

УДК 538

УПРУГИЕ НАНООБОЛОЧКИ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЕВЫХ ПЛЕНОК: ФОРМИРОВАНИЕ, СВОЙСТВА И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

В. Я. Принц, С. В. Голод

Институт физики полупроводников СО РАН, 630090 Новосибирск

E-mail: prinz@isp.nsc.ru

Представлен краткий обзор и приведены новые оригинальные результаты по контролируемому формированию и свойствам твердотельных монокристаллических микро- и наноболочек различных форм: трубок и спиралей, вертикально расположенных колец и цилиндров, изогнутых и желобообразных консольных балок. Для формирования оболочек и сложных конструкций заданного размера и формы используется упругая энергия исходных напряженных пленок SiGe/Si нанометровых толщин, а также методы высокоселективного и направленного отсоединения пленок от кремниевых подложек. Экспериментально показано, что диаметры SiGe/Si-нанотрубок в несколько раз меньше значений, предсказываемых континуальной теорией упругости. Обсуждаются свойства оболочек из полупроводниковых и гибридных (металл — полупроводник и металл — диэлектрик — полупроводник) пленок, а также варианты их применения в микро- и нанoeлектромеханике.

Ключевые слова: упругие напряжения и деформация, тонкие пленки, кремний, нанотехнология.

ВВЕДЕНИЕ

Упругая деформация массивных твердых тел хорошо исследована и используется в прикладной механике. В данной работе описаны методы формирования и свойства упругих микро- и наноболочек. Формирование оболочек основано на использовании упругой деформации в сверхтонких пленках, отсоединяемых от подложки. В настоящее время хорошо развиты методы эпитаксиального выращивания на одной подложке монокристаллических тонких пленок из различных материалов. Важным является то, что выращиваемая пленка наследует параметры кристаллической решетки массивной подложки. Поэтому, если постоянная решетки выращиваемого материала больше, чем у подложки, пленка становится сжатой. Например, деформация сжатия тонкой пленки InAs, выращенной на подложке GaAs, из-за несоответствия параметров решетки равна 7,2 % [1].

Идея использования огромной внутренней упругой энергии напряженных двухслойных пленок InGaAs/GaAs для формирования микро- и наноболочек впервые предложена и проверена в работах [2, 3]. Суть метода заключается в управляемом сворачивании напряженных пленок InGaAs/GaAs при их отсоединении от GaAs-подложки в прецизионные нанотрубки с минимальным диаметром 2 нм. Было показано, что нанотрубки из монокристаллических упругонапряженных пленок InGaAs/GaAs толщиной до 6 Å имеют значительную механическую прочность [2, 3] и обладают интересными механическими и квантовыми свойствами [4–6]. Предложенный метод использования упругих напряжений тонких

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 06-02-17485-а, 05-02-17842-а) и Швейцарского национального научного фонда (договор SCOPES N IB7420-11066).

пленок является одним из наиболее перспективных путей решения ключевой проблемы нанотехнологии — создания прецизионных наноструктур [7–9].

Большинство выпускаемых в мире полупроводниковых приборов изготавливается на основе кремния. Кремний применяется в микросхемах, навигационных системах, цифровом телевидении, мобильных телефонах, гелиоэнергетике, микроэлектромеханических системах (МЭМС). Уникальные свойства кремния, с одной стороны, и динамичное развитие технологии кремниевых интегральных схем (ИС) и МЭМС в направлении минимизации размеров элементов — с другой, делают задачу получения прецизионных кремниевых трехмерных микро- и наноструктур весьма актуальной. В данном кратком обзоре изложены результаты работ по созданию трехмерных микро- и наноструктур на основе напряженных SiGe/Si-пленок и исследованию их механических, электрических и структурных свойств.

1. МЕТОД ФОРМИРОВАНИЯ МИКРО- И НАНОТРУБОК SiGe/Si

Рассмотрим основные принципы разработанного метода формирования SiGe/Si-трубок [10]. Сначала с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на пластине кремния выращивается монокристаллическая упругонапряженная пленка $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$, в которой слой германия — кремния сжат, а верхний слой кремния находится в недеформированном состоянии. Упругая деформация сжатия в твердом растворе $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ возрастает с увеличением содержания x германия и в предельном случае достигает -4% . При этом толщина слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ не должна превышать критического значения, при котором упругая деформация в пленке переходит в пластическую и начинается образование дислокаций. Отметим, что технология МЛЭ позволяет контролировать толщину выращиваемых полупроводниковых пленок заданного состава с точностью до одного атомарного слоя. В свою очередь, управление толщиной и механическими напряжениями в монокристаллических эпитаксиальных пленках обеспечивает прецизионность микро- и нанооболочек на их основе. Затем методами оптической (или электронной) литографии на поверхности пластины формируется рисунок, который последующим жидкостным или плазменным травлением (удалением) переводится в эпитаксиальную структуру, в результате чего в ней вскрываются окна до подложки кремния.

Отсоединение напряженных SiGe/Si-пленок от подложки осуществляется высокоселективным (10^4) травлением подложки кремния (рис. 1). Для предотвращения травления напряженной SiGe/Si-пленки использовался эффект замедления химического травления на сильнолегированных бором слоях кремния [11]. В качестве селективного травителя был выбран водный раствор аммиака, который травит слаболегированный кремний

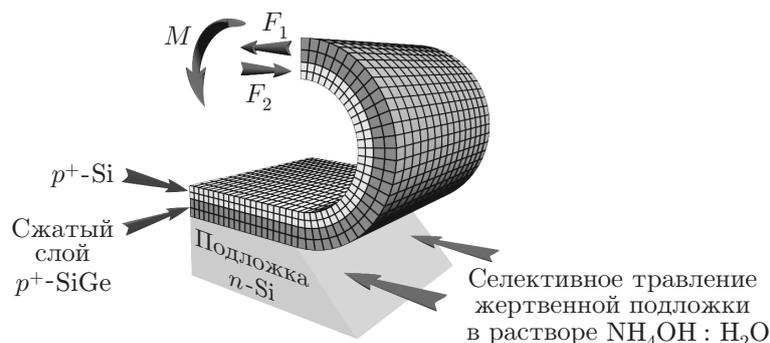


Рис. 1. Схема процесса сворачивания упругонапряженной двухслойной пленки $p^+\text{-SiGe/Si}$ в трубку при ее отсоединении от подложки

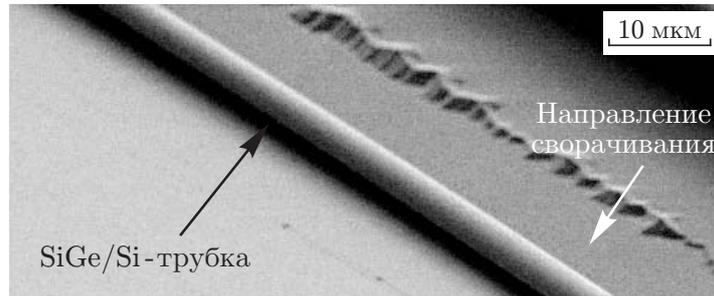


Рис. 2. СЭМ-изображение трубки диаметром 4 мкм, полученной из пленки $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}/\text{Si}$ (20/25 нм)

