

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

На правах рукописи

Голод Сергей Владиславович

**МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ ТРЕХМЕРНЫХ
МИКРО- И НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ
НАПРЯЖЕННЫХ SiGe/Si ПЛЕНОК**

Специальность

01.04.10 - физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель -
доктор физико-математических наук

В. Я. Принц

Новосибирск – 2006

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

МЭМС – микроэлектромеханические системы;

ИС - интегральная схема;

3D - трехмерный;

D - диаметр трубки;

d - толщина двухслойной пленки;

$f = \Delta a/a$ - несоответствие (рассогласование) кристаллических решеток двух полупроводниковых материалов;

δ - селективности травления;

F_1 – сила растяжения;

F_2 – сила сжатия;

M - момент сил сжатия и растяжения;

СЭМ - сканирующий электронный микроскоп;

МЛЭ – молекулярно-лучевая эпитаксия;

ХОГФ - химическое осаждение из газовой фазы;

d_1 - толщина нижнего слоя двухслойной пленки;

d_2 - толщина верхнего слоя двухслойной пленки;

E_1 - модуль Юнга нижнего слоя двухслойной пленки;

E_2 - модуль Юнга верхнего слоя двухслойной пленки;

m – отношение толщин верхнего и нижнего слоев двухслойной пленки;

χ - отношение модулей Юнга верхнего и нижнего слоев двухслойной пленки;

E_{SiGe} - модуль Юнга твердого раствора германий-кремний;

d_{SiGe} – толщина напряженного SiGe слоя;

x - содержание Ge в слое SiGe;

D_{min} – минимальный диаметр трубки;

h_c - критическая толщина псевдоморфизма;

ν - коэффициент Пуассона;

a_s – постоянная решетки подложки;

a_f - постоянная решетки эпитаксиальной пленки;

$V_{ПЛ}$ - скорость травления отсоединяемой пленки;

$V_{ЖЕРТ}$ - скорость травления жертвенного слоя;

t – время травления;

Δd_2 - уменьшение толщины верхнего Si слоя;

d_2' - толщина верхнего слоя Si после утонения;

V_{Si} - скорость травления верхнего p^+ -Si слоя;

$D_{экспер}$ и $R_{экспер}$ – экспериментальные значения диаметра и радиус изгиба;

$D_{теор}$ – теоретическое (расчетное) значение диаметра;

D_E - приближенное значение от диаметра свободных трубок;

$D_{кол}$ и $R_{кол}$ - диаметр и радиус изгиба узкого кольца;

$D_{своб}$ и $R_{своб}$ - диаметр и радиус изгиба свободной трубки;

$D_{закр}$ и $R_{закр}$ – диаметр и радиус изгиба трубки, имеющей жесткое закрепление к подложке
вдоль всей своей длины;

$D_{П}$ - диаметр трубки из полупроводниковой пленки;

$D_{МП}$ - диаметр трубки пленки металл-полупроводник;

$D_{МДП}$ - диаметр трубки пленки металл-диэлектрик-полупроводник;

V - скорость травления;

E_a - энергия активации реакции травления;

A_0 – параметр химической реакции при постоянной концентрации травителя;

T – температура;

ΔT – изменение температуры;

ХСЛ - химически стойкий лак;

УЗ – ультразвуковое;

АСМ – атомно-силовой микроскоп;

АТ - анизотропия травлени;

E - модуль Юнга;

$\nu_{||}$ - коэффициент Пуассона, учитывающий поперечную деформацию материала вдоль края сворачивания (вдоль формирующейся трубки);

$\nu_{\perp}$ - коэффициент Пуассона, учитывающий поперечную деформацию в направлении нормали поверхности сворачиваемой пленки;

C - тензор коэффициентов упругости;

σ – механические напряжения;

ε - деформация;

$W_{упр}$ - энергия упругой деформации на единицу площади пленки;

E' – приведенный модуль Юнга;

E'_I – приведенный модуль Юнга для пленки, подвергающейся двуслойной деформации;

E'_2 – приведенный модуль Юнга для сворачивающейся пленки, закрепленной на подложке;

h - шаг между витками спирали;

φ - угол разориентации между полоской SiGe/Si и направлением сворачивания;

W - ширина сворачиваемой полоски пленки;

ПЭМВР - просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения;

hkl - индексы Миллера;

$V_{[100]}$, $V_{[110]}$, $V_{[111]}$ – скорости травления кремния в направлениях [100], [110] и [111], соответственно;

V_{MAX} - максимальная скорость травления;

V_{MIN} - минимальная скорость травления;

НПЛ - нанопечатная литография;

ПММА –электронный резист;

МП - металл-полупроводник;

МДП – металл-диэлектрик-полупроводник;

R - радиус кривизны изгиба;

ξ - нейтральная поверхность;

σ_x – продольное напряжение вдоль балки в x - направлении;

ε_0 – начальная деформация;

ε_x - продольная деформации вдоль балки в x - направлении;

K - кривизна изгиба;

dx - длина элемента, расположенного между двумя смежными поперечными сечениями mn и pq ;

y_c - расстояние от нейтральной поверхности;

dS —элемент площади поперечного сечения балки;

EI - изгибная жесткость;

I - момент инерции площади поперечного сечения относительно нейтральной оси z ;

σ_y, σ_z - поперечные напряжения в y и z направлениях, соответственно;

$\mu=1+\nu$ - множитель перед начальной деформацией ε^0 в однослойной пленке;

$\eta_i = (1 + k_2 \nu_i)$ - множитель перед начальной деформацией ε^0 в многослойной пленке;

k_1 и k_2 - коэффициенты, которые могут принимать значения равные 0 и 1;

E_i - модуль Юнга i -го слоя;

E_i' - приведенный модуль Юнга i -го слоя;

σ_{xi} - напряжение в i -ом слое в x - направлении;

ε_{0i} – начальная деформация в i -ом слое;

d_i – толщина i -ого слоя;

f_i - деформация, вызванная несоответствием кристаллических решеток между i и $i+1$ -ым слоями;

y_i – координаты границ слоев;

a_s - постоянная решетки подложки в свободном состоянии;

a_i - постоянная решетки i -го слоя в свободном состоянии;

ν_{SiGe} - коэффициент Пуассона напряженного SiGe слоя;

ε_{0Cr} - деформация в пленке хрома;

ε_{0Si3N4} - деформация в пленке нитрида кремния;

σ_{Cr} - напряжения в пленке хрома;

σ_{Si3N4} - напряжения в пленке нитрида кремния;

НД-ХОГФ - химическое осаждение из газовой фазы при высокой температуре и низком давлении;

П-ХОГФ - плазмохимическое осаждение из газовой фазы;

$T_{отж}$ - температура отжига;

$T_{роста}$ - температура роста;

E_{Si3N4} - модуль Юнга нитрида кремния;

E_{Si3N4} - модуль Юнга хрома;

СВЧ - сверхвысокие частоты;

ФП - фотопроводимость;

$\sigma_{\square}$ - проводимость пленки на единицу поверхности;

$\Delta\sigma_{\square}$ - фотопроводимость на единицу поверхности;

d_e - толщина верхней пластинки диэлектрика;

d_n - толщина нижней пластинки диэлектрика;

$|\dot{\Gamma}|$ - модуль коэффициента отражения;

$\Delta|\dot{\Gamma}|$ - изменение коэффициента отражения;

λ_g - длина волны СВЧ излучения в волноводе;

λ_0 - длина волны СВЧ излучения в свободном пространстве;

U_D - сигнал на выходе СВЧ детектора;

ΔU_D – изменение сигнала на выходе СВЧ детектора;

Ψ_s - поверхностный потенциал;

W_{max} - максимальная толщина обедненного слоя;

$\tau_{об}$ - объемное время жизни;

τ_s - время релаксации определяемое поверхностной рекомбинацией;

$\tau_{эфф}$ - эффективное время жизни;

τ_i – характерное время i -го канала релаксации фотопроводимости;

t_u – длительность импульса лазера;

$P_{изл}$ – мощность излучения;

Δn – неравновесные электроны;

Δp – неравновесные дырки;

n_0 – равновесная концентрация электронов;

p_0 – равновесная концентрация дырок;

n_i - собственная концентрация;

s – скорость поверхностной рекомбинации;

α - коэффициенте поглощения света;

h - постоянная Планка

ν - частота излучения (света)

μ_n – подвижность электронов;

μ_p – подвижность дырок;

q - заряд электрона;

НК - нанокластеры;

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	11
Глава 1. Формирование и исследование SiGe/Si микро- и нанотрубок, спиралей	17
1.1. Введение	17
1.2. Метод формирования микро- и нанотрубок из напряженных SiGe/Si пленок	18
1.3. Исследование процессов взаимодействия кремния с водными растворами аммиака	36
1.4. Формирование и исследование свойств SiGe/Si микроспиралей	47
1.5. Формирование SiGe/Si нанотрубок	56
1.6. Выводы	63
Глава 2. Методы управляемого сворачивания напряженных пленок SiGe/Si в сложные трехмерные объекты и их сборки в конструкции	65
2.1. Введение	65
2.2. Разработка метода направленного сворачивания напряженных SiGe/Si пленок, основанного на анизотропии травления кремния	68
2.2.1. Анизотропия латерального травления жертвенной подложки Si (110) ...	71
2.2.2. Применение метода направленного сворачивания напряженных SiGe/Si пленок для создания полых игл	79
2.3. Разработка метода сборки SiGe/Si микрооболочек в сложные трехмерные конструкции	91
2.4. Исследование возможностей формирования упорядоченных массивов спиралей	99

2.5.	Применение массивов SiGe/Si вертикальных колец в нанопечатной литографии	101
2.6.	Выводы	107
Глава 3.	Формирование и исследование структур на основе гибридных и композитных пленок	109
3.1.	Введение	109
3.2.	Расчет диаметров трубок на основе свободных многослойных пленок с внутренними механическими напряжениями и	110
3.2.1.	Анализ вклада поперечных деформаций в продольные напряжения при изгибе однородной тонкой пленки	111
3.2.2.	Изучение зависимости диаметра гибридных оболочек от внутренних напряжений в многослойной пленке и способа ее закрепления на подложке	119
3.2.3.	Способ определения упругих напряжений и модуля Юнга в аморфных пленках металлов и диэлектриков	128
3.3.	Формирование металл – полупроводниковых SiGe/Si/Cr консольных балок, желобов и колец. Исследование зависимостей радиуса изгиба от ширины балок и внутренних напряжений в пленке	129
3.4.	Формирование и исследование оболочек из напряженных пленок металл-диэлектрик-полупроводник SiGe/Si/Si ₃ N ₄ /Cr	141
3.5.	Метод формирования нанокompозитных пленок с запечатанными массивами трехмерных объектов	154

3.6.	Исследование процессов релаксации фотопроводимости в SiGe/Si - тонкопленочных мембранах и запечатанных в полимерную матрицу массивах трехмерных объектов	159
3.6.1	Введение	159
3.6.2.	Методика приготовления образцов и принцип работы измерительной СВЧ - установки	161
3.6.3.	Анализ экспериментальных данных по измерению релаксации фотопроводимости в SiGe/Si - тонкопленочных мембранах и запечатанных в полимерную матрицу массивах трехмерных объектов ..	163
3.7.	Разработка методов исследования SiO ₂ /GeO ₂ мембран и трубок со встроенными Ge - нанокластерами	170
3.8.	Выводы	179
	ВЫВОДЫ	182
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	185
	ЛИТЕРАТУРА	188

ВВЕДЕНИЕ

Создание и исследование наноструктур, размеры которых сопоставимы с размерами молекул и атомов, является одним из приоритетных направлений современной науки и техники [1]. Наноструктуры и приборы на их основе призваны обеспечить прорыв в таких областях, как производство новых материалов, электроника, медицина, энергетика, защита окружающей среды, биотехнология, информационные технологии и национальная безопасность. Ожидается, что устройства на основе наноструктур будут обладать большим быстродействием, меньшим энергопотреблением и принципиально новыми возможностями по сравнению с существующими приборами микронных размеров. В течение последнего десятилетия был достигнут значительный прогресс в формировании и исследовании полупроводниковых и гибридных нанопроволок [2], нанотрубок [3-4], квантовых точек [5], а также углеродных нанотрубок [6]. Однако, до тех пор, пока не будет решена ключевая проблема воспроизводимого получения наноструктур, имеющих точно заданные размеры, расположение на подложке и свойства, изготовление устройств останется на уровне лабораторных разработок, не отвечающих требованиям массового производства [7].

Одним из перспективных методов, который позволяет решить проблему воспроизводимого создания наноструктур, является метод формирования прецизионных трёхмерных (3D) нанооболочек, основанный на управляемом изгибе и сворачивании освобождённых от связи с подложкой напряжённых плёнок [8-11]. Данным методом были получены прецизионные по диаметру и длине InGaAs/GaAs нанотрубки и спирали, а также другие объекты сложной трёхмерной конфигурации [8-11]. Диаметр формируемых трубок $D \sim d/(\Delta a/a)$ точно задаётся в диапазоне от 2 нм до 100 мкм толщиной сворачиваемой двухслойной плёнки d и рассогласованием постоянных решёток $\Delta a/a$ материалов InGaAs и GaAs. Важно также подчеркнуть, что переход от планарных полупроводниковых

микроструктур к свободным 3D наноструктурам открывает новые возможности для изготовления приборов и систем наномеханики и наноэлектроники.

В настоящее время наиболее технологичным материалом интегральных схем (ИС) и микроэлектромеханических систем (МЭМС) является кремний. На момент начала данной работы не существовало методов создания прецизионных кремниевых нанотрубок и оболочек. Вместе с тем ожидается [4], что кремниевые нанотрубки, тонкопленочные оболочки и сложные трёхмерные конструкции на их основе найдут широкое практическое применение в электронике, микроэлектромеханике и оптоэлектронике. С точки зрения фундаментальных исследований интерес вызывают свойства свободных сверхтонких плёнок кремния, т.к. известно, что многие материалы при переходе к наноразмерам изменяют свои упругие, структурные и электрические свойства [1]. Отметим некоторые достоинства применения кремния для 3D наноструктурирования: обеспечивается совместимость и преемственность технологий ИС и трёхмерных наноструктур; Si и его соединения являются твёрдыми и прочными материалами; возможность имплантации кремниевых микромеханических устройств в живые ткани человека; низкая стоимость подложек больших размеров. Кроме того, в современной технологии кремниевых ИС хорошо отработаны методы получения качественных тонких проводящих слоев силицидов металлов и плёнок диэлектриков (SiO_2 и Si_3N_4), что может быть использовано для создания гибридных микро- и нанооболочек. В этой связи формирование и исследование прецизионных трёхмерных наноструктур на основе тонких кремниевых плёнок является актуальной задачей.

Цель диссертационной работы заключалась в разработке научных основ технологии изготовления трехмерных микро- и наноструктур из напряженных SiGe/Si пленок, а также в исследовании механических, электрических и структурных свойств полученных объектов.

Для достижения этой цели требовалось решить следующие задачи:

1. Найти способ высокоселективного травления жертвенного слоя на основе кремния, позволяющего отсоединять эпитаксиальные напряжённые SiGe/Si плёнки нанометровых толщин от подложек кремния и контролируемо преобразовывать их в нанотрубки.
2. Исследовать особенности процессов травления кремния и разработать методы направленного сворачивания напряжённых SiGe/Si плёнок в микро- нанооболочки и их контролируемой сборки в трёхмерные конструкции.
3. Разработать методы изготовления свободных гибридных тонкоплёночных трёхмерных микро- и наноструктур, включающих в себя слои полупроводников, металлов и диэлектриков (SiGe/Si/металл, SiGe/Si/диэлектрик/металл).
4. Исследовать значения упругих констант и деформации в диэлектрических Si_3N_4 и металлических Si плёнках в зависимости от их толщины. Исследовать методы управления встроенными механическими напряжениями в диэлектрических и металлических плёнках. Изучить влияние внутренних упругих механических напряжений в плёнке на радиус изгиба трёхмерных структур.
5. Разработать способ формирования свободных нанокomпозиционных плёнок, состоящих из периодически расположенных трёхмерных наноструктур внутри полимерной матрицы.
6. Исследовать проводимость и состояния на поверхности отсоединённых от подложки SiGe/Si плёнок нанометровых толщин с помощью сверхвысокочастотного (СВЧ) метода измерения релаксации нестационарной фотопроводимости.

Научная новизна работы

- Впервые в системе германий-кремний реализовано контролируемое отсоединение напряжённых SiGe/Si плёнок нанометровых толщин от кремниевой подложки. Впервые сформированы SiGe/Si трёхмерные микро- и наноструктуры с радиусом изгиба от 5 нм до 20 мкм.
- Впервые исследовано структурное совершенство SiGe/Si нанотрубок. Показано, что нанотрубки, в том числе с диаметром 10 нм, имеют монокристаллические стенки.
- Предложены и разработаны методы направленного сворачивания напряжённых SiGe/Si плёнок в объекты сложной формы и их сборки в трёхмерные конструкции. Методы основаны на использовании сильной анизотропии латерального травления жертвенной подложки кремния.
- Исследована зависимость диаметра трубок, спиралей и узких колец от вклада поперечных деформаций в процесс изгиба и сворачивания напряженной плёнки при ее отсоединении от подложки. Экспериментально показано, что спирали и узкие полосы напряжённой плёнки имеют больший радиус изгиба, чем трубки с жёстким закреплением на подложке по всей своей длине. В силу того, что жёсткое закрепление плёнки на подложке препятствует релаксации механических напряжений вдоль оси трубки, увеличивается вклад упругой деформации в направлении сворачивания плёнки, вследствие чего уменьшается радиус изгиба. Предложен способ определения модуля Юнга и упругой деформации тонких плёнок металлов и диэлектриков, нанесенных на SiGe/Si гетероструктуры, основанный на измерении радиусов изгиба гибридных объектов различной формы.
- С помощью СВЧ метода измерения релаксации нестационарной фотопроводимости установлено, что у помещённых в полимер p^+ -SiGe/Si плёнок нанометровых толщин в отличие от свободных плёнок отсутствует долговременная компонента сигнала фотопроводимости. Это может быть объяснено пассивацией поверхностных состояний.

Практическая значимость работы

- Разработаны основы технологии формирования прецизионных SiGe/Si и гибридных (металл/полупроводник, металл/диэлектрик/полупроводник) трёхмерных микро- и наноструктур. Созданы SiGe/Si, SiGe/Si/Cr и SiGe/Si/Si₃N₄/Cr трёхмерные структуры, которые перспективны для практического применения в микро- и наноэлектромеханике, наноэлектронике и гибких элементах сложных систем.
- Разработаны новые методы направленного сворачивания p⁺-SiGe/Si плёнок в оболочки и их сборки в трёхмерные конструкции, имеющие заданные размеры, форму и расположение на подложке.
- Показано, что для массового формирования прецизионных 3D микроструктур p⁺-SiGe/Si плёнки, синтезированные методом химического осаждения из газовой фазы, имеют преимущество по сравнению с плёнками, выращенными методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), прежде всего за счет меньшего содержания сквозных дефектов и большей химической стойкости при травлении.
- Определены оптимальные условия травления кремния в водных растворах аммиака и установлена величина анизотропии латерального травления $V_{\text{max}}/V_{111} = 10$ на подложках кремния ориентации (110).
- Показано, что лежащие (закреплённые) на подложке массивы SiGe/Si колец с вертикальными стенками могут быть использованы в качестве штампа для создания отпечатков в электронном резисте.
- Предложен способ формирования нанокомпозитных плёнок на основе полимерной матрицы со встроенными регулярными двумерными массивами оболочек.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Методом селективного травления подложки кремния осуществимо контролируемое отсоединение напряжённых p^+ -SiGe/Si плёнок нанометровых толщин от подложки и формирование из них нанотрубок, спиралей и консольных балок.
2. Анизотропия латерального травления кремния и упругая деформация напряжённых SiGe/Si плёнок являются основными факторами контролируемого направленного преобразования плёнок в нанооболочки сложной формы и трёхмерные конструкции.
3. p^+ -SiGe/Si пленки, выращиваемые методом химического осаждения из газовой фазы и высокоселективный травитель на основе аммиака, используемый при низких температурах, обеспечивают наивысшую воспроизводимость процесса формирования трёхмерных SiGe/Si микро- и наноструктур.
4. Сравнение радиусов изгиба гибридных трёхмерных структур различной формы позволяют определить модули Юнга тонких металлических и диэлектрических плёнок, нанесённых на SiGe/Si структуры.
5. Реализуема система тонкоплёночных нанооболочек, строго периодически расположенных в свободной полимерной плёнке. Ключевым этапом процесса формирования свободных полимерных плёнок со встроенными упорядоченными двумерными массивами нанооболочек является предварительное позиционирование нанооболочек на подложке при помощи литографии.

Глава 1. Формирование и исследование SiGe/Si микро- и нанотрубок, спиралей

1.1. Введение

Успехи в области синтеза и исследований физико-химических свойств углеродных нанотрубок послужили толчком для начала активного поиска новых наноразмерных объектов и материалов, технологических методов их создания, а также развития измерительной аппаратуры. За короткий промежуток времени были созданы сотни новых видов нанокластеров и частиц, нанопроволок и трубок [3, 12, 13] на основе как неорганических, так и органических веществ. Задействованы практически все классы существующих материалов: диэлектрики, полупроводники и металлы. При этом особое внимание уделяется созданию наноструктур на основе кремния. Ожидается, что именно они наиболее легко смогут интегрироваться с передовой технологией изготовления Si интегральных схем (ИС) и микроэлектромеханических систем (МЭМС), и тем самым обеспечат наименьшие затраты при переходе от микро- к нанотехнологии. Теоретические расчеты, показывающие возможность существования кремниевых [14, 15] и германиевых [16] нанотрубок, аналогичных углеродным, создают дополнительный стимул для работы в этом направлении. Однако на сегодняшний день наибольшие успехи достигнуты в области получения Si и Ge нанопроволок [2, 17], в то время как о заметных успехах в деле массового изготовления прецизионных кремниевых нанотрубок говорить пока еще рано. В основном это связано с тем, что применяемые для синтеза кремниевых трубок традиционные подходы газотранспортной и молекулярно-лучевой [18] эпитаксии, а также методы роста кристаллов по механизму пар-жидкость-кристалл [17] имеют ряд пока еще нерешенных технологических, физических и химических ограничений. Известен еще один неординарный способ получения Si (и других материалов) микро- и нанотрубок, заключающийся в нанесении кремния из газовой фазы на волокно-сердечник, который затем селективно удаляется [19], и

таким образом формируется трубка. Тем не менее, несмотря на большое количество предпринятых попыток создать кремниевые трубки, до сих пор еще нет ни одного способа массового получения прецизионных Si нанотрубок диаметром менее 0,5 микрона, который был бы совместим с технологией кремниевых ИС и МЭМС.

Настоящая глава посвящена рассмотрению физико-химических основ разработанной нами технологии создания SiGe/Si микро- и нанотрубок: процессам селективного отсоединения напряженных SiGe/Si слоев от подложки и сворачиванию их в трубки-свитки; управлению радиусом изгиба (диаметром) формирующихся объектов.

1.2. Метод формирования микро- и нанотрубок из напряженных SiGe/Si пленок

Разработанный в ИФП СО РАН метод формирования микро- и нанооболочек, основанный на управляемом сворачивании освобожденных от связи с GaAs подложкой напряженных InGaAs/GaAs пленок [8-11], является одним из перспективных методов создания трехмерных (3D) наноструктур. Для того, чтобы отсоединить InGaAs/GaAs эпитаксиальную пленку от GaAs подложки и сформировать из нее трубку, между подложкой и напряженной двухслойной пленкой дополнительно вводится вспомогательный жертвенный слой AlAs, который затем удаляется при помощи высокоселективного 10^8 [20-21] химического травления. Экспериментально было показано, что диаметр $D \sim d/(\Delta a/a)$ формирующихся трубок можно точно задавать в диапазоне от 2 нм до 30 мкм, изменяя толщину InGaAs/GaAs двухслойной пленки d и рассогласование постоянных решеток $\Delta a/a$ между слоями InGaAs и GaAs. Следует отметить, что в отличие от случая твердых растворов A^3B^5 , в кремниевой технологии практически не существует травителей, имеющих столь высокое значение селективности травления для разнотипных монокристаллических пленок, выращенных на кремниевой подложке. Поэтому для того, чтобы реализовать данный подход

и создать нанотрубки на основе кремния, требовалось решить следующую задачу. Необходимо было подобрать такую комбинацию выращиваемых на подложке кремния эпитаксиальных материалов, которая содержала бы жертвенный слой со скоростью травления как минимум в 1000 раз больше скорости травления отсоединяемой от подложки напряженной двухслойной пленки. Нами были рассмотрены различные варианты жертвенных слоев и селективных травителей, использующихся в современной Si технологии ИС и МЭМС [22, 23]: селективное получение и удаление пористого кремния; методы электролитического травления слоев кремния с различным типом легирования; применение тройных соединений SiGeC; подходы изготовления напряженных SiGe/Si гетероструктур на SiO₂ и на эпитаксиальном диэлектрике CaF₂ [24].

Проведенный анализ показал, что наиболее технологичной системой для создания микро- и нанотрубок на основе кремния является использование Si – подложек и напряженных SiGe/Si эпитаксиальных пленок с различным типом легирования. Для отсоединения двухслойных напряженных SiGe/Si пленок нанометровых толщин от подложки нами было предложено использовать эффект остановки химического травления на сильно легированных бором слоях кремния. При этом концентрация бора в отсоединяемой от подложки напряженной двухслойной пленке SiGe/Si должна быть больше, чем $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. В случае меньшего уровня легирования резко снижается селективность травления δ слаболегированного (n или p) жертвенного кремния относительно p^+ слоев, что характерно для травителей данного класса (KOH, этилендиамин-пирокатехин-вода, гидразин) [22, 23]. Далее будет показано, что роль жертвенного слоя может играть сама слаболегированная подложка кремния, на которой выращивается напряженная двухслойная p^+ - SiGe/Si пленка. Для удаления подложки (жертвенного слоя) нами использовался водный раствор аммиака, обеспечивающий самую высокую селективность травления между слабо и сильно легированными бором слоями кремния. Ранее в работе [25] было показано, что водные растворы аммиака NH₄OH : H₂O травят слаболегированный кремний в 8000 раз быстрее, чем

сильнолегированные бором слои с концентрацией $p^+ = 10^{20} \text{ см}^{-3}$. В случае же $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ пленок стоп - эффект еще сильнее. Известно, что селективность травления Si в аммиаке по отношению к твердому раствору $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ составляет 80:1 [26]. Несмотря на столь высокое значение δ , данные травители практически не используются в полупроводниковой промышленности из-за низкой скорости травления, значительных энергозатрат для их нагрева и сильной шероховатости (ямки и бугорки) поверхности слаболегированных подложек кремния после травления. Совокупность этих факторов делает водные растворы аммиака непригодными для использования в производстве ИС и МЭМС. В нашем случае шероховатость поверхности жертвенной подложки после травления не имеет большого значения, поскольку она не влияет на гладкость стенок формирующихся трубок. Главным требованием при создании трубок является как можно меньшая скорость травления отсоединяемой напряженной пленки.

Рассмотрим основные принципы разработанного нами метода формирования SiGe/Si трубок [27-30], который схематично иллюстрируется на рисунке 1.1. В эпитаксиальной псевдоморфной (Si-подложка)/ $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ /Si гетероструктуре слой германия-кремния сжат, а верхний слой кремния находится в недеформированном состоянии. Отсоединение напряженной SiGe/Si пленки от подложки осуществлено селективным травлением подложки кремния в водном растворе аммиака. Для предотвращения травления напряженной SiGe/Si пленки использован эффект остановки химического травления на сильно легированных бором слоях кремния. Оптимизация условий травления, а также достижение предельного уровня легирования бором $1\text{-}2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ напряженных SiGe/Si пленок позволили добиться увеличения селективности травления до рекордного уровня $\delta = 10^4$. При освобождении двухслойной SiGe/Si пленки от связи с подложкой межатомные силы отталкивания F_1 стремятся увеличить расстояние между атомами в сжатом SiGe слое, в результате чего он растягивается сам и одновременно тянет за собой верхний слой кремния (рис. 1.1.а). Однако силы межатомного притяжения F_2 в слое кремния будут стремиться вернуть его к

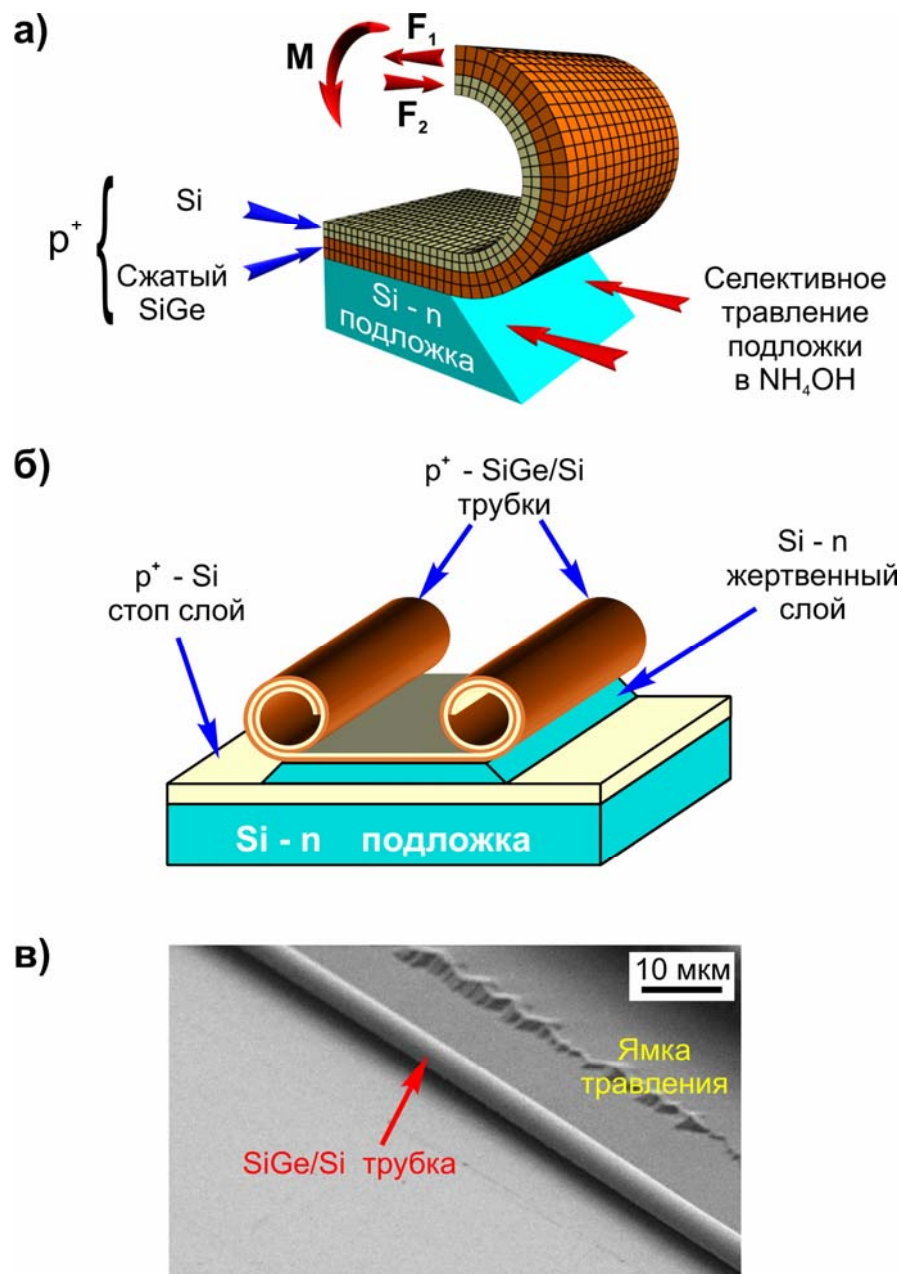


Рис. 1.1. Схематическая иллюстрация процесса формирования трубок: а) – изгиб p⁺-SiGe/Si - двухслойной пленки при ее отсоединении от подложки; б) - сворачивание двухслойной пленки в трубку-свиток при селективном удалении жертвенного слаболегированного слоя Si. Противоположно направленные силы F_1 и F_2 создают момент сил M , изгибающий двухслойную пленку. в) – Изображение формирующейся трубки диаметром 4 мкм, полученное на сканирующем электронном микроскопе. Толщины слоев в исходной Si_{0.7}Ge_{0.3}/Si двухслойной пленке составляли, соответственно, 20 и 25 нм.

