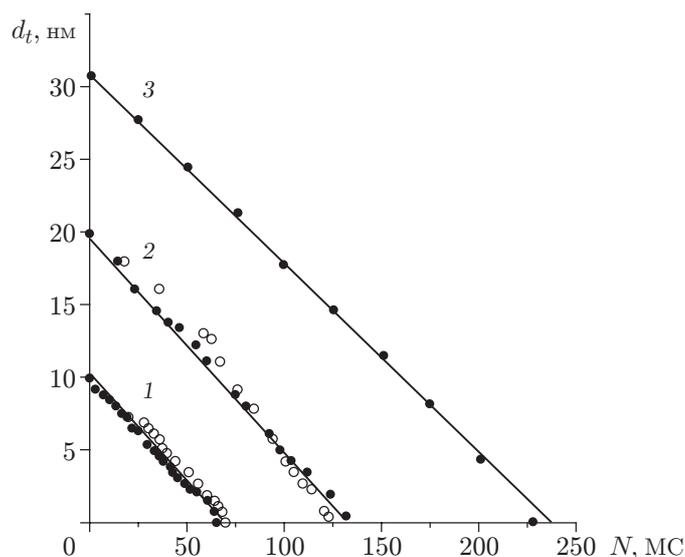


Рис. 3. Зависимости диаметра наноканала d_t от осажденной дозы N для различных исходных диаметров каналов d_0 : кривая 1 — $d_0 = 10$ нм, 2 — 20 нм, 3 — 31 нм (для кривых 1, 2 $T = 530$ °С, белые кружки соответствуют $V = 0,2$ МС/с, черные — $V = 2$ МС/с, для кривой 3 $T = 300$ °С, $V = 5 \cdot 10^{-2}$ МС/с)

на поверхности протяженных фасеток пирамид при зарастании наноканалов больших диаметров. Чтобы смягчить эффект уменьшения скорости зарастания канала из-за увеличения шероховатости фасеток, молекулярно-лучевое осаждение кремния на поверхность наноканальных мембран следует проводить, меняя скорость осаждения и температуру подложки, например начальную стадию процесса осуществлять с высокой скоростью, а конечную — при повышенных температурах и меньших скоростях осаждения кремния.

2.2. *Термическое окисление наноканальной мембраны, модифицированной молекулярно-лучевым осаждением кремния.* С использованием схемы окисления, описанной в разд. 1, было проведено моделирование роста окисла на наноканальных мембранах, модифицированных молекулярно-лучевым осаждением кремния. Сначала эпитаксиальным наращиванием кремниевых слоев на приповерхностные стенки канала формировалось входное отверстие в наноканал размером d_t . Затем моделировалось высокотемпературное окисление в потоке сухого кислорода полученной поверхности кремния со сложным рельефом. На рис. 4, *a, b* представлены зависимость размера входного отверстия d от времени окисления при $900\text{ }^\circ\text{C}$ и сечения наноканала, имеющего начальный размер $d_t = 4,3\text{ нм}$. Зависимость $d(t)$ имеет нелинейный характер, поскольку уменьшение размера отверстия происходило за счет роста окисной пленки, толщина которой, в свою очередь, нелинейно зависела от времени окисления. По фрагментам сечений наноканала на разных этапах окисления (см. рис. 4, *b*) видно, что толщина окисного слоя на обращенной к потоку кислорода поверхности входного отверстия больше, чем на нижних гранях. На начальном этапе размер входного отверстия не меняется, так как окисный слой сначала растет только на внешних участках поверхности. Со временем начинают окисляться участки поверхности ниже устья поры. Через 1070 с окисления наноканал оказался полностью перекрыт диэлектрической пленкой.

