



(19) RU⁽¹¹⁾ 2 139 373⁽¹³⁾ C1
(51) МПК⁶ C 30 B 29/62

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 98113601/28, 07.07.1998

(24) Дата начала действия патента: 07.07.1998

(46) Дата публикации: 10.10.1999

(56) Ссылки: E. Van de Riet et al. J. of Applied Physics, 1993, y.74 (3), pp. 2008-2012. FR 2658839 A1, 13.09.91. RU 2099808 C1, 20.12.97. WO 96/15298, A1, 23.05.96.

(98) Адрес для переписки:
188537, Сосновый Бор, Ленинградской обл.,
ул.Кр.Фортов, д.41, кв.58, Макину Владимиру
Сергеевичу

(71) Заявитель:
Макин Владимир Сергеевич

(72) Изобретатель: Макин В.С.,
Пестов Ю.И.

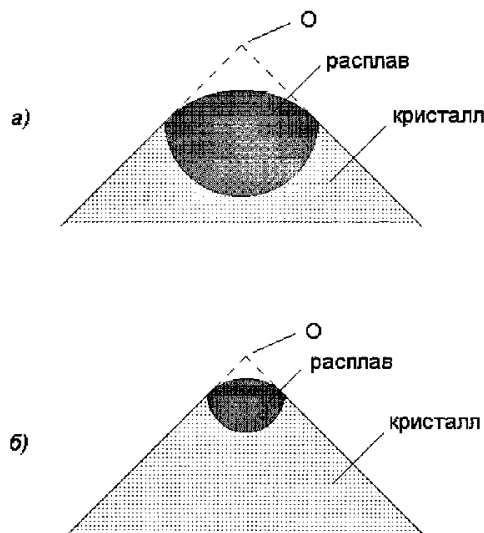
(73) Патентообладатель:
Макин Владимир Сергеевич,
Пестов Юрий Иванович

(54) СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСТУПА ТИПА ОСТРИЯ

(57) Реферат:

Использование: при изготовлении широкого класса полевых эмиссионных приборов, для создания зондов сканирующих микроскопов зондового типа, в устройствах сверхплотной записи и считывания информации, при разработке и создании различного рода датчиков, для декорирования поверхностей и т.д. Изобретение позволяет стабильно и управляемо получать одиночное коническое острие и совокупность таких острий на широком классе материалов с использованием широкого класса источников разогрева. Сущность: острие формируют на поверхности материала с $\rho_{ж}/\rho_{т} > 1$, где $\rho_{ж}$ и $\rho_{т}$ - плотность материала при температуре плавления в жидком и твердом агрегатном состояниях соответственно, путем нагрева зоны граничащего с газом поверхностного слоя материала до получения расплава с последующим его охлаждением до затвердевания, при этом расплав получают с односвязной границей раздела с газовой средой, характерный размер D границы раздела выбирают из условия $D \leq D_0$, где $D_0 = 3\{\sigma/[(\rho_{ж}-\rho_{г})g]\}^{1/2}$; σ - коэффициент поверхностного натяжения расплава; g - ускорение свободного падения; $\rho_{г}$ - плотность газовой среды, максимальную глубину расплава h выбирают из условия $h/D \geq 0,05$, охлаждение расплава

осуществляют до его кристаллизации при сохранении односвязной границы раздела, при этом время T_k кристаллизации сформированного расплава выбирают из условия $T_k > T_0$, где T_0 - период первой гармоники собственных капиллярных колебаний границы раздела сформированного расплава. 10 з.п. ф-лы, 4 ил.



Фиг. 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 139 373** ⁽¹³⁾ **C1**
 (51) Int. Cl.⁶ **C 30 B 29/62**

RUSSIAN AGENCY
 FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 98113601/28, 07.07.1998
 (24) Effective date for property rights: 07.07.1998
 (46) Date of publication: 10.10.1999
 (98) Mail address:
 188537, Sosnovyj Bor, Leningradskoj obl.,
 ul.Kr.Fortov, d.41, kv.58, Makinu Vladimiru
 Sergeevichu

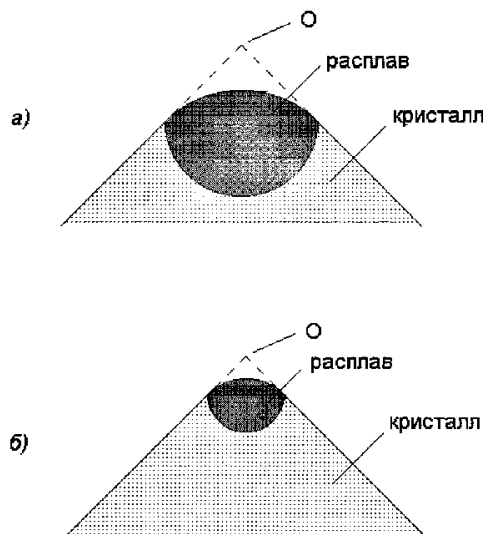
(71) Applicant:
Makin Vladimir Sergeevich
 (72) Inventor: **Makin V.S.,**
Pestov Ju.I.
 (73) Proprietor:
Makin Vladimir Sergeevich,
Pestov Jurij Ivanovich