начальному недеформированному состоянию. Поскольку силы F_1 и F_2 противоположно направлены, возникает момент сил M , изгибающий двухслойную SiGe/Si пленку, и она сворачивается в трубку-свиток (рис. 1.1.б). В качестве примера на рисунке 1.1.в показано изображение SiGe/Si трубки диаметром 4 мкм, полученное на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). Согласно континуальной теории упругости формула для расчета диаметра свободных трубок D на основе двухслойной напряженной SiGe/Si пленки имеет вид [31, 32]:

$$D = \frac{1}{3 \cdot \frac{\Delta a}{a}} \cdot \frac{E_1^2 d_1^4 + 4E_1 E_2 d_1^3 d_2 + 6E_1 E_2 d_1^2 d_2^2 + 4E_1 E_2 d_1 d_2^3 + E_2^2 d_2^4}{E_1 E_2 d_1 d_2 (d_1 + d_2)} \quad (1.1),$$

где E_1 и E_2 модули Юнга, d_1 и d_2 – соответственно, толщины нижнего и верхнего слоев двухслойной пленки, $\Delta a/a$ – рассогласование постоянных решеток SiGe и Si. Далее в главе 3 будут рассмотрено, как зависит радиус кривизны изгиба свободных многослойных пленок от трехмерной конфигурации формирующихся объектов и способов закрепления отсоединяемой пленки на подложке. Если в выражении (1.1) сделать следующие замены ($m = d_2/d_1$; $\chi = E_1/E_2$; $\Delta a/a = 0,041 \cdot x$; где x содержание Ge в слое SiGe), то оно приводится к виду

$$\frac{D}{d_1} = \frac{3(1+m)^2 + (1+m/\chi) \cdot (m^2 + (m/\chi)^{-1})}{3 \cdot 0.041 \cdot x \cdot (1+m)^2}. \quad (1.2)$$

Проанализируем данное выражение, построив зависимость $D/d_1(x, m)$ - отношения диаметра трубки к толщине нижнего напряженного слоя твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в виде трехмерного графика (рис. 1.2). При расчетах нами учитывалось, что верхний слой d_2 - чистый кремний, а χ зависит от состава x , т.к. модули упругости Юнга германия и кремния различны. В приближении линейного изменения коэффициента упругости твердого раствора от процентного содержания германия [33-35] выражение для модуля Юнга можно представить как $E_{\text{SiGe}} = 130.2 - 28.1 \cdot x$ ГПа. Отметим, что при расчетах диаметров трубок мы

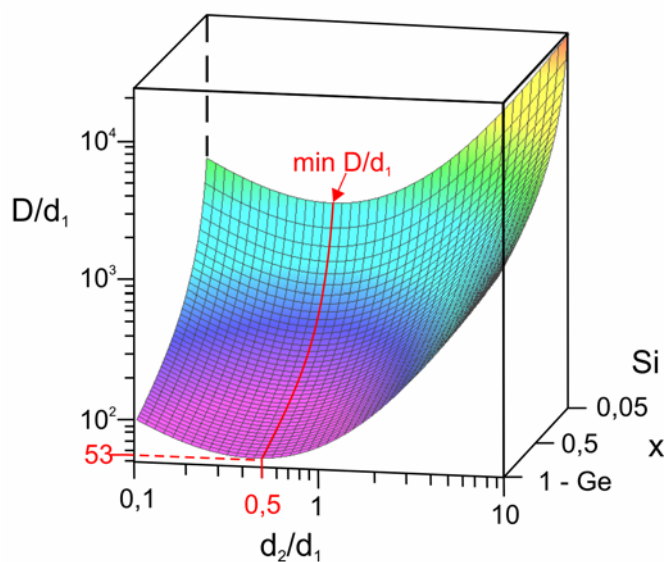


Рис. 1.2. Трехмерная поверхность значений D/d_1 - отношения диаметра трубки к толщине нижнего напряженного слоя твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в зависимости от состава германий-кремния x и отношения толщин слоев двухслойной пленки d_2/d_1 . Кривая $\min D/d_1$ обозначает минимально возможное значение отношения D/d_1 для пленок с различным составом SiGe-слоя.

используем значения модулей Юнга для нелегированных материалов. Вместе с тем по одним литературным данным [36] введение в кремний атомарного бора до концентраций 10^{20} см^{-3} приводит к увеличению модуля Юнга на 20-30%, а по другим [37], наоборот, к его уменьшению на 6%. Однако, из выражений (1.1) и (1.2) следует, что одновременное и пропорциональное увеличение или уменьшение модулей Юнга в p^+ слоях Si и SiGe не приводит к изменению расчетного значения диаметра трубок, т.к. отношение χ остается тем же самым. Из рисунка 1.2 хорошо видно, что при заданном рассогласовании решеток $\Delta a/a$ (или x) и $d_1 = \text{const}$ минимальное значение отношения $\min D/d_1$, а, следовательно, и $D_{\min}$ реализуется в случае, когда толщина верхнего слоя двухслойной пленки в два раза меньше толщины нижнего напряженного SiGe слоя $d_2 = 0,5d_1$. Проведенные расчеты позволяют сделать еще один вывод. Минимально возможное значение отношения $D/d_1 = 53$ достигается при использовании для нижнего слоя чистого германия $x=1$. Поскольку общая толщина пленки ($d_1 + d_2 = 1,5d_1$), то минимальное отношение диаметра одновитковой трубки к толщине стенки $D/(d_1 + d_2) = 35,3$. Следовательно, SiGe/Si трубки и другие объекты, созданные по методу сворачивания напряженных пленок, являются тонкостенными оболочками, т.к. выполняется условие, что толщина стенки много меньше размера объекта.

Очевидно, что минимально возможная толщина выращиваемого на подложке напряженного слоя твердого раствора SiGe равняется одному атомарному слою. В то время как максимально допустимая толщина ограничена значением критической толщины псевдоморфизма h_c , при превышении которой накопленная в пленке энергия деформации становится настолько большой, что на границе раздела подложка/пленка возникают дислокации несоответствия, частично или полностью снимающие напряжения в пленке [35]. Другими словами, при превышении критической толщины упругая деформация в SiGe пленке переходит в пластическую. С точки зрения формирования трубок на основе SiGe/Si пленок это означает следующее. Если отсоединить от подложки SiGe/Si двухслойную пленку, содержащую слой SiGe, в котором прошла релаксация упругих напряжений, то она

не будет сворачиваться в трубку заданного диаметра. Неконтролируемый изгиб SiGe/Si пленки будет определяться остаточной упругой деформацией в SiGe слое. При этом радиус изгиба пленки будет во много раз больше, чем в случае упруго напряженной структуры. Поэтому при проектировании напряженных SiGe/Si гетероструктур всегда необходимо следить за тем, чтобы выполнялось условие псевдоморфного роста твердого раствора германия-кремния. Согласно модели силового баланса, предложенной в 1974 г. Мэтьюзом и Блэйксли [38], выражение для определения критической толщины запишется в следующем виде

$$h_c = \frac{b(1 - \nu \cos^2 \alpha)}{8\pi f(1 + \nu) \cos \lambda} \left(\ln \frac{\beta h_c}{b} + 1 \right),$$

где b – величина вектора Бюргерса дислокации, γ - угол между вектором Бюргерса и линией дислокации, λ - угол между вектором Бюргерса и лежащим в плоскости границы раздела перпендикуляром к пересечению плоскости скольжения дислокации и поверхности подложки, β - параметр ядра дислокации, ν - коэффициент Пуассона, $f = (a_f - a_s)/a_s$ – величина несоответствия (рассогласования) кристаллических решеток подложки a_s и эпитаксиальной пленки a_f . Для $\gamma = 60^\circ$ дислокаций несоответствия [39] в системе кремний-германий SiGe/Si(001) $f = 0.41 \cdot x$ (x – доля Ge в твердом растворе), $\nu = 0.278 - 0.005 \cdot x$, $\cos \lambda = 0.5$, $\cos \gamma = 0.5$, $\beta = 0.76$, $b = 0.39$ нм.

$$h_c = \frac{0.55}{x} \cdot (\ln(1.95 \cdot h_c) + 1) \quad (1.3)$$

Решение данного трансцендентного уравнения для системы Si_{1-x}Ge_x/Si(001) относительно h_c при различных значениях x представлено на рисунке 1.3 в виде сплошной кривой. Из сравнения теоретической кривой с экспериментальными результатами [35, 40-42] различных авторов для пленок, выращенных при различных температурах, хорошо видно, что снижение температуры роста позволяет выращивать напряженные пленки на порядок

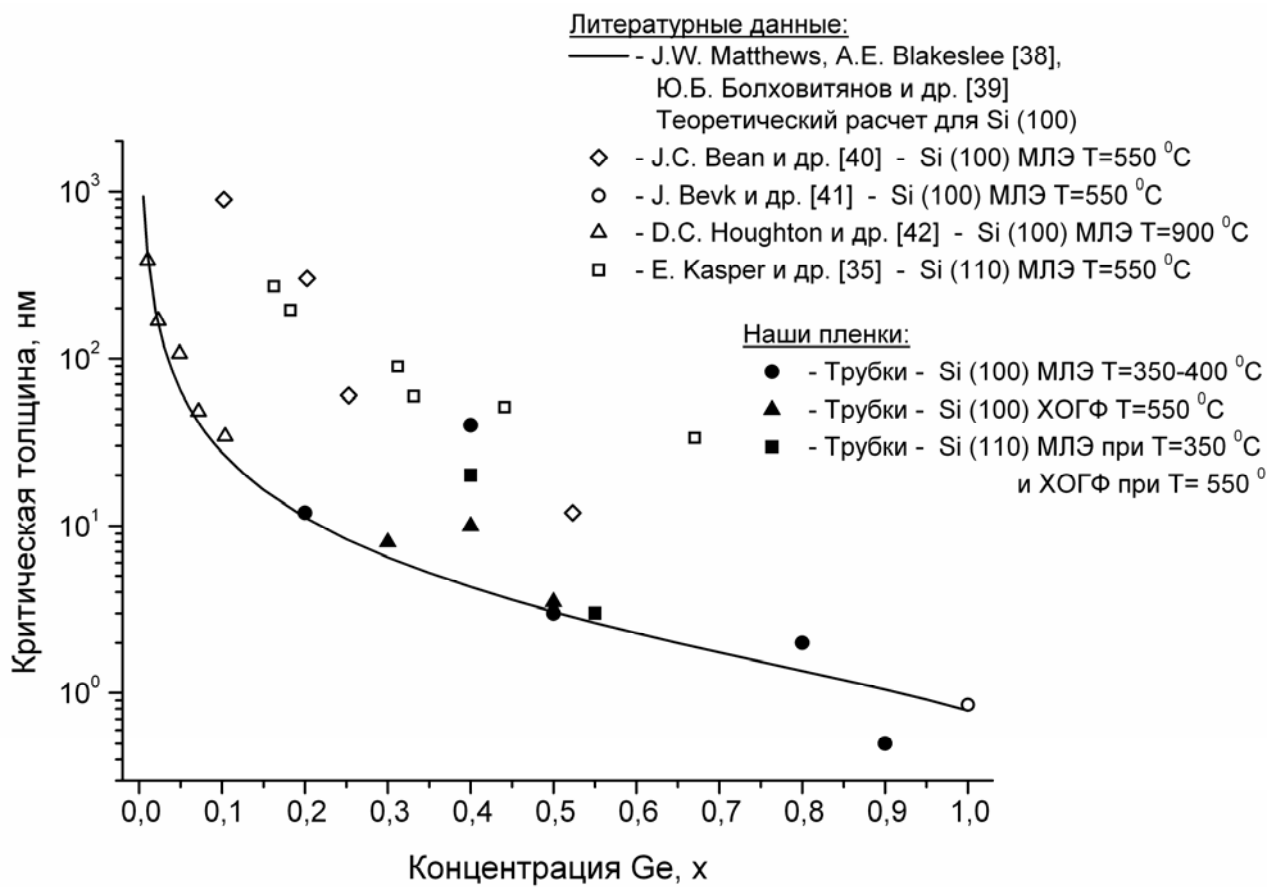


Рис. 1.3. Критическая толщина пленок твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}(001)$ в зависимости от состава x . Сплошная кривая – теоретический расчет по формуле (1.3). Полые знаки - экспериментальные данные различных авторов. Сплошные знаки - максимальные толщины пленок при заданном составе, использовавшиеся для изготовления трубок и оболочек.

толще критической величины. Такие напряженные пленки называются метастабильными и они могут быть использованы при формировании трубок с более толстыми прочными стенками. Следует учитывать, что если метастабильную пленку вместе с подложкой нагреть до температуры, значительно превышающую температуру роста пленки, то в ней произойдет релаксация упругих напряжений и будут введены дислокации.

На рисунке 1.3 также представлены наши данные для упругих пленок SiGe, выращенных методами молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) и химическим осаждением из газовой фазы (ХОГФ) с предварительной откачкой реактора до сверхвысокого вакуума, которые мы использовали при формировании микро- и нанотрубок. Одна часть SiGe/Si структур была выращена в ИФП СО РАН на установке молекулярно-лучевой эпитаксии “Катунь” при температуре 350 °С на подложках кремния (100) и (110) n-типа. Уровень легирования атомарным бором полученных в ИФП двухслойных p^+ -SiGe/Si пленок составлял $2\text{--}4\cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$. Вторая часть МЛЭ и ХОГФ гетероструктур была изготовлена в Paul Scherrer Institut (Швейцария) при температурах 400 °С и 550 °С, соответственно. Легирование МЛЭ SiGe/Si двухслойных пленок также осуществлялось атомарным бором до уровня $5\text{--}8\cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$. В случае ХОГФ структур степень p^+ легирования составляла $1\div 2\cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$.

Следует отметить, что использованные нами при формировании нанотрубок напряженные p^+ -SiGe/Si пленки имели толщины $< 10\text{ нм}$ [27-30, 43]. При длительном хранении на воздухе верхний слой пленки неизбежно окислился бы, что повлекло бы за собой уменьшение толщины сворачиваемой пленки, а, следовательно, стало бы невозможно получить трубки заданного диаметра. Для того, чтобы обеспечить защиту гетероструктур от окисления на воздухе, нами специально поверх p^+ -SiGe/Si пленки выращивался дополнительный слой нелегированного кремния толщиной 2 нм. Это обеспечило необходимую защиту рабочих структур от окисления при длительном хранении на воздухе. В тоже время сам тонкий слой нелегированного кремния абсолютно не мешал процессу

формирования нанотрубок, поскольку полностью успевал стравиться еще на начальном этапе отсоединения напряженной p^+ -SiGe/Si пленки от подложки.

Еще раз подчеркнем, что ключевым моментом процесса формирования трубок является этап отсоединения напряженной гетероструктуры от подложки. В разработанном нами методе формирования трехмерных микро- и наноструктур для отсоединения напряженных SiGe/Si пленок от подложки кремния используется селективное травление самой подложки (рис. 1.1.а) в водном растворе аммиака. Также был разработан второй вариант [29], когда в структуру дополнительно вводится вспомогательный нелегированный жертвенный слой, расположенный между p^+ стоп слоем кремния, выращенным на подложке и двухслойной напряженной пленкой (рис. 1.1.б). Этот жертвенный слой селективно (избирательно) удаляется при помощи жидкостного химического травления. Выражение для селективности травления материала жертвенного слоя по отношению к материалам отсоединяемой пленки имеет вид

$$\delta = \frac{V_{ЖЕРТ}}{V_{ПЛ}},$$

где $V_{ПЛ}$ и $V_{ЖЕРТ}$ - значения скоростей травления для отсоединяемой пленки и жертвенного слоя, соответственно. В свою очередь селективность травления жертвенного слоя по отношению к напряженной SiGe/Si пленке (рис. 1.4.а) зависит от однородности скорости травления материалов, однородности толщины и состава слоев, количества и размеров сквозных дефектов в пленке (рис. 1.4.б). Далее будет показано, что скорость травления жертвенного слоя должна более чем в 1000 раз превышать скорость травления сворачивающейся гетероструктуры ($V_{ПЛ} \ll V_{ЖЕРТ}$). Если это условие не будет выполняться, то за время травления жертвенного слоя будет происходить заметное стравливание сворачивающейся двухслойной пленки, что приведет к низкой воспроизводимости технологии изготовления трубок.

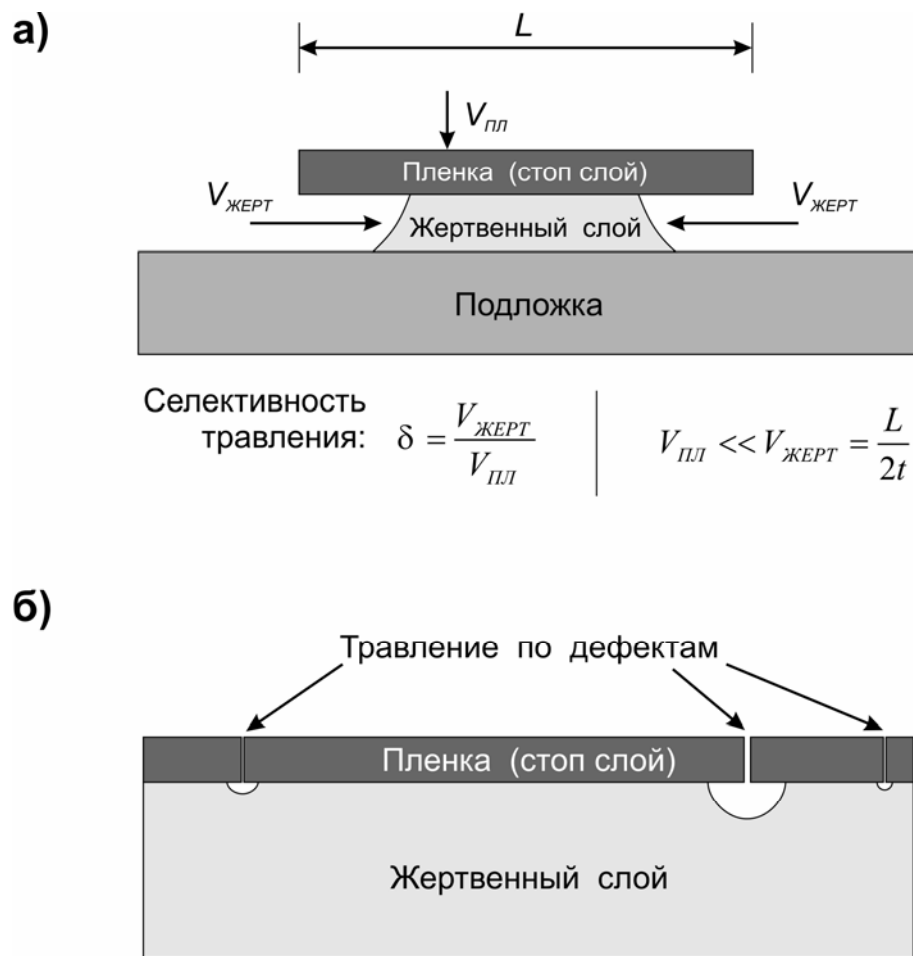


Рис. 1.4. Схематичная иллюстрация особенностей селективного травления. а) Отношение скоростей травления пленки и жертвенного слоя. б) Паразитное травление жертвенного слоя через дефекты в пленке. Где L – размер отсоединяемой пленки. $V_{\text{пл}}$ и $V_{\text{жерт}}$ - значения скоростей травления для пленки и жертвенного слоя, соответственно.

На начальном этапе работы уровень легирования наших структур, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии, варьировался от $2 \cdot 10^{19}$ до $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, и селективность травления δ была меньше чем 8000. Следовательно, необходимо было учитывать тот факт, что при формировании трубок происходит заметное стравливание (утонение) верхнего сильнолегированного слоя кремния. Оценим, на какую величину уменьшится толщина верхнего слоя кремния за время формирования одного витка трубки. Время, необходимое для освобождения двухслойной пленки от связи с подложкой на расстояние, равное длине окружности одного витка, можно записать как $t = \pi D / V_{ЖЕПТ}$. Здесь следует учесть, что в результате изгиба гетероструктуры убирается образующийся при травлении жертвенного слоя капилляр, и, следовательно, $V_{ЖЕПТ}$ равняется скорости травления объемного материала. Тогда как скорость жидкостного травления жертвенного слоя в капилляре в много раз меньше [44], чем в случае травления объемного материала. Исходя из выше сказанного, уменьшение толщины верхнего Si слоя можно записать как [29]:

$$\Delta d_2 = V_{Si} \cdot t = \frac{V_{Si} \pi D}{V_{ЖЕПТ}} = \frac{\pi \cdot D}{\delta} \quad (1.4),$$

где V_{Si} - скорость травления верхнего p^+ -Si слоя. Увеличение уровня легирования структур до $p^+ = 5 \cdot 8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ позволило нам улучшить селективность травления до значения 8000. В этом случае при $d_2 = d_1$ и $\Delta a/a = 2\%$ величина $\Delta d_2/d_2$ составит всего 5%. При таком малом изменении толщины сворачивающейся пленки за время травления не происходит заметного уменьшения диаметра (уход $< 5\%$) формирующихся трубок от расчетного значения.

В таблице 1.1 приведены экспериментальные данные для SiGe/Si микротрубок и спиралей, сформированных из напряженных МЛЭ пленок. В случае двухслойных пленок SiGe/Si с уровнем легирования $2 - 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (МВЕ1 и МВЕ2) экспериментальные значения диаметров трубок и спиралей заметно меньше расчетного значения. Установлено, что уменьшение диаметра трехмерных структур связано с утонением верхнего p^+ кремниевого слоя во время травления вследствие недостаточно высокого уровня легирования

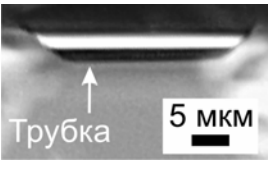
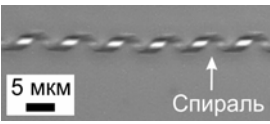
Структура	Уровень легирования, температура роста	Объект	$D_{теор}$, мкм	$D_{экспер}$, мкм	$\frac{D_{экспер} - D_{теор}}{D_{теор}}$, %
MBE1 $Si_{0.6}Ge_{0.4}/Si$ 40/100 нм	$p^+ = 2-4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $T_{роста} = 350 \text{ } ^\circ\text{C}$ Установка “Катунь” ИФП СО РАН	Спираль Рис. 1.7.а	14,69	13,15	-11,5
MBE2 $Si_{0.6}Ge_{0.4}/Si$ 10/20 нм		Спирали Рис. 1.6.б	2,87	1,8	-37,3
MBE3 $Si_{0.6}Ge_{0.4}/Si_{0.9}Ge_{0.1}$ 20/25 нм			4	4,1	2,5
MBE4 $Si_{0.6}Ge_{0.4}/Si_{0.9}Ge_{0.1}$ 20/20 нм Подложка Si (110)		Трубки Рис. 2.9	4,48	4,5	0,45
MBE5 $Si_{0.6}Ge_{0.4}/Si$ 20/20 нм	$p^+ = 5-8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $T_{роста} = 400 \text{ } ^\circ\text{C}$		3,35	3,25	-3
MBE6 $Si_{0.6}Ge_{0.4}/Si$ 12/50 нм	Paul Scherrer Institut (Швейцария)	Изогнутые балки Рис. 3.5	13,2	12,6	-4,5

Таблица 1.1. Микрообъекты на основе напряженных SiGe/Si пленок, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. В случаях структур MBE1 и MBE2 имеет место заметное утонение верхнего слоя кремния. Замена верхнего слоя кремния на твердый раствор $Si_{0.9}Ge_{0.1}$ (MBE3 и MBE4) и увеличение уровня легирования (MBE5 и MBE6) позволили уменьшить стравливание верхнего слоя.

эпитаксиальных пленок. Подставляя в выражение (1.1) экспериментально полученное значение диаметра объекта находим толщину оставшегося после травления верхнего p^+ -Si слоя кремния d_2' и Δd_2 . Для структур MBE1 и MBE2 толщины верхнего слоя кремния d_2' составили 90 нм и 11,4 нм, соответственно. Зная уменьшение толщины верхнего слоя Δd_2 и время травления t для структур MBE1 и MBE2, из выражения (1.4) определяем скорость травления p^+ кремния $V_{Si} = 3,8 \text{ Å/мин}$ и селективность травления $\delta = 1000$.

В ходе выполнения экспериментов нами было установлено, что уменьшить или полностью исключить неблагоприятный эффект стравливания (утонения) верхнего слоя сворачивающейся напряженной пленки можно двумя способами. Во-первых, увеличить уровень легирования пленок и толщину этого слоя до такой величины, чтобы за время формирования трубок он не успевал бы заметно стравливаться. Во-вторых, вырастить поверх сильнолегированного слоя кремния тонкий защитный слой твердого раствора p^+ - $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с малым содержанием германия ($x = 0,1 \div 0,2$). Поскольку скорость травления твердого раствора германия-кремния во много раз меньше скорости травления кремния [26], то неблагоприятное стравливание пленки SiGe будет намного меньше ($\Delta d_{SiGe} \ll \Delta d_{Si}$). Из приведенных в таблице 1.1 экспериментальных данных видно, что замена верхнего кремниевого слоя на твердый раствор $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ (MBE3 и MBE4), а также увеличение уровня легирования напряженной пленки до значения $p^+ = 8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (MBE5 и MBE6) позволили формировать трехмерные структуры заданного диаметра с точностью до 5 %. При переходе к двухслойным пленкам из нескольких десятков монослоев верхний слой p^+ -Si предпочтительно полностью заменять на защитный слой твердого раствора p^+ - $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$. Это позволит уменьшить толщину сворачиваемой пленки, а, следовательно, диаметр формирующихся нанотрубок.

Стравливание верхнего слоя p^+ -Si можно использовать для создания трубок с плотно прижатыми друг к другу витками. Рассмотрим случай, когда первый виток трубки со стационарным диаметром D_1 сформирован из двухслойной пленки, в которой толщина

верхнего слоя $d_2 > d_1$. При формировании второго витка толщина верхнего кремниевого слоя еще уменьшится и стационарный диаметр этого витка D_2 будет меньше, чем D_1 ($D_2 < D_1$). Однако первый виток трубки будет мешать второму витку занять его стационарное положение. Вследствие этого второй виток будет прижиматься к первому. Процесс формирования трубок с плотно прижатыми друг к другу витками будет продолжаться до тех пор, пока толщина верхнего слоя кремния не станет равной половине толщины нижнего SiGe слоя $d_2 = 0,5d_1$ (случай D_{min}).

В последние годы все большее распространение при выращивании полупроводниковых гетероструктур приобретает технология химического осаждения из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений [45]. В этом методе используется процесс эпитаксиального роста материалов за счет химической реакции на поверхности нагретой подложки при термическом разложении металлоорганических соединений. Для обеспечения чистоты технологического процесса и стабильности химической реакции производится предварительная откачка реактора до уровня сверхвысокого вакуума. К достоинствам методов газовой фазной эпитаксии следует отнести их относительную простоту, воспроизводимость химических процессов осаждения тонких пленок, к тому же многослойные, многокомпонентные структуры могут быть выращены в едином ростовом цикле. Использование автоматизированного управления процессом роста в методе ХОГФ позволяет создавать полупроводниковые сверхрешетки с толщиной отдельных слоев до 1,5 нм, причем изменение состава на гетеропереходе происходит практически на толщине одного атомного слоя [46, 47]. В отличие от технологии молекулярно-лучевой эпитаксии в ХОГФ методе роста пленок практически полностью отсутствует “эффект памяти” [47], а сами материалы обладают лучшим структурным совершенством за счет того, что рост вещества на поверхности определяется главным образом химическими процессами, а не прилипанием отдельных атомов к подложке с последующим их встраиванием в кристаллическую решетку. Кроме того, ХОГФ методы позволяют выращивать

высококачественные эпитаксиальные пленки одновременно на нескольких подложках, что обеспечивает необходимую для производства массовость производства структур.

Был исследован ряд ХОГФ напряженных p^+ -SiGe/Si гетероструктур в зависимости от толщины слоев и состава твердого раствора германий-кремний. В таблице 1.2 представлены некоторые результаты экспериментов по формированию свернутых микрооболочек диаметром от 13 мкм до 0,6 мкм на основе напряженных SiGe/Si ХОГФ пленок. Полученные из эксперимента значения диаметров $D_{экспер}$ закрепленных на подложке трубок согласуются с расчетными данными $D_{теор}$ с точностью $\pm 5\%$. Следует отметить, что технология ХОГФ обеспечивает уровень легирования бором SiGe/Si - пленок до концентраций $p^+ = 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Это как минимум на порядок превышает уровень легирования эпитаксиальных МЛЭ структур. Как уже говорилось в главе 1 (параграфы 1.2 и 1.3) увеличение уровня легирования наших пленок до значения $1-2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (предел растворимости в объеме Si) привело к росту p^+p – селективности травления почти на порядок, а, следовательно, к лучшей воспроизводимости процесса формирования SiGe/Si - трубок. Кроме того, при длительном травлении в аммиаке на поверхности ХОГФ структур не образуется точечных растратов по дефектам, что говорит о высоком качестве эпитаксиальных пленок. Однако, несмотря на ряд существенных достоинств у ХОГФ технологии имеется два ограничения [46], которые делают проблематичным получение высококачественных псевдоморфных слоев твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: 1) из-за высокой скорости химической реакции на поверхности трудно выращивать прецизионные слои толщиной менее 1 нм; 2) присутствие Ge на поверхности растущей пленки значительно увеличивает скорость химической реакции, что не позволяет точно контролировать состав пленок при концентрациях германия более 50 %. Таким образом, сравнение возможностей МЛЭ и ХОГФ технологий позволяет говорить о том, что при формировании микротрубок и оболочек предпочтительнее использовать напряженные пленки SiGe/Si, полученные методом сверхвысоковакуумного химического осаждения из газовой фазы (выше селективность травления), а при создании нанотрубок МЛЭ пленки (лучший контроль толщины и состава слоев).

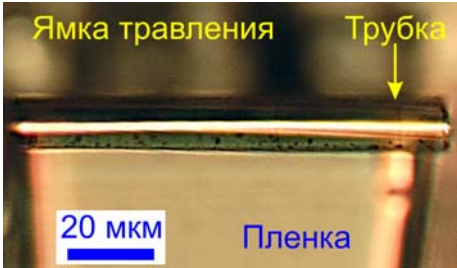
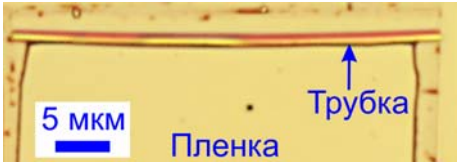
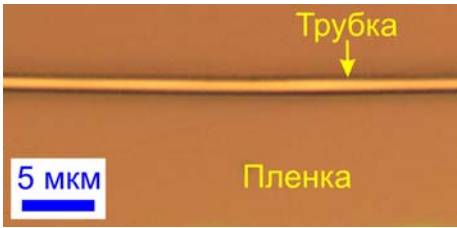
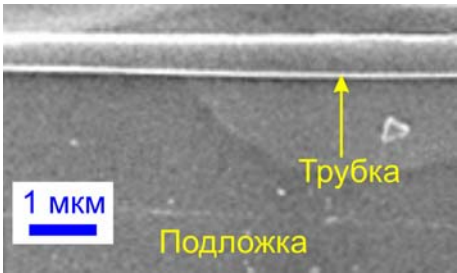
Структура	Изображение трубки, закрепленной на подложке	$D_{теор}$	$D_{экспер}$	$\frac{D_{экспер} - D_{теор}}{D_{теор}}$,
		мкм	мкм	%
CVD1	 Фотография	13,15	12,9	-1,9
Si _{0,8} Ge _{0,2} /Si 12/50 нм				
CVD2	 Фотография	1,35	1,3	-3,7
Si _{0,7} Ge _{0,3} /Si 4/9 нм				
CVD3	 Фотография	1,31	1,35	3
Si _{0,6} Ge _{0,4} /Si 10/10 нм				
CVD4	 СЭМ – изображение	0,6	0,63	5
Si _{0,6} Ge _{0,4} /Si 4/5 нм				

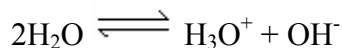
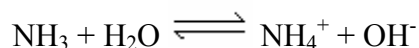
Таблица 1.2. Трубки на основе напряженных SiGe/Si пленок, выращенных методом химического осаждения из газовой фазы ХОГФ. CVD1 - выполнялось травление жертвенной подложки. CVD2-CVD4– удалялся слаболегированный жертвенный слой.