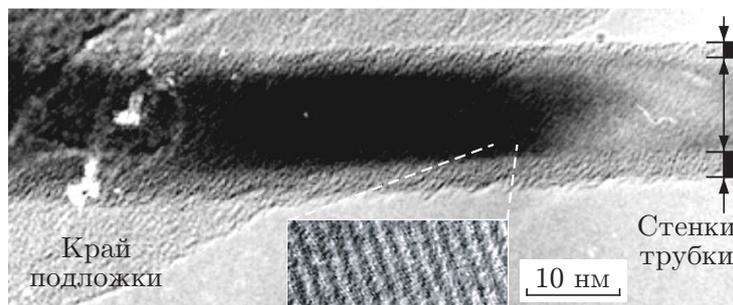


Рис. 3. ПЭМВР-изображение выступающей за край подложки нанотрубки с внутренним диаметром 10 нм, полученной из пленки $\text{Si}_{0,2}\text{Ge}_{0,8}/\text{Si}/\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ (1/1/0,5 нм), и увеличенный фрагмент нанотрубки

в 10^4 раз быстрее, чем легированные слои Si и SiGe с концентрацией бора $p^+ = 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [12, 13]. При освобождении от связи с подложкой упругонапряженная двухслойная пленка p^+ -SiGe/Si изгибается под действием момента сил M , создаваемого противоположно направленными силами межатомного взаимодействия в пленке F_1 и F_2 , и сворачивается в трубку-свиток (рис. 1). Количество витков в трубке задается расстоянием от края литографической мезаструктуры, на которое пленка отсоединилась от подложки. При изгибе в свободных многослойных пленках релаксация и перераспределение внутренних упругих напряжений между слоями происходят таким образом, что значение деформации в каждом слое становится меньше значения в исходном плоском максимально напряженном слое.

На рис. 2 представлено изображение SiGe/Si-трубки диаметром 4 мкм, полученное на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). Диаметр свободных трубок D пропорционален толщине $d_1 + d_2$ отсоединяемой двухслойной пленки SiGe/Si, обратно пропорционален величине $\Delta a/a$ рассогласования постоянных решеток SiGe и Si и согласно континуальной теории упругости может быть оценен по формуле [14]

$$D \approx \frac{1}{3\Delta a/a} \frac{(d_1 + d_2)^3}{d_1 d_2}.$$

Более общее выражение для расчета диаметра трубок и радиуса изгиба трехмерных структур приведено в работе [15].

Экспериментально были сформированы SiGe/Si-трубки диаметром от 20 мкм до 10 нм [10]. На рис. 3 представлено полученное методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) изображение монокристаллической нанотрубки с рекордно малым внутренним диаметром 10 нм. На увеличенном фрагменте рис. 3 видны

атомные плоскости типа $\{111\}$ с межплоскостным расстоянием $3,1 \text{ \AA}$. Можно ожидать, что при дальнейшем уменьшении толщины сворачиваемой двухслойной пленки до нескольких монослоев и оптимизации процесса селективного травления жертвенной подложки (слоя) могут быть получены SiGe/Si-нанотрубки с внутренним диаметром менее 5 нм. Установлено, что сворачивание напряженных пленок SiGe/Si толщиной от 7,0 до 2,5 нм приводит к формированию нанотрубок, диаметры которых составляют $100 \div 10$ нм. Эти значения соответственно в 3–10 раз меньше, чем предсказывает континуальная теория упругости, в то время как диаметры нанотрубок в диапазоне от 20,0 до 0,6 мкм, сформированных из пленок p^+ -SiGe/Si толщиной $9 \div 140$ нм, отличаются от полученных в расчетах не более чем на 5 %. Изменение значений упругих констант для пленок SiGe/Si нанометровой толщины не приводит к резкому уменьшению расчетного значения диаметра нанотрубок. Ранее существенное уменьшение диаметра нанотрубок по сравнению с полученным в расчетах наблюдалось при сворачивании сверхтонких пленок InGaAs/GaAs, толщина которых равна толщине нескольких монослоев [2]. В настоящее время опубликован ряд теоретических работ [15–18], в которых исследовались такие свойства наноболочек на основе напряженных тонких пленок, как изгибная жесткость и зависимость кривизны изгиба структур от толщины и упругих констант пленок. Показано, что на процесс сворачивания напряженных полупроводниковых пленок, толщина которых равна толщине нескольких монослоев, значительное влияние оказывают поверхностная энергия [17] и реконструкция поверхности [18]. При учете этих факторов полученные расчетные значения диаметров нанотрубок на 30 % меньше предсказываемых классической теорией упругости.

2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНИЗОТРОПИИ ХИМИЧЕСКИХ И УПРУГИХ СВОЙСТВ Si ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУР СЛОЖНОЙ ТРЕХМЕРНОЙ КОНФИГУРАЦИИ

2.1. Метод направленного сворачивания пленок, основанный на использовании анизотропии травления кремния. Особенностью процесса травления слаболегированного монокристаллического кремния в аммиаке является сильная зависимость скорости его травления от кристаллографической ориентации [12]. В работе [19] предложен и реализован метод направленного сворачивания напряженных пленок SiGe/Si в трехмерные микро- и наноструктуры, основанный на использовании анизотропии латерального травления подложки (или жертвенного слоя) кремния в водном растворе аммиака. Экспериментально установлено, что наибольшая анизотропия скоростей латерального травления кремния в водных растворах аммиака достигается на поверхности (110) и составляет $V_{110} : V_{100} : V_{111} = 10 : 4,8 : 1$.

На рис. 4 схематично представлена трехмерная модель сворачивания пленки SiGe/Si на краях длинных узких окон, ориентированных в трех кристаллографических направлениях. Показано, что напряженная SiGe/Si-пленка стабильно сворачивается в направлении максимальной скорости $V_{[1\bar{1}0]}$ латерального травления подложки в водном растворе аммиака. Процесс сворачивания напряженной пленки удается замедлить с тех сторон литографической фигуры, вдоль которых во время травления формируются вертикальные стопорные грани $\{111\}$ — стенки. Поскольку скорость процесса травления на формирующихся вертикальных гранях $\{111\}$ значительно меньше, чем в любом другом направлении, это приводит к резкому снижению скорости латерального травления подложки под пленкой, а следовательно, и к существенному замедлению сворачивания структурированной напряженной пленки с этих краев.

Эффективность метода продемонстрирована на примере управляемого направленного сворачивания длинных узких полосок пленки $\text{Si}_{0,6}\text{Ge}_{0,4}/\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ на подложке кремния (110) в свободные нанотрубки-иголки (рис. 5, а), один конец которых закреплен на подложке. Остановка химического травления на плотноупакованных атомных плоскостях

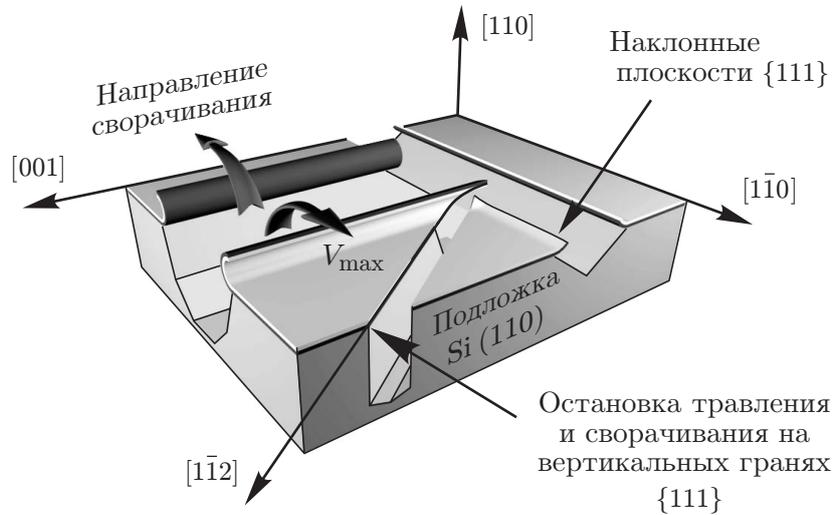


Рис. 4. Схема процессов травления подложки Si (110) и направленного сворачивания напряженной пленки ($V_{\max}/V_{111} = 10$)

