

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МАССИВА ИЗОЛИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ P(VDF-TrFE) В ПОРАХ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ МАТРИЦЫ ОКСИДА КРЕМНИЯ

А.Н. Белов¹, Н.В. Востров², Г.Н. Пестов¹, А.В. Солнышкин²

¹ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Московский институт
электронной техники»

124498, Россия, Москва, Зеленоград, пл. Шокина, 1

²ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35

nanointech@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.629

Аннотация: Настоящая работа посвящена технологическим особенностям создания массива пироэлектрических наночастиц, размещенных в порах мембраны оксида кремния, обеспечивающей их теплоизоляцию как друг от друга, так и от поддерживающей подложки. Установлены механизмы анодного окисления структуры $Al/Ti/SiO_2$, обеспечивающие самоорганизацию наноструктурированной оксидной маски с заданными геометрическими параметрами. Показано, что с некоторой толщины адгезионного слоя, не происходит зарастания открытых областей маски наночастицами оксида титана. Определены закономерности способа локального ионного травления многослойных структур, обеспечивающая контроль глубины образуемых пор за счет контроля ионного тока. Установлена корреляция латерального размера углублений в кремнии с величиной аспектного отношения пор оксида алюминия. Продемонстрирована возможность формирования мембраны оксида кремния со встроенными в его поры наночастицами пироэлектрического полимера.

Ключевые слова: полимерный пироэлектрик, пористый оксид кремния, ионно-лучевое травление, ИК-фотоприемник, пористый анодный оксид, алюминия, микромембрана, анизотропное травление.

1. Введение

Последние несколько десятилетий датчики инфракрасного излучения активно используются в различных областях народного хозяйства. Наибольшее распространение ИК – фотоприемные датчики на основе оксида ванадия [1], а также поликристаллического кремния [2]. Они представляют собой болометры (или массивы болометров), размещенные на мембранах, обеспечивающих хорошую тепловую изоляцию от подложки [3]. Подобные структуры характеризуются сложностью конструкции и изготовления, что определяет их высокую стоимость. Существуют также датчики на основе диодов Шоттки, например на основе силицида платины [4], фотоприемники на основе термоэлектрического эффекта [5], а также пироэлектрические [6].

Для ИК – фотоприемников кроме соотношения шум/сигнал характерного для любого преобразователя физических величин, основным показателем является температурная чувствительность $NETD$, которая определяется следующим выражением:

$$NETD = \frac{T - T_B}{S/N},$$

где T – температура ИК-приемника, T_B – температура теплового источника, S/N – соотношение сигнал/шум.

Фактически, данный параметр определяет минимальную разность температур, которую ИК-фотоприемник способен зафиксировать. На сегодняшний день неохлаждаемые пироэлектрические ИК-фотоприемники несколько уступают микроболометрическим, их температурная чувствительность составляет порядка 80-100 мК. Теоретическое же ее значение значительно ниже чем у аналогов и составляет около 1 мК.

В качестве пироэлектрического материала в данной работе был выбран сополимер поливинилиденфторид – трифторэтилен – один из немногих полимеров, проявляющих сегнетоэлектрические свойства [7]. Его пироэлектрический коэффициент несколько ниже чем у керамических материалов, но при этом он является технологическим материалом, а его полимерная структура позволяет минимизировать дополнительные шумы, возникающие из-за пьезоэффекта.

В последнее время наблюдается активность исследователей в области создания наноструктурированных материалов. Их полезные свойства применяют в различных направлениях науки и техники, в частности для создания тепловых микросистем используют анодный оксид алюминия [8, 9], который благодаря своей пористой структуре позволяет значительно снизить тепловые потери теплочувствительного элемента. Этот материал представляет собой массив периодически расположенных гексагональных ячеек в центре каждой из которых расположена пора, диаметр которой в процессе формирования можно варьировать в диапазоне 10-250 нм. Пористостью и толщиной слоя также можно эффективно управлять. Однако слои оксида алюминия не являются технологичными, так как имеют свойство разрушаться при механической или термической обработке. Кроме того, оксид алюминия характеризуется относительно высокой теплопроводностью.