(54) **METHOD OF FORMING SPIKE-TYPE PROTRUSION**

(57) Abstract:

FIELD: instrumentation engineering.
 SUBSTANCE: spike is formed on the surface of material with ρ_l/ρ_s , where ρ_l and ρ_s are densities of material at melting temperature in liquid and solid states, respectively, by heating zone adjacent to gas of the material surface layer to give melt, which is then cooled until hardens. Melt is characterized by simple-connection interface with gas medium. Typical dimension of interface D is chosen from condition that $D \leq D_0$, where $D_0 = 3 \{ \sigma / [(\rho_l - \rho_g)g] \}^{1/2}$, σ is coefficient of surface tension of melt, g is gravitational acceleration, ρ_g gas medium density. Maximum melt depth h is chosen from condition that $h/D \geq 0.05$. Melt is cooled until its crystallization occurs with its simple-connection interface preserved. Crystallization temperature T_c of melt is chosen from condition that $T_c > T_0$ wherein T_0 is period of the first characteristic oscillation harmonic of the melt boundary. Invention can find use when manufacturing wide range of field emission devices, scanning microscope probes, superdense-packing recording and reading devices, various-type transducers, etc. EFFECT:

enabled smooth and controlled formation of conical spikes or assembly of such spikes from wide range of materials and using wide range of heating sources. 11 cl, 4 dwg



Фиг. 1

Изобретение относится к технологии обработки поверхности твердого тела, точнее к технологии формирования рельефа определенного типа - типа острия. (Под острием мы понимаем выступ поверхности с малым по отношению к его высоте минимальным радиусом кривизны поверхности вблизи вершины). Оно может быть использовано при изготовлении широкого класса полевых эмиссионных приборов, для создания зондов сканирующих микроскопов зондового типа, в устройствах сверхплотной записи и считывания информации, при разработке и создании различного рода датчиков, для декорирования поверхностей и т.д.

Существующие в настоящее время методы получения выступов на поверхности с малым радиусом кривизны при вершине используют сложную и многоступенчатую технологию. Это травление граней монокристаллического материала, управляемое травление аморфных оптических волокон либо поликристаллических металлических проволок, выращивание монокристаллов из газовой фазы и т.д. Однако все эти процессы сложны, многостадийны и требуют много времени для получения острия, а управление их параметрами в широком диапазоне значений затруднительно.

Известен способ лазерной обработки материалов [В.В. Баженов и др. Письма в ЖТФ, 1987, т. 13, вып.20, с. 1235- 1239], в котором лазерным излучением осуществляют разогрев материала, в расплавленном состоянии обладающего повышенным коэффициентом отражения, в том числе материала с $\rho_{ж}/\rho_{т} > 1$, где $\rho_{ж}$ и $\rho_{т}$ - плотность материала при температуре плавления в жидком и твердом агрегатном состояниях, соответственно. При этом нагрев осуществляют выше температуры, соответствующей началу процесса неоднородного плавления, но не выше температуры формирования сплошного расплава на поверхности. Результатом обработки является получение рельефа, представляющего собой совокупность нерегулярно локализованных выступов на поверхности материала. Недостатком данного способа является невозможность получения острия.

Известен также способ обработки поверхности германия [D.C. Emmony, N.J. Phillips, J.H.Toyer, L.J. Willis. The topography of laser irradiated germanium J. Phys.D.: Appl. Phys., 1975, 8, pp. 1472-1479), в котором осуществляют разогрев поверхности германия, для которого $\rho_{ж}/\rho_{т} > 1$, до формирования мелкой ванны расплава (глубина ванны много меньше ее ширины). При остывании созданной ванны расплава и перераспределении материала за счет различия плотностей жидкой и твердой фаз в центральной части ванны формируется цилиндрический выступ рельефа с существенно скругленной формой, вершины. Недостатками данного способа являются формирование гладкой вершины выступа, его малая, высота, т.е. невозможность получения острия.

Наиболее близким по достигаемому результату к предлагаемому изобретению

является выбранный нами в качестве прототипа способ обработки поверхности кремния [E. Van de Riet, C. J.C.M. Nillesen, J. Dieleman. J. of Applied Physics, 1993, v.74(3), pp. 2008-2012] путем разогрева участка его поверхности серией импульсов излучения эксимерного лазера в вакууме с плотностью мощности не ниже пороговой для формирования расплава с последующим охлаждением до затвердевания. Способ позволяет получать хаотически расположенные микроострия со значительным разбросом геометрических параметров. Эффект наблюдался на кремнии. Этот способ, как и другие, не позволяет сформировать отдельное острие, управлять его размерами и пространственной локализацией.

Быстрое расширение областей применения острий делает необходимым разработку технологии оперативного и управляемого формирования на поверхности твердого тела острий с различными параметрами.

Нами теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что расплав, обладающий к моменту начала кристаллизации строго определенными свойствами и параметрами, в результате кристаллизации при определенных условиях охлаждения обеспечивает формирование острия типа конуса или гребня. Это происходит вследствие действия обнаруженного нами эффекта квазиподобия геометрии расплава, заключающегося в том, что расплав с некоторого момента времени t_0 после начала кристаллизации в последующие моменты времени t ($t > t_0$) остается геометрически квазиподобным себе в момент времени t_0 (см. фиг. 1).