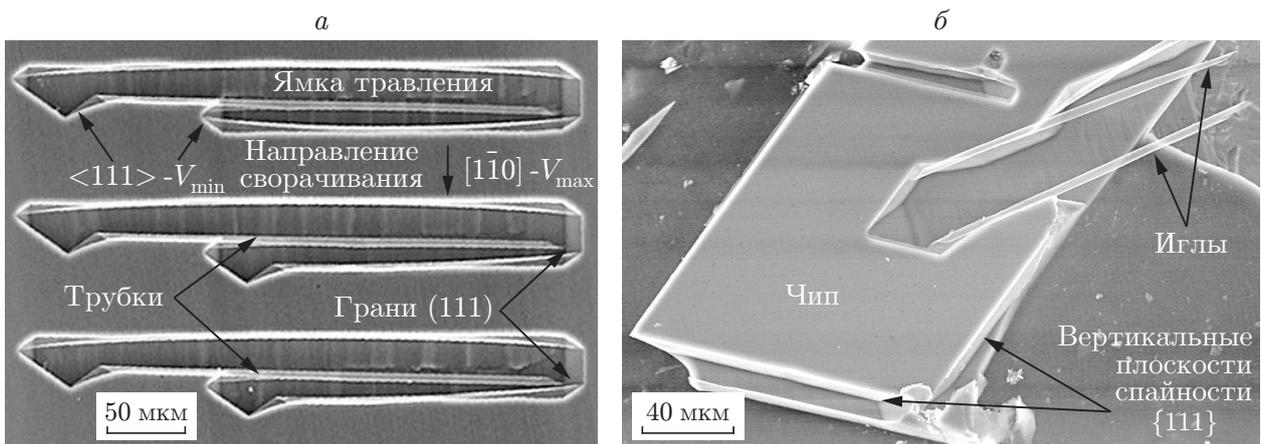


Рис. 5. СЭМ-изображения массива свободных (подвешенных) SiGe-трубок, с левой стороны прикрепленных к подложке (а), и чипа с выступающими за его край трубками-иглами (б) (диаметр трубок 4,6 мкм, толщина пленки $\text{Si}_{0,6}\text{Ge}_{0,4}/\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ 40 нм)

позволяет не только реализовать направленное сворачивание пленки, но и создавать в подложке Si (110) сквозные окна и концентраторы напряжений для выкалывания отдельных чипов точно по вертикальным плоскостям спайности {111}. Данный подход применен при изготовлении чипов с выступающими за их край трубками-иглами (рис. 5, б). На основе свободных выступающих за край подложки трубок p^+ -SiGe/Si могут быть созданы такие устройства, как микроканалы для жидкостей и микроиголки, трубчатые кантилеверы.

2.2. Спирали. Использование анизотропии механических свойств напряженных полупроводниковых пленок позволяет формировать не только трубки, но и другие трехмерные структуры. В частности, из узких полосок напряженных пленок InGaAs/GaAs [2] и SiGe/Si (рис. 6, 7) [10], ориентированных под некоторым углом относительно направления сворачивания с минимальной жесткостью (E_{\min} — минимальное значение модуля Юнга в плоскости подложки), при отсоединении от подложки формируются объемные спирали. При

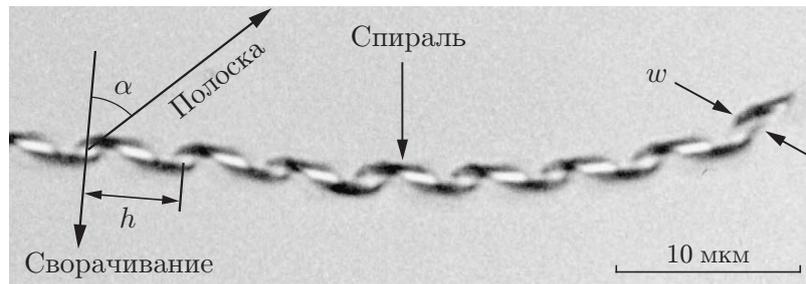


Рис. 6. Фотография микроспирали диаметром 1,8 мкм, сформированной из пленки $\text{Si}_{0,6}\text{Ge}_{0,4}/\text{Si}$ (10/20 нм) (расстояние между витками $h = 5,23$ мкм, ширина полоски пленки $w = 1,3$ мкм, угол между исходной полоской и направлением сворачивания $\alpha = 48^\circ$)

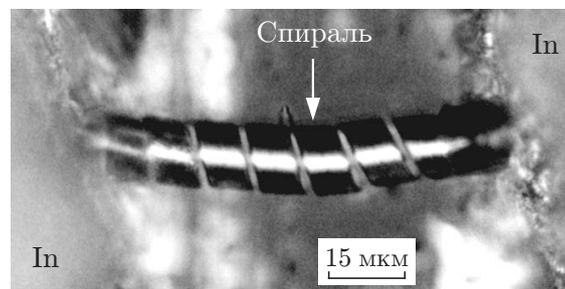


Рис. 7. Фотография микроспирали $\text{Si}_{0,6}\text{Ge}_{0,4}/\text{Si}$ (40/100 нм) диаметром 13 мкм с контактами (In) на сапфировой подложке (измеренное сопротивление спирали 10 кОм)

такой форме объекта обеспечивается минимум энергии упругой деформации в пленке [2]. Несмотря на то что анизотропия модуля Юнга на поверхности кремния (100) составляет лишь 23 %, этого вполне достаточно для устойчивого формирования объемных спиралей. Расстояние между витками спирали $h = \pi D \operatorname{tg} \alpha$ определяется углом разориентации α между полоской SiGe/Si и направлением сворачивания (см. рис. 6). В [10] установлено, что трубки и спирали диаметром от 100 нм до 13 мкм (см. рис. 7) являются проводящими, а измеренные значения сопротивления согласуются с параметрами объемного материала. Показано, что спирали SiGe/Si с малым шагом способны упруго изгибаться на углы, превышающие 90° , и значительно растягиваться в длину [10]. Такие гибкие проводящие объемные спирали могут быть использованы при создании катушек индуктивностей, игл зондовых микроскопов, подвижных соединений, элементов сенсорных и исполнительных микроэлектромеханических устройств и роботов.