1.3. Исследование процессов взаимодействия кремния с водными растворами аммиака

При разработке технологии формирования трехмерных микро - и нанообъектов на основе напряженных тонких пленок SiGe/Si требовалось решить задачу по управлению процессом травления жертвенного слоя (подложки). Необходимо уметь контролировать скорость и селективность травления жертвенного слоя. Отметим, что вплоть до настоящего времени процесс травления кремния в водных растворах аммиака остается недостаточно изученным. Например, на момент начала данной работы в литературе отсутствовала информации о том, как зависят селективность травления слаболегированного кремния и шероховатость поверхности кремния от температуры травления. Тогда как, известно что основными факторами, влияющими на физико-химические процессы, идущие на поверхности полупроводниковых материалов во время жидкостного травления, являются химический состав вступающих в реакцию веществ, температура процесса травления, перемешивание раствора и воздействие внешнего излучения [48]. Наиболее просто и эффективно контролировать процесс травления при заданном составе раствора можно при помощи изменения температуры. Поэтому перед нами была поставлена задача по определению того, как влияет температура водного раствора аммиака на скорость химической реакции, селективность и шероховатость поверхности травления жертвенного слоя (подложки).

Прежде чем перейти к описанию полученных экспериментальных результатов, следует остановиться на рассмотрении механизмов и кинетики химических реакций при травлении кремния в аммиаке. Известно, что скорость травления для большинства растворов растет с увеличением температуры травления. Согласно правилу Вант-Гоффа [49] – при повышении температуры на каждые 10°C скорость гомогенной реакции увеличивается в 2- 4 раза. Для того, чтобы найти зависимость скорости травления от температуры, в первую

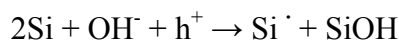
очередь необходимо обеспечить постоянную концентрацию травителя в течение всего эксперимента при заданной температуре. Только в этом случае можно говорить о том, что скорость химической реакции травителя с полупроводником остается постоянной. Поскольку скорость химической реакции водного раствора аммиака с кремнием по мере испарения и расходования аммиака (высокие температуры) уменьшается, то лучше всего использовать большие объемы травителя и небольшие по размерам образцы. Если травление идет длительное время, то раствор лучше периодически обновлять. Другим способом поддержания постоянства концентрации раствора является использование замкнутой системы, обеспечивающей конденсацию паров, испаряющихся веществ с последующим их стоком в травитель [22]. В этом случае можно считать, что концентрация травителя не изменяется со временем. Т.к. используемый нами в качестве травителя водный раствор аммиака ведет себя как слабое основание, имеет место следующая реакция диссоциации [50]:



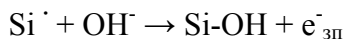
Из литературы известны два возможных механизма травления кремния в щелочных растворах: электрохимический [51] и химический [52].

1) Электрохимический

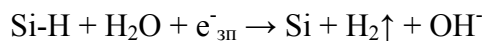
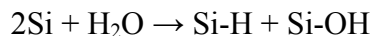
Процесс травления начинается с реакции окисления с захвата дырки h^+ и гидроксильной группы OH^- на связь Si-Si.



Реакция продолжается при инжектировании электрона в зону проводимости $e^-_{\text{зп}}$ и присоединением гидроксильной группы OH^- .



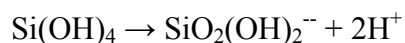
Наличие избыточных электронов у поверхности полупроводника приводит к химической реакции кремния водой, в результате которой образуется газообразный водород, что приводит к возникновению пузырьков.



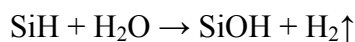
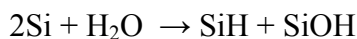
В конечном счете, растворение кремния происходит за счет образования ортокремниевой кислоты.



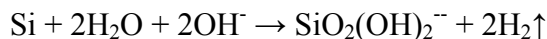
Нейтральная молекула удаляется с поверхности посредством механизма диссоциации.



2) Химический.



Далее по аналогии с предыдущим случаем гидроксид кремния SiOH преобразуется в растворимый в воде силикат $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{--}$. В общем виде реакцию можно записать как:



Оба приведенных механизма травления кремния в системе $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$ включают в себя несколько последовательных реакций: окисления, комплексообразования, диссоциации и растворения продуктов реакции. Расчет кинетики последовательных реакций в общем виде очень сложен. Однако если одна из ступеней обладает значительно меньшей скоростью, чем остальные, то общая скорость реакции определяется скоростью именно этой ступени [53].

Отметим, что процесс травления полупроводников является гетерогенным, т.к. взаимодействие компонентов идет на поверхности раздела фаз (твердое тело, жидкость, выделяющийся газ). Это приводит к возникновению различия в составах поверхностного и внутреннего слоев данной фазы и, следовательно, к процессу уравнивания составов этих слоев. Если этот процесс не ускоряется перемешиванием, а происходит только в результате диффузии, то скорость всего процесса в целом большей частью определяется скоростью выравнивания составов (вследствие медленности этого процесса). Хотя на самой поверхности раздела равновесие достигается быстрее, на ней все равно всегда остается небольшой не перемещающийся слой, и выравнивание концентраций через этот слой происходит путем диффузии (диффузионный слой). Подобным же образом в большинстве других гетерогенных процессов общая скорость сильно зависит от перемешивания. Последнее может происходить самопроизвольно при соответствующей разнице в удельных весах слоев данной фазы, обусловленной различием их состава или их температуры. Наиболее эффективно делать искусственное механическое или ультразвуковое (УЗ) перемешивания травителя. Чем интенсивнее перемешивание, тем тоньше диффузионный слой и тем меньшую роль диффузионные процессы играют в уменьшении скорости процесса в целом.

Выражение, которым обычно пользуются для описания скорости химических реакций, называется уравнением Аррениуса [54].

$$V = A \cdot c^{\zeta} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где A и ζ - характерные параметры для данной реакции, E_a - энергия активации реакции травления, c - концентрация травителя, T - температура, R - газовая постоянная. Энергия активации - это то минимальное избыточное количество энергии (по сравнению со средней величиной), которой должна обладать молекула в момент столкновения, чтобы быть

способной к химическому взаимодействию. В зависимости от величины энергии активации E_a реакции классифицируются на следующие типы [55]:

- 1) Диффузионная реакция, лимитирующей стадией процесса травления является доставка реагентов и отвод продуктов реакции от поверхности образца.
 $E_a \sim 5 \div 15$ [кДж/моль];
- 2) Электрохимическая реакция (перенос электронов) $E_a \sim 20 \div 25$ [кДж/моль];
- 3) Химическая реакция $E_a \sim 30 \div 300$ [кДж/моль]. Лимитирующей стадией процесса является химическая реакция молекул травящего раствора с образцом.

В случаях, когда концентрация травящего раствора не изменяется с температурой, а энергия активации растворения остается постоянной, зависимость скорости травления можно выразить уравнением [48]:

$$V = A_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (1,5)$$

где A_0 - не зависящий от концентрации множитель. Данное соотношение упрощается, если рассматривать зависимость логарифма константы скорости от обратного значения абсолютной температуры. Диаграммы, выражающие связь между этими величинами, обычно располагаются практически на одной прямой и носят название зависимости Аррениуса.

Прологарифмируем выражение (1,5), вычтем друг из друга значения логарифмов от V для двух различных температур ($T_2 > T_1$) и найдем энергию активации химического травления:

$$E_a = \frac{R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{10^3 \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}{\frac{10^3}{T_1} - \frac{10^3}{T_2}} = 10^3 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \chi, \quad (1,6)$$

где χ угол наклона характеристики $\ln V$ от $10^3/T$.

Нами были выполнены следующие эксперименты по определению зависимости скорости травления кремния КЭФ-40 (100) от температуры в интервале от -7 до $+75^{\circ}\text{C}$. Скорость травления кремния определялась по высоте ступеньки, формирующейся за известное время травления на границе закрытого SiO_2 -маской участка и открытой для травителя поверхности кремния. Для получения ступеньки окисла на подложке кремния использовалась следующая процедура. На первом этапе поверх пленки окисла формировалась маска из химически стойкого лака (ХСЛ) и выполнялось удаление SiO_2 в окнах при помощи жидкостного химического травления в 10 % водном растворе плавиковой кислоты. Затем лак снимался в толуоле, и образцы тщательно промывались в ацетоне и дистиллированной воде. В результате на поверхности подложки получался рисунок из термического окисла, который является хорошим маскирующим материалом при травлении кремния в водных растворах аммиака [50] (селективность 10^4). Травление образцов выполнялось в водяной бане в термостате Julabo F12-ED. Образцы имели характерные размеры 5×5 мм, а объем 3,7 % водного раствора NH_4OH составлял 60 мл. Дополнительного механического и УЗ перемешивания травителя не выполнялось. Отметим, что использование УЗ перемешивания при формировании тонкопленочных трехмерных структур абсолютно неприменимо. Экспериментально было показано, что оно приводит к отрыванию свободной пленки от подложки по краю мезаструктуры, вследствие чего происходит полное разрушение формирующихся оболочек. После окончания процедуры травления образцов в $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$ с их поверхности удалялась маска SiO_2 в слабом водном растворе HF . Таким образом, на границе окисел/подложка формировалась ступенька исходная/травленая поверхность кремния. После селективного удаления окисла в 10 % водном растворе плавиковой кислоты проводились измерения высоты ступеньки (глубины ямки травления) двумя различными методами: 1) на микроинтерферометре МИИ-4У4.2; 2) на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) “Solver Pro” в режиме атомно-силового микроскопа (АСМ).

Результаты измерений скорости травления от температуры $V(T)$ представлены на рисунке 1.5. Черными крестиками и квадратиками отмечены экспериментальные данные, полученные на оптическом микроинтерферометре МИИ-4У4.2 и на СЗМ “Solver Pro”, соответственно. Результаты измерений двух различных и независимых методов хорошо согласуются, что говорит об их достоверности. На основании полученных экспериментальных данных по скорости травления слаболегированного кремния была построена зависимость Аррениуса $\ln V(10^3/T)$ (рисунок 1.5). По формуле (1,6) рассчитаны тангенс угла наклона $tg\chi=5.2$ графика $\ln V(10^3/T)$ и энергия активации реакции травления кремния $E_a=45.85$ кДж/моль. Определим погрешность эксперимента, если термостат Julabo F12-ED дает ошибку термостатирования ± 0.03 К. Согласно выражению (1,6), отношение скоростей травления запишется как

$$\frac{V_1}{V_2} \approx \exp\left(-\frac{E_a}{R} \frac{T_2 - T_1}{T^2}\right) = \exp\left(-\frac{E_a}{R} \frac{\Delta T}{T^2}\right) = \exp\left(-\frac{45,85 \cdot 10^3}{8,31} \frac{0,06}{300^2}\right) = 0,996$$

Таким образом при $T=300$ К, $\Delta T=0,06$ К и $E_a=45,85$ кДж ошибка скорости травления составит $\Delta V=(1-0,996)/2=\pm 0,2$ %.

Полученная величина энергии активации $E_a=45.85$ кДж/моль позволяет сделать вывод, что гетерогенный процесс травления кремния n-типа в водном растворе аммиака лимитируется скоростью химической реакции, а не механизмами диффузии реагентов и продуктов реакции вблизи поверхности раздела жидкость/твердое тело. Из чего следует, что для обеспечения равномерной скорости травления нет большой необходимости в дополнительном перемешивании травящего раствора во всем диапазоне температур. Кроме того, более высокое значение E_a по сравнению со случаем травления кремния дырочного типа проводимости КДБ-1 и КДБ-10 (100) (рис. 1.5 – полые квадраты, $E_a = 21$ кДж/моль) [25] свидетельствует в пользу модели электрохимического механизма травления кремния в водных растворах оснований. Согласно данной модели процесс травления кремния

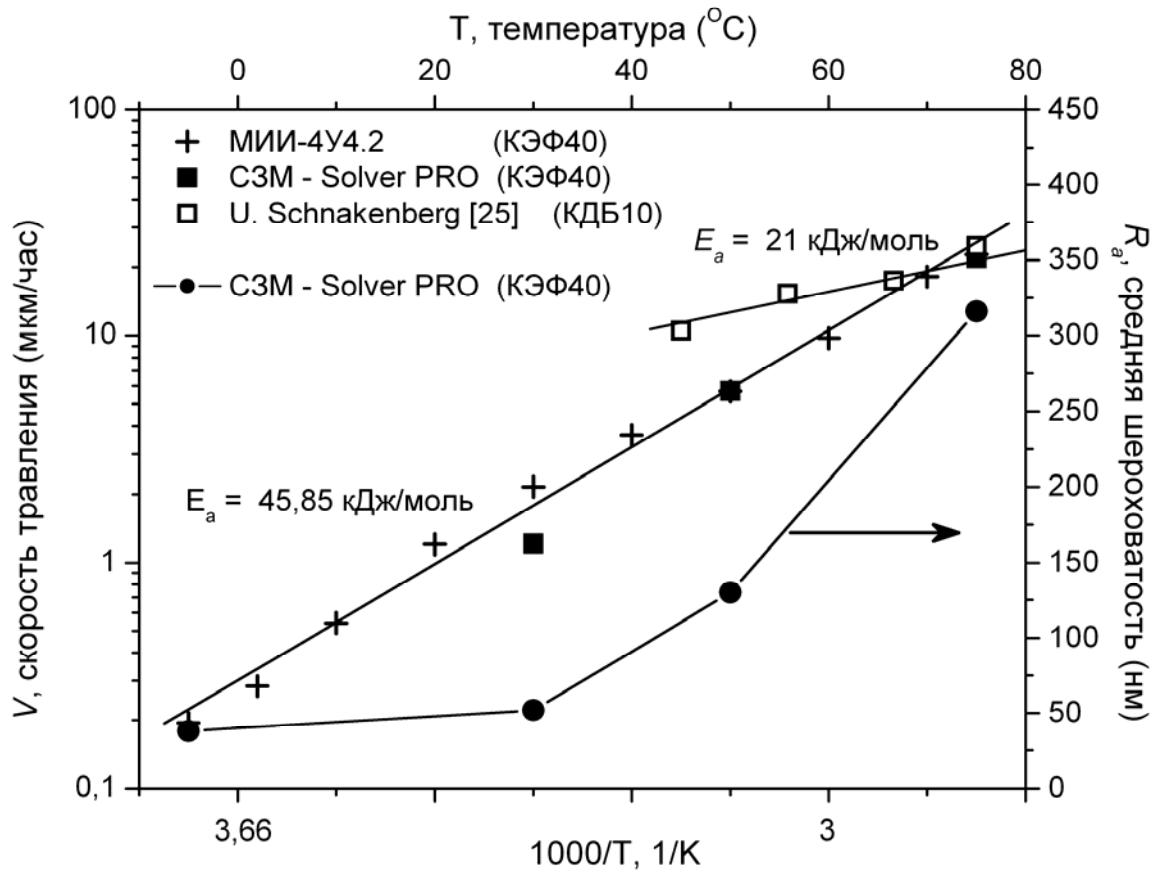


Рис. 1.5. Зависимости Аррениуса скоростей травления слаболегированного кремния. Черными крестиками отмечены экспериментальные данные, полученные на оптическом микроинтерферометре МИИ-4У4.2. Черными квадратиками обозначены данные измерений на СЗМ “Solver Pro” в атомно-силовом режиме. Полыми квадратиками приведены результаты исследований U. Schnakenberg и др. [25]. Черными точками обозначен график зависимости средней шероховатости R_a травленной поверхности кремния от температуры.

начинается с реакции окисления и захвата дырки h^+ и гидроксильной группы OH^- на связь Si-Si ($2Si + OH^- + h^+ \rightarrow Si + SiOH$). Следовательно, избыточное количество дырок вблизи поверхности полупроводника (легирование акцепторной примесью, генерация неравновесных дырок освещением) должно приводить к увеличению скорости химической реакции. Установлено, что при уменьшении температуры травления до комнатной скорость травления кремния n-типа (рис. 1.5) становится в 5 раз меньше скорости травления p-типа.

Выше уже говорилось, что именно высокая шероховатость поверхности слаболегированного кремния после травления является основной причиной, по которой водные растворы аммиака на сегодня практически не используются в полупроводниковой промышленности. Авторами работ [25, 50] было показано, что травленая поверхность кремния содержит большое количество ямок и бугорков, что не позволяет изготавливать качественные мембраны и трехмерные конструкции с гладкими стенками. Улучшить качество поверхности удастся при помощи добавления в раствор перекиси водорода [50] или поверхностно-активных веществ [56]. Нами было экспериментально установлено, что добавление H_2O_2 на порядок снижает pp^+ селективность травления, что абсолютно неприемлемо при изготовлении трубок на основе напряженных сильнолегированных бором пленок SiGe/Si. Еще одной причиной образования пирамидок на поверхности кремния является закрепление пузырьков газа на микродефектах и включениях. Выделившийся в ходе химической реакции водород может собираться в микропузырьки, которые, как правило, закрепляются на микровключениях и неоднородностях поверхности, тем самым перекрывая доступ травителя к этому участку. Затем пузырьки газа увеличиваются в размерах и могут соединяться друг с другом, что приводит к объединению пирамидок в группы. Особенно сильно пузырьки газа мешают однородному травлению при комнатных температурах, тогда как при высоких $T > 70^\circ C$ температурах они не успевают закрепляться на поверхности из-за сильной интенсивности процесса травления. Наши эксперименты показали, что для того, чтобы избежать образования макропузырьков на поверхности кремния во время травления

при комнатных температурах, необходимо выполнять перемешивание раствора либо периодическое встряхивание образца. При этом пузырьки легко удаляются с поверхности образца, а объекты из свободных тонких пленок остаются целыми.

Выполненные нами АСМ - измерения рельефа поверхности показали (рисунок 1.5 – черные точки), что с уменьшением температуры на 80 °С шероховатость травленной поверхности кремния уменьшается в 8 раз. Установлено, что резкое уменьшение шероховатости поверхности с понижением температуры травления связано с тем, что при температурах менее 10 °С выделяющийся в ходе химической реакции водород не образует крупных пузырьков на поверхности образца. Показано, что отсутствие пузырьков газа на поверхности уменьшает вероятность повреждения свободных тонкопленочных микро- и наноструктур в процессе травления, а, следовательно улучшается воспроизводимость технологического процесса. К достоинствам травления при низких температурах также следует отнести и малые скорости травления (менее 1 мкм/час). Поскольку при низких температурах легче контролировать малую скорость травления жертвенного слоя (подложки) по времени, то процесс формирования наноструктур становится лучше управляемым и воспроизводимым.

В процессах формирования ограниченных пирамидок травления немаловажную роль играет анизотропия травления (АТ). В главе 2 будет показано, как использовать эффект АТ кремния в водном растворе аммиака для организации контролируемого формирования трехмерных структур на основе сворачивающихся напряженных пленок SiGe/Si. Известно [57], что при создании трехмерных Si мезаструктур сложного профиля существует серьезная проблема растравливания формирующихся структур на внешних выступающих углах. Тогда как во внутренних углах растравливание не наблюдается. Форма образующейся мезаструктуры с завалами на выступающих углах зависит от состава травителя, режима травления и ориентации исходной пластины. Подтравливание на внешних углах вызвано тем, что на угловые выступы всегда выходят плоскости быстрого травления типа {221},

{331} и {441}. Данные плоскости самоформируются в результате наиболее быстрого травления кристалла именно в этих направлениях. Основным хорошо себя зарекомендовавшим методом борьбы с угловыми растравами вплоть до настоящего времени оставалось применение дополнительных компенсирующих элементов в исходной литографической маске [58]. А именно, на внешних углах исходной маски формировались дополнительные выступы, которые при получении глубокой мезаструктуры постепенно стравливались до полного исчезновения. Данный метод абсолютно неприменим при создании нанообъектов по одной простой причине. Вследствие дифракционного предела и размытия литографических рисунков на выступающих углах создать дополнительные прецизионные компенсирующие выступы еще меньших размеров представляется непреодолимой трудностью.

Сравнительно недавно появился еще один способ по предотвращению паразитного растравливания выступающих углов, основанный на пассивации высокоиндексных поверхностей молекулами органических растворителей. Известно, что добавление в растворы КОН спиртов и других растворителей приводит к подавлению травления на выступающих углах мезаструктур [59] и улучшает морфологию поверхности, т.к. органические молекулы преимущественно адсорбируются на высокоиндексных плоскостях быстрого травления (набор плоскостей типа $(hh1)$), что приводит к пассивации поверхности и замедлению процесса травления на выступающих углах.

Нами были выполнены исследования по модификации травителя на основе аммиака путем добавления органических растворителей (трет-бутанол и изопропиловый спирт). В результате уменьшения величины подтравов на выступающих углах должна была улучшиться анизотропия латерального травления под напряженные пленки. Установлено, что при концентрациях данных растворителей в 3,7 % растворе $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$ более 5 % процесс травления кремния замедляется настолько, что можно говорить о его остановке. Травление кремния начинает идти активно при концентрациях органических растворителей

около 0,5 %. Однако селективность травления p^+ -Si относительно слаболегированного кремния падает на порядок. По этой причине становится невозможным формирование трехмерных объектов на основе напряженных p^+ -SiGe/Si пленок. С целью возможного увеличения селективности травления и уменьшения подтравов на выступающих углах мезоструктур в водных растворах аммиака необходимо проведение дополнительных исследований по влиянию неорганических поверхностно-активных веществ на процесс травления.

1.4. Формирование и исследование свойств SiGe/Si микроспиралей

Известно, что монокристаллические полупроводниковые материалы обладают ярко выраженной анизотропией упругих свойств, которые принято характеризовать модулем Юнга E и модулем сдвига G . Например, значение модуля Юнга для Si и Ge [33] в направлении $[100]$ в 1,3 раза меньше, чем в направлении $[110]$. Именно знание ориентационных зависимостей упругих свойств материалов позволяет более правильно рассчитывать характеристики микроэлектромеханических устройств, а также учитывать влияние механических напряжений на процесс формирования квантовых точек [5, 60]. Из обобщенного закона Гука следует, что модули упругости и сдвига связаны между собой простым отношением $E = G \cdot 2(1 + \nu)$, где ν - коэффициент Пуассона, учитывающий поперечную деформацию образца. Отметим, что при рассмотрении анизотропных кристаллических материалов принято использовать два различных коэффициента Пуассона: $\nu_{||}$ - поперечная деформация материала учитывается вдоль края сворачивания (вдоль формирующейся трубки), $\nu_{\perp}$ - поперечная деформация учитывается в направлении нормали поверхности сворачиваемой пленки. Ранее [61] было продемонстрировано, что модули упругости и коэффициенты Пуассона для кремния и германия на поверхностях (100) и (110) сильно зависят от кристаллографической ориентации.

В таблице 1.3 представлены графики распределения модуля Юнга и коэффициента Пуассона в плоскости кремния ориентации (100), (110) и (111), построенные в полярной системе координат. При расчете использовался обобщенный закон Гука для анизотропных сред в тензорной форме $\sigma = C : \varepsilon$ (где тензор напряжений σ линейно зависит от тензора деформаций ε , и эта зависимость определяется тензором коэффициентов упругости C [62]). Из рисунков видно, что в случае поверхности (100) зависимости модуля Юнга для Si и Ge имеют минимумы в направлениях типа $\langle 100 \rangle$, а при ориентации поверхности (110) минимальные значения E достигаются в направлениях типа $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$. В то время как зависимости $\nu_{||}$, наоборот, имеют в соответствующих направлениях свои максимальные значения. В случае поверхности (111) распределение упругих коэффициентов E и $\nu_{||}$ носит изотропный характер, т.е. данные величины не зависят от кристаллографической ориентации в плоскости данной поверхности [63]. Направления, которые соответствуют минимальным и максимальным значениям модуля Юнга, в литературе [60] принято называть соответственно “мягкими” и “жесткими” направлениями. Т.е. подразумевается, что в определенных направлениях материал обладает наименьшей и максимальной жесткостью.

Анизотропия механических свойств должна приводить к тому, что освободившаяся от связи с подложкой двухслойная пленка будет по-разному сворачиваться в различных кристаллографических направлениях. Ранее в работе [10] было показано, что напряженные пленки InGaAs/GaAs при их отсоединении от подложки преимущественно сворачиваются в сторону направлений с наименьшей жесткостью. Нами было установлено, что напряженные двухслойные пленки SiGe/Si [27-30] ведут себе аналогичным образом, как и пленки на материалах A^3B^5 . И хотя анизотропия модуля Юнга на поверхности кремния (100) составляет всего 23 %, этого вполне достаточно для устойчивого формирования объемных спиралей. В случае подложек ориентации (100) двухслойные пленки стремятся свернуться в направлениях типа $\langle 100 \rangle$, тогда как на подложках кремния (110) напряженные пленки SiGe/Si сворачиваются во взаимно перпендикулярных направлениях типа $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$.

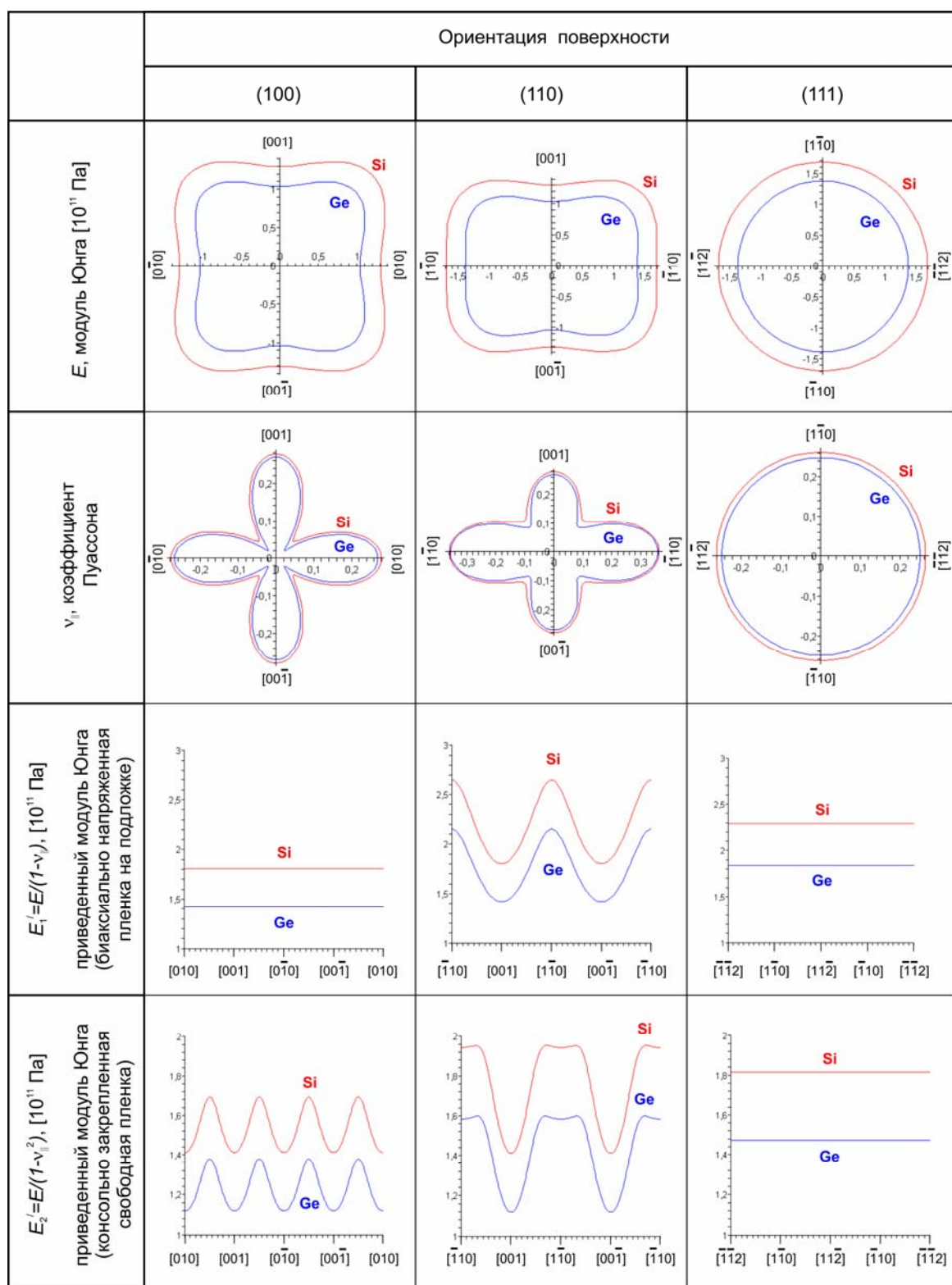


Таблица. 1.3. Анизотропия механических свойств Si и Ge в плоскости поверхностей (100), (110) и (111). Графики модулей Юнга и коэффициентов Пуассона построены в полярных координатах. Приведенные модули Юнга представлены в виде развертки полярной системы координат против часовой стрелки.

Объяснить экспериментально наблюдаемые факты сворачивания пленок именно в “мягких” направлениях можно также с точки зрения упругой релаксации внутренних механических напряжений. Согласно основным принципам механического и термодинамического равновесия отсоединившаяся пленка должна занять такое состояние, при котором сумма всех действующих на нее сил будет равна нулю, а внутренняя энергия упругой деформации примет свое минимально возможное значение. На сегодняшний день уже хорошо исследовано, как распределяются механические деформации в выращенных на массивных подложках тонких напряженных пленках, подвергающихся биаксиальному сжатию или растяжению. В случае биаксиальных напряжений в напряженной эпитаксиальной пленке энергия упругой деформации на единицу площади может быть записана [39, 62]:

$$W_{упр} = \frac{2G(1+\nu)}{(1-\nu)} \varepsilon^2 d = \frac{E}{(1-\nu)} \varepsilon^2 d = E' \varepsilon^2 d$$

где G , E и ν - соответственно модуль сдвига, модуль Юнга и коэффициент Пуассона, ε - двумерная (плоская) упругая деформация в пленке, возникающая из-за разницы параметров решетки пленки и подложки. Величину $E' = E/(1-\nu)$ можно рассматривать как некий приведенный (эффективный) модуль упругости. Поскольку мы рассматриваем влияние анизотропии механических свойств именно в плоскости исходной пленки (жесткость которой в дальнейшем и задает направления преимущественного сворачивания), то при расчете $W_{упр}$ необходимо выбрать коэффициент Пуассона $\nu_{||}$, учитывающий поперечную деформацию материала в плоскости пленки вдоль края ее сворачивания. Это позволит правильно учесть влияние анизотропии упругих свойств на процесс сворачивания напряженных монокристаллических пленок. В таком случае выражение для энергии упругой деформации примет вид

$$W_{упр} = \frac{E}{(1-\nu_{||})} \varepsilon^2 d = E'_1 \varepsilon^2 d .$$

В таблице 1.3 представлены полученные нами графики распределения приведенного модуля упругости E_1' для всех трех плоскостей в виде развертки полярной системы координат против часовой стрелки. Из полученных результатов следует, что энергия упругой деформации в пленке не зависит от кристаллографической ориентации в случае поверхностей (100) и (111). Только на поверхности (110) имеется два заметных минимума в направлениях типа $\langle 100 \rangle$ [63]. Отсутствие анизотропии $W_{упр}$ на поверхности (100) плохо согласуется с экспериментальными данными и предположением, что напряженной двухслойной пленке энергетически выгодно сворачиваться в сторону “мягких” направлений. На самом деле при рассмотрении анизотропии энергии упругой деформации необходимо иметь в виду, что как только мы отсоединяем пленку от подложки, в ней моментально начинается перераспределение упругих напряжений. Технологические особенности формирования трубок таковы, что отсоединившаяся от подложки напряженная пленка имеет жесткое консольное закрепление на подложке вдоль края вытравленной мезаструктуры. Предполагаем, что такое жесткое закрепление пленки на границе с подложкой полностью исключает релаксацию внутренних механических напряжений вдоль края вытравленной мезаструктуры (т.е. деформация в направлении границы закрепления пленки к подложке равна нулю). Тогда согласно закону Гука приведенный модуль Юнга примет вид $E_2' = E/(1 - \nu_{||}^2)$ [64], а энергия упругой деформации запишется как.

$$W_{упр} = \frac{E}{(1 - \nu_{||}^2)} \varepsilon^2 d = E_2' \varepsilon^2 d$$

Нами были выполнены расчеты значений E_2' в зависимости от кристаллографической ориентации, которые показали (таблица 1.3), что для поверхностей (100) и (110) минимальные величины приведенного модуля Юнга соответствуют “мягким” направлениям с наименьшей жесткостью. Из этого следует, что минимум энергии упругой деформации в отсоединившейся от подложки пленке совпадает с направлением наименьшей жесткости

материала. В случае пленок, выращенных на подложках (111), таких направлений не существует в силу однородного распределения упругих свойств в плоскости поверхности.