Предложенное нами изобретение позволяет стабильно и управляемо получать одиночное острие и совокупность таких острий на широком классе материалов с использованием широкого класса источников разогрева.

Заявленный нами технический эффект достигнут путем нагрева граничащей с газом зоны поверхностного слоя материала с $\rho_{ж}/\rho_{т} > 1$, где $\rho_{ж}$ и $\rho_{т}$ - плотность материала при температуре плавления в жидком и твердом агрегатном состояниях, соответственно, до получения расплава с последующим его охлаждением до затвердевания. Новым в способе является то, что расплав получают с односвязной границей раздела с газовой средой (односвязной областью на поверхности называют такую область, что любой замкнутый контур, расположенный в ней, ограничивает извне множество, состоящее сплошь из точек этой области), характерный размер D границы раздела выбирают из условия $D \leq D_0$, где $D_0 = 3\{\sigma/[(\rho_{ж}-\rho_{г})g]\}^{1/2}$, σ - коэффициент поверхностного натяжения расплава, g - ускорение свободного падения, $\rho_{г}$ - плотность газовой среды, максимальную глубину h расплава выбирают из условия $h/D \geq 0,05$, охлаждение расплава осуществляют до кристаллизации при сохранении односвязной границы раздела, при этом время T_k кристаллизации сформированного расплава выбирают из условия $T_k > T_0$, где T_0 - период первой

гармоники собственных капиллярных колебаний границы раздела сформированного расплава.

Для получения острия типа гребня (лезвия) формируют динамическую ванну расплава (под ванной здесь понимается граница раздела расплав - твердая фаза): ванну расплава перемещают вдоль поверхности материала по заданной траектории, перемещая источник нагрева относительно поверхности материала (см. п. 2).

Если процесс осуществляют в вакууме, то из-за низкого теплоотвода в вакуум уменьшается вероятность образования очагов кристаллизации на свободной поверхности расплава и тем самым обеспечивается ее сохранение. При достаточно высоком вакууме обеспечивается почти полное отсутствие гетерогенных химических реакций, продукты которых могут иметь более высокую температуру плавления и, следовательно, образовывать прочную твердую пленку на поверхности расплава, граничащей с газом, уменьшая тем самым подвижность поверхности раздела расплав-газ, что приводит к увеличению радиуса кривизны вершины и уменьшению высоты острия. Осуществление способа в высоком вакууме обеспечивает получение малой величины радиуса кривизны поверхности вблизи вершины острия (см. п. 3).

При осуществлении способа в атмосфере химически инертного по отношению к расплаву газа также обеспечивается полное отсутствие нежелательных химических реакций и, как следствие, получение радиуса кривизны вершины острия малой величины (см. п. 4).

При осуществлении способа в химически активной атмосфере, происходит искажение границы раздела расплав-газ, формируемой силами поверхностного натяжения, реактивным давлением паров продукта реакции и градиентом сил поверхностного натяжения, возникающим за счет растворения или присутствия на поверхности продукта реакции, изменяющего поверхностное натяжение. В результате в химически активной атмосфере по сравнению с инертной изменяются высота и радиус кривизны вершины острия (см. п.5).

При осуществлении способа в атмосфере легирующего газа за счет того, что время существования расплава к моменту формирования вершины острия максимально, а также за счет сегрегации легирующей примеси при кристаллизации, достигается повышенная концентрация легирующей примеси вблизи вершины острия (см. п. 6).

Из числа материалов с $\rho_{ж}/\rho_{т} > 1$ многие полупроводники при плавлении приобретают металлический характер проводимости (расплав материала приобретает свойства проводника). В электрическом поле на поверхность проводника действует давление, направленное по внешней нормали к поверхности и пропорциональное квадрату напряженности поля у поверхности. При осуществлении способа в электрическом поле это приводит к увеличению высоты острия (см. п. 7).

Повышение напряженности электрического поля на стадии формирования

выпуклой поверхности раздела расплав-газ приводит к увеличению высоты острия (см. п. 8).

Предварительный нагрев материала до температуры меньшей температуры плавления приводит к увеличению времени существования расплава, что ведет к получению острий с более гладкой поверхностью (см. п. 9).

Предварительное охлаждение материала позволяет увеличить скорость кристаллизации и сократить время технологического цикла (см. п. 10).

Осуществление способа на материале, поверхностный слой которого толщиной меньше h является аморфным, позволяет получать монокристаллическое или поликристаллическое острие (см. п. 11).

На фиг. 1 схематически изображены два сечения острия на стадии автомоделного роста в процессе кристаллизации в моменты времени $t_0(a)$ и $t(b)$, где $t > t_0$, O - вершина формирующегося острия.