Настоящая работа посвящена вопросу создания сверхплотного массива наночастиц на основе пироэлектрического сополимера поливинилиденфторид – трифторэтилен ($P(VDF-TrFE)$) и в матрице пористого наноструктурированного оксида кремния (нк SiO_2) – материал обладающий низкой теплопроводностью, а также весьма технологичный для создания на его основе элементов микроэлектромеханических систем.

2. Эксперимент

Маршрут изготовления композитной структуры $P(VDF-TrFE)$ -нк SiO_2

представлен на рис. 1. На кремниевую пластину со сформированным оксидным слоем методом магнетронного распыления наносили слой никеля с адгезионным подслоем титана, который представляет собой нижний электропроводящий слой (1). На их поверхности методом низкотемпературного газофазного осаждения формировали слой оксида кремния толщиной 5 микрон (2), а поверх нее напыляли слой алюминия с адгезионным подслоем титана.

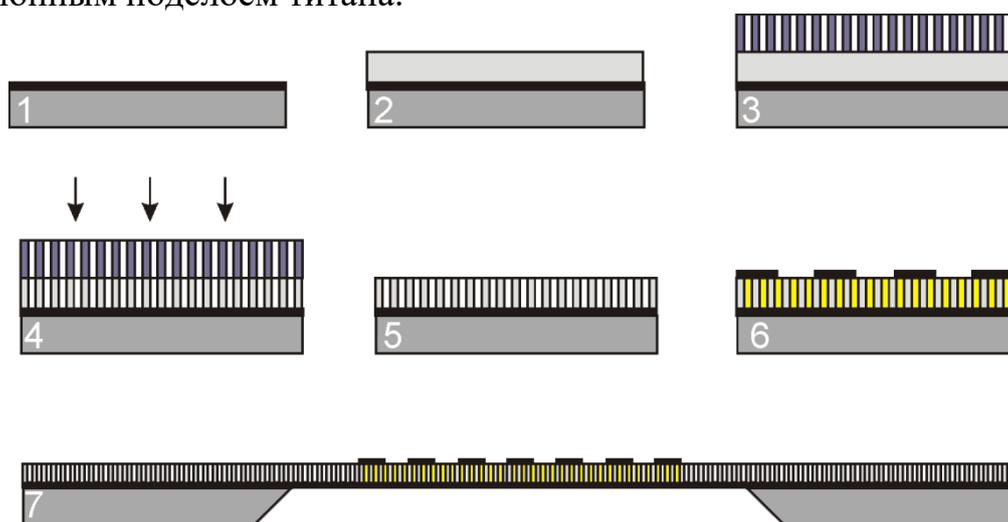


Рис. 1. Маршрут изготовления композитной структуры $P(VDF-TrFE)$ -нк SiO_2 .

Методом анодного окисления формировали пористую наноструктурированную маску анодного оксида алюминия (3), с использованием которой проводили ионно-лучевое травление нанесенного слоя оксида кремния (4), после чего алюмооксидную маску удаляли (5). Методика формирования и удаления алюмооксидной маски подробно описана в работе [10]. Поры в SiO_2 заполняли пироэлектрическим полимером из расплава в вакууме [11], а на поверхности слоя формировали верхний слой электропроводящих контактов (6). Для обеспечения тепловой изоляции каждого пироэлектрического элемента, находящегося между слоями металлизации обратную сторону кремниевой пластины локально стравливали в 30% растворе гидроксида калия (7).

3. Результаты и обсуждение

Для формирования пористой алюмооксидной маски применяется метод анодного окисления. Кинетическую зависимость напряжения при окислении можно разбить на три характерные участка [12, 13]: рост плотного оксида, который сопровождается резким повышением напряжения, зарождение пор и рост пористого слоя. Так как в данной системе присутствует адгезионный подслоя титана, при прохождении фронта окисления через границу раздела наблюдается резкий рост напряжения. Это связано с тем, что при анодном окислении титана

образуется только плотный оксид, который при его избытке начинает заполнять полости пор, что будет препятствовать эффективному травлению оксида кремния. Данную проблему можно решить уменьшением толщины напыляемого слоя титана. На рис. 2 представлена зависимость высоты образующихся нанопроволок оксида титана от толщины исходной пленки. Было установлено, что заполнение пор маски оксида титана прекращается при толщине титанового слоя 15-18 нм. В этом случае процесс является самоостанавливающимся так как после того как весь титан будет окислен ток в системе перестанет протекать.