Наиболее наглядно продемонстрировать влияние анизотропии упругих свойств и направленного травления на процесс сворачивания напряженных пленок можно на примере формирования объемных микроспиралей. Экспериментально установлено [27-30], что если при помощи литографии и химического травления на подложке кремния (100) изготовить длинную узкую полоску напряженной двухслойной p^+ -SiGe/Si пленки, ориентированную под углом к “мягкому” направлению $\langle 100 \rangle$ (рисунок 1.6.а), то, отсоединившись от подложки, она свернется в объемную спираль. Из схематичного рисунка 1.6.а видно, что на подложке (100) свободная полоска напряженной пленки сворачивается в “мягком” направлении типа $\langle 100 \rangle$. При этом ось спирали будет совпадать с направлением, имеющим минимальную жесткость, а энергия упругой деформации в пленке примет свое наименьшее значение. Шаг между витками спирали h определяется углом разориентации φ между полоской SiGe/Si и направлением сворачивания (рисунок 1.6.а):

$$h = \pi \cdot D \cdot \operatorname{tg} \varphi .$$

В данном выражении отсутствует еще один важный параметр, который необходимо учитывать при проектировании исходной литографической мезоструктуры, а именно, ширину сворачиваемой полоски W . Очевидно, что если сворачивать достаточно широкую полоску напряженной пленки, то каждый последующий виток спирали будет нахлестываться на предыдущий, в результате чего сформируется трубка со спиралеобразной стенкой. Поэтому, для того чтобы получались объемные спирали, должно выполняться следующее условие

$$W < \pi \cdot D \cdot \sin \varphi .$$

На рисунке 1.6.б представлены две фотографии микроспиралей диаметром 1,8 мкм с различным шагом, изготовленные из одной и той же напряженной двухслойной пленки.

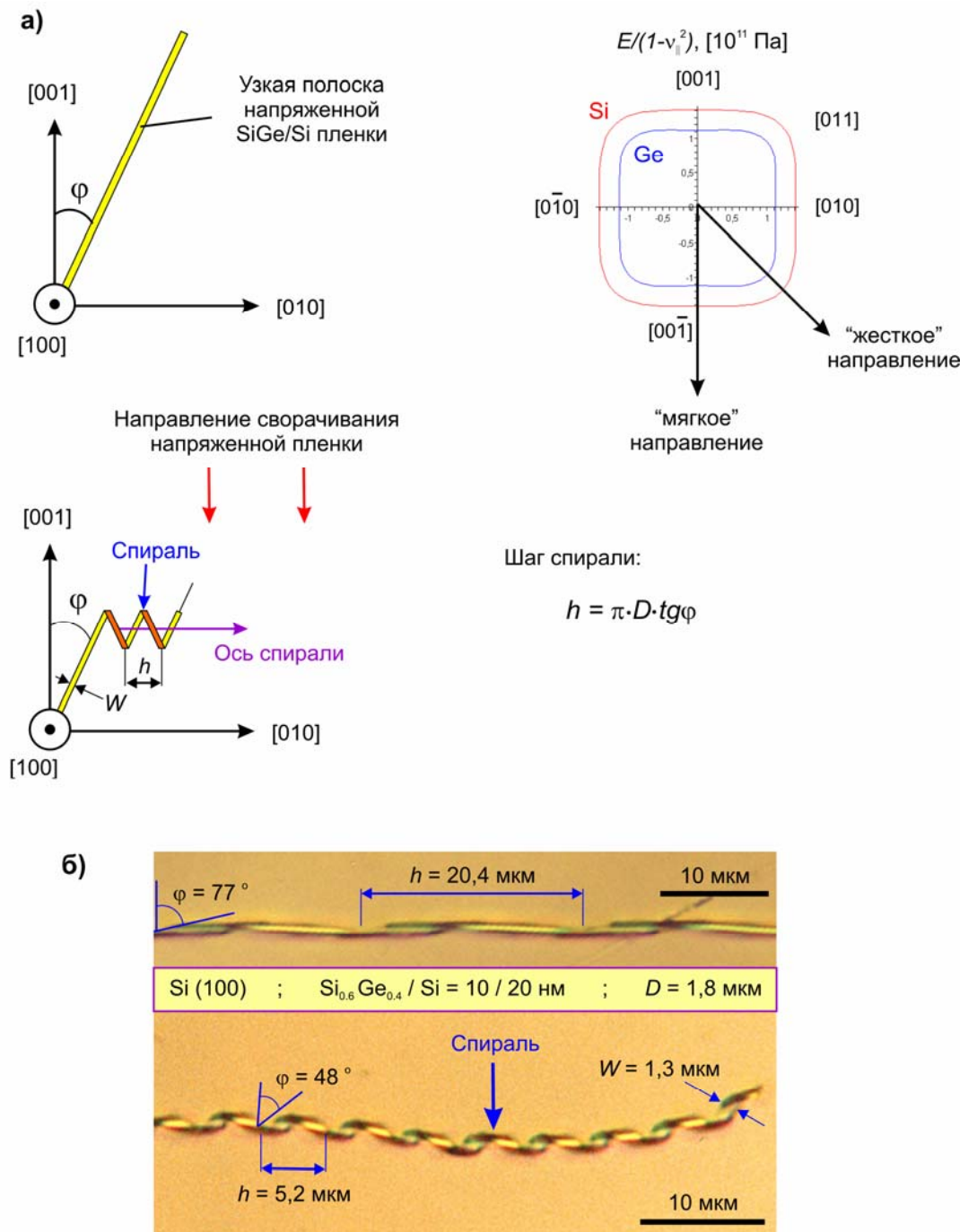


Рис. 1.6. а) Схематичная иллюстрация процесса формирования спирали. На рисунке также представлены график распределения приведенного модуля Юнга на поверхности (100) и формула для расчета шага спирали. б) Фотографии микроспиралей диаметром 1,8 мкм с различным шагом витков. Толщины слоев в исходной $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}/\text{Si}$ двухслойной пленке составляют, соответственно 10 и 20 нм.

Наблюдается строгая корреляция того, что с увеличением угла отклонения исходной полоски от направления оси спирали происходит уменьшение шага спирали.

Было показано [29, 30], что трубки и спирали (рисунок 1.7.а и 1.7.б) с диаметрами от 13 мкм до 70 нм являются проводящими. В качестве примера рассмотрим микроспираль, фотография которой представлена на рисунке 1.7.а. Перечислим геометрические параметры первой спирали: диаметр 13,15 мкм, 8 витков, шаг между витками 10 мкм, длина спирали между контактами 80 мкм, ширина свернутой полоски 7,3 мкм и толщина двухслойной пленки приблизительно 124 нм (с учетом уменьшения толщины верхнего p^+ -Si слоя во время травления). Измерение сопротивления спиралей проводилось следующим образом. Сформированные спирали при помощи механического манипулятора отделялась от кремниевой подложки и переносилась на сапфировую пластину, на которой предварительно были изготовлены In-ые контактные площадки. После закрепления концов спиралей на контактных площадках при температуре 250 °C производилось вжигание индия. В результате исследовавшиеся спирали находилась на диэлектрической подложке и имели электрические контакты (рисунок 1.7.б). Измеренное значение сопротивления спирали составляет 10 кОм (рис. 1.7.а.), что согласуется с параметрами объемного материала, имеющего соответствующие геометрические размеры и подвижность дырок $50 \text{ см}^2/\text{Вс}$ при $p^+ = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [65]. При этом сопротивление на квадрат исходной структуры толщиной 140 нм при уровне легирования $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ равняется 0,1 кОм/□, тогда как в случае структуры толщиной 7 нм с концентрацией бора $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ сопротивление на квадрат составляет 0,27 кОм/□. Отдельно следует отметить, что SiGe/Si спирали обладают высокой механической прочностью и упругостью. Это было продемонстрировано при переносе микроспиралей с кремниевой подложки на сапфировую пластину. Например, показанная на рисунке 1.7.а спираль не разрушалась при изгибе на угол более чем 90° (рис. 1.7.в) и могла значительно растягиваться в длину (до 50 %). После снятия внешнего механического воздействия спирали принимали свою первоначальную форму. Такие гибкие проводящие

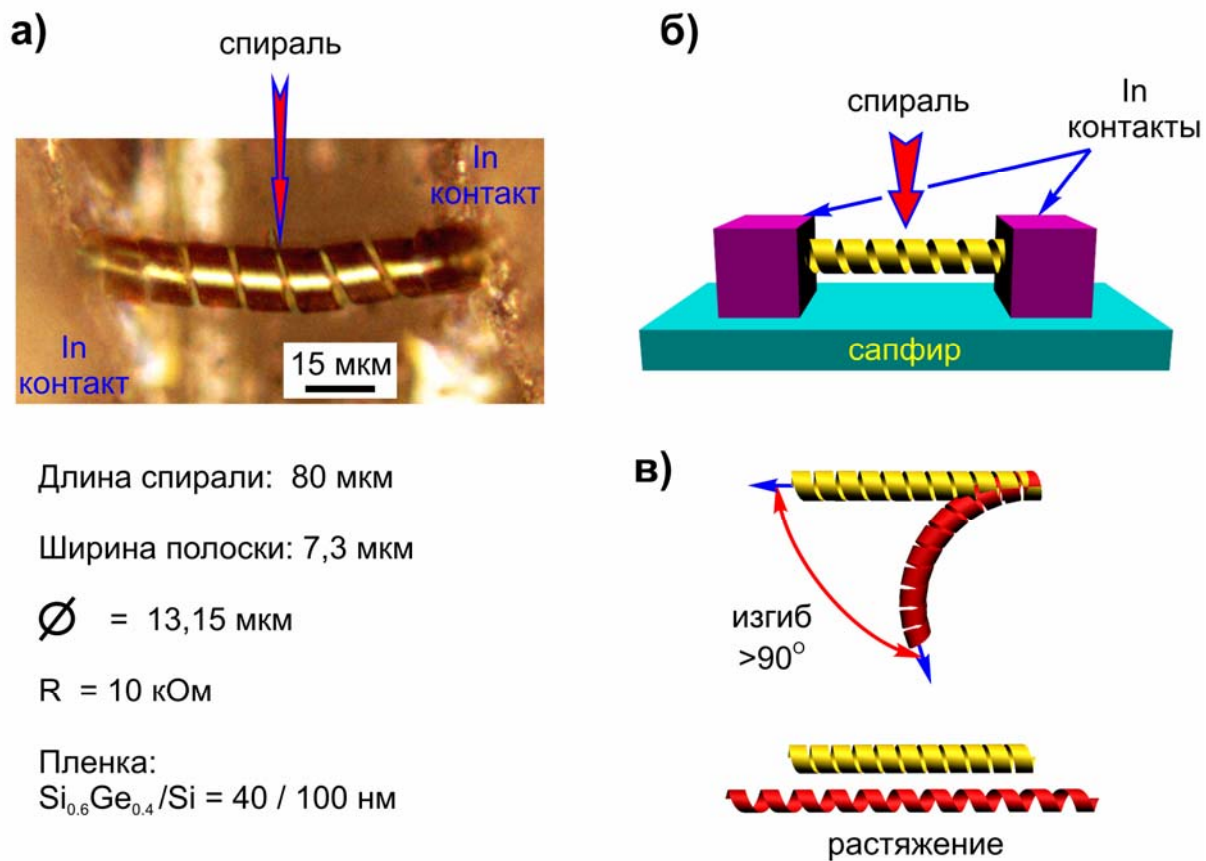


Рис. 1.7. а) Фотографии микроспиралей диаметром 13,15 мкм. б) – схематичное изображение микроспирали с In электрическими контактами; в) – схематичные рисунки изогнутой и растянутой спирали.

объемные спирали могут быть использованы при создании катушек индуктивностей, игл зондовых микроскопов, подвижных соединений, элементов сенсорных и исполнительных микроэлектромеханических устройств и роботов.

1.5. Формирование SiGe/Si нанотрубок

В параграфе 1.2 были рассмотрены полученные нами результаты по созданию нанотрубок на основе напряженных пленок SiGe/Si, выращенных методами молекулярно-лучевой эпитаксии (таблица 1.1) и химического осаждения из газовой фазы (таблица 1.2). Отметим, что проведенная работа по формированию нанотрубок позволила установить оптимальные условия травления жертвенного слоя, необходимые для воспроизводимого получения трубок из напряженных SiGe/Si пленок. С точки зрения нанотехнологии наиболее значимыми и интересными являются результаты по созданию SiGe/Si трубок нанометровых размеров. Из выражения 1.1 следует, что уменьшение толщины двухслойной пленки, а также увеличение рассогласования постоянных решеток между двумя материалами должно привести к уменьшению диаметра формирующихся трубок. Исходя из этого, нами была выращена структура [28-30], в которой толщины нижнего p^+ -Si_{0.2}Ge_{0.8} и верхнего p^+ -Si слоев составляли 2 нм и 5 нм, соответственно. Толщина кремниевого слоя выбиралась таким образом, чтобы исключить его полное стравливание за время формирования трубок. В качестве жертвенного слоя использовалась подложка кремния (100) n-типа. На рисунке 1.8.а представлено изображение двух субмикронных трубок диаметром 0,1 мкм, полученное на сканирующем электронном микроскопе Stereoscan-S2. Следует отметить, что в отличие от всех предыдущих случаев (таблицы 1.1 и 1.2) диаметр полученных нанотрубок в 3 раза меньше расчетного значения. Белой сплошной линией в нижней части снимка отмечен участок, для которого на рисунке 1.8.б построено поперечное сечение образца.

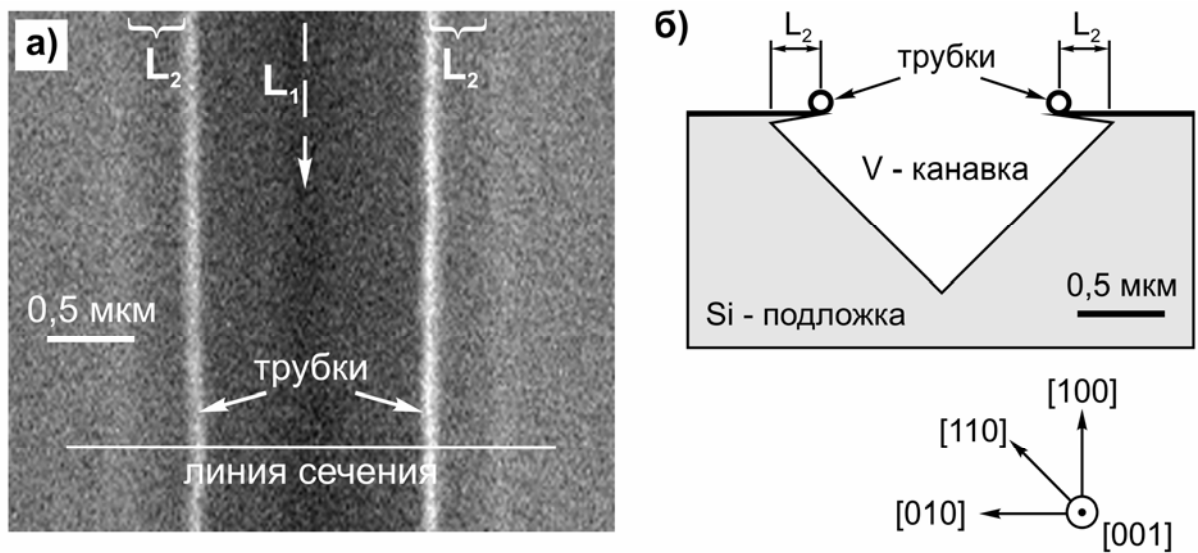


Рис. 1.8. *а* – изображение двух трубок диаметром 0,1 мкм, полученное на сканирующем электронном микроскопе Stereoscan-S2. Толщины слоев в исходной $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}/\text{Si}$ двухслойной пленке составляли, соответственно 2 и 5 нм; *б* - вертикальное сечение образца, выполненное вдоль белой линии на рисунке 1.8.а. L_1 – дно V-образной канавки. L_2 - несвернувшиеся участки освобожденной от связи с подложкой пленки с сформированными на концах трубками.

Сравнение рисунков 1.8.а и 1.8.б позволяет более отчетливо представить некоторые особенности процесса формирования трубок. Белой пунктирной линией L_1 (рисунок 1.8.а) обозначено дно V-канавки, полученной в результате химического травления жертвенной подложки. Процесс травления можно описать следующим образом. Травитель, проникая через сформированные в гетероструктуре при помощи литографии окна вдоль направления $\langle 100 \rangle$, начинает вытравливать подложку. Поскольку скорость травления в направлениях $\langle 100 \rangle$ в несколько раз больше, чем в направлениях типа $\langle 110 \rangle$, то формируется канавка V-образной формы, грани которой являются плоскостями $\{110\}$. Следует помнить, что по сравнению с плоскостями типа $\{111\}$ огранка ямки травления плоскостями $\{110\}$ менее совершенна из-за низкой разницы скоростей травления в $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ направлениях. Очевидно, что анизотропия травления и упругих свойств накладывает ограничение на возможность формирования трубок вдоль кристаллографических направлений, отличных от направлений типа $\langle 100 \rangle$. Найдем количество витков в трубках, изображенных на рисунках 1.8.а и 1.8.б. Разделив расстояние от центра V-канавки до центра трубки на величину πD , мы получим, что в обеих трубках примерно по два витка.

Еще одной интересной особенностью снимка 1.8.а является наличие двух темных отмеченных символами L_2 областей, которые находятся между сформированными трубками и границей подтравки подложки под двухслойной пленкой. Происхождение этих контрастных участков мы объясняем тем, что в ходе травления материал жертвенного слоя на границе с двухслойной пленкой удаляется медленнее, чем в объеме. В результате чего под двухслойной пленкой некоторое время остается тонкий слой кремния, препятствующий сворачиванию пленки в трубку. Однако при величине ускоряющего напряжения 20 кВ электроны проникают сквозь подвешенную трехслойную структуру, что и приводит к возникновению контраста на СЭМ-изображении. Наличие тонкого слоя кремния под p^+ -SiGe/Si пленкой мы связываем как с анизотропией травления кремния в водном растворе аммиака [66], так и с газом, выделяющимся в ходе химической реакции. Собираясь под

нависающей над ямкой травления пленкой, газ может существенным образом затруднять доступ травителя к жертвенному слою на границе с двухслойной пленкой.

На рисунках 1.9.а и 1.9.в представлены изображения просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) сформированных нами SiGe/Si нанотрубок с внутренним диаметром 10 нм (трубки выступают за край подложки) [29, 30]. ПЭМВР изображения были сделаны на электронном микроскопе JEOL JEM 4000EX при рабочем напряжении 400 кВ. Получить, необходимые для таких исследований, выступающие за край подложки нанотрубки удалось при помощи раскалывания подложки с уже готовыми трубками. При раскалывании подложки на две части некоторые нанотрубки оставались закрепленными одним концом на подложке, а другим концом выступали за ее край. Данный способ получения выступающих за край подложки нанотрубок был впервые реализован авторами работы [10] при исследовании InGaAs/GaAs нанотрубок. Для изготовления нанотрубок мы использовали $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}/\text{Si}/\text{Ge}_{0.2}\text{Si}_{0.8} = 1/1/0,5$ нм трехслойную гетероструктуру толщиной 18 монослоев, где верхний $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ защитный слой предотвращал быстрое травление промежуточного кремниевого слоя. Необходимость введения такого защитного слоя была продиктована недостаточной селективностью химического травления по отношению к p^+ -кремнию. Как уже ранее отмечалось, даже небольшая добавка Ge в Si приводит к усилению стоп - эффекта [26]. Толщина верхней стенки нанотрубки (рис. 1.9.а), отмеченной буквой **A**, в два раза больше толщины нижней стенки - **B**, что говорит о наличии двух слоев напряженной пленки. На рисунке 1.9.б показан увеличенный в 12,5 раз фрагмент нанотрубки, обозначенный на рисунке 1.9.а белым пунктирным прямоугольником. На изображении отчетливо видны атомные плоскости $\{111\}$ с межплоскостным расстоянием 3,1 Å. Данная величина хорошо согласуется с расчетным значением, полученным по формуле определения межплоскостного расстояния d_{hkl} у кубических решеток с

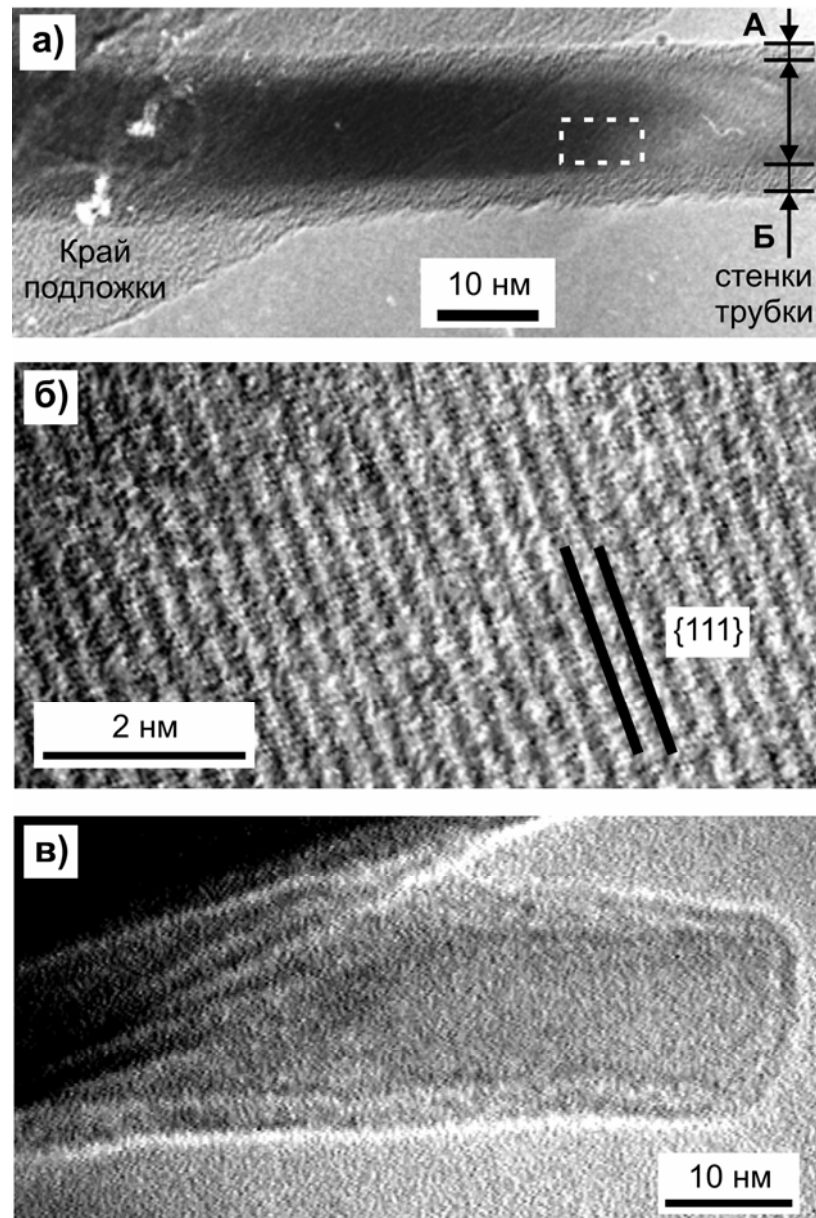


Рис. 1.9. ПЭМВР изображения: а) и в) – нанотрубок с внутренним диаметром 10 нм. Трубки изготовлены из трехслойной $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}/\text{Si}/\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ пленки с толщинами слоев, 1/1/0,5 нм соответственно. Верхний $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ защитный слой предотвращает быстрое травление промежуточного слоя кремния; б) - увеличенный в 12,5 раз фрагмент нанотрубки, отмеченный на рис. 1.9.а белым пунктирным прямоугольником.

элементарной ячейкой размером a :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}},$$

где h , k и l - индексы Миллера. В случае кремния с постоянной решетки $a=5,431 \text{ \AA}$ межплоскостное расстояние $d_{hkl}=d_{111}=3,135 \text{ \AA}$. Факт наблюдения атомных плоскостей на представленных ПЭМВР изображениях SiGe/Si нанотрубок говорит о том, что сформированные из одного витка двухслойной пленки нанотрубки имеют монокристаллические слои в стенках, т.е. полностью не окислились. Недавно авторам работы [67] в плазме дуги постоянного тока удалось синтезировать несколько кремниевых нанотрубок с размерами менее 35 нм. При помощи сканирующего туннельного микроскопа ими было продемонстрировано, что Si трубки не содержат окисла и могут обладать металлическим или полупроводниковым типом проводимости в зависимости от хиральности. Как и для предыдущей структуры, установлено сильное уменьшение экспериментального значения (10 нм) диаметра нанотрубок по сравнению с расчетным значением (100 нм). Изменение значений упругих констант для SiGe/Si пленок нанометровой толщины не приводит к резкому уменьшению расчетного значения диаметра нанотрубок. Ранее сильное уменьшение диаметра нанотрубок от расчетного значения наблюдалась при сворачивании сверхтонких пленок InGaAs/GaAs толщиной несколько монослоев [10]. Возможно, это объясняется тем, что при переходе к двухслойным пленкам толщиной несколько десятков монослоев заметный вклад в процесс сворачивания напряженной гетероструктуры дают поверхностные напряжения и реконструкция поверхности. В настоящее время опубликован ряд теоретических работ [64, 68, 69, 70], в которых исследовались такие свойства нанооболочек на основе напряженных тонких пленок, как изгибная жесткость и зависимость кривизны изгиба структур от толщин и упругих констант пленок. В работе [68] было показано, что на процесс сворачивания напряженных Ge/Si (001) пленок с реконструкцией поверхности типа (2×1) значительное влияние могут оказывать димеры, приводящие к возникновению анизотропии поверхностных механических напряжений. В случае, если направление замкнутых связей димеров в верхней кремниевой пленке совпадает с направлением сворачивания, а в нижнем слое германия перпендикулярно, то при толщинах

двухслойной пленки 1 нм расчетный диаметр Ge/Si нанотрубок должен быть в 1,5 раза меньше значения, предсказываемого классической теорией упругости по формуле (1.1). В другой работе [69] авторы методом молекулярной динамики показали, что при учете поверхностной энергии значения радиуса изгиба InGaAs/GaAs трубок будет на 30% меньше, чем предсказывает классическая теория упругости. Другой возможной причиной уменьшения диаметра SiGe/Si нанотрубок по сравнению с расчетным значением может быть окисление SiGe слоя (внешний слой трубки) во время жидкостного травления жертвенной подложки кремния. Известно, что слои окисла на кремнии и германии имеют значительные механические напряжения сжатия [71], которые приводят к заметному изгибу даже толстых подложек. В нашем случае окисел, формирующийся на внешней стороне сворачивающейся двухслойной SiGe/Si пленки, будет дополнительно растягивать SiGe слой и тем самым еще сильнее изгибать пленку вовнутрь. В пользу существования тонких слоев окисла на поверхности p^+ -SiGe/Si трубок говорит, во-первых, теория остановки травления кремния в щелочных растворах на сильнолегированных бором слоях: возникающий на поверхности кремния тончайший слой анодного окисла препятствует дальнейшему травлению кремния. Кроме того, недавние исследования методами просвечивающей микроскопии и спектроскопией потерь энергии электронов p^+ -SiGe/Si и InGa/GaAs микротрубок [72] показали наличие на их поверхности тонких слоев окисла. Тогда возникает вопрос, а почему же полностью не окислился внутренний слой кремния? Дело в том, что атомы кремния на внутренней поверхности свернутой пленки сжаты, а в этом случае кремнию становится невыгодно вступать в реакцию окисления [73]. Впервые эффект уменьшения диаметра за счет окисления сворачивающейся напряженной пленки с внешней стороны трубок был продемонстрирован в работе [74] на системе напряженных металлических пленок Ti/Au. Авторами было показано, что окисление нижнего напряженного слоя титана во время травления жертвенного слоя Al в водном растворе KOH приводит к уменьшению диаметра металлических Ti/Au нанотрубок в несколько раз.

На сегодняшний день наименьший диаметр полученных нанотрубок на основе напряженных пленок SiGe/Si составляет 10 нанометров. Ожидается, что при сворачивании

двухслойных пленок толщиной несколько монослоев и оптимизации процесса травления жертвенного слоя будут получены SiGe/Si нанотрубки с внутренним диаметром менее 5 нм.

1.6. Выводы

1. Впервые осуществлено контролируемое отсоединение SiGe/Si пленок от кремниевой подложки, которые под действием внутренних упругих напряжений были преобразованы в микро- и нанооболочки (трубки, спирали, желоба и конструкции сложной формы). Продemonстрировано, что напряженные пленки толщиной 2,5 нм сворачиваются в трубки-свитки с монокристаллическими стенками и рекордно малым диаметром 10 нм. Данные результаты получены за счет оптимизированной последовательности расположения слоев, использования сильного легирования напряженных пленок бором ($p^+ = 10^{20} \text{ см}^{-3}$) и селективного (10^4) травления жертвенной слаболегированной подложки кремния в водном растворе аммиака. Именно данный подход в изготовлении SiGe/Si нанооболочек к настоящему времени стал общепринятым.
2. Исследования выступающих за край подложки SiGe/Si нанотрубок с внутренним диаметром 10 нм методом ПЭМВР позволили выявить атомные плоскости типа $\{111\}$, что свидетельствует о монокристаллической структуре стенок нанотрубок. Экспериментально установлено, что сильнолегированные бором p^+ -SiGe/Si трубки и спирали с диаметрами от 100 нм до 13 мкм являются проводящими. Обнаружено, что отсоединенные от подложки свободные спирали способны растягиваться и изгибаться на угол до 90° , а после снятия внешней механической нагрузки принимать исходную форму.
3. Установлена зависимость диаметра трубок (оболочек) от толщины слоев в p^+ -SiGe/Si пленке и величины внутренних напряжений, вызванных рассогласованием постоянных решеток материалов.
 - Показано, что микротрубки, сформированные из напряженных p^+ -SiGe/Si пленок толщиной 9 - 140 нм, имеют диаметры в диапазоне от 0,6 мкм до 20 мкм, которые

совпадают с расчетными значениями, полученными согласно континуальной теории упругости с точностью $\pm 5\%$.