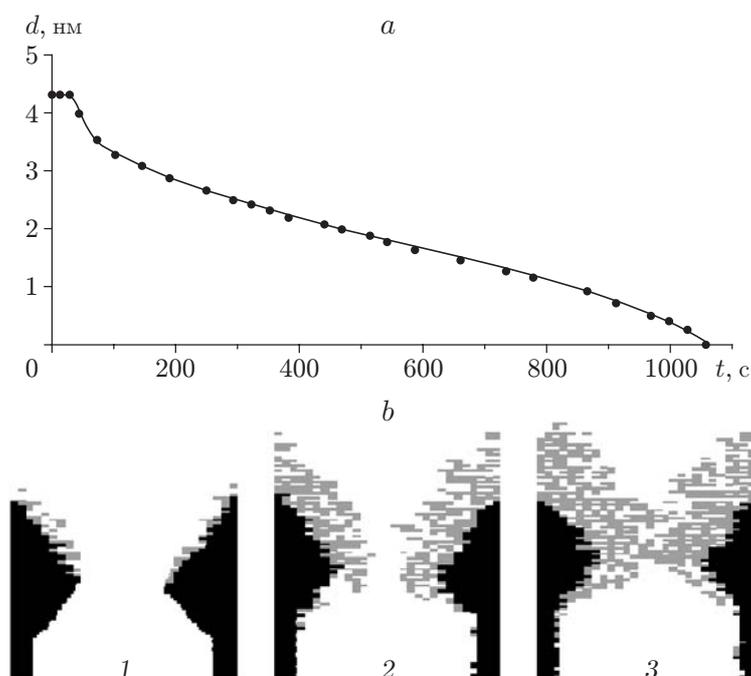


Рис. 4. Сужение входного отверстия наноканала за счет окисления при $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении кислорода $P = 4,3 \cdot 10^{-2}$ торр: *a* — зависимость диаметра входного отверстия малой поры от времени окисления (начальный диаметр устья $d_t = 4,3\text{ нм}$); *b* — фрагменты сечения поры через 45 (1), 295 (2) и 1030 с (3) окисления

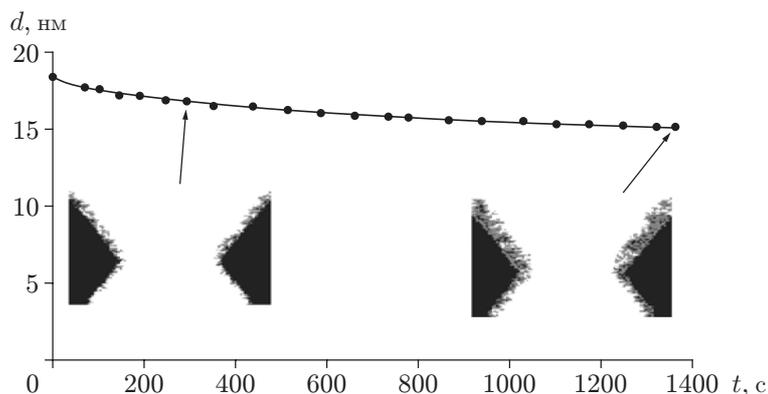


Рис. 5. Зависимость диаметра входного отверстия поры с предварительно суженным устьем до $d_t = 18,5$ нм от времени окисления при $T = 900$ °С, $P = 4,3 \cdot 10^{-2}$ торр и фрагменты сечения поры

При окислении наноканалов с входными отверстиями $d_t > 10$ нм уменьшение размеров наноканалов за времена модельного процесса было несущественным (рис. 5). Так как скорость роста окисной пленки резко замедляется после формирования сплошного слоя SiO_2 на поверхности кремния, то заметно уменьшить диаметр широкого входного отверстия за счет окисления не удастся, даже если длительность процесса составит несколько часов. Роль окисления пор с большими диаметрами входного отверстия сводится к стабилизации поверхности пор. Было установлено, что форма наноканалов не изменялась во время высокотемпературного окисления. Этот модельный результат согласуется с известным экспериментальным фактом стабилизации термическим окислением морфологии пористых структур по отношению к высокотемпературным отжигам.

Заключение. С помощью математического моделирования процесса молекулярно-лучевого осаждения кремния на поверхность наноканальной мембраны была установлена возможность уменьшения размеров каналов во всем нанометровом диапазоне размеров вплоть до единиц нанометров. Согласно вычислительному эксперименту получены рекомендации проведения процесса в оптимальных условиях: температуры подложек 250–450 °С, молекулярный поток кремния 10^{-2} – 10 МС/с. При этом скорость зарастивания наноканалов составила 0,13–0,15 нм/МС. Моделирование процесса термического окисления предварительно модифицированных осаждением кремния наноканальных мембран в потоке кислорода при температуре 900 °С и давлениях 10^{-4} – 10^{-2} торр показало, что прецизионное уменьшение размеров входного отверстия наноканалов до их полного перекрытия становилось возможным только при малых исходных размерах отверстий, а для отверстий с поперечными размерами более 10 нм эффект оказался незначительным. Установлено, что операция окисления наноканальных мембран существенно повысила их стабильность по отношению к термическим обработкам при температурах выше 900 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мальцев А. Трековые мембраны нового поколения // В мире науки. 2005. № 12. С. 80.
2. Masuda H., Yotsuya M., Asano M. et al. Self-repair of ordered pattern of nanometer dimensions based on self-compensation properties of anodic porous alumina // Appl. Phys. Lett. 2001. 78, N 6. P. 826.
3. Seo Y. H. Nanomesh fluidic filter using self-assembly of colloidal nanospheres and surface tension // Appl. Phys. Lett. 2007. 90, N 12. P. 123514.