На фиг. 2 представлено схематическое изображение сечения сформированного расплава, граничащего со своей твердой фазой и газом (паром), где a - искривленная поверхность раздела жидкость-газ (мениск), b - поверхность раздела твердой и жидкой фазы (ванна), c - поверхность раздела твердой фазы с газом, d - разрушенный в результате плавления участок поверхности c , n - вектор внешней нормали к поверхности c , усредненный по поверхности d , h - максимальная глубина расплава в ванне (максимальное расстояние между ванной и мениском в направлении вектора n), D - характерный размер мениска a , измеряемый минимальным расстоянием между двумя параллельными плоскостями, касательными к нему и параллельными n .

На фиг. 3 представлена фотография острия, сформированного на поверхности монокристаллического кремния в вакууме под действием импульса свободной генерации лазера на неодимовом стекле. Угол наблюдения, отсчитываемый от вектора внешней нормали к исходной поверхности материала, близок к 80° (пример 1).

На фиг. 4 представлены фотографии острий, сформированных на шлифованной поверхности поликристаллического германия в воздухе (а) и в азоте (б) под действием импульса свободной генерации лазера на неодимовом стекле. Угол наблюдения, отсчитываемый от вектора внешней нормали к исходной поверхности материала, близок к 80° (пример 4).

Предложенный способ формирования выступа поверхности типа острия осуществляют следующим образом.

Материалам с $\rho_{ж}/\rho_{т} > 1$ являются материалы типа германия, кремния, галлия, висмута, льда, антимонида индия и др. Путем разогрева при поверхностной области материала формируют ванну расплава с односвязной (сплошной) границей раздела расплав-газ (см. фиг. 2), который затем охлаждают до завершения его кристаллизации при сохранении односвязной границы раздела. Моментом времени окончания формирования такого расплава и начала его кристаллизации считаем момент начала уменьшения объема расплава за счет его кристаллизации. Характерный размер D

границы раздела расплав-газ (мениска) сформированного расплава выбирают из условия $D \leq D_0$, где $D_0 = 3\{\sigma/[(\rho_{ж}-\rho_{г})g]\}^{1/2}$. Это условие выбора D обеспечивает преобладающее влияние капиллярных сил по сравнению, с гравитационными на формирование поверхности раздела расплав-газ и, следовательно, обеспечивает возможность ее сильного искривления и существенного перераспределения жидкофазного материала. Охлаждение расплава осуществляют, в основном, за счет теплопроводности в граничащую с ним твердую фазу, а также, в меньшей степени, за счет конвективного отвода тепла в газ, теплового излучения. Граница расплав-газ сформированного расплава приобретает форму вогнутого мениска (см. фиг. 2), так как при плавлении объем материала уменьшается $\rho_{ж}/\rho_{г} > 1$ и стенки ванны расплава образованы твердофазным материалом, смачиваемым расплавом (расплав, смачивает материал, из твердой фазы которого он образован). Такая форма мениска обеспечивает, на первых этапах кристаллизации, фиксацию понижения уровня поверхности твердофазного материала (относительно исходной поверхности) вблизи границы мениска сформированного расплава, что на последующих этапах кристаллизации в силу сохранения массы материала приводит к повышению уровня (формированию выступа) поверхности твердофазного материала вблизи центра мениска.

Если ванну расплава формируют в результате длительного разогрева (т.е. когда $(a\tau)^{1/2} \gg D/2$, где a - температуропроводность твердофазного материала, τ - время формирования расплава), то одновременно с формированием расплава происходит разогрев окружающего твердофазного материала. Поэтому при остывании расплава за счет отвода тепла в твердую фазу фронт кристаллизации (стенка ванны) вследствие низкого градиента температуры и, соответственно, переохлаждения, движется медленно. При этом расплав в ванне перераспределяется таким образом, что его поверхность, раздела с газом успевает приобретать квазиравновесную форму под действием сил поверхностного натяжения. В этом случае существование односвязной поверхности расплав-газ в процессе кристаллизации обычно обеспечивают за счет формирования расплава, глубина которого с увеличением расстояния от центра ванны преимущественно уменьшается. Если ванну с расплавом формируют импульсным источником разогрева, то время кристаллизации расплава может быть настолько малым, что расплав в ванне не успеет перераспределиться. Для обеспечения достаточного перераспределения материала расплава время кристаллизации сформированного расплава выбирают из условия $T_k > T_0$, T_0 - период первой гармоники собственных капиллярных колебаний границы раздела расплав-газ сформированного расплава. Кроме того, для получения острия заметной по отношению к D высоты максимальную глубину расплава h выбирают из условия $h/D \geq 0,05$.

При выполнении вышеназванных условий процесс кристаллизации при остывании

происходит следующим образом. Кристаллизация расплава, сформированного с выбранными размерами D и h , начинается и далее идет на границе раздела с твердой фазой, где реализуется максимальное переохлаждение и уже присутствует кристаллическая фаза. При этом за счет увеличения объема материала при кристаллизации ($\rho_{ж}/\rho_{г} > 1$) и действия сил поверхностного натяжения происходит вытеснение и перераспределение жидкой фазы, динамическое изменение кривизны поверхности раздела расплав-газ, которая стремится принять равновесную форму. Кристаллизация уменьшает объем расплава и характерный размер мениска, что приводит к более быстрому затуханию капиллярных колебаний поверхности расплава. В центре зоны плавления постепенно формируется выступ жидкости (выпуклый мениск) и затем, с некоторого момента времени, реализуется механизм автомоделльной геометрии поверхности расплава, т.е. происходит рост высоты выступа при формировании в отдельные моменты времени квазиподобных выпуклых менисков с уменьшающимися с течением времени радиусами кривизны (см. фиг. 1). Данный механизм обеспечивает формирование острия по окончании кристаллизации.