- Сворачивание напряженных пленок SiGe/Si с толщиной от 7 нм до 2,5 нм приводит к формированию нанотрубок, диаметр которых, соответственно в 3-10 раз меньше, чем предсказывает континуальная теория упругости. Приведены возможные причины отличия теоретических и экспериментальных результатов.
4. Исследованы особенности формирования трёхмерных микро- и наноструктур на основе напряженных p^+ -SiGe/Si плёнок, выращенных методами молекулярно-лучевой эпитаксии и химического осаждения из газовой фазы. Показано, что при изготовлении трёхмерных структур исходные p^+ -SiGe/Si гетероструктуры, выращенные методом химического осаждения из газовой фазы, имеют существенное преимущество по сравнению с МЛЭ гетероструктурами, прежде всего за счёт меньшего содержания сквозных дефектов и большей химической стойкости при травлении.
 5. Проведены эксперименты, направленные на изучение влияния температуры водного раствора аммиака на процесс травления жертвенной подложки (слоя) кремния электронного типа (КЭФ40). Установлено, что снижение температуры аммиачного травителя с $+75\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к уменьшению шероховатости поверхности с 320 нм до 40 нм (8 раз) за счет того, что на поверхности подложки не образуются пузырьки газа. Из полученного значения энергии активации химической реакции кремния с водным раствором аммиака $E_a=46\text{ кДж/моль}$ следует, что гетерогенный процесс травления кремния в водных растворах аммиака лимитируется скоростью электрохимической реакции, а не механизмами диффузии (5-15 кДж/моль) реагентов и продуктов реакции вблизи поверхности раздела фаз жидкость - твердое тело.

Глава 2. Методы управляемого сворачивания напряженных пленок SiGe/Si в сложные трехмерные объекты и их сборки в конструкции

2.1. Введение

Интенсивные исследования последних десяти лет в области нанотехнологии показали, что для того чтобы осуществить переход с уровня создания “больших” микроструктур на новый уровень наноразмерных структур требуется кардинальное изменение существующих методов синтеза материалов, технологического и измерительного оборудования [75]. В первую очередь это связано с тем, что наноматериалы обладают новыми физическими, химическими и биологическими свойствами и связанными с ними явлениями. Необходимо найти такое сочетание методов физико-химического синтеза и инженерного проектирования, которое позволило бы контролировать положение частиц и объектов с атомной точностью наиболее простыми способами при максимальной автоматизации всех процессов. В связи с этим возникла новая парадигма получения материалов “снизу вверх”, основанная на принципах “самоорганизации” и “самосборки” вещества [1, 76]. В отличие от практикуемого в настоящее время подхода миниатюризации “сверху вниз”, концепция самоорганизации и самосборки основывается на том, что “крупные” структуры должны формироваться из более мелких элементов за счет использования физического и химического взаимодействия между материалами. В качестве хорошего примера эффективности подхода самосборки при создании работающих устройств могут служить достижения компании IBM, которая применила технологию “молекулярной самосборки”, для формирования нанопроволок и каналов транзисторов флэш-памяти на основе нанокристаллов кремния с размерами меньше 20 нм [77, 78]. Метод самосборки позволил равномерно расположить нанокристаллы вдоль канала и выдержать одинаковые размеры, что привело к увеличению срока службы устройств и продолжительности сохранения заряда.

Внедрение методов самосборки трехмерных наноструктур позволит перейти от технологии изготовления МЭМС к наноэлектромеханическим системам и создать новое поколение гибридных машин, представляющих собой следующий этап развития нанотехнологии [79]. Наиболее перспективными элементами и узлами (например, балки и каркасы, молекулярные подшипники и шестеренки, валы и зубчатые передачи) наномашин будущего принято считать углеродные нанотрубки и органические молекулы. Тем не менее, несмотря на огромное количество вложенных средств в разработку методов синтеза и организации процессов сборки, углеродные нанотрубки так и остаются на уровне “перспективных” материалов, в том числе и из-за того, что технология получения углеродных нанотрубок плохо стыкуется с технологией изготовления полупроводниковых интегральных схем и микроэлектромеханических систем. Именно интеграция нового и старого в единое целое при условии хорошей совместимости должна обеспечить “безболезненный” переход к нанотехнологиям с наименьшими затратами. В этой связи разработанная в ИФП СО РАН технология формирования нанооболочек на основе самосворачивающихся напряженных пленок InGaAs/GaAs [10] и SiGe/Si [29, 30] приобретает все наибольшую актуальность и значимость. Опираясь на передовые достижения в области создания эпитаксиальных полупроводниковых гетероструктур, данная технология одновременно несет в себе элемент самоформирования трехмерных наноструктур, а именно, способность тонких напряженных пленок при отсоединении от подложки самосворачиваться в прецизионные нанооболочки. Отметим, что предложенный нами метод получения микро- и нанооболочек на основе сильнолегированных бором напряженных пленок p^+ -SiGe/Si включает в себя ряд процессов эпитаксиального роста, литографии и травления, которые полностью соответствуют требованиям и возможностям современной технологии ИС и МЭМС. Однако, для того чтобы p^+ -SiGe/Si оболочки смогли “выйти” за стены лаборатории и начать использоваться в качестве рабочих элементов электронных и механических устройств, нам необходимо было научиться контролировать все этапы процесса их

формирования. Наиболее остро стояла проблема одновременного и спонтанного сворачивания напряженных пленок с разных сторон литографически сформированной мезаструктуры. Очевидно, что если пленка будет сворачиваться в произвольном направлении, то будет невозможно предугадать ни месторасположение, ни конфигурацию формирующихся оболочек. Поэтому необходимо было разработать простой и эффективный метод направленного сворачивания напряженных пленок SiGe/Si в микро- и нанооболочки с заданными размерами и точным позиционированием на подложке. Кроме того, анализ возможных вариантов изготовления элементов микроэлектромеханических устройств на базе SiGe/Si микро- и нанооболочек показал, что требуется не только сворачивать напряженные пленки в заданном направлении, а уметь формировать из них объекты более сложной трехмерной геометрии чем трубка-свиток, а затем осуществлять их сборку в сложные конструкции.

В этой главе диссертации дается подробное описание предложенного и реализованного нами нового метода направленного сворачивания напряженных пленок SiGe/Si, который основан на использовании высокой анизотропии травления подложки (жертвенного слоя) кремния. При помощи данного метода и использования специальной топологии литографического рисунка, созданного в исходной гетероструктуре, был реализован способ самосборки напряженных SiGe/Si пленок в сложные трехмерные оболочки и конструкции на их основе. Показано, что применение предложенных подходов направленного сворачивания и самосборки позволяет организовать массовое формирование SiGe/Si оболочек и их комплексов, имеющих заданные размеры, форму и расположение на подложке.

2.2. Разработка метода направленного сворачивания напряженных SiGe/Si пленок, основанного на анизотропии травления кремния

Одним из ключевых моментов технологии массового формирования прецизионных микро- и нанооболочек с регулярным расположением на подложке является проблема направленного сворачивания напряженных пленок в заданном направлении. Для того, чтобы процесс формирования трубок был управляемым, необходимо уметь задавать направление, в котором литографически структурированная планарная пленка будет сворачиваться в трубку, и затем точно позиционироваться на подложке.

В первую очередь проблема связана с тем, что при равномерном травлении жертвенного слоя по контуру литографически сформированной мезаструктуры пленка начинает сворачиваться со всех сторон одновременно. Этот процесс является неконтролируемым и приводит к формированию трубок, хаотично расположенных на подложке, а в некоторых случаях и к разрушению трубок. В то же время решение данной проблемы позволит перейти не только к широкому практическому использованию трубок, но и откроет доступ к изучению их электрических и механических свойств. Ранее были разработаны два метода направленного сворачивания InGaAs/GaAs гетероструктур и формирования из них трубок и трехмерных оболочек сложной конфигурации [80-82]. В первом методе [80, 82] управление процессом сворачивания осуществляется при помощи перфорирования линий литографического рисунка по его контуру. Второй [81] из них основан на использовании многоуровневой литографии с точным совмещением и последовательным созданием рисунков в различных слоях напряженной InGaAs/GaAs гетероструктуры. Оба метода опираются на возможности литографии и хорошо себя зарекомендовали при работе с трехмерными микрообъектами. Тем не менее, при переходе к наноразмерам они имеют те же самые ограничения, что и планарная ИС технология. Таким образом, для формирования SiGe/Si трубок и сложных трехмерных оболочек требовалось

разработать простой и устойчивый способ сворачивания исходной структурированной планарной пленки в заданном направлении, который продолжал бы эффективно работать при переходе от микро- к наноразмерам.

На рисунке 2.1 показан результат неуправляемого процесса получения SiGe/Si трубок, когда исходная прямоугольная пленка сворачивается с четырех сторон одновременно. Наиболее существенным дестабилизирующим фактором является интенсивное травление жертвенной подложки кремния на внешних выступающих углах мезоструктуры, в результате которого сворачивание структурированной напряженной пленки начинается именно с углов. При этом нельзя заранее предсказать, на каких сторонах прямоугольника сформируются первые трубки, т.к. изогнутые уголки препятствуют однородному сворачиванию бипленки с различных краев фигуры. Очевидно, что при такой низкой управляемости процесса сворачивания становится невозможным создание высокоупорядоченных массивов длинных свободных трубок, ориентированных в заданном направлении, а также оболочек более сложной трехмерной конфигурации [81]. Следует отметить, что СЭМ изображение было получено при величине ускоряющего напряжения 30 кВ, когда свободные SiGe пленка и трубки прозрачны для электронов. Это позволяет наблюдать на СЭМ-изображении не только трубки, но и ограненные ямки травления, сформированные в результате АТ жертвенной подложки кремния. Отметим еще раз, что скорость травления кремния в слабом водном растворе аммиака убывает в зависимости от кристаллографического направления в порядке $\{100\} > \{110\} > \{111\}$, а максимальное отношение скоростей травления достигается между направлениями $[001] : [111] = 25 : 1$ [25].

В диссертационной работе было предложено использовать для организации управляемого направленного сворачивания напряженных SiGe/Si пленок анизотропию травления монокристаллической жертвенной подложки (слоя) кремния в водном растворе аммиака [83, 30]. Для успешной реализации данного способа направленного сворачивания необходимо было обеспечить такие условия травления, при которых скорость латерального

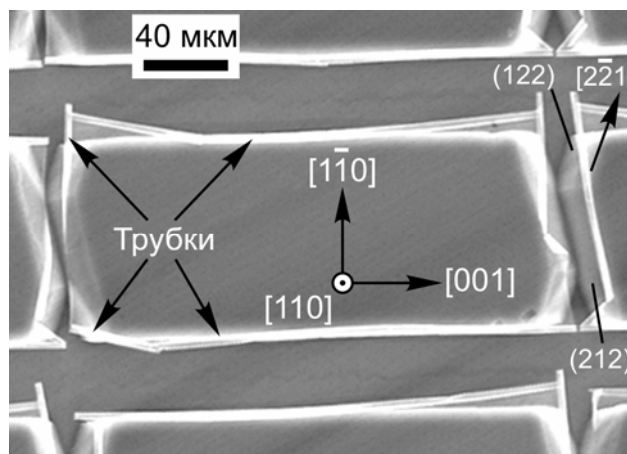


Рис. 2.1. Изображение SiGe-трубки диаметром 4.5 мкм, полученное на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). Толщина слоев $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}/\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ двухслойной пленки составляет 20/20 нм. Доступ травителя к подложке осуществлялся через сетчатое окно, выполненное в виде перпендикулярно пересекающихся прямых линий. Сворачивание напряженной пленки одновременно со всех сторон не позволяет получать массивы бездефектных трубок. СЭМ изображение было получено при величине ускоряющего напряжения 30 кВ, при котором свободные SiGe пленка и трубки прозрачны для электронов. Указаны плоскости быстрого травления (122) и (212), пересекающие поверхность (110) вдоль направлений типа $\langle 221 \rangle$.

травления подложки (жертвенного слоя) с одной стороны литографически структурированной пленки будет намного больше, чем на смежных краях фигуры. Тогда напряженная пленка начнет сворачиваться в направлении наибольшей скорости латерального травления подложки кремния. Существенно замедлить процесс сворачивания напряженной пленки можно с того края фигуры, вдоль которого во время травления формируется канавка с $\{111\}$ гранями. Или, другими словами, латеральное травление подложки будет подавлено с той стороны фигуры, которая совмещена с линией пересечения плотноупакованной атомной плоскости типа $\{111\}$ с поверхностью подложки. Поскольку процесс травления на гранях $\{111\}$ идет намного медленнее, чем в любом другом направлении, то это приводит к резкому снижению скорости латерального подтравливания под пленку, а, следовательно, и к существенному замедлению сворачивания структурированной напряженной пленки с этих краев.

2.2.1. Анизотропия латерального травления жертвенной подложки Si (110)

Кроме высокой pp^+ селективности травления, водные растворы аммиака обладают еще одним значительным достоинством - анизотропией травления. Далее будет показано, что АТ не только оказывает значительное влияние на весь процесс формирования микро- и нанооболочек на основе напряженных SiGe/Si гетероструктур, а также может быть использована для эффективного управления и организации сворачивания SiGe/Si пленок в прецизионные 3D структуры сложной конфигурации. Поэтому отдельно следует рассмотреть особенности и причины возникновения АТ.

Авторами работ [25, 50] было показано, что скорость травления слаболегированного (100) кремния в 3,7 % растворе $NH_4OH : H_2O$ составляет 25 мкм/час, тогда как отношения скоростей травления в направлениях $V_{[100]} : V_{[110]} = 3.33$ и $V_{[100]} : V_{[111]} = 25$. Известно, что на

протяжении нескольких десятилетий анизотропное травление монокристаллического кремния в щелочных растворах является одним из основных технологических приемов, успешно используемым для создания трехмерных конструктивных блоков микро- и нанoeлектромеханических устройств. Формирование трехмерных объектов с большими отношениями геометрическими размеров стало возможным благодаря тому, что наиболее плотноупакованные плоскости кремния типа $\{111\}$ (Таблица 2.1) травятся во много раз медленнее по сравнению с кристаллографическими плоскостями $\{100\}$ и $\{110\}$. Следует отметить, что, несмотря на все предпринятые попытки объяснить причину возникновения сильной анизотропии травления монокристаллического кремния в щелочных растворах, до сих пор не существует единой модели, дающей четкое и понятное объяснение всем наблюдаемым эффектам при травлении кремния. Тем не менее, анизотропия травления с успехом используется на практике для создания трехмерных кремниевых структур. В распоряжении технологов имеется большое количество неорганических и органических анизотропных травителей, которые позволяют изготавливать элементы микроэлектромеханических устройств. Существует несколько основных моделей, в которых сделаны попытки объяснить причины возникновения столь большой разницы скоростей травления кремния в зависимости от его кристаллографической ориентации. Перечислим некоторые из них. Во-первых, предполагалось [84], что анизотропия травления обусловлена химической активностью поверхностных Si связей. Во-вторых, считалось [85], что причина анизотропного травления заключается в очень быстром анодном окислении поверхности (111), в результате которого травление окисленной поверхности (111) идет с меньшей скоростью, чем свободной от окисла поверхности (100). Однако эксперименты [86, 87], выполненные с использованием сканирующей туннельной микроскопии, опровергают данную модель. Авторы этих работ утверждают, что источником анизотропии является более быстрая замена химических связей (Si-H на Si-OH) на уступах поверхности, чем на террасах $\{111\}$. Многие работы посвящены изучению влияния механизмов химического и

		Ориентация поверхности		
		(100)	(110)	(111)
Строение поверхности	Атомные плоскости			
	Модели атомарной поверхности			
Анизотропия ямок травления кремния	Трехмерные модели			
	Вид сверху и поперечные сечения			

Таблица. 2.1. Анизотропия травления подложек кремния ориентации (100), (110) и (111).

электрохимического растворения [87-90], а также диффузии [91] на процесс анизотропного травления. Существует альтернативная теория [92], основанная на предположении, что разница скоростей травления вызвана большим отличием энергии активации (Гиббса) образования каверн (впадин) в верхнем атомарном слое различных кристаллографических плоскостей, которая и определяет анизотропию скорости растворения кремния.

Рассмотрим, как при помощи анизотропии травления формируются кремниевые трехмерные структуры [22, 23]. В нижней половине таблицы 2.1 представлены изображения ямок травления, как в виде трехмерных моделей, так и в виде проекций сверху с поперечными боковыми сечениями для трех основных типов ориентации кремниевых подложек.

Кремний ориентации (100):

Плоскость (100) является единственной из трех главных плоскостей, при пересечении которой плоскостями (110), (111), (100) и (211) образуются фигуры с прямоугольной симметрией. Поэтому этой плоскости отдается предпочтение при создании приборов, которые изготавливаются с использованием методов АТ. Поверхность (100) пересекается четырьмя плоскостями {111} под углом 54.74° (таблица 2.1.). При ориентации сторон окна вдоль направления [100] или перпендикулярно ему (параллельно следу плоскости (111)) получаются фигуры травления пирамидальной формы с боковыми стенками, ограниченными плоскостями (111), и дном, ограниченным плоскостью (100). Анизотропные травители растворяют кремний в плоскости (100) до тех пор, пока травление не дойдет до плоскостей {111}, начинающихся у края окна в маске (пленки SiO_2 или Si_3N_4) и встречающихся так, что они образуют V-образный профиль. Глубина V-образной канавки зависит от ширины окна на пластине кремния, полученного с помощью фотолитографии. Травление прекращается, когда участки плоскостей {100}, выходящие на поверхность, стравливаются. Регулируя время травления, можно изменять профиль канавки с трапецеидального до V-образного. В таблице 2.1. показана форма лунок, анизотропно вытравленных в кремнии (100) через окна в

маскирующей пленке. Если травление по времени достаточно, то лунка на поверхности кремния представляет собой прямоугольник, ограниченный окном в маскирующей пленке. Вытравленные лунки ограничены четырьмя сходящимися плоскостями $\{111\}$, каждая из которых образует угол $54^{\circ}74'$ с поверхностью (100).

Кремний ориентации (110):

Поверхность кремния (110) пересекается шестью плоскостями типа $\{111\}$, на которых происходит остановка химического травления. Четыре из них перпендикулярны поверхности (110), а остальные две пересекают ее под углом 35.26° . Форма вытравливаемой лунки зависит от размера окна в защитной маске и времени травления. Наиболее наглядно эффект остановки химического травления обычно демонстрируется на примере травления подложки кремния (110) через круглое отверстие в маскирующем слое (таблица 2.1 – трехмерная модель), которое приводит к формированию ямки травления [93], ограниченной этими шестью плоскостями. Именно благодаря высокой анизотропии травления кремния в водных растворах щелочей на поверхности (110) удастся получать элементы микромеханических устройств с наибольшим аспектным отношением и сложной трехмерной конфигурацией [57, 93].

Кремний ориентации (111):

Практически не используется в технологии изготовления трехмерных структур при помощи АТ, во-первых, из-за низкой скорости травления подложки в глубину. Во-вторых, поверхность (111) пересекается шестью наклонными плоскостями типа $\{111\}$, что приводит к быстрой остановке процесса травления и в латеральных направлениях. Кроме того, при медленном травлении подложки и низкой селективности травления по отношению к маскирующему слою возникает проблема в выборе материала, пригодного для защиты поверхности от растравливания.

Прежде чем перейти к экспериментальной части по реализации предложенного метода направленного сворачивания, нами были проведено численное моделирование

процессов травления жертвенной подложки кремния в водном растворе аммиака. Моделирование ямок травления было выполнено нами при помощи программы Anisotropic Crystalline Etch Simulation (ACES) [94], которая предназначена для визуализации результатов травления полупроводниковых материалов сквозь литографические маски. На рисунке 2.2 представлена трехмерная модель сворачивания SiGe/Si пленки при анизотропном травлении подложки кремния ориентации (110) в 3.7 % водном растворе аммиака. Окна в напряженной SiGe структуре расположены вдоль кристаллографических направлений, которые соответствуют трем основным типам латерального подтравки под маску. Особый интерес представляет система длинных узких полос маски, расположенных вдоль направлений типа $\langle 112 \rangle$ (рис. 2.2), т.е. параллельно плотно упакованным атомным плоскостям типа $\{111\}$, перпендикулярно пересекающим поверхность подложки (110). Ранее авторами работ [57, 93] было продемонстрировано, что при таком расположении маскирующих полосок и использовании высокоанизотропных травителей на основе KOH можно получать гребенки параллельных пластинок с толщиной вплоть до нескольких нанометров [95] и вытравливать в подложке кремния сквозные отверстия с идеальными вертикальными стенками. Это становится возможным благодаря тому, что латеральное травление под маску в направлениях $\langle 111 \rangle$ идет в 600 раз медленнее [95], чем в глубь подложки в направлении $[\bar{1}\bar{1}0]$. Для многих вариантов практического применения принято считать, что латеральное травление вертикальных граней $\{111\}$ прекращается уже в начальный момент погружения образца в KOH. Из проведенных посредством ACES расчетов (рис. 2.2) видно, что в случае травления Si (110) в NH_4OH также идет формирование вертикальных граней $\{111\}$. Не менее интересным является случай, когда при травлении в щелочных растворах в подложке кремния (110) в узком окне, расположенном вдоль направления $[\bar{1}\bar{1}0]$, начинает формироваться V-образная канавка (рис. 2.2). Здесь глубина канавки задается шириной литографического окна в маске и эффектом самоограничения травления на гранях (111) и $(11\bar{1})$. Несмотря на резкое падение (25 раз) скорости травления на этих двух наклонных

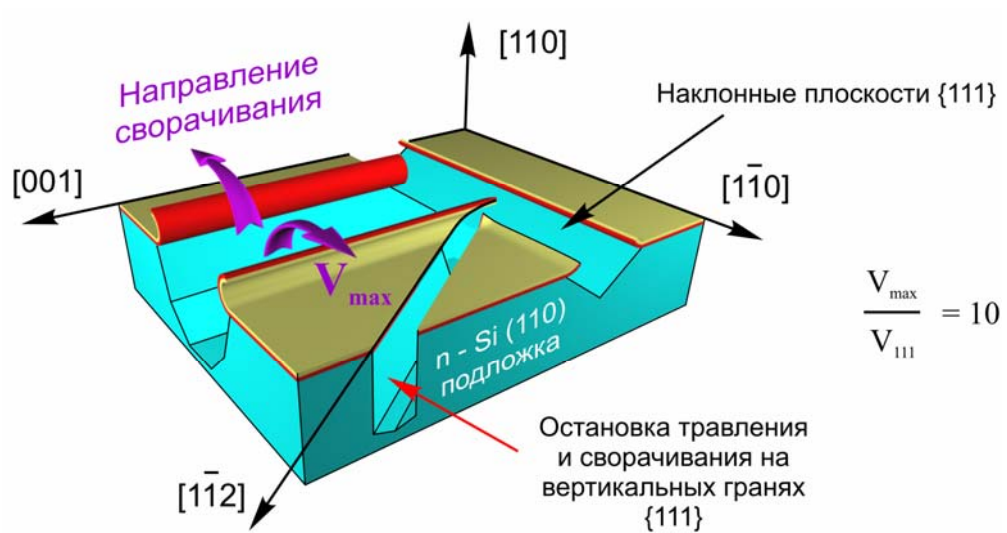


Рис. 2.2. Трехмерное схематичное изображение процесса травления подложки Si (110) и метода направленного сворачивания. Сворачивание двухслойной плёнки идет в направлении $[1\bar{1}0]$ максимальной скорости латерального травления подложки кремния $V_{\max}$, отмеченного двумя жирными стрелками.

гранях, скорость именно латерального травления подложки оказывается выше, чем в предыдущем случае с вертикальными стенками. Дело в том, что за время формирования V – канавки под напряженной двухслойной пленкой успевает вытравиться незначительная часть подложки, что приводит к нежелательному изгибу пленки вдоль краев канавки. Нами [29, 30] было показано, что, как и в случае сворачивания напряженных пленок на материалах InGaAs/GaAs [10], изгиб напряженной пленки ведет к увеличению скорости травления жертвенного слоя, так как облегчается доступ травителя к границе подложка-пленка и улучшается отвод продуктов химической реакции. Именно этот эффект увеличения скорости травления жертвенного слоя не позволяет добиться резкой остановки процессов травления подложки и сворачивания напряженной пленки на краях литографически сформированных мезоструктур, ориентированных вдоль направления $[1\bar{1}0]$. Из рис. 2.2 хорошо видно, что формирование трубок наиболее быстро идет в направлении $[1\bar{1}0]$ – максимальной скорости травления подложки V_{MAX} , выделенном двумя жирными стрелками. Узкое окно в маскирующем слое ориентируется параллельно кристаллографическому направлению $[001]$. Характерно, что поперечное сечение ямки травления (рис. 2.2) аналогично случаю изотропного химического травления. Это объясняется тем, что ни одна из стопорных атомных плоскостей типа $\{111\}$ не пересекает поверхность Si (110) вдоль края маски по направлению $[001]$, вследствие чего процесс травления идет равномерно как в глубину подложки, так и под напряженную пленку без образования ямок травления с четкой кристаллографической огранкой. Сравнивая три варианта ориентации окон в маскирующем слое, можно сделать вывод, что скорости латерального травления на подложке кремния (110) отличаются от случаев травления открытой поверхности подложки и убывают в следующем порядке: $V_{110} (V_{MAX}) > V_{100} > V_{111} (V_{MIN})$.

В результате проведенного анализа литературы и выполненного компьютерного моделирования процесса анизотропного травления подложек кремния в водном растворе аммиака нами было установлено, что для реализации направленного сворачивания

напряженных пленок необходимо соблюдать требования и принимать во внимание следующие факторы:

- 1) Правильный выбор геометрии литографического рисунка, учитывающий особенности остановки травления на плотноупакованных атомарных плоскостях типа $\{111\}$;
- 2) Точность совмещения литографического шаблона относительно кристаллографических направлений;
- 3) Увеличение скорости латерального травления жертвенной подложки (слоя) за счет изгиба отсоединившейся от подложки напряженной пленки;
- 4) Быстрое травление подложки кремния на выступающих углах мезоструктуры приводит к изгибу уголков напряженной пленки, что в свою очередь может вызвать одновременное формирование трубок на смежных краях (сторонах) фигуры (рис. 2.1).

2.2.2. Применение метода направленного сворачивания напряженных SiGe/Si пленок для создания полых игл

Возможности предложенного нами метода были продемонстрированы на примере управляемого направленного сворачивания длинных узких полосок пленки SiGe/Si в свободные микротрубки прецизионного диаметра [83]. В работах [80, 82] на примере свободных InGaAs/GaAs микро- и нанотрубок было показано, что толщина стенок полупроводниковых иглолок в десятки раз меньше их диаметра, что позволяет свести к минимуму механические повреждения клеточных мембран при проведении внутриклеточных инъекций. В работах [96, 97] был продемонстрирован транспорт жидкости, содержащей красители, внутри нанотрубок. Возможность интегрирования SiGe/Si трубок с

системами анализа и дозирования веществ [98-100] открывает широкие перспективы для создания так называемых лабораторий на кристалле, включающих в себя микроиголки - инжекторы, нейрозонды и микроканалы для жидкостей. Применяемые в работе подходы поверхностной и объемной микрообработки основаны на непосредственном использовании химических и механических свойств монокристаллического кремния. А именно, на остановке химического травления на плотноупакованных атомных плоскостях, способности свободных напряженных пленок SiGe/Si самосворачиваться в трубки-рулоны и возможности раскалывать кристаллы точно по плоскостям спайности. Оба метода направленного сворачивания и раскалывания подложки на отдельные чипы обладают хорошей воспроизводимостью и совместимостью с современной технологией изготовления ИС и МЭМС.

С учетом описанных выше особенностей анизотропного травления подложки кремния (110) нами был разработан оригинальный шаблон (маска) для направленного сворачивания узких полосок планарной напряженной SiGe/Si пленки в прецизионные трубки, ориентированные в заданном направлении [83]. На рис. 2.3.а представлена фотография литографического рисунка, созданного в $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}/\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ (20/20 нм) слоях. Темные участки - это травленная в CF_4 -плазме поверхность подложки кремния. Стороны полосок гетероструктуры, из которых должны формироваться трубки, сориентированы с точностью 1° вдоль кристаллографического направления $[001]$ – длинный горизонтальный отрезок АВ и направления $[1\bar{1}2]$ – наклонный боковой отрезок ВС. Еще раз подчеркнем, что правильная ориентация элементов маски относительно кристаллографических направлений является залогом успешной реализации направленного управляемого сворачивания напряженной SiGe пленки в трубки. Показанная на рис. 2.3.а узкая полоска напряженной пленки начинает сворачиваться со стороны края АВ, т.к. максимальная скорость латерального травления слаболегированной подложки кремния V_{MAX} в водном растворе аммиака достигается в направлении $[\bar{1}10]$. В то время как процесс отсоединения напряженной двухслойной

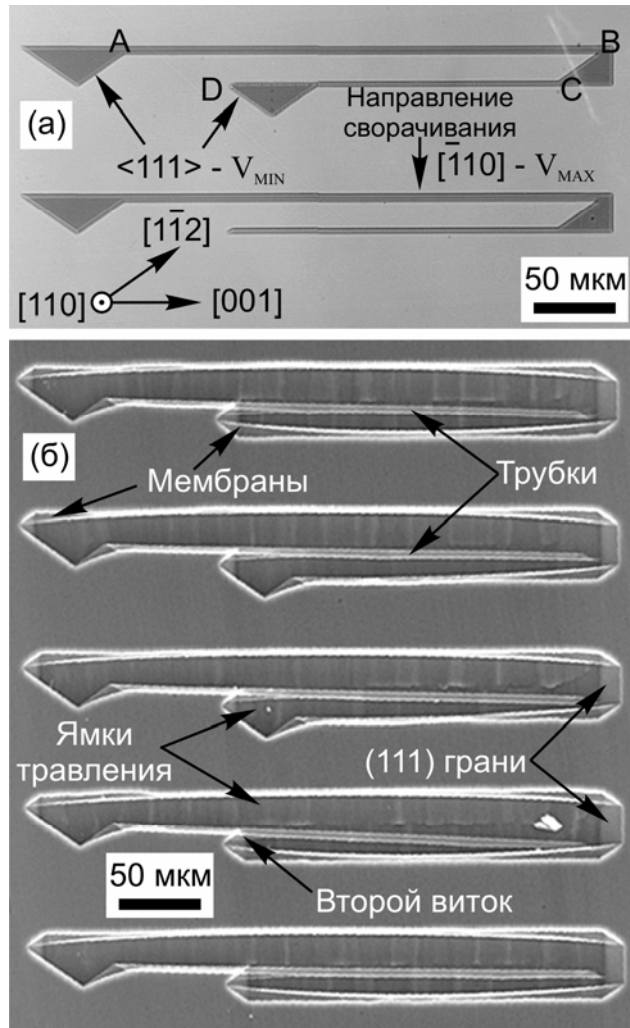


Рис. 2.3. Направленное сворачивание напряженных SiGe/Si гетероструктур на подложках кремния (110), основанное на анизотропном травлении монокристаллического кремния. (а) Литографический рисунок, сформированный в SiGe/Si пленке методами электронной литографии и реактивного ионного травления в плазме. Селективное травление кремниевой подложки через окна приводит к сворачиванию трубок только в двух встречных направлениях типа $\langle 110 \rangle$. (б) СЭМ изображение фрагмента массива свободных (подвешенных) SiGe-трубок, с левой стороны прикрепленных к подложке. Диаметр трубок составляет 4.6 мкм при толщине $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}/\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ пленки 40 нм.