Анизотропия упругих свойств монокристаллических пленок SiGe/Si в сочетании с направленным сворачиванием лежит в основе способа изготовления упорядоченных массивов спиралей. На рис. 8, а, б приведены СЭМ-изображения массивов двухвитковых $\text{SiGe}/\text{Si}/\text{Cr}$ -спиралей, сформированных на подложках кремния с ориентацией (100) и (110) соответственно. Для того чтобы сформировать такие упорядоченные массивы спиралей, требовалось решить проблему неуправляемого травления жертвенной подложки кремния на краях полосок и осуществить контролируемый процесс сворачивания напряженной пленки в заданном направлении, начиная с концов полосок. Для решения этой задачи было предложено ориентировать исходные узкие длинные полоски напряженной пленки в направлениях, вдоль которых при травлении в водном растворе аммиака формируются стопорные грани типа {111}. В этом случае сворачивание напряженной пленки начинается на концах поло-

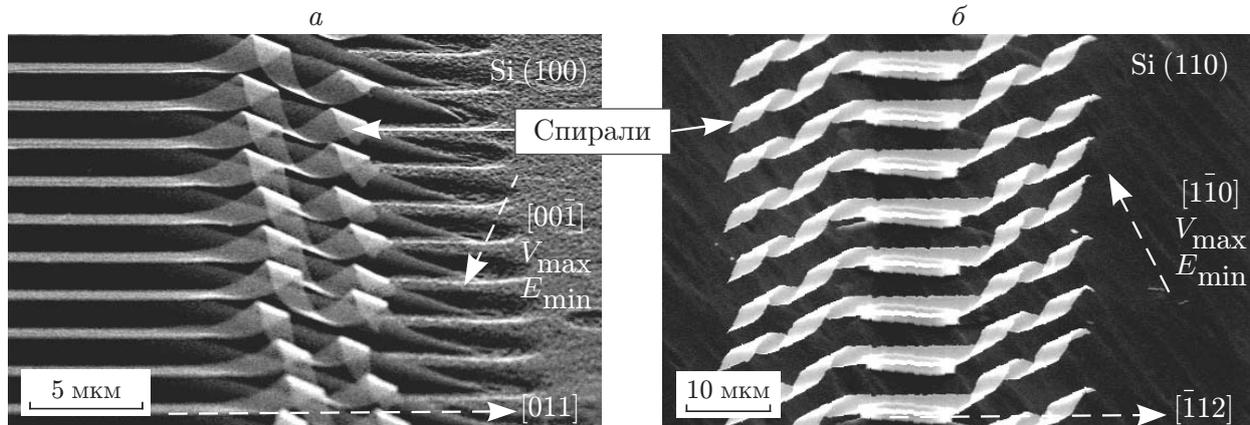


Рис. 8. СЭМ-изображения (под углом к поверхности) массивов микроспиралей, полученных из пленок $\text{Si}_{0,6}\text{Ge}_{0,4}/\text{Si}/\text{Cr}$ (2,6/4/30 нм) (а) и $\text{Si}_{0,6}\text{Ge}_{0,4}/\text{Si}/\text{Cr}$ (10/7/20 нм) (б) на подложках с ориентацией (100) и (110)

сок и происходит в направлениях наибольшей скорости латерального травления жертвенной подложки кремния, которые одновременно являются направлениями малой жесткости в монокристаллической двухслойной пленке SiGe/Si . Для подложек кремния (100) и (110) полосы напряженной пленки должны быть ориентированы соответственно вдоль направлений $\langle 110 \rangle$ и $\langle 112 \rangle$ (рис. 8). Отметим, что в основе метода контролируемого направленного сворачивания напряженных пленок SiGe/Si в трехмерные структуры лежит анизотропия упругих и химических свойств самих материалов. Поскольку указанные свойства кремния сохраняются для пленок толщиной до нескольких нанометров, становится возможным масштабирование трехмерных объектов до наноразмеров.

2.3. Сложные конструкции. Для создания микро- и наномеханических устройств требуются не только трубки, но и объекты более сложной трехмерной конфигурации, на основе которых можно было бы формировать передаточные узлы и механизмы, шестеренки, шарниры и гибкие балки. Развитие подхода одновременного использования анизотропии упругих и химических свойств SiGe и Si позволило создать еще более сложные трехмерные объекты и конструкции на их основе, такие как вертикально расположенные кольца и цилиндры (рис. 9), перекрещивающиеся трубки. Так, в работе [20] впервые показана возможность изготовления вертикальных SiGe/Si -колец (стенки перпендикулярны поверхности подложки), а также возможность их точного позиционирования, запечатывания в резист (полимерная пленка) и закрепления на подложке. За счет высокой точности получения эпитаксиальных слоев и высокой селективности травления подложки при отсоединении напряженной пленки SiGe/Si формирующиеся кольца имеют гладкие и прецизионные по толщине стенки. В [21] предложено использовать кольца с гладкими вертикальными стенками для создания проводящего канала транзистора, имеющего двухсторонний затвор, аналогичный FinFET-транзисторам [22]. Ожидается, что в таком гладкостенном тонкопленочном канале электроны будут меньше рассеиваться на его поверхности, а следовательно, возрастет быстродействие и снизится энергопотребление транзистора.

В работе [23] рассмотрены технологические вопросы формирования двумерных массивов лежащих на подложке колец с вертикальными стенками и предложено использовать их в качестве штампа в наноимпринт-литографии — технологии, позволяющей создавать наноразмерные оттиски в полимерных пленках, нанесенных на полупроводниковую подложку. Такие узкие кольца нанометровых толщин, обладающие прочностью на сжатие вдоль своей оси, должны продавливать тонкие полимерные пленки и тем самым создавать в них

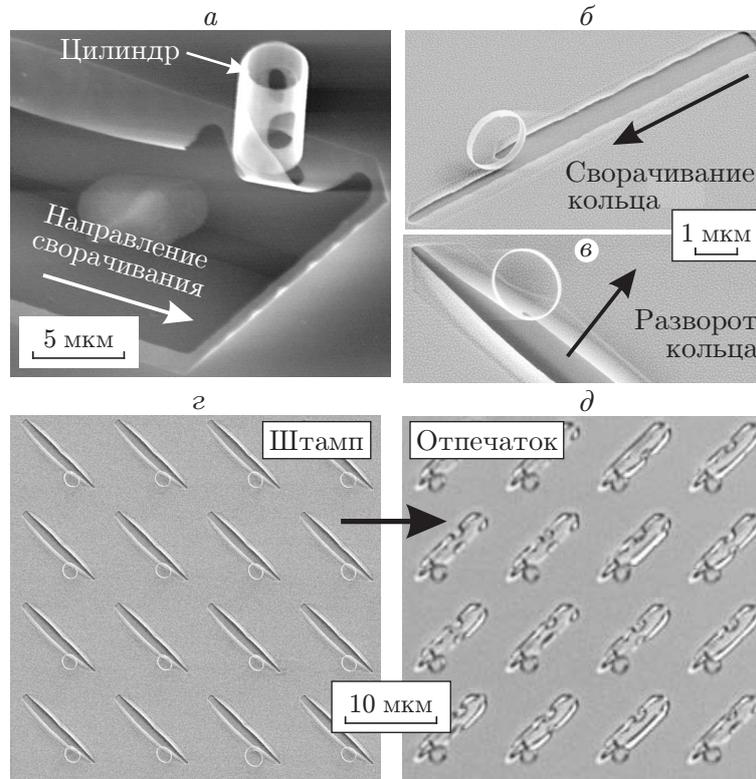


Рис. 9. СЭМ-изображения:

a — вертикально расположенный цилиндр (угол относительно плоскости подложки $\approx 60^\circ$), полученный из пленки $\text{Si}_{0,6}\text{Ge}_{0,4}/\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ (20/20 нм), выращенной на подложке Si (110); *б–д* — процесс импринт-литографии с использованием штампа в виде массива вертикальных колец на подложке Si (100) (*б* — сворачивание полоски пленки $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}/\text{Si}$ (10/10 нм) в кольцо; *в* — укладка кольца набок; *г* — штамп (упорядоченный массив вертикальных колец); *д* — отпечаток в пленке полиметилметакрилата с отсоединенными от штампа SiGe/Si-кольцами)