По предлагаемому способу нами была проведена большая серия работ на образцах различных материалов с $\rho_{ж}/\rho_{г} > 1$ при различных характерных размерах D мениска и глубинах h расплава. В качестве источника нагрева использовали излучение свободной генерации лазера на стекле с неодимом (длительность импульса 10^{-3} с, длина волны $\lambda = 1,06$ мкм) или непрерывного CO_2 лазера ($\lambda = 10,6$ мкм). Мы стабильно получали острия с варьируемыми в зависимости от параметров расплава геометрическими размерами в различных газовых средах (воздух, азот, гелий, вакуум, кислород, PCl_3). Определение формы острия, измерение его высоты h_0 относительно основания и радиуса кривизны r_0 поверхности при вершине острия производили с помощью оптического микроскопа МБИ-6 и горизонтального микроскопа, входящего в комплект оптической, скамьи ОСК-3. Высоту рельефа и профиля острия определяли, методом наблюдения острий в направлении исходной плоской поверхности образца. Для случая формирования острий малых размеров измерение их геометрических параметров производилось с использованием сканирующего электронного микроскопа. При этом изображение получали при углах наблюдения, близких к скользящим.

Состав поверхностного слоя острия при легировании исследовался, на растровом электронном микроскопе с рентгеновским спектральным микроанализатором "Camebax".

В примерах конкретного выполнения для удобства работы размеры зоны плавления были много меньше размеров образца материала. Плотность энергии, облучения Q выбирали не выше порога, выноса частиц расплава градиентом давления паров за пределы зоны формирования расплава.

Время кристаллизации сформированного расплава T_k отсчитываемое от момента

времени, окончания формирования расплава в примерах конкретного выполнения определяли по формуле (см. [1])

$$T_k \approx h^2 / (4b^2 a), (1)$$

где a - температуропроводность твердофазного материала, b - решение уравнения $c(T_m - T) / (L_m \pi^{1/2}) = b(\exp(b^2))$, где c - удельная теплоемкость твердофазного материала, T_m - температура плавления материала, T - исходная температура твердофазного материала, L_m - удельная теплота кристаллизации.

Период T_0 собственных капиллярных колебаний границы раздела сформированного расплава с газом в сформированной ванне находили по формуле (см. [2])

$$T_0 \approx 2\pi / (\omega^2 - \gamma^2)^{1/2}, (2)$$

где $\omega^2 =$

$$(2 \mu g / D + 8 \sigma \mu^3 / (\rho_{ж} D^3)) / (2 \mu h / D), \gamma^2 =$$

$8 \mu^2 \nu / D^2$, ν - кинематическая вязкость расплава, $\mu = 3,832$ - первый корень функции Бесселя первого порядка, $g \approx 980$ см/с².

Примеры конкретного выполнения

Пример 1. В качестве образца брали полированную пластину (0,2 x 1,0 x 1,0 см³) монокристаллического кремния ($\rho_{ж}/\rho_{т} \approx 1,1$) n-типа с удельным сопротивлением 40 Ом·см. Пластины с начальной температурой $T = 293$ К помещали в вакуум при остаточном давлении воздуха $2 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. Нагрев зоны поверхностного слоя осуществляли путем фокусировки импульсного излучения неодимового лазера в круглое пятно диаметром d на поверхности образца при близком к однородному распределению плотности энергии облучения Q . Параметры расплава $D = 90$ мкм и $h = 35$ мкм выбирали исходя из условий $D < D_0$ (для кремния $D_0 = 1,8$ см), $h/D > 0,05$ и выполнения условия $T_k > T_0$. Согласно формуле (1) время кристаллизации расплава $T_k = 3,0 \cdot 10^{-5}$ с (для кремния $c \approx 20$ Дж/(К·моль), $L_m = 39600$ Дж/моль, $T_m = 1683$ К, $a = 0,82$ см²/с). По формуле (2) получили $T_0 = 1,4 \cdot 10^{-5}$ с (для кремния $\sigma = 860$ дин/см, $\rho_{ж} = 2,53$ г/см³, $\nu = 0,0027$ см²/с). Следовательно, критерий $T_k > T_0$ выполнялся. Подходы к получению расплава заданной глубины с использованием лазерного излучения известны. Ванну расплава с выбранными параметрами D (в данном примере D является диаметром поверхности расплава) и h формировали импульсом лазерного излучения с $Q = 170$ Дж/см² и $d = 90$ мкм. Такой режим нагрева обеспечил формирование односвязной (сплошной) границы раздела расплава с паром. Остывание зоны расплава обеспечивалось в основном за счет теплопроводности в твердофазный материал. Сохранение односвязной поверхности расплав-газ обеспечивалось за счет выполнения условий $h/D > 0,05$, $T_k > T_0$ и уменьшения глубины ванны сформированного расплава в направлении от центра к его периферии.