Как было отмечено в разделе 2 для формирования в слое оксида кремния полых каналов был применен метод ионно-лучевого травления. На рис. 3 представлена РЭМ микрофотография потравленной структуры. Скорость травления определяется произведением величин ионного тока и времени травления. Однако ток, подаваемый на ионный источник потребляется не только на ионный луч, но и на побочные процессы, например, на нагревание ионного источника и подложки. Кроме того, для равномерности травления обрабатываемая подложка постоянно находится в движении. Для корректного измерения тока ионов, бомбардирующих подложку был предложен следующий способ. Подложкодержатель был изолирован от корпуса вакуумной камеры, а силу тока создаваемого непосредственно ионным лучом измеряли между подложкой и катодом ионного источника.

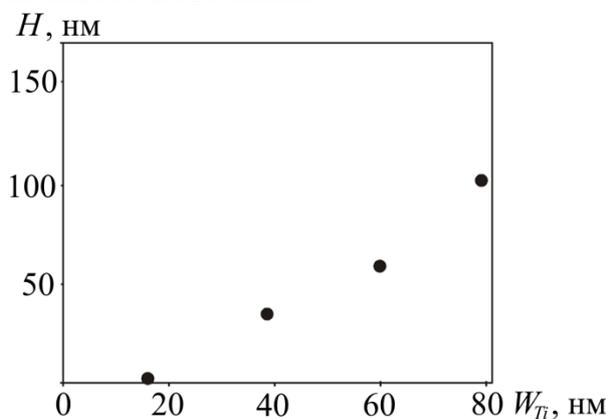


Рис. 2. Зависимость высоты H , образующихся при анодном окислении, нанопроволок оксида титана от толщины исходной пленки W_{Ti} .

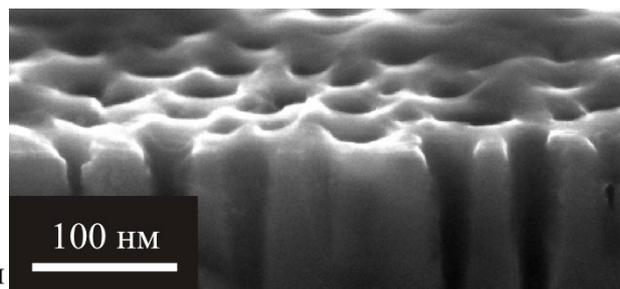


Рис. 3 РЭМ микрофотография структуры пористого наноструктурированного оксида кремния.

На рис. 4 представлена кинетическая зависимость силы ионного тока I . Очевидно, что заряд, переносимый ионным лучом определяется площадью под кривой, представленной на рисунке. На рис. 5 представлена зависимость глубины протравленных каналов H от суммарного заряда Q , перенесенного ионами аргона. В процессе исследования было установлено, что рисунок, протравленный на подложке, не всегда полностью совпадает

с рисунком твердой маски пористого анодного оксида алюминия. Наблюдается корреляция латерального размера углублений в кремнии с величиной аспектного отношения пор оксида алюминия. Чем выше аспектное отношение пор оксида, тем меньше по сравнению с диаметром пор латеральный размер соответствующих углублений в слое оксида кремния. Мы это связываем со следующим. В процессе ионного травления разогнанные атомы аргона движутся не только нормально подложке, но и под некоторым углом. При этом, чем ближе к стенке поры маски летит атом аргона, тем выше вероятность его попадания в маску, а не в обрабатываемую подложку. С увеличением толщины маски значительная часть пучка ускоренных атомов аргона не достигает поверхности оксида кремния, поэтому латеральный размер углублений в кремний становится меньше диаметра пор оксида алюминия. Рис. 6 иллюстрирует влияние аспектного отношения пор оксида алюминия на разницу между латеральным размером углублений в оксиде кремния и диаметром пор оксида алюминия.