четкий рисунок. На первом этапе в исходной гетероструктуре с помощью электронной литографии и плазмохимического травления вскрываются Γ -образные окна, открывающие доступ травителю к слаболегированному жертвенному слою. В результате создается мезаструктура, представляющая собой узкую полоску напряженной пленки, один конец которой “свободен”, а другой соединен с окружающей SiGe/Si-пленкой. Затем выполняется селективное травление жертвенного слоя, которое приводит к быстрому отсоединению узкой полоски напряженной пленки от подложки и ее сворачиванию в кольцо (рис. 9,б). При дальнейшем травлении удаляется жертвенный слой под прилегающей к “прямоугольному” окну напряженной пленкой. Под действием упругих сил освобождающаяся от связи с подложкой пленка изгибается и укладывает кольцо набок (рис. 9,в). В тот момент, когда стенки кольца занимают вертикальное положение относительно подложки, процесс травления прерывается. На рис. 9,г представлено СЭМ-изображение упорядоченного массива вертикальных колец, сформированного по описанной методике. Выполнены первые эксперименты по использованию подложек с вертикальными кольцами в качестве штампа на лабораторной установке для импринт-литографии в Paul Scherrer Institut (Швейцария). После подъема пресс-формы (рис. 9,д) было обнаружено, что кольца оторвались от ее поверхности и остались запечатанными внутри пленки полиметилметакрилата. Это обусловлено недостаточной механической прочностью формирующей кольцо свободной узкой

полоски пленки SiGe/Si в месте ее соединения с остальной частью напряженной двухслойной пленки на подложке. Зафиксировать вертикальные кольца на пресс-форме и тем самым избежать деформации и отрыва колец во время импринт-литографии можно, например, с помощью дополнительного слоя резиста, нанесенного на исходную пресс-форму [20]. Уменьшение толщины сворачиваемой напряженной пленки до 3–4 нм открывает перспективы для изготовления пресс-форм на основе вертикальных колец субмикронного диаметра с прецизионными атомарно-гладкими стенками.

3. СОЗДАНИЕ ТРЕХМЕРНЫХ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК МЕТАЛЛ — ПОЛУПРОВОДНИК И МЕТАЛЛ — ДИЭЛЕКТРИК — ПОЛУПРОВОДНИК

Как и в планарной технологии ИС, для создания функциональных устройств на основе трехмерных структур требуются не только полупроводниковые напряженные пленки, но и еще более сложные многослойные гибридные структуры, включающие также слои металлов, диэлектриков, пьезоэлектриков и т. д. Это позволит существенно расширить области применения трехмерных тонкопленочных структур в микроэлектромеханике, микро- и нанoeлектронике. Например, использование пьезоэлектриков позволяет изгибать и создавать колебания механических балок, а токопроводящие металлические полоски обеспечивают питание для электромеханических и электронных устройств. Кроме того, актуальность данной задачи обусловлена потребностями быстроразвивающейся технологии “гибкой электроники” [24, 25], ориентированной на создание интегральных схем, электронной бумаги, дисплеев и фотоприемных устройств, электронной кожи и имплантантов, способных многократно изгибаться и выдерживать значительные механические деформации.

В [26, 27] разработаны методы создания свободных трехмерных микроструктур из напряженных пленок металл — полупроводник SiGe/Si/Cr и металл — диэлектрик — полупроводник (МДП) SiGe/Si/Si₃N₄/Cr. Выбор металлического (Cr) и диэлектрического (Si₃N₄) слоев определялся, во-первых, высокой химической стойкостью этих материалов к водному раствору аммиака, травящему подложку кремния, и, во-вторых, наличием значительных внутренних механических напряжений растяжения, способствующих процессу сворачивания гибридных пленок. Исследования показали, что на основе гибридных пленок SiGe/Si/Cr возможно создание трехмерных структур различных типов и форм: субмикронных изогнутых (рис. 10, *a*) и желобообразных консольных балок (рис. 10, *b*), колец, трубок (рис. 10, *в*) и спиралей (см. рис. 8). Были установлены критерии формирования изогнутых и желобообразных консольных балок на основе напряженных пленок. В случае сворачивания полосок шириной менее половины радиуса изгиба ($w < R/2$) устойчиво формируются изогнутые консольные балки, что обусловлено малым значением изгибной жесткости пленки в поперечном сечении узкой полоски. Для того чтобы из полосок напряженной пленки формировать консольные балки в виде желоба заданных размеров, необходимо выполнение двух условий: 1) ширина полосок должна быть равной или большей радиуса изгиба ($w \geq R$); 2) длина полосок должна быть больше их ширины ($L > w$).

На рис. 11 показаны сформированные трехмерные МДП-структуры SiGe/Si/Si₃N₄/Cr различной конфигурации с использованием плазмохимического (рис. 11, *a, б*) и высокотемпературного (рис. 11, *в*) нитрида кремния. Полученные трехмерные МДП-структуры закреплены на небольших пирамидках-“постаментках”, сформировавшихся в результате анизотропного и селективного травления подложки, и находятся на значительном удалении от ее поверхности. Особенно отчетливо это видно на увеличенном изображении структуры SiGe/Si/Si₃N₄/Cr в форме “короны” (рис. 11, *б*). Такая пространственная геометрия должна привести к уменьшению влияния подложки на рабочие характеристики приборов на основе свободных гибридных пленок по аналогии со случаями планарных емкостных и индуктивных элементов, отсоединение которых от подложки привело к увеличению их

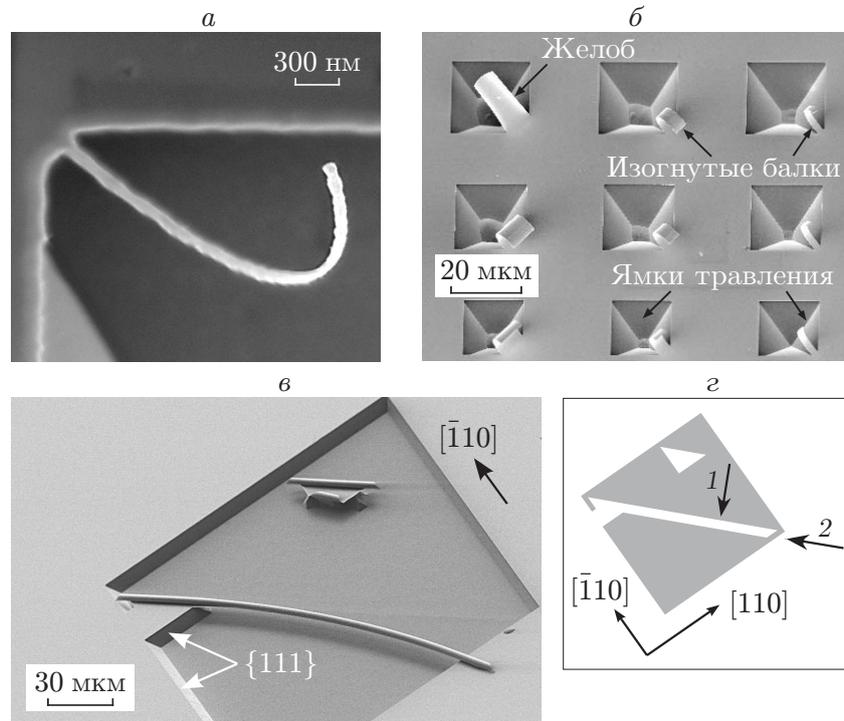


Рис. 10. СЭМ-изображения трехмерных микроструктур металл — полупроводник SiGe/Si/Cr:

а, б — изогнутые консольные балки $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}/\text{Si}/\text{Cr}$ (12/50/20 нм) с радиусом кривизны изгиба 3,2 мкм в разных масштабах; *в* — подвешенная свободная трубка $\text{Si}_{0,6}\text{Ge}_{0,4}/\text{Si}/\text{Cr}$ (20/20/20 нм) длиной 210 мкм и диаметром 3,5 мкм; *г* — схема исходной мезаструктуры, предназначенной для формирования свободной трубки (стрелка 1 — направление сворачивания белой фигуры; стрелка 2 — направление, в котором процесс сворачивания подавлен из-за формирования стопорной грани {111})

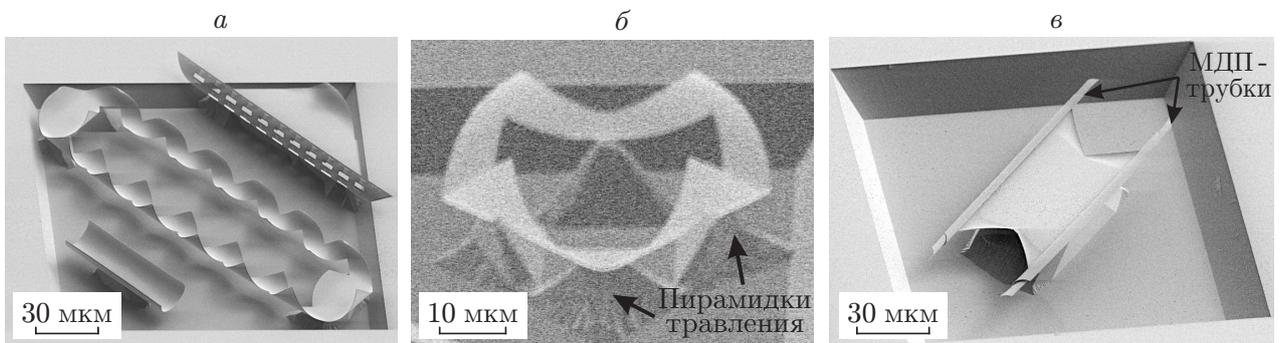


Рис. 11. СЭМ-изображения трехмерных МДП-микроструктур SiGe/Si/Si₃N₄/Cr: *а, б* — структуры $\text{Si}_{0,6}\text{Ge}_{0,4}/\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cr}$ (20/20/75/20 нм) с радиусом изгиба 8 мкм в разных масштабах; *в* — две подвешенные трубки $\text{Si}_{0,6}\text{Ge}_{0,4}/\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cr}$ (10/10/10/18 нм) диаметром 3,8 мкм

добротности [28]. При проведении исследований были определены условия получения слоев Si_3N_4 и Cr, при которых в этих материалах возникают внутренние упругие напряжения растяжения (деформация составляет 0,3–2,0 %), необходимые для формирования микро- и наноболочек. Для пленок хрома толщиной 20 нм, полученных термовакuumным испарением, и пленок плазмохимического нитрида кремния толщиной 75 нм найдены значения упругой деформации $\varepsilon_{\text{Cr}} = 1 \%$, $\varepsilon_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 0,38 \%$. Исследования показали, что при соблюдении технологических условий нанесения металла и диэлектрика на пленку SiGe/Si можно добиться воспроизводимости величины внутренних механических напряжений в этих слоях, что позволяет контролировать радиус кривизны изгиба гибридных трехмерных структур. С точки зрения технологии изготовления полупроводниковых приборов важным является тот факт, что после нанесения нитрида кремния из газовой фазы при пониженном давлении в течение более 2 ч при температуре 650–800 °С полупроводниковые SiGe/Si-гетероструктуры остаются напряженными. Из исходных и прошедших такую высокотемпературную обработку SiGe/Si-структур формируются трубки одинакового диаметра. Это означает, что пленки SiGe/Si способны выдерживать длительную высокотемпературную обработку, при этом в них не происходит релаксации механических напряжений и перемешивания твердого раствора германия — кремния с близлежащими слоями.

Авторами данной работы экспериментально показано, что диаметром гибридных трубок можно управлять, изменяя толщины слоев металла и диэлектрика, применяя дополнительные высокотемпературные отжиги, которые приводят к изменению механических напряжений в слоях Si_3N_4 и Cr, а также используя селективное удаление отдельных слоев. В работах [26, 27] описан способ преобразования трехмерных структур металл — полупроводник с помощью селективного сухого плазменного травления. Так, в плазме $\text{Cl}_2 + \text{CO}_2$ с поверхности сформированных изогнутых балок SiGe/Si/Cr (рис. 12, а) был селективно уда-

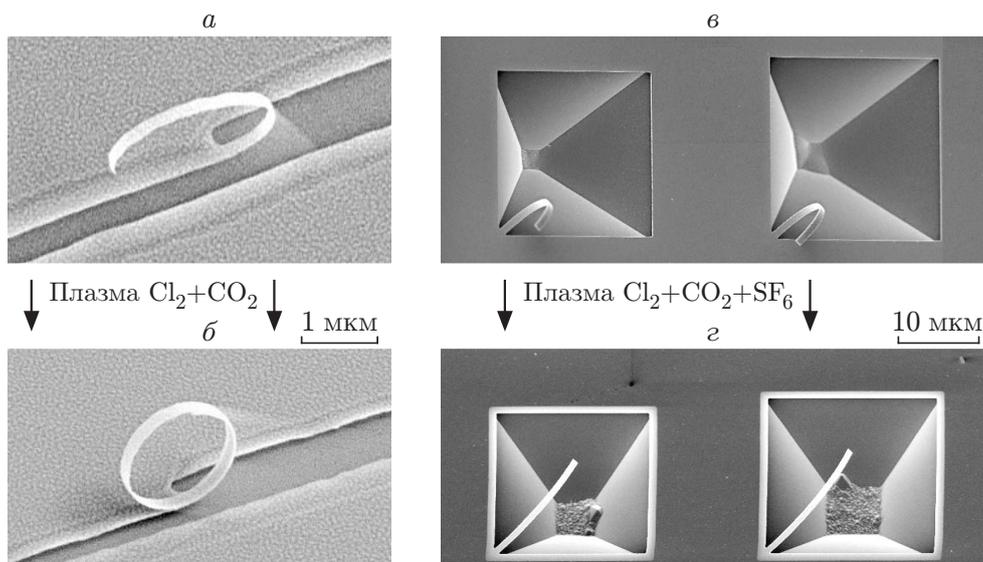


Рис. 12. СЭМ-изображения:

а — узкая полоска $\text{Si}_{0,6}\text{Ge}_{0,4}/\text{Si}/\text{Cr}$ (10/10/18 нм) с радиусом изгиба 1,15 мкм; б — та же полоска, преобразованная путем селективного удаления Cr в плазме $\text{Cl}_2 + \text{CO}_2$ в кольцо с радиусом изгиба 0,8 мкм; в — полоски пленки $\text{Si}_{0,6}\text{Ge}_{0,4}/\text{Si}/\text{Cr}$ (12/50/20 нм) с радиусом изгиба 3,2 мкм; г — “плоские” кремниевые балки, полученные из тех же полосок после удаления слоев Cr и SiGe в плазме $\text{Cl}_2 + \text{CO}_2 + \text{SF}_6$

лен слой хрома, в результате чего они трансформировались в SiGe/Si-кольца (рис. 12,б). В другом варианте добавление гексафторида серы ($\text{Cl}_2 + \text{CO}_2 + \text{SF}_6$) позволило стравить с поверхности гибридных балок (рис. 12,в) слои Cr и SiGe и сформировать практически плоские кремниевые балки (рис. 12,г). Отметим, что методы сухого травления имеют существенное преимущество по сравнению с жидкостным травлением, поскольку при их использовании не требуется дополнительная сушка образцов, во время которой может произойти капиллярное залипание тонкопленочных трехмерных структур.