В результате кристаллизации на поверхности кремния получали острие высотой 11 мкм над исходной плоской поверхностью пластины или $h_0 \approx 12$ мкм относительно основания острия. Верхняя

часть острия (см. фиг. 3.) имела форму прямого кругового конуса с углом раствора $\approx 90^\circ$. Радиус кривизны поверхности вблизи вершины составлял 50 нм.

Опыт воспроизводили 6 раз, облучая каждый раз свежий участок поверхности пластины. Разброс отклонений высот получаемых острий от приведенного составлял $\approx 7\%$ и был связан с нестабильностью энергии в импульсе лазерного излучения (до 7%).

Пример 2. В качестве материала брали лед ($\rho_{ж}/\rho_{т} \approx 1,09$) в виде прямоугольного параллелепипеда объемом 400 см³ (20x5x4 см³). Образец с начальной температурой $T \approx 260$ К помещали в воздух при давлении 760 мм рт.ст. Разогрев прилегающего к поверхности слоя материала и формирование движущейся ванны расплава осуществляли излучением непрерывного CO₂ лазера. Пятно облучения на поверхности материала диаметром d и близким к однородному распределению плотности мощности q перемещали по прямолинейной траектории вдоль горизонтальной поверхности льда со скоростью v . В случае движущейся как целое ванны параметры D и h сформированного расплава определялись в поперечном сечении расплава (сечении расплава неподвижной относительно твердофазного материала плоскостью, перпендикулярной траектории). Момент времени окончания формирования области расплава в данном поперечном сечении и начала в нем кристаллизации совпадают с моментом времени начала уменьшения площади области расплава за счет кристаллизации. Для получения в результате кристаллизации острия типа гребня область расплава в поперечном сечении формируют со сплошной линией раздела с газом и процесс кристаллизации ведут при ее сохранении. Параметры расплава $D = 0,4$ см и $h = 0,15$ см выбирали исходя из условий $D < D_0$ (для льда $D_0 = 0,8$ см), $h/D > 0,05$ и выполнения условия $T_k > T_0$. Согласно формуле (1) время кристаллизации расплава, которым в данном случае является время кристаллизации расплава в некотором неподвижном поперечном сечении, $T_k \approx 120$ с (для льда $c = 2,1$ Дж/(К·г), $L_m = 334$ Дж/г, $T_m = 273$ К, $a = 0,011$ см²/с). По формуле (2) получили $T_0 \approx 10^{-2}$ с (для воды $\sigma = 73$ дин/см, $\rho_{ж} = 1,0$ г/см³, $\nu = 0,017$ см²/с). Следовательно, критерий $T_k > T_0$ выполнялся. Подходы к получению расплава заданной глубины с использованием движущегося теплового источника известны. Ванну расплава с выбранными параметрами D и h формировали при плотности мощности облучения $q = 200$ Вт/см², диаметре пятна облучения $d = 0,4$ см и скорости сканирования $v = 0,8$ см/с. Выбранный режим нагрева обеспечивал получение односвязной границы раздела расплав-газ и сплошной линии раздела расплав-газ в поперечном сечении расплава. Сохранение, в процессе кристаллизации сплошной линии раздела расплав-газ обеспечивалось за счет выполнения требований $h/D > 0,05$, $T_k > T_0$ и уменьшения глубины ванны сформированного

расплава в направлении от центра к его периферии (в поперечном сечении). В результате кристаллизации на поверхности вдоль линии максимальной глубины плавления формировалось острие типа гребня высотой 170 мкм относительно основания и минимальным радиусом кривизны при вершине не более 5 мкм. Опыт: повторялся: три раза. Результат стабильно воспроизводился.

Пример 3. В качестве образца, брали полированную пластину (0,8 х3х3 см³) монокристаллического кремния с удельным сопротивлением 1,2 кОм·см. Нагрев осуществлялся в атмосфере газа PCl₃ при давлении газа 15 тор. Далее формирование острия осуществлялось в полном соответствии с примером N1. В результате получали острие высотой 11 мкм, углом раствора конуса 90° и минимальным радиусом кривизны при вершине не более 50 нм.

Материал острия имел проводимость n-типа. Поверхностный слой материала глубиной ≈1 мкм содержал атомы фосфора, измеренная концентрация которых у основания острия составляла $\approx 2,0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, а концентрация вблизи вершины острия была в 1,4 раз выше. Опыт воспроизводим