$\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}/\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ пленки от подложки со стороны наклонного отрезка ВС оказывается подавленным из-за остановки травления на самоформирующейся вертикальной боковой грани ($1\bar{1}\bar{1}$). На рисунке 2.3.б показано СЭМ изображение массива SiGe-трубок диаметром 4.6 мкм и длиной 300 мкм, полученных из структурированных полосок (рис. 2.3.а). Диаметр трубок хорошо согласуется с расчетным значением 4.4 мкм, полученным по известной [32] формуле 1.1. Хотя скорости латерального травления со стороны верхнего АВ и нижнего DC краев полоски одинаковы, процесс сворачивания двухслойной SiGe пленки идет все же быстрее с верхнего края АВ. Это вызвано тем, что нижний край полоски DC с левой стороны (точка D, рис. 2.3.а) прикреплен к подложке и не может свернуться. В результате нижняя часть полоски бипленки как бы накладывается сверху на уже сформированный первый внутренний виток трубки и образует второй внешний слой стенки трубки (рис. 2.3.б). Ширина сворачиваемой полоски ABCD выбрана таким образом, чтобы трубка состояла из $1\frac{1}{2}$ оборотов свернувшейся двухслойной пленки и образовывала закрытый канал. Следует отметить, что длина трубок для данной гетероструктуры не ограничена 300-ми микронами, а может более чем в 100 раз превышать их диаметр. Отношение диаметра трубки к общей толщине стенки $D/(2d) = 58$, что является важным фактором с точки зрения использования трубок в качестве игловок для внутриклеточных инъекций, поскольку такие тонкостенные трубки не приводят к фатальному разрушению клеточных мембран [80, 82]. Из рис. 2.3.б отчетливо видно, что трубки не имеют трещин и ориентированы в точно заданном направлении. Причина небольшого изгиба свободных трубок в месте их крепления к подложке объясняется следующим образом. Из-за того, что второй внешний виток стенок трубок еще не успел окончательно сформироваться, то существующие механические напряжения в прилегающей к трубке SiGe мембране (участок D, рис. 2.3.а) приводят к небольшому изгибу трубки. Образование тонких подвешенных мембран при травлении подложки идет также и по контуру вскрытого в SiGe пленке окна, которые под действием внутренних напряжений в центральной части также сворачиваются в трубки (рис. 2.3.б). О

высокой степени анизотропии химического травления свидетельствуют указанные стрелками грани $(11\bar{1})$, наклоненные к поверхности под углом 35.26° , и практически полное отсутствие подтравов в направлениях типа $\langle 111 \rangle$ на внутренних углах мезаструктур. Сравнение величин боковых подтравов подложки под маской позволили установить, что максимальное значение анизотропии латерального травления подложки кремния (110) в аммиаке достигает $V_{MAX}/V_{MIN} \geq 10$. Именно высокая анизотропия латерального травления, обусловленная сильным стоп эффектом травления на вертикальных гранях $\{111\}$, позволяет организовать контролируемое направленное сворачивание структурированных пленок со скошенными торцами. В других случаях этого сделать практически невозможно. Так, например, нам не удалось осуществить контролируемое направленное сворачивание прямоугольных мезаструктур, ориентированных вдоль направлений $[001]$ и $[1\bar{1}0]$ с аспектным отношением длина/ширина от 2 до 20 (во всех случаях ширина $> \pi D$). Как следует из эксперимента (рисунок 2.1), напряженная пленка отсоединяется от подложки с практически одинаковой скоростью на всех четырех краях прямоугольника одновременно и сворачивается в трубки, мешающие друг другу. Добиться контролируемого направленного сворачивания таких структур не удастся, во-первых, из-за низкой анизотропии латерального травления $V_{110}/V_{100} \leq 2.5$. Здесь следует отметить, что уменьшение скорости латерального травления жертвенной подложки, вызванное замедлением травления на наклонных гранях $\{111\}$ V-каналов, работает в 4 раза менее эффективно, по сравнению со случаем вертикальных стенок $\{111\}$, т.е. $V_{100}/V_{111} \geq 4$. Вторым негативным фактором является сильное травление жертвенной подложки на выступающих углах прямоугольной мезаструктуры. На рисунке 2.1 показаны грани ямок травления, сформированные в результате быстрого травления плоскостей типа $\{212\}$ [57] на углах мезаструктуры.

Вторая задача, которую требовалось решить при создании микрошприцев, зондов и консолей на основе SiGe трубок - это проблема отсоединения от подложки чипов с выступающими за их край трубками [83]. Ранее в [80, 82] для этой цели было предложено

откалывать часть подложки и получать выступающие за край скола InGaAs/GaAs иглы. Вначале формировались трубки, прикрепленные одним концом к подложке, затем подложка GaAs раскалывалась в месте, где трубки полностью отсоединены (не связаны) с подложкой и разделялась на две части. Следует подчеркнуть, что использование стандартных методов скрайбирования для разделения подложки на отдельные кристаллы с выступающими за их край трубками приводит к катастрофическому разрушению готовых трубок. Поэтому раскалывание подложки по плоскостям спайности под свободностоящей трубкой является, пожалуй, единственным способом отделения чипа с выступающими за край трубками от подложки. На рис. 2.4.а представлено СЭМ изображение двух микротрубок, прикрепленных к подложке в области будущего держателя. Известно, что кремний наиболее легко раскалывается по плоскостям спайности типа $\{111\}$ [33]. Пунктирными линиями на рис. 2.4.а указаны места пересечения трех плоскостей спайности с поверхностью подложки ориентации (110). Поскольку остановка химического травления также происходит на плоскостях спайности $\{111\}$, нами было предложено вытравливать в подложке сквозные отверстия с вертикальными стенками, а затем осуществлять выкалывание держателя по небольшим перемычкам между ним и подложкой. В качестве маскирующего слоя при сквозном протравливании подложки использовался дополнительный слой химически стойкого нитрида кремния толщиной 100 нм, выращенного плазмохимическим осаждением из газовой фазы. Для получения качественного литографического рисунка, экспонируемого электронным лучом, поверх диэлектрического слоя Si_3N_4 термовакuumным испарением был осажден слой алюминия толщиной 100 нм. После проявки электронорезиста готовый рисунок переносился в $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}/\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}$ пленку при помощи последовательного реактивного ионного травления слоя алюминия и трех других оставшихся слоев, соответственно в CCl_4 и CF_4 плазме (13,6 МГц). Во время первой литографии в $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}/\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}$ структуре были вскрыты окна для вытравливания сквозных отверстий в подложке (рис. 2.4.а). Затем образец помещался в 30 % водный раствор КОН

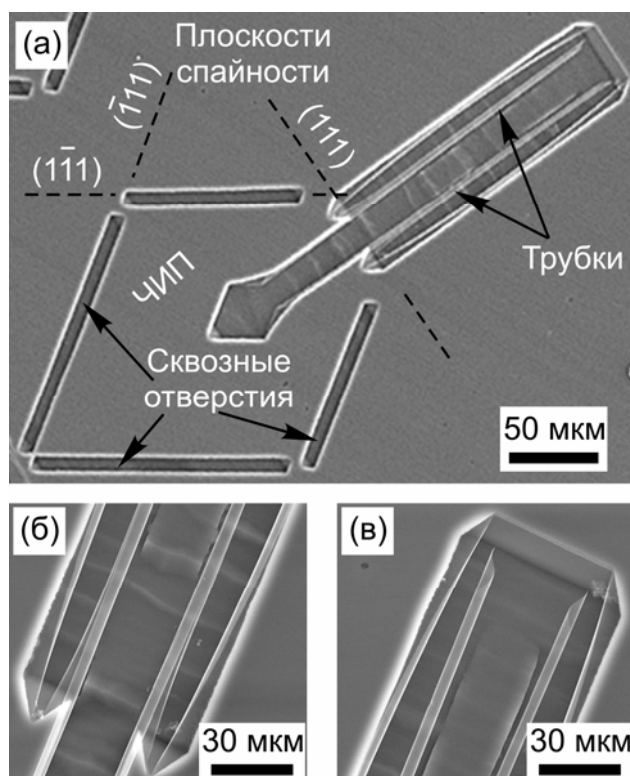


Рис. 2.4. (а) СЭМ изображение пары SiGe трубок диаметром 4.6 мкм. Сквозные отверстия задают форму будущего чипа-держателя. Фрагменты изображения мест крепления трубок к подложке (б) и их острия (в) при большем разрешении.

[57] и сквозь химически стойкую маску из Si_3N_4 травился при температуре $80\text{ }^\circ\text{C}$ вплоть до образования в нем сквозных отверстий. Отметим, что травление образца шло одновременно с двух сторон, что позволило уменьшить время травления, необходимое для получения сквозных отверстий. В качестве альтернативного способа получения сквозных отверстий с вертикальными стенками в подложке можно использовать травление кремния в SF_6/O_2 плазме при низких температурах [101]. Однако данная технология получения сквозных отверстий в подложках кремния еще только начинает развиваться и требует использования дорогостоящих установок плазменного травления. Далее выполнялись повторное напыление алюминия и вторая литография. Для получения трубок в SiGe двухслойной пленке были созданы планарные полосы, аналогичные полоскам, изображенным на рис. 2.3.а. После селективного травливания слоев Al и Si_3N_4 в водном растворе плавиковой кислоты следовало травление подложки в NH_4OH и формирование свободных SiGe трубок, прикрепленных одним концом к держателю. Размеры ромбического держателя 230×200 мкм, сравнимые с длиной трубок, были выбраны нами из расчета наиболее наглядной демонстрации возможностей предлагаемого метода. На практике, в зависимости от специфики применения, держатель можно либо уменьшить, либо увеличить до требуемого размера. На рисунках 2.4.б и 2.4.в представлены полученные при большем в 1,7 раза разрешении СЭМ изображения, соответственно, мест крепления трубок к подложке и их острия. Отчетливо видно (рис. 2.4.б), как изгибающаяся напряженная двухслойная SiGe пленка образует второй внешний виток стенки трубки. Согласно предложенной методике выкалывания были изготовлены держатели с выступающими трубками (рис. 2.5). Из изображения хорошо видно, что выкалывание держателя идет по плоскостям спайности типа $\{111\}$ в местах небольших перемычек, расположенных между сквозными отверстиями. Очень важно, чтобы держатель откалывался от подложки именно под свободными трубками. В противном случае трубки будут отламываться от кристалла. Выступающие за край держателя полые трубки можно рассматривать как микроканалы для жидкостей, иглы для

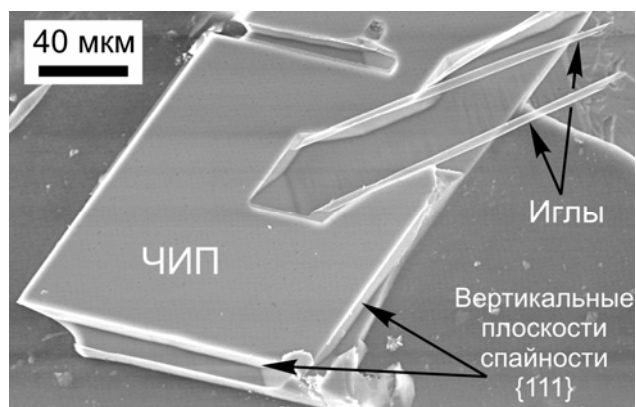


Рис. 2.5. СЭМ изображение выколотого из подложки и перенесенного на проводящую углеродную пленку кремниевого чипа с выступающими за его край трубками диаметром 4.6 мкм. Изображение было получено при наклоне образца примерно на 35 градусов.

инъекций и проводящие нейрозонды. В [29, 30] нами было продемонстрировано, что p^+ -SiGe трубки являются проводящими вплоть до субмикронных размеров и обладают высокой механической прочностью. Так, сопротивление полученных в данной работе SiGe трубок диаметром 4.6 мкм составляет 3.5 кОм на 100 мкм длины. Кроме того, наличие у полутора витковых трубок острого конца (рис. 2.4.в) и тонких стенок должно обеспечить целостность клеточных мембран во время инъекций.

Для изготовления выступающих за край держателя микротрубок нами также был использован другой наиболее широко распространенный метод изготовления тонких мембран при утонении подложки с обратной стороны [83]. Вначале на лицевой поверхности структуры создается мезоструктура для получения трубок и сквозных отверстий. Затем с обратной стороны подложки в маскирующем слое вскрываются окна, и в анизотропном травителе формируются мембраны толщиной 50-60 мкм. На заключительном этапе образец селективно травится в водном растворе NH_4OH , что приводит к практически одновременному формированию сквозных отверстий и SiGe трубок. При помощи этого подхода нами были изготовлены массивы свободных трубок (рис. 2.6) диаметром 4.5 мкм. Толщина мембраны-держателя около 30-35 мкм. Несмотря на то, что методы создания микромеханических устройств на тонких кремниевых мембранах хорошо отработаны, они отличаются высокой трудоемкостью из-за использования обратного совмещения и контроля толщины мембран. Кроме того, устройства, получаемые на подложках толщиной менее 50 микрон, имеют низкую механическую прочность и с ними тяжело работать. Поэтому, мы считаем, что наиболее перспективным направлением при создании биочипов с выступающими иглками является использование описанного выше метода последовательной двухуровневой литографии, в котором вначале осуществляется сквозное протравливание подложки по периметру держателя и формируются трубки, а уже потом производится выкалывание самого держателя с трубками.

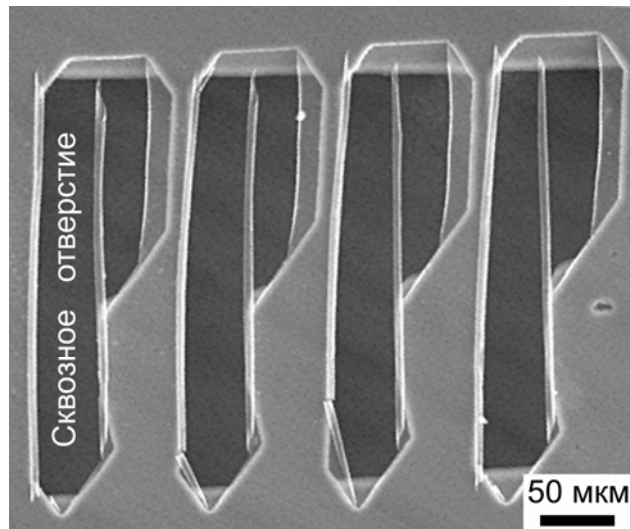


Рис. 2.6. СЭМ изображение свободных SiGe трубок диаметром 4.6 мкм, подвешенных на тонкой кремниевой мембране толщиной 30 мкм.

Еще раз отметим, что в основе метода направленного сворачивания и способа изготовления чипов с выступающими трубками-иголками лежат принципы самоформирования трехмерных микро- и наноструктур, а именно использование физических и химических свойств самих материалов, таких как: способность напряженных пленок самосворачиваться при отсоединении их от подложки, самоограничение химического травления на плотноупакованных атомных плоскостях $\{111\}$ в щелочных растворах и раскалывание кристалла по плоскостям спайности. Поскольку механические и химические свойства монокристаллического кремния сохраняются вплоть до нескольких нанометров, то предложенный метод направленного сворачивания может быть с успехом применен и при создании трехмерных нанообъектов. Основной принцип – использование кристаллографической анизотропии травления жертвенного слоя для организации направленного сворачивания напряженных пленок можно распространить и на другие материалы, например, GaAs, где также наблюдается эффект АТ [102]. Высокая механическая прочность, проводимость, способность тонкостенных свободных $1\frac{1}{2}$ витковых трубок изгибаться, совместимость кремния с живыми тканями и массовость изготовления делают SiGe/Si трубки привлекательными для использования их в качестве рабочих элементов в различных сенсорах и актюаторах, микроканалов для жидкостей в биологических и электронных устройствах. Прецизионность размеров и точное позиционирование трубок на подложке обеспечивают хорошую совместимость предложенных методов с современной технологией ИС и МЭМС.

2.3. Разработка метода сборки SiGe/Si микрооболочек в сложные трехмерные конструкции

Предложенный метод направленного сворачивания может быть использован не только для создания длинных трубок-иглол, но и для гораздо более сложных трехмерных объектов и конструкций. Нами были проведены анализ и исследования вариантов травления подложек различной ориентации, выполнен поиск оптимальной конфигурации литографических шаблонов для создания мезоструктур в напряженной пленке, рассмотрены преимущества и недостатки метода изготовления трехмерных структур типа микрооригами [103], где применяются дополнительные функциональные слои и многоуровневая литография. В результате было установлено, что наиболее простым и эффективным способом преобразования планарных SiGe/Si пленок в оболочки сложной формы и последующей их самосборки в трехмерные конструкции является применение специальной топологии литографического рисунка мезоструктур, которая максимальным образом использует особенности анизотропии травления кремниевой подложки и анизотропии механических свойств монокристаллических пленок.

Рассмотрим основополагающие принципы предложенного нами подхода по самосборке оболочек в сложные трехмерные конструкции на примере процесса формирования пересекающихся трубок (рисунок 2.7). Оказалось, что технологический процесс получения объектов такого рода удастся разделить во времени на два последовательных этапа. Вначале (рис. 2.7.а) идет сворачивание пленки в направлении I (V_{MAX}) - наибольшей скорости травления жертвенной подложки (красные стрелки) и формируется свободная трубка, прикрепленная одним концом к подложке в месте так называемой “петли”. На втором этапе (рис. 2.7.б) начинается удаление жертвенной подложки под петлей (направление II - синяя стрелка). Освобождаясь от связи с подложкой, петля из напряженной SiGe/Si пленки начинает изгибаться и поднимать уже сформированные трубки

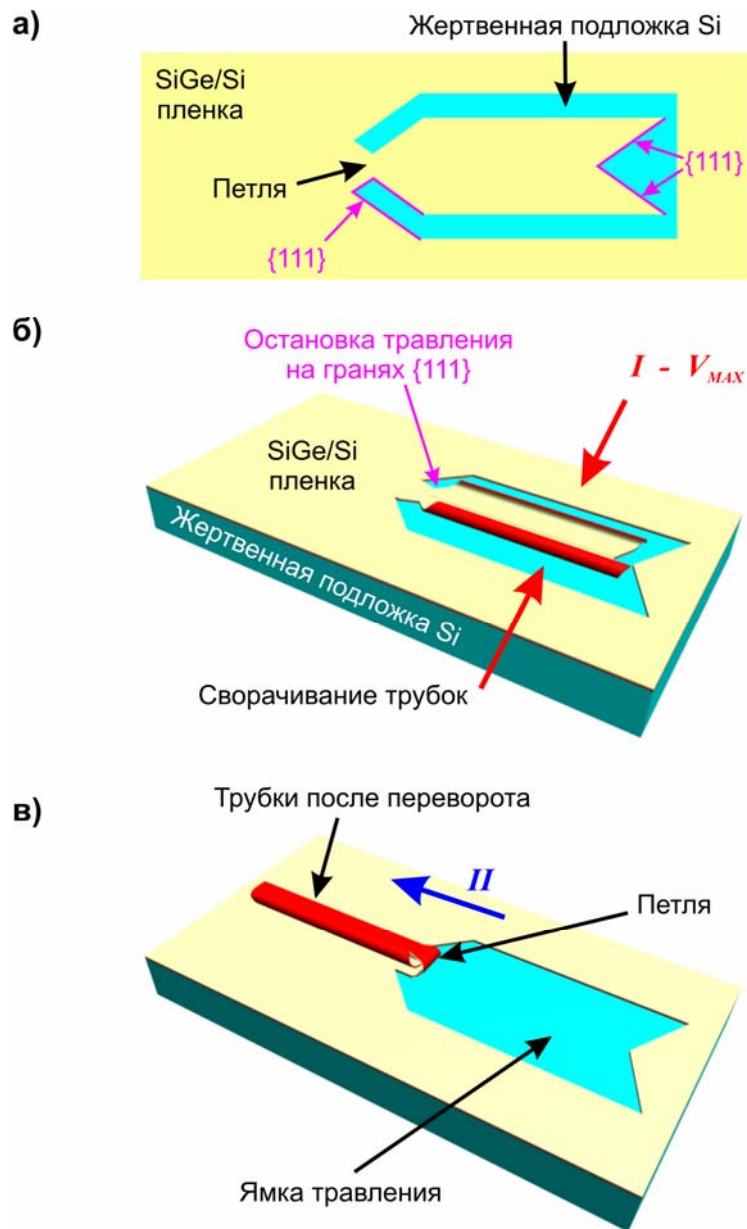


Рис. 2.7. Схематичная иллюстрация процесса формирования трубок с последующим их подъемом - переворотом. а) Мезоструктура - вид сверху. Розовым цветом отмечены края маски, вдоль которых самоформируются стопорные грани типа {111}. б) Сворачивание пленки в трубки идет во встречных направлениях $I - V_{MAX}$, имеющих наибольшую скорость латерального травления жертвенной подложки кремния. в) Травление жертвенной подложки под петлей в направлении II , что приводит к подъему и перевороту пары трубок.

над подложкой. При полном удалении жертвенной подложки кремния под петлей происходит переворот трубок (рис. 2.7.б) в направлении *II* изгиба петли. Отметим, что реализация такого процесса с последовательным сворачиванием различных участков напряженной пленки стала возможной только после того, как нами были проведены исследования зависимости скорости травления кремния в водном растворе аммиака от кристаллографической ориентации и разработки специальной топологии литографической мезаструктуры. Предотвратить преждевременное вытравливание жертвенной подложки под петлей во время первого этапа сворачивания трубок удастся за счет использования специальной топологии литографического рисунка мезаструктуры, обеспечивающей остановку процесса травления на самоформирующихся плотноупакованных гранях типа $\{111\}$. Из рисунка 2.7.а видно, что от самой узкой перемычки петли края мезаструктуры расходятся таким образом, что вдоль них формируются грани $\{111\}$, на которых происходит остановка травления. К тому же в месте узкой перемычки работает эффект самоостановки травления жертвенной подложки на внутренних углах (аналогично случаю травления прямоугольных мембран и V-канавок). Хорошая воспроизводимость процесса свертки напряженной пленки и переворота трубок дополнительно обеспечивается анизотропией упругих свойств SiGe/Si пленок (таблица 1.2). Поскольку направления наименьшей жесткости монокристаллической пленки совпадают с направлениями травления жертвенной подложки (*I* и *II*), то трубки переворачиваются в точно заданном *II* - направлении.

Выполненные нами эксперименты и анализ возможных вариантов топологии литографических масок на подложках кремния с различной ориентацией показал, что, как и в случае с направленным сворачиванием напряженных SiGe/Si пленок, наиболее эффективно предложенный метод подъема – переворота трубок реализуется на подложках кремния ориентации (110). Именно высокая анизотропия латерального травления жертвенной подложки кремния в водном растворе аммиака обеспечивает условия, необходимые для разнесения по времени процессов формирования и переворота трубок.

Рассмотрим полученные нами экспериментальные результаты по самосборке микрооболочек на основе 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). Была выполнена электронная литография, а затем рисунок мезаструктуры переносился в SiGe/Si пленку методом плазменного травления в CF_4 . На рисунке 2.8.а схематично показана топология полученной в напряженной пленке мезаструктуры, сквозь которую обеспечивался доступ травителя к жертвенной подложке. В правой части схематичного рисунка голубым цветом изображен главный элемент окна, предопределяющий начальное направление сворачивания напряженной пленки и форму будущих объектов. СЭМ изображение экспериментально полученных пересекающихся SiGe/Si трубок показано на рисунке 2.8.б. Механизм процесса травления жертвенной подложки кремния (110) и сворачивания напряженной SiGe/Si пленки аналогичен тому, который был описан в параграфе 2.2.3 при сворачивании длинных узких полосок в микроиголки. Отличие состоит в том, что сейчас мы рассматриваем сворачивание двух одинаковых трубок навстречу друг другу, в результате чего сформируется так называемая “двустволка” из пары плотно прижатых друг к другу трубок. Впервые “двустволки” были получены авторами работы [11] из напряженных пленок InGaAs/GaAs. В данной работе было показано, что после того как трубки встретятся, травление тонкого жертвенного слоя AlAs резко замедлится, так как к нему будет затруднен доступ травителя (случай травления в капилляре). В нашем случае этого не происходит по причине того, что вместо тонкого жертвенного слоя мы используем объемную подложку слаболегированного кремния. Формирующаяся в ней ямка травления настолько велика, что ни о каком травлении в капилляре говорить не приходится. Процесс удаления жертвенной подложки под трубками продолжается практически с той же самой скоростью, что и до их “встречи” друг с другом. Розовым цветом отмечены края мезаструктуры, вдоль которых самоформируются вертикальные грани типа {111}. Именно благодаря остановке травления на этих гранях удастся избежать преждевременного отсоединения напряженной пленки в месте петли. Только после того, как жертвенная

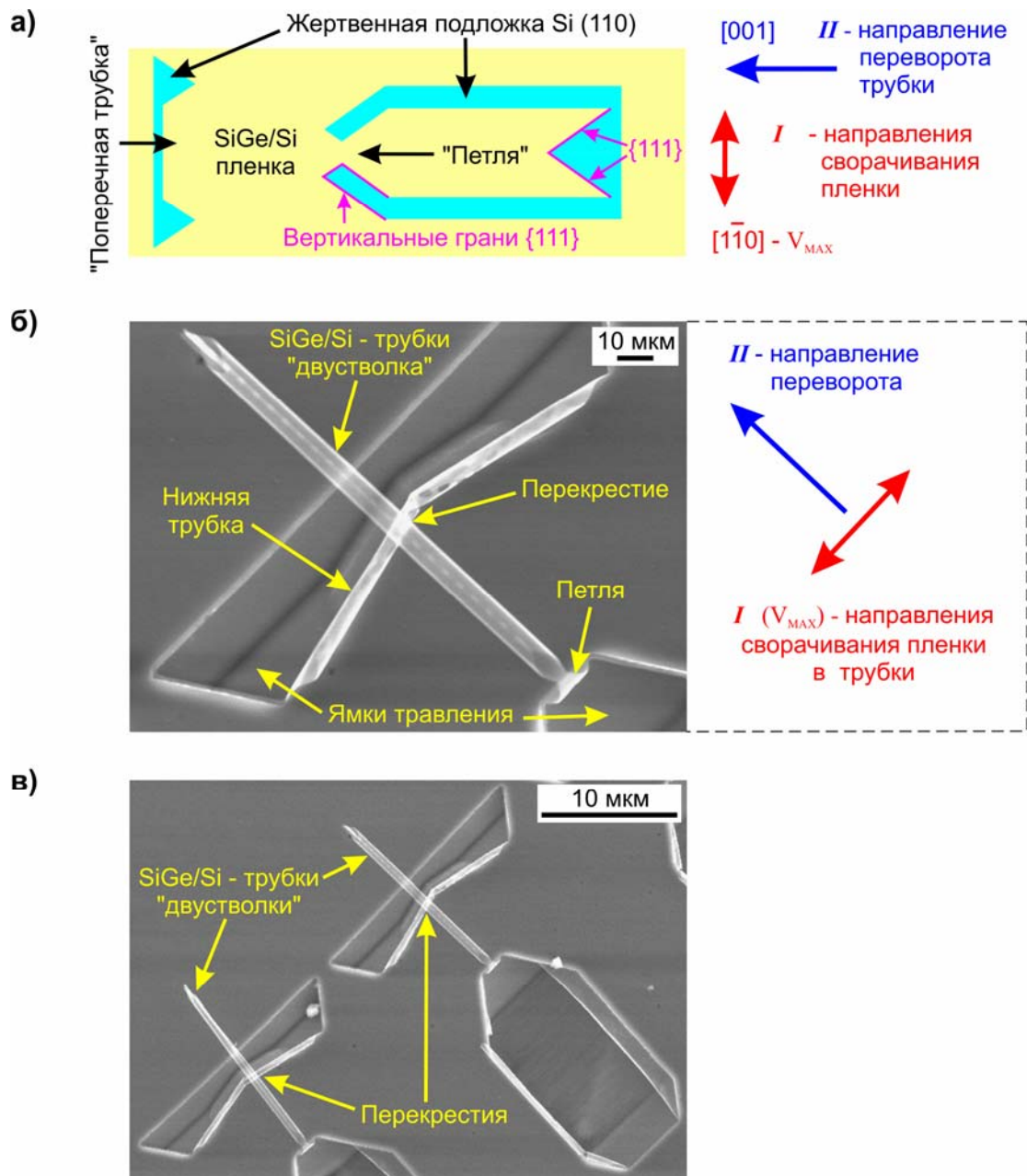


Рис. 2.8. Формирование пересекающихся трубок. а) Схематичная иллюстрация литографической мезоструктуры (вид сверху). Розовым цветом отмечены края мезоструктуры, вдоль которых самоформируются вертикальные стопорные грани типа $\{111\}$. I - Направления сворачивания трубок. II - направление переворота трубок. б), в) СЭМ изображения пересекающихся трубок диаметром 4,5 мкм. Толщина слоев $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}/\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ двухслойной пленки составляет 20/20 нм.

подложка полностью удаляется под обеими трубками, начинается второй этап процесса самосборки. Направление травления жертвенной подложки поворачивается на 90° , что приводит к отсоединению напряженной SiGe/Si пленки от подложки в месте петли. Изгибаясь, петля из двухслойной пленки начинает поднимать обе трубки над подложкой. В результате полного удаления жертвенной подложки под петлей трубки переворачиваются на соседний участок поверхности образца. Если предварительно до момента “переворота” поперек нового места расположения “двустволки” сформировать трубку, то они пересекутся друг с другом с образованием точечного контакта. В левой части схематичного рисунка 2.8.а показан литографически структурированный элемент пленки, из которой формируется “поперечная трубка”. Из полученного на сканирующем электронном микроскопе изображения (рис. 2.8.б) хорошо видно, как “двустволка” и “поперечная трубка” образуют перекрестие. Воспроизводимость процесса получения пересекающихся трубок с использованием “подъема – переворота” демонстрируется на рисунке 2.8.в, где показано СЭМ изображение двух сформированных трехмерных конструкций.

Предложенный нами подход может быть использован для самосборки не только парных трубок типа “двустволка”, но и одиночных трубок, колец, спиралей и др. объектов. В качестве примера самосборки одиночных оболочек рассмотрим процесс формирования из напряженной двухслойной SiGe/Si пленки небольших по длине цилиндров с последующим их “подъемом – переворотом” над подложкой [30]. На рисунке 2.9.а показана топология разработанной литографической мезаструктуры, которая учитывает все особенности травления жертвенной подложки Si (110) и анизотропию упругих свойств напряженной SiGe/Si пленки. Выбор в качестве исследуемого объекта короткого цилиндра, обладающего промежуточной геометрией между трубкой и узким кольцом, позволяет проследить основные особенности сворачивания и “подъема – переворота” одиночных объектов различной длины. Для ускорения процесса травления жертвенного слоя и уменьшения веса механической конструкции в литографическую мезаструктуру были введены

дополнительные окна, обеспечивающие доступ травителя к жертвенному слою. Таким образом, нами сворачивалась не сплошная, а перфорированная SiGe/Si пленка. Интерес к сворачиванию перфорированных напряженных пленок вызван еще тем, что в будущем при создании уже рабочих элементов электронных и микроэлектромеханических устройств может потребоваться сворачивать напряженные пленки со сложной “изрезанной” топологией. Например, при формировании токопроводящих каналов (дорожек) или гибких элементов механических конструкций. На рисунке 2.9.б показано СЭМ изображение массива цилиндров, сформированных по методу “подъема – переворота” с использованием предложенной литографической мезаструктуры (рис. 2.9.а). Хорошо видно, что разработанная нами конструкция петли позволяет осуществлять “подъем – переворот” микрообъектов массовым образом. Это достигается благодаря остановке травления жертвенной подложки на вертикальных гранях {111}, которые формируются на боковых сторонах петли. Пленка успевает свернуться в цилиндры раньше, чем произойдет значительное удаление жертвенной подложки под петлей. На увеличенном изображении отдельного цилиндра (вставка на рис. 2.9.б) отчетливо видно, что витки пленки плотно прижаты друг другу, а дополнительная перфорация не привела к деформации объекта. Особо отметим, что травление жертвенной подложки с малой скоростью при низких температурах ($<15\text{ }^{\circ}\text{C}$) позволяет существенно улучшить контроль над процессом отсоединения и изгиба SiGe/Si петли. Можно без труда зафиксировать момент, когда петля поднимет и развернет SiGe/Si цилиндры (трубки) вверх настолько, что они окажутся в перпендикулярном положении относительно подложки (рис. 2.9.в). После чего остановить процесс травления, и таким образом сформировать объекты с вертикальным расположением относительно плоскости подложки.