Анализ полученных экспериментальных данных о величинах упругой деформации в тонких пленках диэлектрика и металла, выполненный с использованием расчетной формулы [15] для определения радиуса изгиба многослойных напряженных пленок, показал, что толщины и напряжения в слоях можно подобрать таким образом, что диаметры SiGe/Si-трубок и гибридных трубок будут практически равны. Иными словами, нанесение на полупроводниковую SiGe/Si-пленку дополнительных напряженных слоев диэлектрика и металла не приведет к изменению диаметра формирующихся трубок. Это позволит избежать деформирования стенок продольно модулированных трубок, содержащих участки с различным количеством слоев и витков. Такие участки могут присутствовать в трубках, использующихся в качестве конструкционных блоков кантилеверов или транзисторов, имеющих области истока, затвора и стока, расположенные вдоль трубки. В то же время становится возможным, используя литографию и селективное травление металлических слоев, задавать диаметр гибридных трубок и получать трубки с локально модулированной толщиной.

Отметим, что возможности метода самосворачивания напряженных тонких пленок не ограничены использованием только Cr и Si_3N_4 , а могут быть распространены и на другие материалы, обладающие механическими напряжениями и достаточной селективностью травления. Например, авторами работ [29–31] были сформированы металлические (Ti/Au) нанотрубки и микротрубки полупроводник — металл (InGaAs/GaAs/Au). На основе микротрубок InGaAs/GaAs/Au созданы и исследованы быстродействующие датчики термоанемометров [30, 31]. Сворачивание полупроводниковой пленки с проводящими металлическими дорожками [2, 3, 5] автоматически решает проблему создания омических контактов к трубкам, что пока затрудняет развитие технологии углеродных нанотрубок [32]. Предложенная технология создания гибридных трехмерных структур SiGe/Si/Cr и SiGe/Si/Si₃N₄/Cr является перспективной для изготовления объемных микроконденсаторов, катушек индуктивности, болометров, полевых транзисторов на трубке и конструктивных блоков микро- и наноэлектромеханических устройств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены методы создания твердотельных (SiGe/Si) и гибридных нанооболочек. Методы основаны на использовании внутренних упругих напряжений в пленках нанометровых толщин, отсоединяемых от подложки с помощью ее высокоселективного и анизотропного химического травления. Многообразие форм, высокая точность формирования SiGe/Si-оболочек и совместимость методов их формирования с планарной технологией изготовления кремниевых МЭМС и ИС открывают перспективы для использования таких оболочек в микроэлектромеханике и электронике. В настоящее время в России, Германии, Швейцарии, Тайване, Японии и США [15–18, 33–40] ведутся работы по формированию, исследованию и практическому применению трехмерных микро- и наноструктур на основе напряженных (SiGe/Si) и гибридных пленок. С использованием свободных выступающих за край подложки трубок, изогнутых и желобообразных балок созданы макеты кантилеверов для атомно-силовых микроскопов, а также нанозондов и микро- и наноигл для внутриклеточных инъекций, наноинжекторов для струйных принтеров [41–43]. Закрепленные на

подложке трубки предполагается использовать в качестве наноканалов, по которым протекают жидкости, в микролабораториях на чипе [42]. Тонкопленочные балки и спирали пригодны для изготовления микроэлектромеханических зеркал-переключателей [37], гибких чувствительных элементов МЭМС и электрохимических наносенсоров [36]. Возможные области применения полупроводниковых и гибридных трубок, колец, спиралей и других оболочек в электронике — нанотранзисторы, конденсаторы, катушки индуктивности, оптические резонаторы для лазеров и светодиодов [44–46]. В химии применение нанотрубок и оболочек перспективно для создания нанореакторов [47], что позволит осуществлять контролируемый химический синтез в замкнутом объеме с размерами, сравнимыми с длиной световой волны. Представленные методы наноструктурирования упругонапряженных тонких пленок открывают широкие возможности для создания новых трехмерных наноструктур и устройств на их основе.

Авторы выражают благодарность В. А. Селезневу, В. М. Осадчему, С. Н. Речкунову, Е. В. Наумовой и Т. А. Гавриловой за помощь в проведении экспериментов и полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Mönch W.** Semiconductor surfaces and interfaces. 3rd ed. Berlin: Springer, 2001.
2. **Prinz V. Ya., Seleznev V. A., Gutakovsky A. K., et al.** Free-standing and overgrowth InGaAs/GaAs nanotubes, nanohelices and their arrays // *Physica E*. 2000. V. 6, N 1/4. P. 828–831.
3. **Принц В. Я., Селезнев В. А., Чеховский А. В.** Самоформирующиеся полупроводниковые микро- и нанотрубки // *Микросистем. техника*. 2003. № 6. С. 29–34.
4. **Осадчий В. М., Принц В. Я.** Разделение носителей заряда в свернутых гетероструктурах // *Письма в ЖЭТФ*. 2000. Т. 72, вып. 6. С. 451–456.
5. **Vorob'ev A. B., Prinz V. Ya., Yukecheva Yu. S., Toropov A. I.** Magnetotransport properties of two-dimensional electron gas on cylindrical surface // *Physica E*. 2004. V. 23, N 1/2. P. 171–176.
6. **Магарилл Л. И., Чаплик А. В., Энтин М. В.** Спектр и кинетика электронов в криволинейных наноструктурах // *Успехи физ. наук*. 2005. Т. 175, № 9. С. 995–1000.
7. **Роко К., Уильямс Р. С., Аливисатос П.** Нанотехнология в ближайшем десятилетии, прогноз направления исследований / Пер. с англ. под ред. А. В. Хачояна, Р. А. Андриевского. М.: Мир, 2002.
8. **Handbook of nanotechnology** / Ed. by B. Brushan. Berlin: Springer-Verlag, 2004.
9. **Goser K., Glösekötter P., Dienstuhl J.** Nanoelectronics and nanosystems. From transistors to molecular and quantum devices. Berlin: Springer-Verlag, 2004.
10. **Golod S. V., Prinz V. Ya., Mashanov V. I., Gutakovsky A. K.** Fabrication of conducting GeSi/Si micro- and nanotubes and helical microcoils // *Semicond. Sci. Technol.* 2001. V. 16, N 3. P. 181–185.
11. **Semiconductor micromachining** / Ed. by S. A. Campbell, H. J. Lewerenz. Chichester: John Wiley and Sons Ltd., 1998. V. 2.
12. **Schnakenberg U., Benecke W., Löchel B.** NH₄OH based etchants for silicon micromachining // *Sensors Actuators*. 1990. A21/A23. P. 1031–1035.
13. **Wang F., Shi Y., Liu J., et al.** Highly selective chemical etching of Si vs. Si_{1-x}Ge_x using NH₄OH solution // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144, N 3. P. L37–L39.
14. **Tsui Y. C., Clyne T. W.** An analytical model for predicting residual stresses in progressively deposited coatings. Pt 1. Planar geometry // *Thin Solid Films*. 1997. V. 306, N 1. P. 23–33.