Пример 4. Брали шлифованную пластину (толщина 0,3 см и диаметр 3,0 см) поликристаллического германия ($\rho_{ж}/\rho_{т} \approx 1,069$) с сопротивлением 0,5 Ом см. Образец при начальной температуре 290 К помещали в воздух (химически активная среда) при давлении 760 мм рт.ст. Нагрев зоны поверхностного слоя осуществляли путем фокусировки импульсного излучения неодимового лазера круглое пятно диаметром d на поверхности образца при близком к однородному распределении плотности энергии облучения Q. Параметры расплава D=0,1 см и h=200 мкм выбирали исходя из условий D<D₀ (для германия D₀ ≈ 1,0 см), h/D > 0,05 и выполнения условия T_к>T₀. Согласно формуле (1) время кристаллизации расплава составляет T_к ≈ 2,9·10⁻³ с (для германия c=23.3 Дж/(К·моль), L_m=34700 Дж/моль, T_m= 1211 К, a=0,35 см²/с). По формуле (2) получили T₀= 1,0·10⁻³ с (для германия σ = 600 дин/см, ρ_ж= 5,49 г/см², ν = 0,00135 см²/с). Следовательно, критерий T_к>T₀ выполнялся. Ванну расплава с выбранными параметрами D (в данном примере D является диаметром поверхности расплава) и h формировали импульсом лазерного излучения при Q ≈ 120 Дж/см² и d ≈ 0,1 см. Такой нагрев обеспечивал формирование односвязной поверхности, раздела расплава, с паром. Остывание зоны расплава обеспечивалось в основном за счет теплопроводности в твердофазный материал. Сохранение сплошной поверхности расплав-газ обеспечивалось за счет выполнения, условий h/D > 0,05, T_к>T₀ и уменьшения глубины ванны расплава в направлении от центра к периферии расплава.

В результате кристаллизации на поверхности германия получали конусообразное поликристаллическое острие

высотой 288 мкм над исходной плоской поверхностью пластины, углом раствора конуса 45° и радиусом кривизны вершины острия 5 мкм (см. фиг. 4а). После остывания на поверхности, острия и в окрестности зоны облучения наблюдалось образование пленки, окислов германия. Высота сформированного острия, угол раствора конуса и радиус кривизны вершины острия при близких условиях (Q= 127 Дж/см²), но в азоте (760 мм рт.ст.) составили, соответственно, 126 мкм, ≈100° и ≈6 мкм (см. фиг. 4б). Таким образом, в окислительной атмосфере, по сравнению с инертной, существенно возрастала величина высоты острия и уменьшался радиус кривизны вершины острия. Опыт воспроизводим.

Пример 5. В качестве материала выбирали монокристаллический кремний. Полированная пластина имела следующие геометрические размеры: диаметр 4 см, толщина 0,6 см. Образец, размещенный в вакуумной камере, помещался на управляемый от ПЭВМ двухкоординатный стол. Задавалась дискретность линейных последовательных перемещений, равная 120 мкм. (Минимальная дискретность перемещений столика составляла 1 мкм). После каждого последовательного перемещения образца вдоль прямой линии (на расстоянии 120 мкм) формировалось острие в полном соответствии с примером конкретного выполнения, описанном в примере 1 для кремния. Путем последовательных перемещений образца и формирования конусообразных острий получали систему из 5 острий, высота каждого из которых составляла 10 мкм, а расстояние между вершинами соседних острий было равно 120 мкм. При использовании скоростей перемещения образца v= 10⁻²см/с результат практически не зависел от того, производился разогрев с остановкой образца, либо без, поскольку типичная величина смещения образцы за время действия импульса лазерного излучения Δx = v_т = 10⁻⁵ см << D = 10⁻² см.

Таким образом, предлагаемый способ формирования выступа поверхности типа острия позволяет быстро и воспроизводимо получать острия на поверхности широкого класса технологических материалов.

Величины характерных размеров этих выступов перекрывают большой диапазон значений, начиная с долей сантиметров и включая субмикронный уровень (область микро- и нанотехнологии). Способ позволяет варьировать их геометрические параметры: высоту, угол раствора конуса, размер основания, радиус кривизны вершины.

Особую ценность представляет возможность получения величин радиуса кривизны вершины острия в нанометровой области.

Данное изобретение превосходит возможности фотолитографии, методов химического и электрохимического травления, а также методов вытягивания острий из кварцевого стекла. Оно позволяет успешно решать задачу воспроизводимого и быстрого формирования острий заданного размера и пространственной конфигурации. Важным достоинством способа является его осуществимость на кремнии и германии -

материалах, широко применяемых в микроэлектронике.

Технологическая база для реализации способа разработана: рынок предлагает высокостабильные источники импульсного и непрерывного лазерного излучения с необходимыми энергетическими параметрами и временными характеристиками, прецизионные программно-управляемые столы и т.д. Основные материалы для реализации способа производятся в достаточном объеме.

В заключение отметим, что область новых применений острый, микро- и наноострий неуклонно расширяется.

Литература

1. Рыкалин Н.Н., Углов А.А., Кокора А.Н. Лазерная обработка материалов. М., Машиностроение, 1975, 296 с.

2. М. И. Трибельский. О форме поверхности жидкой фазы при плавлении сильнопоглощающих сред лазерным излучением. Квантовая электроника, т.5, N 4, с. 804-812, 1978.