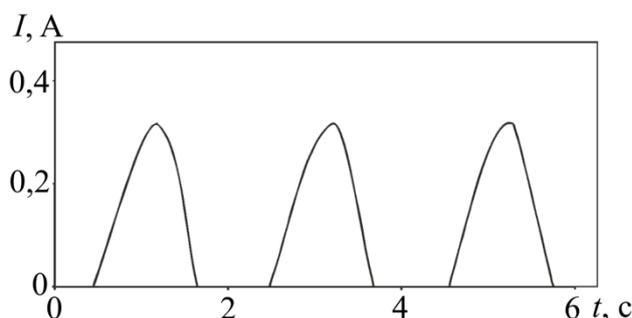


Рис. 4. Кинетическая зависимость силы ионного тока I .

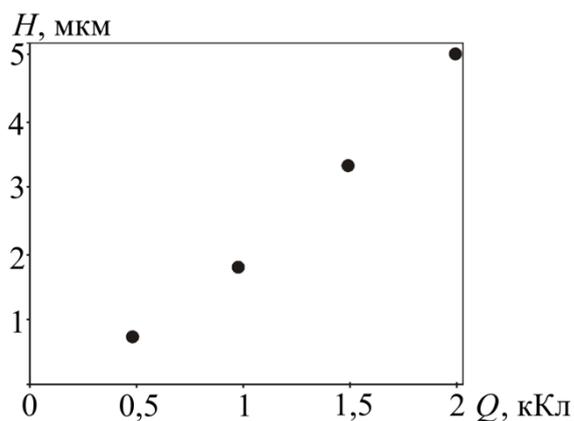


Рис. 5. Зависимость глубины каналов H в пористом оксиде кремния от суммарного заряда Q , переносимого ионами аргона.

Наиболее распространенным методом формирования пленок $P(VDF-TrFE)$ является кристаллизация из раствора. Однако, для формирования плотных нитевидных нанокристаллов такой способ не пригоден, поскольку после испарения растворителя полимер будет иметь пористую структуру. Поэтому было принято решение заполнять поры из расплава полимера. Ранее, нами было установлено [14], что осаждение при атмосферном давлении также не позволяет получить однородные нанокристаллы, что связано с образованием воздушных пузырей в порах, поэтому осаждение производили в вакууме.

Для обеспечения тепловой изоляции сформированной структуры кремниевая подложка была локально модифицирована с использованием

анизотропного травления. На рис. 7 представлена РЭМ – микрофотография мембраны нк SiO_2 со встроенными наночастицами $P(VDF-TrFE)$.

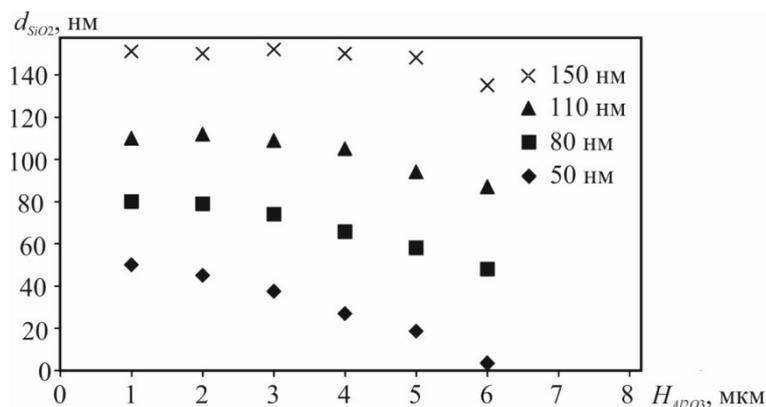


Рис. 6. Зависимость латерального размера наноразмерных каналов в оксиде кремния d_{SiO_2} от толщины маски $H_{Al_2O_3}$ при разном диаметре пор оксида алюминия.