Таким образом, в результате проделанных экспериментов, нами было продемонстрировано, что использование специальной топологии литографических рисунков мезаструктур, анизотропии химических и механических свойств кремния позволяет

организовать направленное сворачивание напряженных SiGe/Si пленок, а также осуществлять самосборку отдельных объектов в сложные трехмерные комплексы. Показано, что процесс сворачивания отдельных участков литографически структурированной напряженной SiGe/Si пленки может идти в заданной последовательности и выбранных направлениях. Разработанный метод самосборки имеет хорошую воспроизводимость при массовом получении трехмерных микроструктур и совместим с современной технологией изготовления ИС и МЭМС. Совокупность перечисленных факторов обеспечивает ему высокий потенциал в будущем при формировании микро- и наноструктур на основе напряженных пленок.

2.4. Исследование возможностей формирования упорядоченных массивов спиралей

Дальнейшее развитие метода направленного сворачивания позволило разработать нам способ массового изготовления массивов двухвитковых спиралей [30], который схематично показан на рисунке 2.10. Чтобы сформировать такие упорядоченные массивы спиралей, требовалось решить проблему неуправляемого травления жертвенной подложки кремния на краях полосок и организовать контролируемый процесс сворачивания напряженной пленки в заданном направлении начиная с концов полосок. Для решения этой задачи было предложено [30] ориентировать исходные узкие 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 полосок 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) полоски напряженной пленки должны быть ориентированы

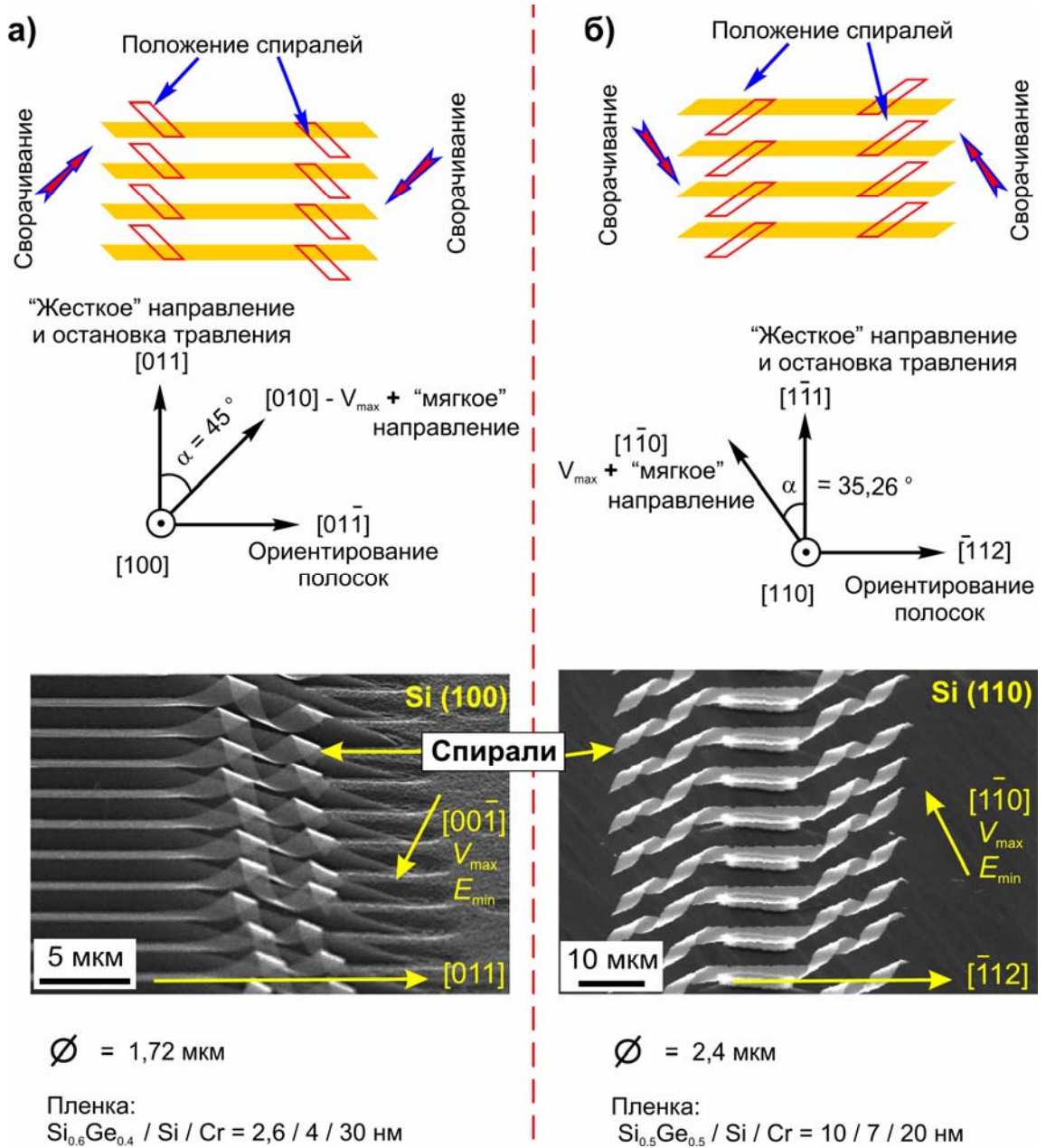


Рис. 2.10. а), б) - Схематичная иллюстрация управляемого процесса формирования массивов спиралей на подложках ориентаций (100) и (110), соответственно. $V_{\max}$ - направление максимальной скорости латерального травления жертвенной подложки кремния. в), г) - СЭМ изображения массивов микроспиралей.

соответственно вдоль направлений $\langle 110 \rangle$ и $\langle 112 \rangle$ (желтые полосы на рисунках 2.10.а и 2.10.б). При этом в случае подложки (100) вдоль полосок будут самоформироваться наклонные грани $\{111\}$, пересекающие поверхность под углом $54,74^\circ$, а на подложке (110) вертикальные (таблица 2.1). Сворачивание узких полосок напряженной пленки будет идти в направлениях наибольшей скорости латерального травления жертвенной подложки кремния, которые одновременно являются мягкими направлениями в свободной монокристаллической двухслойной пленке SiGe/Si (таблица 1.2). На рисунках 2.10.в и 2.10.г показаны СЭМ изображения массивов SiGe/Si/Cr двухвитковых спиралей, сформированных на подложках кремния ориентации (100) и (110), соответственно.

Таким образом, благодаря сочетанию направленного травления и анизотропии упругих свойств монокристаллического кремния и германия, удастся достичь высокой управляемости процессом получения объемных спиралей. Поскольку анизотропия химического травления кремния и анизотропия упругих свойств кристаллов сохраняются для пленок толщиной несколько нанометров, становится возможным масштабирование трехмерных объектов до наноразмеров.

2.5. Применение массивов SiGe/Si вертикальных колец в нанопечатной литографии

В современных микро- и нанoeлектронных производствах важнейшим процессом является литография. Стоимость процесса литографии, повторяющегося при производстве интегральной схемы до 20-25 раз, является определяющей в стоимости кристалла. Сегодня наряду с оптической и электронной литографией получает развитие метод так называемой нанопечатной литографии (НПЛ) [1, 104, 105], с помощью которой формируются отдельные наноструктуры и прототипы устройств (схем) на нанoeлектронных приборах. На рисунках 2.11 и 2.12 представлена схема процесса нанопечатной литографии. НПЛ основана

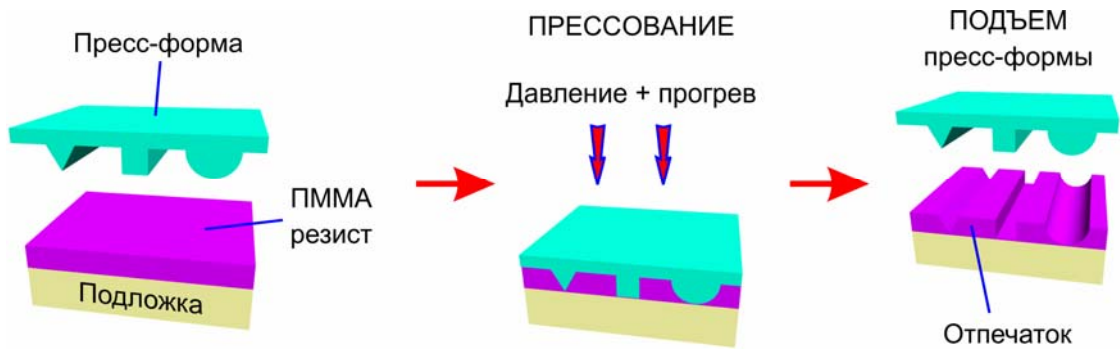


Рис. 2.11. Схема процесса нанопечатной литографии. Печать с использованием штампа создает в резисте отдельные участки разной толщины.

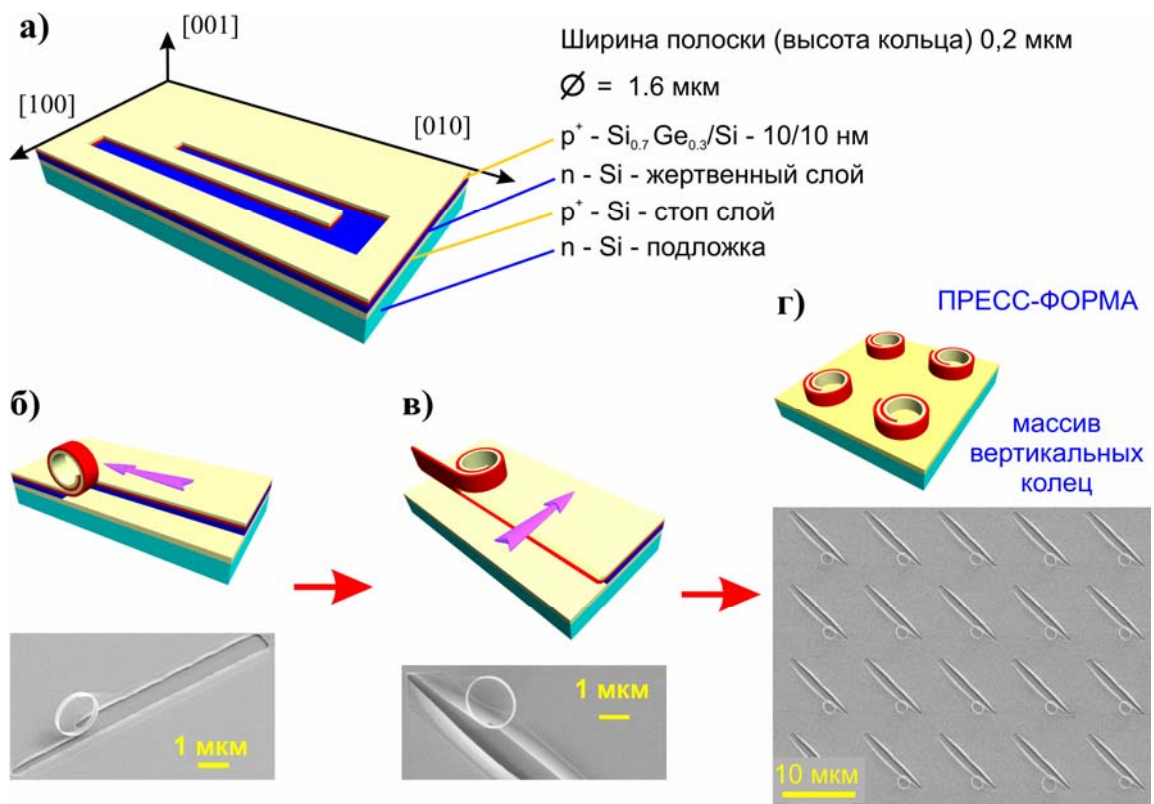


Рис. 2.12. Схема процесса изготовления пресс-формы на основе массива вертикальных колец. а) Исходная мезоструктура состоит из узкой полоски напряженной пленки, один конец которой свободен, а другой соединен с окружающей пленкой. б) Сворачивание полоски $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}/\text{Si}$ (10/10 нм) пленки в кольцо. в) Укладка кольца набок. г) Готовая пресс-форма из упорядоченного массива вертикальных колец. На рисунках б)-г) представлены СЭМ изображения колец.

на использовании штампа с нанорельефом, играющего ту же роль, что и шаблон в контактной оптической литографии. Изображение - нанорельеф "впечатывается" в полимер, покрывающий подложку, в условиях нагрева и высокого давления, а не за счет модификации химической структуры резиста облучением, как это делается в обычной литографии. Это принципиальное различие освобождает НПЛ от многих проблем, связанных со стандартными методами литографии (диффузионный предел, рассеяние и химические процессы). В дальнейшем полимер с нанорельефом служит маской при последующих операциях травления, имплантации и т.д. К достоинствам НПЛ можно отнести: высокую производительность, низкую стоимость и высокое разрешение 5-10 нм [137] на больших площадях при расстоянии между элементами структуры 20-30 нм. Основными проблемами, накладывающие ограничения на массовое внедрение НПЛ являются: трудность совмещения штампов для формирования различных слоев структуры; изготовление штампа при помощи стандартных методов литографии и травления ведет к неровным краям и низкой точности рисунка.

В диссертационной работе исследована возможность использования свободных тонких эпитаксиальных пленок в качестве штампа для НПЛ. Было предложено использовать в роли штампа подложку с вертикальными кольцами [30, 107] из свернутых напряженных пленок прецизионной толщины. В работе [108] впервые была продемонстрирована возможность получения SiGe/Si вертикальных колец (стенки перпендикулярны поверхности подложки), а также возможность их точного позиционирования, запечатывания в электронорезист и закрепления на подложке. Авторами данной работы отмечается, что за счет высокой точности получения эпитаксиальных слоев на атомарном уровне и высокой селективности травления подложки при отсоединении напряженной пленки SiGe/Si формирующиеся кольца имеют гладкие и прецизионные по толщине стенки. В другой нашей работе [109] предложено использовать кольца с гладкими вертикальными стенками для создания проводящего канала транзистора, имеющего двухсторонний затвор, аналогичный

FinFET-транзисторам [110]. Ожидается, что в таком гладкостенном тонкопленочном канале электроны будут меньше рассеиваться на его поверхности, а следовательно, возрастет быстродействие и снизится энергопотребление транзистора. На рисунке 2.12 показана схема разработанного нами [30, 107, 109, 111] процесса изготовления пресс-формы на основе массива вертикальных колец, изготовленных из напряженной пленки $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}/\text{Si}$ – 10/10 нм. На первом этапе в исходной гетероструктуре (рис. 2.12.а) при помощи электронной литографии и плазмохимического травления вскрываются Γ -образные окна к жертвенному слою. В результате чего создается мезаструктура, представляющая собой узкую полоску напряженной пленки, один конец которой “свободен”, а другой соединен с окружающей SiGe/Si -пленкой. Затем следует селективное травление жертвенного слоя, которое приводит к быстрому отсоединению узкой полоски напряженной пленки от подложки и ее сворачиванию в кольцо (рис. 2.12.б). При дальнейшем травлении удаляется уже жертвенный слой под прилегающей к “прямоугольному” окну напряженной пленкой. Освобождающаяся от связи с подложкой пленка изгибается тем самым, укладывая кольцо набок (рис. 2.12.в). В тот момент, когда стенки кольца занимают вертикальное положение, процесс травления прерывается. На рисунке 2.12.г представлено СЭМ изображение упорядоченного массива вертикальных колец, сформированного по описанной методике.

Эксперимент по НПЛ с использованием пресс-формы из массива вертикальных колец схематично представлен на рисунке 2.13. На чистую поверхность полированной подложки кремния наносился слой ПММА электронорезиста толщиной 0,2 мкм, что соответствует ширине сворачиваемых полосок напряженной SiGe/Si пленки, а, следовательно, высоте вертикальных колец. Готовый штамп – образец со сформированным массивом вертикальных колец для уменьшения адгезии прессуемого резиста к кремниевой поверхности штампа несколько минут выдерживался в атмосфере SiH_4 -моносилана. В работе [112] было показано, что после такой предварительной обработки прессуемый резист меньше прилипает к поверхности кремниевого штампа, а получаемый оттиск практически не деформируется во

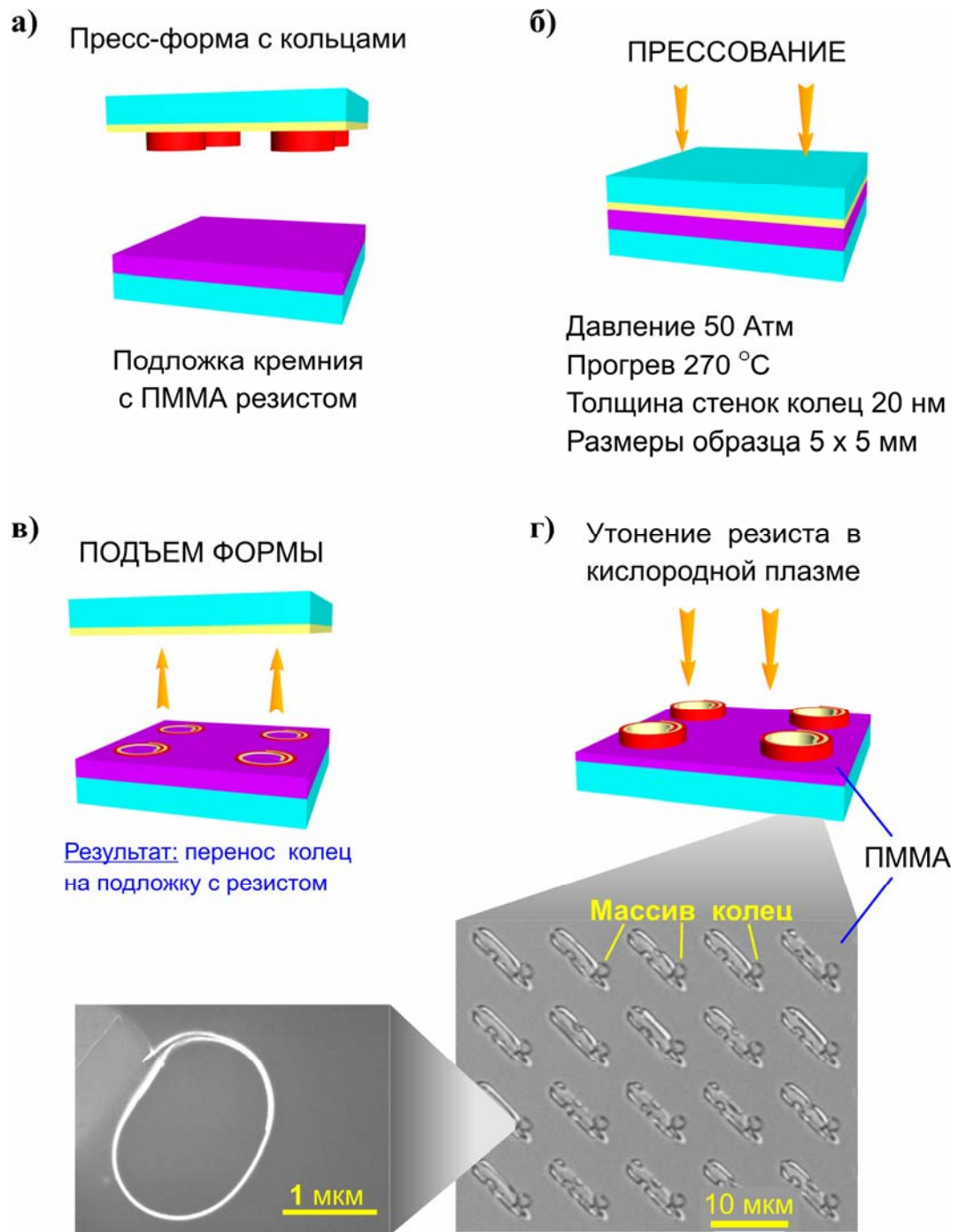


Рис. 2.13. Схематическая иллюстрация процесса нанопечатной литографии с использованием пресс-формы с вертикальными кольцами. а) Исходные пресс-форма и образец. б) Условия прессования. в) Подъем пресс-формы и перенос колец на подложку с резистом. г) Утонение резиста в кислородной плазме. СЭМ изображение массива SiGe/Si колец, закрепленных на кремниевой подложке.

время операции отсоединения штампа от оттиска. Забегая вперед, отметим, что без предварительной обработки пресс-формы с кольцами в моносилане, электронорезист намертво пристаёт к поверхности штампа и отстает от поверхности подложки, на которой требовалось сформировать рисунок. В наших экспериментах операция прессования ПММА-резиста проводилась при температуре 270 °C и давлении 50 Атм (рис. 2.13.б) согласно оптимальным условиям, установленными авторами работы [112]. Дополнительный нагрев уменьшает вязкость резиста и делает его более пластичным материалом. После подъема пресс-формы (рис. 2.13.в) было обнаружено, что вертикальные кольца оторвались от ее поверхности и остались запечатанными внутри электронорезиста. Причиной этого послужила недостаточная механическая прочность формирующей кольцо свободной узкой полоски SiGe/Si пленки в месте ее соединения с остальной напряженной двухслойной пленкой. Далее образец с запечатанными в электронорезист кольцами подвергся травлению в кислородной плазме (рис. 2.13.г). В результате уменьшения толщины слоя ППМА в два раза были получены кольца, выступающие над поверхностью резиста. На рисунке 2.13.г представлены СЭМ изображения (вид сверху) массива закрепленных на подложке с резистом колец и увеличенное изображение отдельного кольца. Из полученных снимков хорошо видно, что перенесенные методом НПЛ кольца деформированы и имеют овальную форму. Причины деформации та же самая, что и для отрыва колец от штампа, а именно, слабая механическая прочность узкой полоски напряженной SiGe/Si пленки и способность свободных пленок изгибаться при внешних механических нагрузках. Зафиксировать вертикальные кольца на пресс-форме и тем самым избежать деформации и отрыва колец во время НПЛ можно, например, при помощи дополнительного слоя резиста, нанесенного на исходную пресс-форму. При этом толщина этого слоя должна быть выбрана таким образом, чтобы нижняя половина вертикальных колец была частично запечатана вовнутрь резиста, а верхняя часть выступала бы над его поверхностью. В этом случае пресс-форма будет иметь гладкую поверхность с выступающими вертикальными кольцами,

имеющими прецизионную толщину стенок. Преимущество использования колец с вертикальными стенками в качестве штампа в НПЛ по сравнению со штампами на основе селективно травленых сколов многослойных эпитаксиальных структур [113] заключается, во-первых, в простоте изготовления штампа. Описанная технология изготовления вертикальных колец полностью совместима со стандартной планарной технологией изготовления кремниевых интегральных схем. Во-вторых, практически нет ограничений для одновременного получения точно позиционированных колец на плоской подложке большой площади – штампе. В то время как способ изготовления пресс-форм на основе сколотых многослойных эпитаксиальных структур со свободными пленками на торцах не позволяет получать штампы большого размера, т.к. для этого требуется собирать и выравнивать множество отдельных пластинок. Полученные нами первые экспериментальные результаты вполне сопоставимы с мировым уровнем разработок в области НПЛ. Уменьшение толщины сворачиваемой напряженной пленки до 3-4 нм позволит нам изготовить пресс-формы на основе вертикальных колец субмикронного диаметра с прецизионными атомарно гладкими стенками.

2.6. Выводы

1. Предложены и реализованы методы направленного сворачивания и сборки напряженных SiGe/Si пленок в микро- нанооболочки сложной формы и трехмерные конструкции, имеющие заданные размеры и расположение на подложке. Данные методы основаны на использовании высокой анизотропии травления жертвенной подложки (слоя) кремния и специальной топологии литографического рисунка, ориентированного относительно кристаллографических направлений быстрого и медленного травления. Продemonстрировано, что процесс сворачивания различных участков литографически

структурированной напряженной SiGe/Si пленки может идти в заданной последовательности и выбранных направлениях.

2. Установлено, что наибольшая латеральная анизотропия скоростей травления подложки кремния в водных растворах аммиака достигается на поверхности (110) и составляет $V_{110} : V_{100} : V_{111} = 10 : 4,8 : 1$. Показано, что использование анизотропии травления монокристаллической жертвенной подложки кремния ориентации (110) позволяет:
 - а) добиться управляемого сворачивания отсоединяемой от подложки напряженной SiGe/Si пленки в направлении максимальной скорости латерального травления [110];
 - б) предотвратить сворачивание пленки на краях литографической фигуры, вдоль которых во время травления самоформируются вертикальные стопорные грани {111};
 - в) создавать в подложке сквозные окна и концентраторы напряжений для выкалывания отдельных чипов с выступающими за край трубками;
 - г) формировать массивы упорядоченных спиралей.
3. При помощи методов направленного сворачивания и сборки из двухслойной SiGe/Si пленки толщиной 20 нм были сформированы штампы - массивы вертикальных колец, закрепленные на подложке кремния. Показано, что тонкопленочные оболочки прецизионной толщины можно использовать в нанопечатной литографии для создания отпечатков в электронорезисте.

Глава 3. Формирование и исследование структур на основе гибридных и композитных пленок

3.1. Введение

В предыдущих главах были рассмотрены основы технологии формирования прецизионных p^+ -SiGe/Si микро- и нанооболочек, а также подходы направленного сворачивания и сборки напряженных пленок в сложные трехмерные объекты и их конструкции. Однако, как и в планарной технологии интегральных схем, для создания функциональных устройств на основе трехмерных структур требуются не только полупроводниковые напряженные пленки, но и еще более сложные многослойные гибридные структуры, включающие в себя также слои металлов, диэлектриков, пьезоэлектриков и т.д. Это позволит существенно расширить области применения тонкопленочных оболочек в микроэлектромеханике, микро- и наноэлектронике [114]. На основе изогнутых гибридных и композитных тонкопленочных структур в ближайшем будущем возможно создание целого ряда уникальных микромеханических устройств, например: датчиков давления, болометров, акселерометров, датчиков регистрации скорости течения потоков газов, кантилеверов атомно-силовых микроскопов, электромеханических управляемых зеркал, нейрозондов и систем микродозировки и анализа веществ и т.д. [115]. Некоторые из этих применений требуют именно свободных гибридных трубок, т.е. трубок, в значительной части от своей длины отсоединенных от подложки, или трубок, выступающих за край подложки. Возможность создавать действительно свободные гибридные трубки откроет также доступ для изучения их электрических и механических свойств. Применение изогнутых и свернутых структур металл-полупроводник (МП) и металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) предоставляет уникальную возможность создания объемных конденсаторов и индуктивностей цилиндрического типа, конструктивные блоки для

трубочно-подобных полевых транзисторов, содержащих свободные и/или свернутые гибридные пленки. Ожидается, что такие освобожденные от связи с подложкой элементы должны обладать большей добротностью, чем планарные приборы, т.к. практически полностью исключаются паразитные обратные связи между отдельными элементами через подложку. Сворачивание полупроводниковой пленки с проводящими металлическими дорожками решает проблему создания омических контактов к трубкам, что до сих пор еще остается значительной проблемой в технологии углеродных нанотрубок [116, 117]. Кроме того, актуальность создания приборных структур на основе свернутых гибридных и свободных композитных пленок обусловлена потребностями быстро развивающейся технологией “гибкой электроники” [118, 119], ориентированной на изготовление интегральных схем, электронной бумаги, дисплеев и фотоприемных устройств, электронной кожи и имплантантов, способных многократно изгибаться и выдерживать значительные механические деформации. Поэтому перед нами встала задача провести исследования и разработать основы технологии изготовления микро- и наноболочек на основе напряженных гибридных пленок, включающих в себя слои SiGe/Si, металлов и диэлектриков.

3.2. Расчет диаметров трубок на основе свободных многослойных пленок с внутренними механическими напряжениями

При создании трехмерных микро- и наноболочек на основе гибридных пленок, содержащих полупроводниковые, диэлектрические и металлические слои необходимо знать и уметь задавать напряжения в каждом отдельно взятом слое. Ранее [10, 29] на двухслойных InGaAs/GaAs и SiGe/Si полупроводниковых МЛЭ пленках было показано, что диаметр трубок вплоть до нескольких нанометров хорошо описывается континуальной теорией

упругости. Впервые аналитическое выражение для определения встроенных механических напряжений в двухслойных металлических пленках гальванических покрытий было опубликовано в 1909 г. английским ученым G. Gerald Stoney [31]. В дальнейшем теория по расчетам композитных многослойных балок и оболочек была развита русским ученым С.П. Тимошенко [120, 121]. Применительно к системе тонких эпитаксиальных пленок, выращенных на подложке, когда реализуется частный случай двуслойных механических напряжений, задача определения кривизны изгиба подложки и напряжений в слоях решалась различными группами исследователей [32, 122, 123]. Однако в этих работах не рассматриваются случаи преобразования свободных напряженных пленок нанометровых толщин в трехмерные оболочки сложной формы, когда при расчетах радиуса изгиба необходимо учитывать влияние геометрической формы самого формирующегося объекта. Поэтому задача по определению радиуса изгиба тонкопленочных оболочек является актуальной задачей.

3.2.1. Анализ вклада поперечных деформаций в продольные напряжения при изгибе однородной тонкой пленки

Для того, чтобы получить расчетную формулу для определения диаметра микро- и нанооболочек из напряженных многослойных гибридных пленок, сначала следует рассмотреть простейший случай деформации однородной балки при чистом изгибе (рис. 3.1, а) [120]. Предположим, что плоскость xu (рис. 3.1, а) является плоскостью симметрии балки и что нагрузки приложены в этой же плоскости; тогда перемещения при изгибе также будут происходить в этой плоскости. Под действием изгибающих моментов M ось балки изогнется в дугу окружности (рис. 3.1, а), а поперечные сечения, например mn и pq , останутся плоскими и нормальными к продольным атомным плоскостям балки.

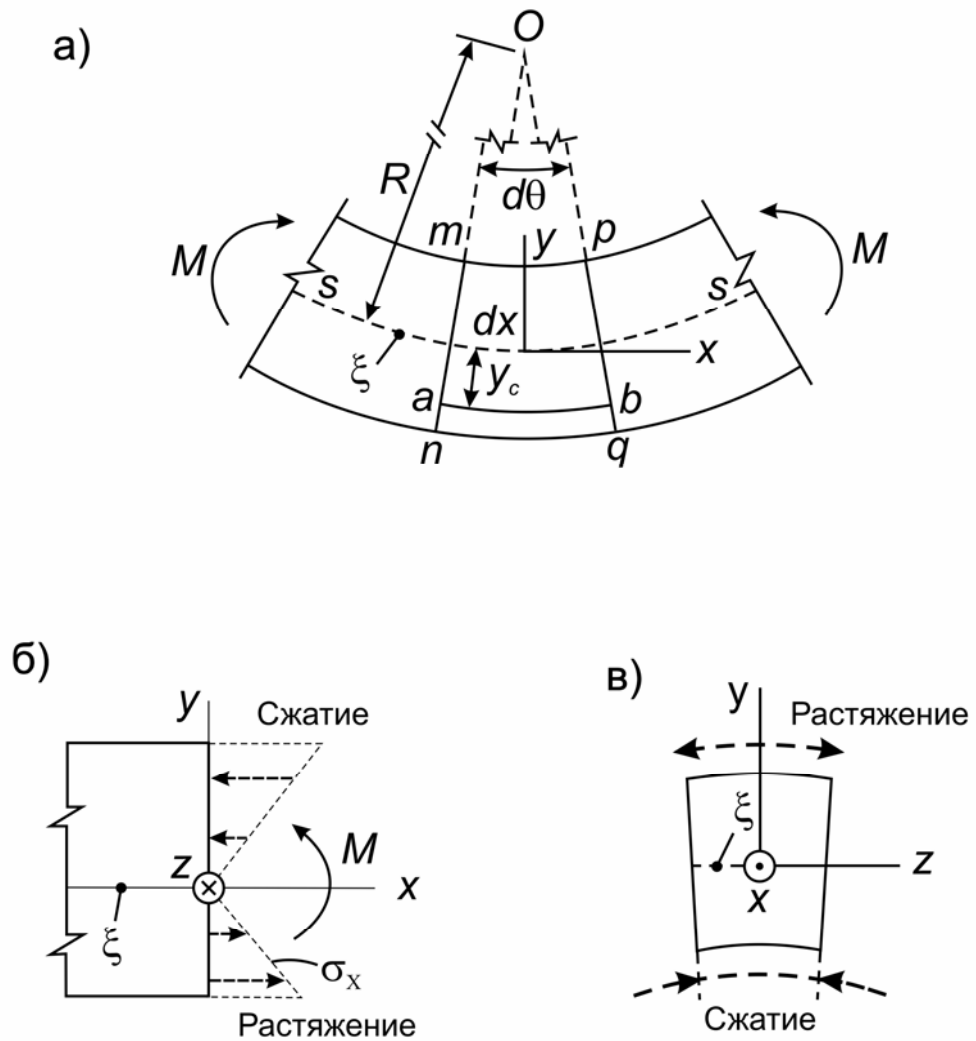


Рис. 3.1. а) Деформация балки при чистом изгибе. Где R - радиус изгиба, M – изгибающий момент, ξ – нейтральная поверхность, $d\theta$ - угол между плоскостями mn и pq . б) Распределение продольных напряжений σ_x в изогнутой балке. в) Изменение формы поперечного сечения балки при изгибе.