15. **Nikishkov G. P.** Curvature estimation for multilayer hinged structures with initial strains // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 94, N 8. P. 5333–5336.
16. **Иванова Е. А., Кривцов А. М., Морозов Н. Ф.** Особенности расчета изгибной жесткости нанокристаллов // *Докл. РАН.* 2002. Т. 385, № 4. С. 1–3.
17. **Bolesta A. V., Golovnev I. F., Fomin V. M.** InGaAs/GaAs nanotubes simulation: Comparison between continual and molecular dynamics approaches // *Comp. Mater. Sci.* 2006. V. 36, N 1/2. P. 147–151.
18. **Liu F.** Mechanical bending of nanoscale thin films: dominating role of atomic surface reconstruction and intrinsic surface stress // *Abstr. of the 15th U.S. Nat. congress on theor. and appl. mech.* Boulder: Univ. of Colorado, 2006. N 693.
19. **Golod S. V., Prinz V. Ya., Mashanov V. I.** Directional-rolling method for strained SiGe/Si films and its application to fabrication of hollow needles // *Thin Solid Films.* 2005. V. 489, N 1/2. P. 169–176.
20. **Prinz V. Ya., Grützmacher D., Beyer A., et al.** A new technique for fabricating three-dimensional micro- and nanostructures of various shapes // *Nanotechnology.* 2001. V. 12, N 4. P. 399–402.
21. **Grützmacher D., Kirfel O., Deckhardt E., et al.** Free-standing Si/SiGe micro- and nanotubes for microelectronics // *Future trends in microelectronics: The nano, the giga, and the ultra* / Ed. by S. Luryi, J. Xu, A. Zaslavsky. N. Y.: John Wiley and Sons: IEEE Press Publ., 2004. P. 235–242.
22. **Hisamoto D., Lee W. C., Kedzierski J., et al.** FinFET — a self-aligned double-gate MOSFET scalable to 20 nm // *IEEE Trans. Electron Devices.* 2000. V. 47, N 12. P. 2320–2325.
23. **Zhang L., Golod S. V., Deckardt E., et al.** Free-standing Si/SiGe micro- and nano-objects // *Physica E.* 2004. V. 23, N 3/4. P. 280–284.
24. **Hamers R. J.** Flexible electronic futures // *Nature.* 2001. V. 412. P. 489.
25. **Сазонов А., Мейтин М., Стряхилев Д., Nathan А.** Низкотемпературные материалы и тонкопленочные транзисторы для электроники на гибких подложках // *Физика и техника полупроводников.* 2006. Т. 40, вып. 8. С. 986–994.
26. **Golod S. V., Grützmacher D., David C., et al.** Fabrication of SiGe/Si/Cr bent cantilevers based on self-rolling of epitaxial films // *Microelectron. Engng.* 2003. V. 67/68. P. 595–601.
27. **Golod S. V., Prinz V. Ya., Wägli P., et al.** Free-standing SiGe/Si/Cr and SiGe/Si/Si_xN_y/Cr microtubes // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84, N 17. P. 3391–3393.
28. **Chen J., Zou J., Liu C., et al.** Design and modeling of a micromachined high-Q tunable capacitor with large tuning range and a vertical planar spiral inductor // *IEEE Trans. Electron Devices.* 2003. V. 50, N 3. P. 730–739.
29. **Nastaushev Yu. V., Prinz V. Ya., Svitashva S. N.** A technique for fabricating Au/Ti micro- and nanotubes // *Nanotechnology.* 2005. V. 16, N 6. P. 908–912.
30. **Фомин В. М., Шиплюк А. Н., Анискин В. М. и др.** Трубчатые датчики термоанемометров с высоким пространственным и временным разрешением // *Докл. РАН.* 2006. Т. 407, № 1. С. 1–4.
31. **Пат. 2207576 РФ, G 01 P 5/12.** Датчик термоанемометра / А. Н. Шиплюк, В. А. Селезнев, В. М. Анискин. Опубл. 27.06.2003.
32. **Bachtold A., Henny M., Terrier C., et al.** Contacting carbon nanotubes selectively with low-ohmic contacts for four-probe electric measurements // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 73, N 2. P. 274–276.
33. **Cho A.** Pretty as you please, curling films turn themselves into nanodevices // *Sci.* 2006. V. 313, N 5784. P. 164–165.

34. **Zhang L., Deckhardt E., Weber A., et al.** Controllable fabrication of SiGe/Si and SiGe/Si/Cr helical nanobelts // *Nanotechnology*. 2005. V. 16, N 6. P. 655–663.
35. **Zhang L., Dong L. X., Bell D. J., et al.** Fabrication and characterization of free-standing Si/Cr micro- and nanospirals // *Microelectron. Engng.* 2006. V. 83, N 4/9. P. 1237–1240.
36. **Zhang L., Ruh E., Grutzmacher D., et al.** Anomalous coiling of SiGe/Si and SiGe/Si/Cr helical nanobelts // *Nano Lett.* 2006. V. 6, N 7. P. 1311–1317.
37. **Tokuda T., Sakano Y., Mori D., et al.** Fabrication and current-drive of SiGe/Si ‘Micro-origami’ epitaxial MEMS device on SOI substrate // *Electron. Lett.* 2004. V. 40, N 21. P. 1333–1334.
38. **Songmuang R., Jin-Phillipp N. Y., Mendach S., Schmidt O. G.** Single rolled-up SiGe/Si microtubes: Structure and thermal stability // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88, N 2. P. 021913-1–021913-3.
39. **Huang M. H., Boone C., Roberts M., et al.** Nanomechanical architecture of strained bilayer thin films: From design principles to experimental fabrication // *Advanced Mater.* 2005. V. 17, N 23. P. 2860–2864.
40. **Chen H. C., Liao K. F., Lee S. W., Chen L. J.** Self-forming silicide/SiGe-based tube structure on Si(001) substrates // *Thin Solid Films*. 2004. V. 469. P. 483–486.
41. **Пат. 2179458 РФ, 7 А 61 М 5/32.** Микроигла в интегральном исполнении и способ ее изготовления / А. В. Принц, В. Я. Принц, В. А. Селезнев. Опубл. 20.02.2002.
42. **Prinz A. V., Prinz V. Ya.** Application of semiconductor micro- and nanotubes in biology // *Surf. Sci.* 2003. V. 532. P. 911–915.
43. **Prinz A. V., Prinz V. Ya., Seleznev V. A.** Semiconductor micro- and nanoneedles for microinjections and ink-jet printing // *Microelectron. Engng.* 2003. V. 67/68. P. 782–788.
44. **Prinz V. Ya., Seleznev V. A., Gutakovsky A. K., et al.** Rolled InAs/GaAs/Ta₂O₅ heterofilms containing InAs quantum dots // *Proc. of the 11th Intern. symp. “Nanostructures: Physics and Technology”*. St. Petersburg: S. n., 2003. P. 327.
45. **Kipp T., Welsch H., Strelow C., et al.** Optical modes in semiconductor microtube ring resonators // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96, N 7. Art. 077403.
46. **Mendach S., Songmuang R., Kiravittaya S., et al.** Light emission and wave guiding of quantum dots in a tube // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88, N 11. Art. 111120.
47. **Deneke C., Jin-Phillipp N. Y., Loa I., Schmidt O. G.** Radial superlattices and single nanoreactors // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84, N 22. P. 4475–4477.

Поступила в редакцию 28/VII 2006 г.