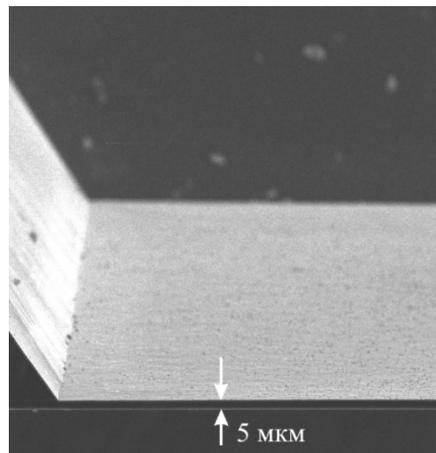


Рис. 7. РЭМ – микрофотография мембраны нк SiO_2 со встроенными наночастицами $P(VDF-TrFE)$.

4. Заключение

Определены закономерности способа локального ионного травления многослойных структур, обеспечивающего контроль глубины образуемых пор за счет измерения ионного тока. Установлено, что количество вещества удаляемого с обрабатываемой подложки напрямую зависит от количества ионов, бомбардирующих поверхность. Показана возможность модификации геометрии наноструктурированного оксида кремния изменяя параметры твердой маски.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-29-01102, <https://www.rscf.ru/project/22-29-01102/>).

Библиографический список:

1. **Yadav, P.** Advancements of uncooled infrared microbolometer materials: A review / P. Yadav, I. Yadav, B. Ajitha et al. // Sensors and Actuators A: Physical. – 2022. – V. 342. – Art. № 113611. – 19 p. DOI: 10.1016/j.sna.2022.113611.
2. **Ambrosio, R.C.** An overview of uncooled infrared sensors technology based on amorphous silicon and silicon germanium alloys / R.C. Ambrosio, M. Moreno, J. Mireles et al. // Physica Status Solidi C. – 2010. – V. 7. – I. 3-4. – P. 1180-1183. DOI: 10.1002/pssc.200982781.
3. **Liu, S.** $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ suspended microbridges for uncooled bolometers made using reactive ion etching of the silicon substrates / S. Liu, B. Guillet, A. Aryan et al. // Microelectronic Engineering. – 2013. – V. 111. – P. 101-104. DOI: 10.1016/j.mee.2013.02.024.
4. **Idczak, K.** Platinum silicide formation on selected semiconductors surfaces via thermal annealing and intercalation / K. Idczak, S. Owczarek, L. Markowski // Applied Surface Science. – 2022. – V. 572. – Art. № 151345. – 12 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.151345.
5. **Varpula, A.** Nano-thermoelectric infrared bolometers featured / A. Varpula, K. Tappura, J. Tiira et al. // APL Photonics. – 2021. – V. 6. – I. 3. – Art. № 036111. – 10 p. DOI: 10.1063/5.0040534.
6. **Whatmore, R.W.** Pyroelectric infrared detectors and materials – A critical perspective / R.W. Whatmore,