4. Yamashita T., Kodama S., Ohto M. et al. Permeation flux of organic molecules through silica-surfactant nanochannels in porous alumina membrane // *Anal. Sciences*. 2006. **22**. P. 1495.
5. Holt J. K., Park H. G., Wang Y. et al. Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes // *Science*. 2006. **312**. P. 1034.
6. Létant S. E., van Buuren T. W., Terminello L. J. Nanochannel arrays on silicon platforms by electrochemistry // *Nano Lett.* 2004. **4**, N 9. P. 1705.
7. Striemer C. C., Gaborski T. R., McGrath J. L., Fauchet P. M. Charge- and size-based separation of macromolecules using ultrathin silicon membranes // *Nature Lett.* 2007. **445**. P. 749.
8. Li J., Stein D., McMullan C. et al. Ion-beam sculpting at nanometer length scales // *Nature*. 2001. **412**. P. 166.
9. Storm A. J., Chen J. H., Ling X. S. et al. Fabrication of solid-state nanopore with single-nanometre precision // *Nature Mater.* 2003. **2**. P. 537.
10. Романов С. И., Пышный Д. В., Вандышева Н. В. и др. Кремниевая микроканальная матрица для биочиповых технологий // *Нано- и микросистемная техника*. 2007. № 9. С. 55.
11. Зверев В. А., Неизвестный И. Г., Чемакин А. В. и др. Особенности формирования сплошного слоя при эпитаксии и отжиге на пористых поверхностях (001) и (111) кремния // *Микроэлектроника*. 2004. **33**, № 1. С. 1.
12. Neizvestny I. G., Shwartz N. L., Yanovitskaya Z. Sh., Zverev A. V. Monte Carlo simulation of porous layers sintering // *Key Eng. Mater.* 2007. **352**. P. 5.
13. Костишко Б. М., Золотов А. В., Нагорнов Ю. С. Моделирование деградации рельефа нанопористого кремния в процессе отжига в неоднородном температурном поле // *ФТП*. 2009. **43**, вып. 3. С. 372.
14. Neizvestny I. G., Shwartz N. L., Yanovitskaya Z. Sh., Zverev A. V. 3D-model of epitaxial growth on porous {111} and {100} Si surfaces // *Comput. Phys. Commun.* 2002. **147**. P. 272.
15. Зверев В. А., Зинченко К. Ю., Шварц Н. Л., Яновицкая З. Ш. Монте-Карло моделирование процессов роста наноструктур с алгоритмом планирования событий на шкале времени // *Российские нанотехнологии*. 2009. № 3–4. С. 85.
16. Зверев В. А., Неизвестный И. Г., Шварц Н. Л., Яновицкая З. Ш. Решеточная Монте-Карло модель SiO_x -слоев // *Российские нанотехнологии*. 2008. № 5–6. С. 175.
17. Karpov A. N., Neizvestny I. G., Shwartz N. L., Yanovitskaya Z. Sh. Monte Carlo simulation of silicon surface active and passive oxidation by O_2 and nc-Si aggregation in SiO_x layers // *Proc. of the 16th Intern. Symp. Nanostructures: Physics and Technology*. St. Petersburg: Ioffe Institute, 2008. P. 175.
18. Shklyayev A. A., Suzuki T. Branching of critical conditions for Si(111)-(7 × 7) oxidation // *Phys. Rev. Lett.* 1995. **75**, N 2. P. 272.
19. Ebner C., Seiple J. V., Pelz J. P. Simulation of a lattice model for the evolution of Si(001) surfaces exposed to oxygen at elevated temperatures // *Phys. Rev. B*. 1995. **52**, N 23. P. 16651.
20. Shklyayev A. A., Suzuki T. Initial reactive sticking coefficient of O_2 on Si(111)-(7 × 7) at elevated temperatures // *Surf Scien.* 1996. **351**. P. 64.

Поступила в редакцию 19 мая 2009 г.