Формула изобретения:

1. Способ формирования выступа типа острия на поверхности материала $\rho_{\text{ж}}/\rho_{\text{т}} > 1$, где $\rho_{\text{ж}}$ и $\rho_{\text{т}}$ - плотность материала при температуре плавления в жидком и твердом агрегатном состояниях соответственно, включающий нагрев зоны граничащего с газом поверхностного слоя материала до получения расплава с последующим его охлаждением до затвердевания, отличающийся тем, что расплав получают с односвязной границей раздела с газовой средой, характерный размер D границы раздела выбирают из условия $D \leq D_0$, где $D_0 = 3\{\sigma/[(\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{г}})g]\}^{1/2}$, σ - коэффициент поверхностного натяжения расплава, g - ускорение свободного падения; $\rho_{\text{г}}$ -

плотность газовой среды, максимальную глубину расплава h выбирают из условия $h/D \geq 0,05$, охлаждение расплава осуществляют до его кристаллизации при сохранении односвязной границы раздела, при этом время $T_{\text{к}}$ кристаллизации сформированного расплава выбирают из условия $T_{\text{к}} > T_0$, где T_0 - период первой гармоники собственных капиллярных колебаний границы раздела сформированного расплава.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что расплав получают в динамической ванне, движущейся вдоль поверхности материала по заданной траектории.

3. Способ по пп.1 и 2, отличающийся тем, что его осуществляют в вакууме.

4. Способ по пп.1 и 2, отличающийся тем, что его осуществляют в атмосфере химически инертного газа.

5. Способ по пп.1 и 2, отличающийся тем, что его осуществляют в атмосфере химически активного газа.

6. Способ по пп.1 и 2, отличающийся тем, что его осуществляют в атмосфере легирующего газа.

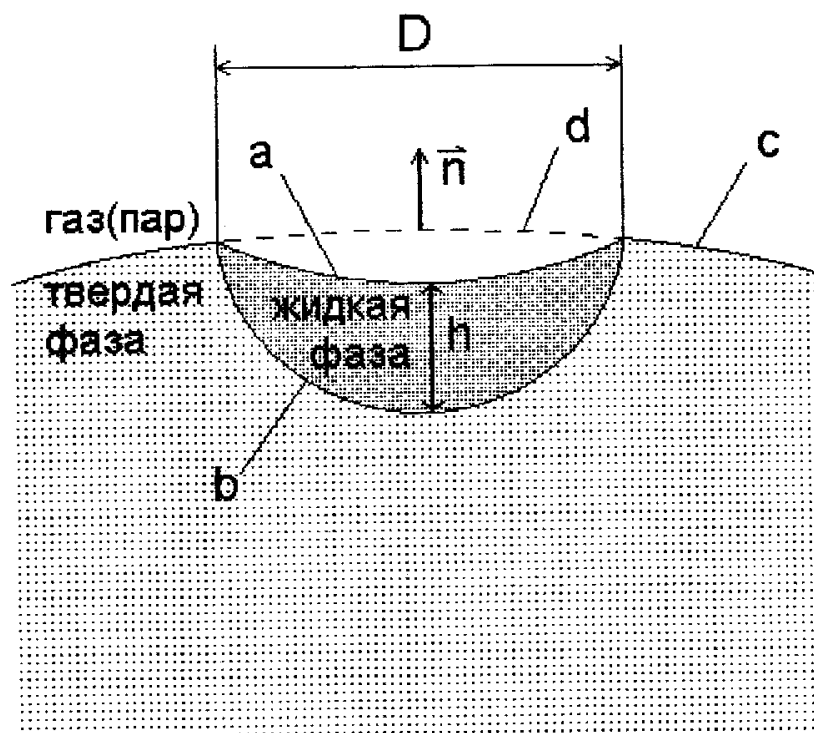
7. Способ по пп.1 и 2, отличающийся тем, что его осуществляют в электрическом поле.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что используют электрическое поле с изменяющейся напряженностью.

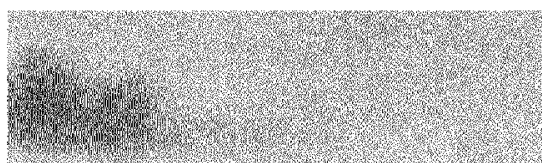
9. Способ по пп.1 и 2, отличающийся тем, что до нагрева поверхностного слоя материала до получения расплава проводят его предварительный нагрев до температуры, меньшей температуры плавления.

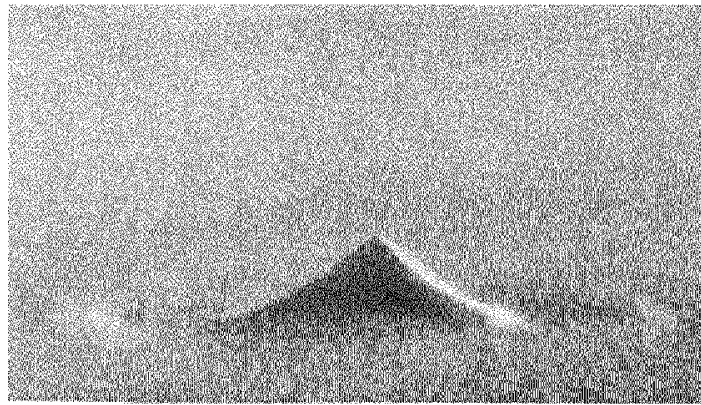
10. Способ по пп.1 и 2, отличающийся тем, что до нагрева поверхностного слоя материала до получения расплава проводят его предварительное охлаждение.

11. Способ по пп.1-10, отличающийся тем, что выбирают материал с аморфным поверхностным слоем толщиной меньше h .



Фиг. 2





a