- S.J. Ward // *Journal of Applied Physics*. – 2023. – V. 133. – I. 8. – Art. № 080902. – 27 p. DOI: 10.1063/5.0141044.
7. **Solnyshkin, A.V.** Dynamic pyroelectric response of composite based on ferroelectric copolymer of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) and ferroelectric ceramics of barium lead zirconate titanate / A.V. Solnyshkin, I.M. Morsakov, A.A. Bogomolov et al. // *Applied Physics A*. – 2015. – V. 121. – I. 1. – P. 311-316. DOI: 10.1007/s00339-015-9446-z.
8. **Jeon, G.-J.** Thin-film vacuum packaging based on porous anodic alumina (PAA) for infrared (IR) detection / G. Jeon, W.Y. Kim, H.C. Lee // *Proceedings of the Sensors, 2012 IEEE*, 28-31 October 2012, Taipei. – 2012. – P. 1-4. DOI: 10.1109/ICSENS.2012.6411110.
9. **Jeon, G.-J.** Nanoporous Pirani sensor based on anodic aluminum oxide / G.-J. Jeon, W.Y. Kim, H.B. Shim, H.C. Lee // *Applied Physics Letters*. – 2016. – V. 109. – I. 12. – Art. № 123505. – 5 p. DOI: 10.1063/1.4963183.
10. **Belov, A.N.** Local etching of silicon using a solid mask from porous aluminum oxide / A.N. Belov // *Semiconductors*. – 2008. – V. 42. – I. 13. – P. 1519-1521. DOI: 10.1134/S1063782608130149.
11. **Belov, A.N.** Formation of piezo- and pyroelectric matrices with the use of nanoprofiled silica / A.N. Belov, A.A. Golishnikov, G.N. Pestov et al. // *Nanotechnologies in Russia*. – 2018. – V. 13. – I. 6. – P. 609-613. DOI: 10.1134/S1995078018060034.
12. **Belov, A.N.** Silicon nanoprofilng with the use of a solid aluminum oxide mask and combined «dry» etching / A.N. Belov, Yu.A. Demidov, M.G. Putrya et al. // *Semiconductors*. – 2009. – V. 43. – I. 13. – P. 1660-1662. DOI: 10.1134/S1063782609130090.
13. **Belov, A.N.** Features of the formation of porous alumina mask for local plasma etching of semiconductors / A.N. Belov, S.A. Gavrilov, Yu.A. Demidov, V.I. Shevyakov // *Nanotechnologies in Russia*. – 2011. – V. 6. – I. 11-12. – P. 711-716. DOI: 10.1134/S199507801106005X.
14. **Belov, A.N.** Electrical characterization of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) nanocrystals embedded in porous alumina matrix / A.N. Belov, I.L. Kislova, D.V. Loktev et al. // *Journal of Advanced Dielectrics*. – 2018. – V. 8. – I. 1. – Art. № 1820001. – 5 p. DOI: 10.1142/S2010135X18200011.

References:

1. Yadav P., Yadav I., Ajitha B. et al. Advancements of uncooled infrared microbolometer materials: A review, *Sensors and Actuators A: Physical*, 2022, vol. 342, art. no. 113611, 19 p. DOI: 10.1016/j.sna.2022.113611.
2. Ambrosio R.C., Moreno M., Mireles J. et al. An overview of uncooled infrared sensors technology based on amorphous silicon and silicon germanium alloys, *Physica Status Solidi C*, 2010, vol. 7, issue 3-4, pp. 1180-1183. DOI: 10.1002/pssc.200982781.
3. Liu S., Guillet B., Aryan A. La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ suspended microbridges for uncooled bolometers made using reactive ion etching of the silicon substrates, *Microelectronic Engineering*, 2013, vol. 111, pp. 101-104. DOI: 10.1016/j.mee.2013.02.024.
4. Idczak K., Owczarek S., Markowski L. Platinum silicide formation on selected semiconductors surfaces via thermal annealing and intercalation, *Applied Surface Science*, 2022, vol. 572, art. no. 151345, 12 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.151345.
5. Varpula A., Tappura K., Tiira J. et al. Nano-thermoelectric infrared bolometers featured, *APL Photonics*, 2021, vol. 6, issue 3, art. no. 036111, 10 p. DOI: 10.1063/5.0040534.
6. Whatmore R.W., Ward S.J. Pyroelectric infrared detectors and materials – A critical perspective, *Journal of Applied Physics*, 2023, vol. 133, issue 8, art. no. 080902, 27 p. DOI: 10.1063/5.0141044.
7. Solnyshkin A.V., Morsakov I. M., Bogomolov A.A. et al. Dynamic pyroelectric response of composite based on ferroelectric copolymer of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) and ferroelectric ceramics of barium lead zirconate titanate, *Applied Physics A*, 2015, vol. 121, issue 1, pp. 311-316. DOI: 10.1007/s00339-015-9446-z.
8. Jeon G.-J., Kim W. Y., Lee H.C. Thin-film vacuum packaging based on porous anodic alumina (PAA) for infrared (IR) detection, *Proceedings of the Sensors, 2012 IEEE*, 28-31 October 2012, Taipei, 2012, pp. 1-4. DOI: 10.1109/ICSENS.2012.6411110.
9. Jeon G.-J., Kim W.Y., Shim H.B. Lee H.C. Nanoporous Pirani sensor based on anodic aluminum oxide, *Applied Physics Letters*, 2016, vol. 109, issue 12, art. no. 123505, 5 p. DOI: 10.1063/1.4963183.
10. Belov A.N. Local etching of silicon using a solid mask from porous aluminum oxide, *Semiconductors*, 2008, vol. 42, issue 13, pp. 1519-1521. DOI: 10.1134/S1063782608130149.
11. Belov A.N., Golishnikov A.A., Pestov G.N. et al. Formation of piezo- and pyroelectric matrices with the use of nanoprofiled silica, *Nanotechnologies in Russia*, 2018, vol. 13, issue 6, pp. 609-613. DOI: 10.1134/S1995078018060034.
12. Belov A.N., Demidov Yu.A., Putrya M.G. et al. Silicon nanoprofilng with the use of a solid aluminum oxide

mask and combined «dry» etching, *Semiconductors*, 2009, vol. 43, issue 13, pp. 1660-1662. DOI: 10.1134/S1063782609130090.

13. Belov A.N., Gavrilov S.A., Demidov Yu.A., Shevyakov V.I. Features of the formation of porous alumina mask for local plasma etching of semiconductors, *Nanotechnologies in Russia*, 2011, vol. 6, issue 11-12, pp. 711-716. DOI: 10.1134/S199507801106005X.

14. Belov A.N., Kislova I., Loktev D.V. et al. Electrical characterization of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) nanocrystals embedded in porous alumina matrix, *Journal of Advanced Dielectrics*, 2018, vol. 8, issue 1, art. no. 1820001, 5 p. DOI: 10.1142/S2010135X18200011.

Original paper

**FEATURES OF THE FORMATION OF AN ARRAY OF ISOLATED POLYMER
P(VDF-TrFE) NANOPARTICLES IN PORES OF A PERIODIC NANOSTRUCTURED
SILICON OXIDE MEMBRANE**

A.N. Belov¹, N.V. Vostrov², G.N. Pestov¹, A.V. Solnyshkin²

¹*National Research University of Electronic Technology, Zelenograd, Moscow, Russia*

²*Tver State University, Tver, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.629

Abstract: This work is devoted to the technological features of creating an array of pyroelectric nanoparticles placed in the pores of a silicon oxide membrane, ensuring their thermal insulation both from each other and from the supporting substrate. Mechanisms of anodic oxidation of the *Al/Ti/SiO₂* structure, ensuring the self-organization of a nanostructured oxide mask with specified geometric parameters, have been established. It has been shown that from a certain thickness of the adhesion layer, overgrowing of the open areas of the mask with titanium oxide nanoparticles does not occur. The regularities of the method of local ion etching of multilayer structures are determined, which ensures control of the depth of the formed pores by controlling the ion current. A correlation has been established between the lateral size of the cavities in silicon and the aspect ratio of aluminum oxide pores. The possibility of forming a silicon oxide membrane with pyroelectric polymer nanoparticles embedded in its pores has been demonstrated.

Keywords: *polymeric ferroelectric, porous silicon oxide, ion-beam etching, IR – photodetector, porous anodic alumina, micromembrane, anisotropic etching.*

Белов Алексей Николаевич – д.т.н., профессор института интегральной электроники, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»

Востров Никита Владимирович – младший научный сотрудник Управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет»

Пестов Григорий Николаевич – ассистент института интегральной электроники, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»

Солнышкин Александр Валентинович – д.ф.-м.н., профессор кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет»

Alexey N. Belov – Dr. Sc., Professor, Integrated Electronics and Microsystems Department, National Research University of Electronic Technology

Nikita V. Vostrov – Junior Researcher, Management of Scientific Research, Tver State University

Grigory N. Pestov – assistant, Integrated Electronics and Microsystems Institute, National Research University of Electronic Technology

Alexander V. Solnyshkin – Dr. Sc., Professor, Condensed Matter Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 05.09.2023; после рецензирования/revised: 10.10.2023; принята/accepted: 14.10.2023.