То, что поперечные сечения балки при чистом изгибе остаются плоскими, можно установить экспериментально с помощью измерений деформаций или чисто теоретически. В последнем случае необходимо только учесть, что в силу симметрии нагружения все элементы балки должны деформироваться одинаково, а это возможно только тогда, когда поперечные сечения остаются плоскими. Данное утверждение справедливо независимо от того, является ли материал балки линейно упругим.

В результате деформаций, возникающих при изгибе, поперечные сечения mn и pq повернутся относительно друг друга вокруг осей (рис. 3.1, а), перпендикулярных плоскости xu ; при этом атомные плоскости в верхней части балки сжимаются, а в нижней растягиваются. Где-то между верхней и нижней поверхностями балки должна существовать поверхность, на которой продольная атомная плоскость не меняет своей длины. Эта поверхность, изображенная на рис. 3.1, а штриховой кривой ss , называется нейтральной поверхностью балки ξ . Линия пересечения нейтральной поверхности с плоскостью какого-либо поперечного сечения называется нейтральной осью этого поперечного сечения. После деформирования плоскости двух поперечных сечений mn и pq (рис. 3.1, а) пересекутся в точке O , которая является центром кривизны продольной оси балки. Угол между этими плоскостями обозначается через $d\theta$, а радиус кривизны — через R . Из рисунка видно, что

$$K = \frac{1}{R} = \frac{d\theta}{dx},$$

где K - кривизна, равная величине, обратной радиусу кривизны, а dx - длина элемента, расположенного между двумя смежными поперечными сечениями mn и pq .

Удлинение типичной продольной атомной плоскости ab , лежащей на расстоянии $y_c = y - \xi$ от нейтральной поверхности (рис. 3.1, а), можно найти следующим образом. Полная длина атомной плоскости равна $(R + y_c)d\theta$, или $(1 + y_c/R)dx$. Поскольку первоначальная длина плоскости была dx , его удлинение составляет $y_c dx/R$, а соответствующая деформация запишется в виде

$$\varepsilon_x = \frac{y_c}{R}, \quad (3.1)$$

Это выражение показывает, что продольные деформации ε_x прямо пропорциональны кривизне и расстоянию y_c от нейтральной поверхности. Когда атомная плоскость расположена ниже нейтральной поверхности, величина расстояния y_c и деформации считаются положительными (деформация растяжения). Когда атомная плоскость расположена выше нейтральной поверхности, то y_c и ε_x будут отрицательными, что указывает на сжатие материала. Выражение (3.1) было получено на основании чисто геометрических соображений и поэтому не зависит от свойств материала. Для балки, изготовленной из упругого материала с линейной диаграммой зависимости напряжения от деформации, имеем $\sigma = E\varepsilon$, следовательно, нормальные напряжения в балке будут

$$\sigma_x = E \frac{y_c}{R},$$

Как видно из этого выражения, напряжения линейно меняются в зависимости от расстояния y_c до нейтральной оси, что изображено на рис. 3.1, б. Ниже нейтральной оси имеют место растягивающие напряжения, выше — сжимающие. Суммарное действие этих напряжений должно быть равно действию изгибающего момента M , возникающего в поперечном сечении.

Положение нейтральной поверхности ξ можно найти из рассмотрения сил, действующих на поперечное сечение балки. Пусть dS — малый элемент площади поперечного сечения, расположенный на расстоянии y_c от нейтральной оси. Тогда элементарная сила, действующая на эту площадь, равна $\sigma_x dS$. Так как в поперечном сечении отсутствует равнодействующая нормальная сила, интеграл от выражения $\sigma_x dS$, взятый по всей площади поперечного сечения, должен быть равен нулю, откуда имеем

$$\int \sigma_x dS = \frac{E}{R} \int y_c dS = \frac{E}{R} \int (y - \xi) dS = 0. \quad (3.2)$$

Это соотношение показывает, что статический момент площади поперечного сечения относительно нейтральной оси, т.е. оси z , равен нулю. Отсюда видно, что нейтральная ось проходит через центр тяжести поперечного сечения. Это свойство может быть использовано для нахождения положения нейтральной оси балки с произвольным поперечным сечением при условии, что ось y должна быть, как уже было объяснено выше, осью симметрии. Поскольку ось y является осью симметрии, она тоже должна проходить через центр тяжести поперечного сечения; таким образом, начало системы координат yz совпадает с центром тяжести. Более того, обе оси являются главными осями поперечного сечения.

Момент, создаваемый элементарной силой $\sigma_x dS$ относительно нейтральной оси, равен $\sigma_x y_c dS$. Сумма всех таких элементарных моментов по полной площади поперечного сечения должна быть равна изгибающему моменту M , т. е.

$$M = \int \sigma_x y_c dS = \frac{E}{R} \int y_c^2 dS = \frac{E}{R} \int (y - \xi)^2 dS = \frac{EI}{R}, \quad (3.3)$$

здесь величина

$$I = \int (y - \xi)^2 dS$$

представляет собой момент инерции площади поперечного сечения относительно нейтральной оси z . Соотношение (3.3) можно переписать в следующем виде

$$R = \frac{1}{K} = \frac{EI}{M},$$

откуда следует, что радиус кривизны продольной оси балки прямо пропорционален жесткости балки при изгибе EI и обратно пропорционален изгибающему моменту M .

Известно [120], что в изогнутых балках осевым деформациям в атомных плоскостях так же, как и в случае простого растяжения или сжатия, сопутствуют деформации в поперечном направлении. Из-за того, что имеют место такие деформации, форма поперечного сечения изменяется, как это показано на рис. 3.1, в для частного случая прямоугольной формы. Растяжение продольных атомных плоскостей, лежащих ниже

нейтральной поверхности ξ , сопровождается сжатием плоскостей в поперечном направлении (рис. 3.1, в); сжатие атомных плоскостей, лежащих выше нейтральной поверхности, сопровождается растяжением плоскостей в поперечном направлении (рис. 3.1, в) [120]. Исследования, выполненные различными группами [124-126], показали, что в случае системы подложка/пленка классическая теория упругости работает для пленок толщиной вплоть до нескольких молекулярных слоев. При этом материалы слоев характеризуются модулями упругости Юнга E и коэффициентом Пуассона ν . Согласно закону Гука результирующая деформация в x - направлении запишется как

$$\varepsilon_x = \frac{1}{E}(\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)).$$

Если пленка на подложке имеет внутренние деформации ε_0 , вызванные, например, несоответствием постоянных кристаллических решеток или влиянием температуры, тогда выражение для деформации в x - направлении примет вид

$$\varepsilon_x = \frac{1}{E}(\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)) + \varepsilon_0. \quad (3.4)$$

Рассмотрим, как учитывается вклад поперечных деформаций при расчете продольных напряжений σ_x для трех различных типов изогнутых тонкопленочных балок, в зависимости от их размеров и способа закрепления на подложке (рис. 3.2).

1. Узкая свободная или консольно-закрепленная полоска, имеющая ширину W , сравнимую с толщиной пленки d (рис. 3.2, а). Можно считать, что в такой свободной тонкопленочной изогнутой балке отсутствуют поперечные напряжения $\sigma_y = \sigma_z = 0$ (пренебрежимо малы), тогда продольное напряжение σ_x согласно выражению (3.4) запишется в виде

$$\sigma_x = E(\varepsilon_x - \varepsilon_0). \quad (3.5)$$

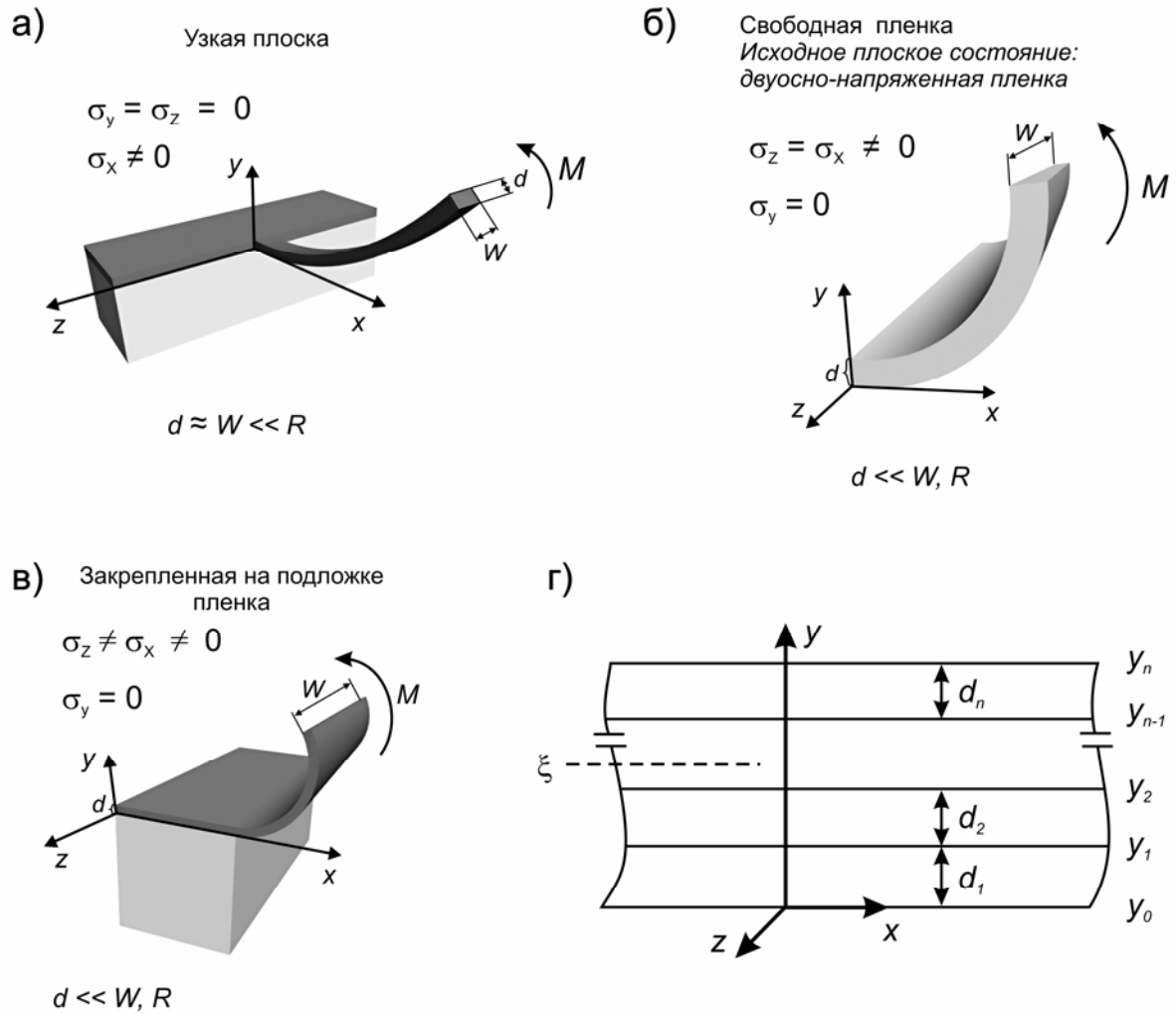


Рис. 3.2. а)-в) Распределение механических напряжений в изогнутых тонкопленочных балках различного типа. Где M – изгибающий момент и R – радиус изгиба. σ_x , σ_y и σ_z – механические напряжения в направлениях x , y и z , соответственно. а) Узкая длинная полоска пленки шириной $W \approx d$ - толщине пленки. б) Полностью отсоединенная от подложки пленка с латеральными размерами много больше толщины. Случай двусосной деформации в плоскости пленки. в) Пленка, закрепленная одним краем на подложке при $d \ll W, R$. г) Многослойная пленка. Где y_i – координаты границ слоев по оси y , а d_i – толщины слоев. ξ – нейтральная поверхность.

2. Полностью отсоединенная от подложки напряженная пленка с латеральными размерами много больше толщины (рис. 3.2, б). Случай двуосной деформации в плоскости пленки, при котором $\sigma_x = \sigma_z$, а напряжение по толщине считается пренебрежимо малым $\sigma_y = 0$ из-за близкого расстояния до свободной поверхности. Выражение для ε_x с учетом начальной внутренней деформации ε_0 (3.4) примет вид

$$\varepsilon_x = \frac{1}{E}(\sigma_x - \nu\sigma_x) + \varepsilon_0 = \frac{1-\nu}{E}\sigma_x + \varepsilon_0 = \frac{\sigma_x}{E'} + \varepsilon_0,$$

где $E' = E/(1-\nu)$ – приведенный модуль Юнга для свободной пленки, подвергающейся двуосной деформации. Соответственно выражение для напряжения σ_x запишется как

$$\sigma_x = \frac{E}{1-\nu}(\varepsilon_x - \varepsilon_0) = E'(\varepsilon_x - \varepsilon_0). \quad (3.6)$$

3. Пленка, присоединенная к подложке вдоль края мезаструктуры (рис. 3.2, в). Допустим, что жесткое закрепление пленки на границе с подложкой исключает изгиб и растягивание (сжатие) пленки в направлении z . Тогда общая деформация в z - направлении вдоль формирующейся трубки равна нулю. Считаем, что напряжение по толщине пленки $\sigma_y = 0$. Запишем выражение для деформации ε_z , используя закон Гука

$$\varepsilon_z = \frac{1}{E}(\sigma_z - \nu(\sigma_y + \sigma_x)) + \varepsilon_0 = \frac{1}{E}(\sigma_z - \nu\sigma_x) + \varepsilon_0 = 0.$$

Нетрудно видеть, что напряжение в z - направлении не равно нулю. Подставим $\sigma_z = \nu\sigma_x - E\varepsilon_0$ в выражение (3.4) и, выполнив простые преобразования, получим

$$\sigma_x = \frac{E}{1-\nu^2}(\varepsilon_x - (1+\nu)\varepsilon_0) = E'(\varepsilon_x - \mu\varepsilon_0), \quad (3.7)$$

где $E' = E/(1-\nu^2)$ – приведенный модуль Юнга для закрепленной вдоль z пленки, а $\mu = 1+\nu$ - дополнительный множитель перед начальной деформацией ε_0 .

Сравнение полученных выражений для σ_x позволяет сделать вывод, что вклад поперечных деформаций в продольную деформацию атомных плоскостей в направлении x

при изгибе пленки во всех трех случаях заметно отличается. Поэтому при нахождении изгибающего момента M (3.3) в пленке с заданными параметрами необходимо использовать выражение для продольных напряжений σ_x , соответствующее одному из трех случаев.

3.2.2. Изучение зависимости диаметра гибридных оболочек от внутренних напряжений в многослойной пленке и способа ее закрепления на подложке

Рассмотрим многослойную гибридную пленку (рис. 3.2.г), которая при отсоединении от подложки будет изгибаться и формировать тонкостенную оболочку. Считаем, что при чистом изгибе поперечные сечения пленки остаются плоскими независимо от того, состоит ли пленка из одного материала или из нескольких. Исходя из трех рассмотренных случаев изгиба тонкой пленки (рис. 3.2), выражение общего вида для продольных напряжений в i -ом слое многослойной пленки вдоль оси x можно записать как

$$\sigma_{xi} = E'_i (\varepsilon_{xi} - \eta_i \varepsilon_{0i}), \quad (3.8)$$

где приведенный модуль упругости E'_i и множитель η_i могут принимать три различных значения в зависимости от формы. Поэтому, чтобы получить универсальное аналитическое выражение для определения радиуса кривизны изгиба многослойных пленок представим E'_i и η_i в следующем виде

$$E'_i = \frac{E_i}{(1 - k_1 \nu_i)(1 + k_2 \nu_i)}, \quad \eta_i = (1 + k_2 \nu_i). \quad (3.9)$$

Коэффициенты k_1 и k_2 могут принимать значения равные 0 или 1. Тогда общее выражение для деформации в x - направлении примет вид

$$\sigma_{xi} = \frac{E_i}{(1 - k_1 \nu_i)(1 + k_2 \nu_i)} (\varepsilon_{xi} - (1 + k_2 \nu_i) \varepsilon_{0i}). \quad (3.10)$$

В таблице 3.1 приведены значения σ_{xi} (3.10), приведенного модуля упругости E'_i и множителя η_i (3.9) в зависимости от коэффициентов k_i , которые задают все три типа сворачиваемых пленок.

Выражение для изгибающего момента относительно нейтральной оси $M=0$ в многослойной балке можно найти при помощи той же процедуры, что была использована при выводе соотношения (3.3). Напряжение в i -ом слое многослойной пленки вдоль оси x задаем при помощи соотношения (3.8).

$$M = \sum_{i=1}^n \int \sigma_{xi} y_c dS = \sum_{i=1}^n E'_i W \int_{y_{i-1}}^{y_i} \left(\frac{y-\xi}{R} - \eta_i \varepsilon_{0i} \right) (y-\xi) dy = 0$$

Решив уравнение относительно R , найдем радиус кривизны изгиба пленки и диаметр трубки D . Запишем полученное выражение через толщины слоев, сделав замены

$$d_i = y_i - y_{i-1} \text{ и } y_{i-1} = \sum_{k=1}^{i-1} d_k.$$

$$D = \frac{4}{3} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n E'_i d_i \left(d_i^2 + 3 \left(\sum_{k=1}^i d_k - \xi \right) \left(\sum_{k=1}^{i-1} d_k - \xi \right) \right)}{\sum_{i=1}^n E'_i \eta_i \varepsilon_{0i} d_i \left(d_i + 2 \left(\sum_{k=1}^{i-1} d_k - \xi \right) \right)} \quad (3.11)$$

Подставим выражения (3.9) в выражение (3.11) и преобразуем формулу для расчета диаметра трубок на основе многослойных пленок.

$$D = 2R = \frac{4}{3} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n \frac{E_i d_i}{(1-k_1 \nu_i)(1+k_2 \nu_i)} \left(d_i^2 + 3 \left(\sum_{k=1}^i d_k - \xi \right) \left(\sum_{k=1}^{i-1} d_k - \xi \right) \right)}{\sum_{i=1}^n \frac{E_i \varepsilon_{0i} d_i}{(1-k_1 \nu_i)} \left(d_i + 2 \left(\sum_{k=1}^{i-1} d_k - \xi \right) \right)} \quad (3.12)$$

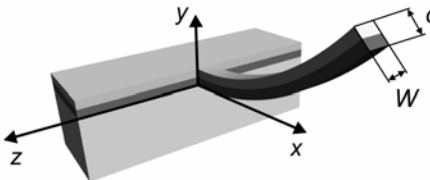
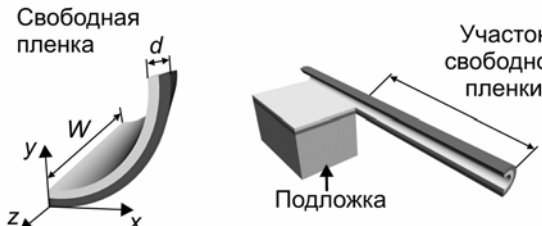
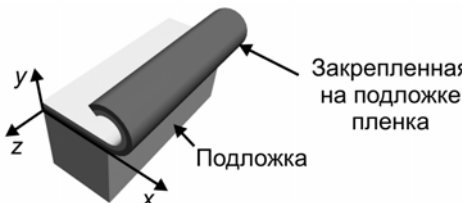
Тип сворачиваемой пленки	k_1	k_2	E'_i	η_i	σ_{xi}
1) Ширина полосы сравнима с полной толщиной пленки $W \approx d \ll R$.  <i>Консольные балки и кольца.</i>	0	0	E_i	1	$E_i (\varepsilon_{xi} - \varepsilon_{0i})$
2) Случай двуслойной деформации в плоскости пленки, полностью отсоединенной от подложки. $d \ll W, R$  <i>Свободные трубки, выступающие за край подложки.</i>	1	0	$\frac{E_i}{1-\nu_i}$	1	$\frac{E_i}{1-\nu_i} (\varepsilon_{xi} - \varepsilon_{0i})$
3) Пленка закреплена на подложке вдоль края мезаструктуры при $d \ll W, R$.  <i>Трубки, закрепленные на подложке.</i>	1	1	$\frac{E_i}{1-\nu_i^2}$	$1+\nu_i$	$\frac{E_i}{1-\nu_i^2} (\varepsilon_{xi} - (1+\nu_i)\varepsilon_{0i})$

Таблица 3.1. Влияние поперечных деформаций на продольные напряжений σ_{xi} в изогнутых многослойных пленках в зависимости от способа закрепления пленок на подложке и их размеров.

Деформации ε_{0i} в псевдоморфных эпитаксиальных слоях, вызванные несоответствием кристаллических решеток задаем как

$$\varepsilon_{0i} = \frac{a_s - a_i}{a_i}, \quad (3.13)$$

где a_s и a_i постоянные решеток материалов подложки и i -го слоя в свободном состоянии, соответственно.

В случае гибридных многослойных пленок учесть деформации ε_{0i} в немонокристаллических слоях диэлектриков и металлов можно следующим образом

$$\varepsilon_{0i} = \frac{\sigma_{xi}(1 - k_1\nu_i)(1 + k_2\nu_i)}{E_i}, \quad (3.14)$$

где значения напряжения σ_{xi} , модуля упругости E_i и коэффициента Пуассона ν_i для данной пленки находятся либо экспериментально, или берутся из литературных источников.

Положение нейтральной поверхности ξ находим по аналогии со случаем однородной балки (3.2), заметив, что суммарная осевая сила, действующая в поперечном сечении на многослойную структуру, равна нулю. При этом каждый интеграл берется по площади поперечного сечения i -го материала относительно нейтральной оси.

$$\sum_{i=1}^n E'_i \int \frac{(y - \xi)}{R} dS = \sum_{i=1}^n E'_i \int_{y_{i-1}}^{y_i} \frac{W(y - \xi)}{R} dy = 0.$$

Решение уравнения относительно ξ позволяет получить необходимое выражение для нейтральной поверхности

$$\xi = \frac{\sum_{i=1}^n E'_i d_i \left(\frac{1}{2} d_i + \sum_{k=1}^{i-1} d_k \right)}{\sum_{i=1}^n d_i E'_i}. \quad (3.15)$$

Таким образом, для определения диаметра трубок и оболочек D (радиуса изгиба R) из многослойных пленок в выражение (3.12) необходимо подставить выражения для

нейтральной плоскости ξ (3.15), значения исходных деформаций ε_{0i} (3.13) и (3.14), а также учесть коэффициенты k_1 и k_2 согласно таблице 3.1.

Проведенный в диссертационной работе анализ показал, что для проведения экспресс оценки диаметра свободных трубок из напряженных пленок удобно использовать упрощенное выражение [127], которое включает в себя только значения толщин и деформаций в слоях. При этом делаются существенные допущения, что модули Юнга во всех слоях пленки одинаковы, а деформации поперечного сечения пленки в плоскости уз пренебрежимо малы. В результате, выражение (3.12) для расчета диаметра трубок из n -слойной пленки примет вид

$$D_E = \frac{1}{3} \cdot \frac{\left(\sum_{i=1}^n d_i \right)^3}{\sum_i^{n-1} (\varepsilon_{0(i+1)} - \varepsilon_{0i}) \left(\sum_{j=1}^i d_j \right) \left(\sum_{m=i+1}^n d_m \right)}. \quad (3.16)$$

Очевидно, что значения диаметра трубок, получаемые по упрощенной (3.16) и точной (3.12) формулам, должны отличаться. Кроме того, согласно полученным выражениям для σ_x (3.6) и (3.10) диаметры трубок, формирующихся из свободных и закрепленных на подложке напряженных пленок (Таблица 3.1), также должны отличаться за счет различного вклада поперечных деформаций в продольные механические напряжения в x – направлении (направлении сворачивания). На рисунке 3.3 представлены результаты наших численных расчетов, которые показывают, на сколько процентов различаются диаметры трубок, закрепленных на подложке $D_{закр}$, свободного узкого кольца $D_{коль}$, приближенного значения D_E от диаметра свободных трубок $D_{своб}$, на основе двухслойных SiGe/Si пленок с различным составом твердого раствора. При расчетах было использовано условие, что толщина верхнего слоя кремния в два раза меньше толщины напряженного SiGe слоя $d_{Si} = d_{SiGe}/2$, что соответствует случаю D_{min} минимально возможного диаметра трубки при заданном составе и толщине нижнего SiGe напряженного слоя (параграф 1.2, рис. 1.2). Из рисунка 3.3 хорошо видно (красная линия), что диаметры SiGe/Si свободной трубки и узкого кольца практически

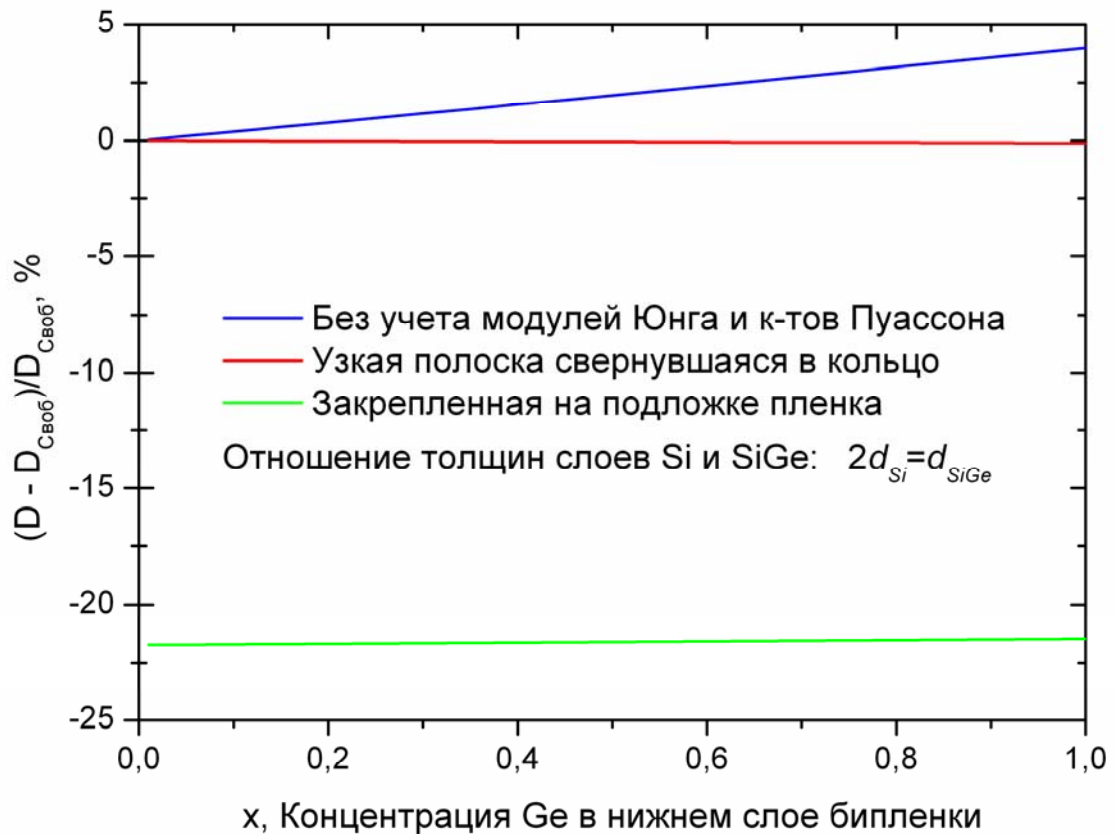


Рис. 3.3. Несоответствие между диаметром $D_{своб}$ - свободной одновитковой SiGe/Si трубки и диаметрами $D_{кол}$ - кольца, $D_{закр}$ - закрепленной на подложке трубки (выражение 3.12) и D_E - приближенного расчета (выражение 3.16). Графики построены для трубок с различным составом x нижнего напряженного слоя твердого раствора германий-кремний. Красный - узкая полоска, свернутая в кольцо; зеленый – трубка закреплена на подложке; синий – расчет диаметра трубки выполнен в предположении отсутствия разницы в модулях упругости материалов. При расчетах было использовано отношение, что толщина верхнего слоя кремния в два раза меньше толщины напряженного слоя SiGe $d_{Si}=d_{SiGe}/2$, что соответствует случаю D_{min} минимально возможного диаметра трубки при заданном составе и толщине нижнего SiGe напряженного слоя (параграф 1.2, рис. 1.2).

не отличаются друг от друга $(D_{\text{кол}} - D_{\text{своб}})/D_{\text{своб}} \approx 0$ при любом составе напряженного слоя германия-кремния. В случае использования приближенной формулы (3.16) отклонение $(D_E - D_{\text{своб}})/D_{\text{своб}}$ от точного значения диаметра свободной трубки $D_{\text{своб}}$ возрастает с увеличением концентрации германия в твердом растворе (рис. 3.3, синяя линия), и достигает 4 % для чистого Ge-слоя. В случае трехслойной пленки при разнице толщин пленок и модулей Юнга не более чем в 2 раза, полученные значения диаметров трубок из приближенного решения на 3-8 % больше точного [127]. Поэтому выражение (3.16) может использоваться при проведении экспресс оценки диаметра трубок из многослойных пленок.

Нами показано, что наиболее сильно отличаются диаметры свободных и закрепленных на подложке трубок (рис. 3.3, зеленая линия). Из проведенных расчетов следует (рис. 3.3, зеленая линия), что независимо от состава напряженного SiGe слоя диаметр трубок, закрепленных на подложке, примерно на 22 % меньше диаметра свободных трубок. Рассмотрим причину возникновения столь большой разницы между значениями $D_{\text{своб}}$ и $D_{\text{закр}}$, при одинаковых параметрах сворачиваемой пленки. Если заменить в выражении (3.12) приведенные модули Юнга E'_i на их отношение $\chi = E'_1 / E'_2$, то общая формула для расчета диаметра трубок D (при $d_{\text{Si}} = d_{\text{SiGe}}/2$) примет следующий вид

$$D = \frac{1}{36} \cdot \frac{(16\chi + 64\chi + 1)d_{\text{SiGe}}}{\chi(1 + k_2 \cdot \nu_{\text{SiGe}}) \frac{\Delta a}{a}}, \quad (3.17)$$

где d_{SiGe} и ν_{SiGe} – толщина и коэффициент Пуассона напряженного SiGe слоя, соответственно; $\Delta a/a$ – рассогласование постоянных решеток Si и SiGe, которое характеризует величину внутренней деформации в сжатом SiGe слое; k_2 – коэффициент (таблица 3.1). Допустим, что модули Юнга и коэффициенты Пуассона в обоих слоях SiGe/Si пленки примерно одинаковы. Тогда отношение приведенных модулей Юнга $\chi \approx 1$, а выражение (3.17) можно свести к двум случаям

$$D_{кол} \approx D_{своб} \approx D_E = \frac{9}{4} \cdot \frac{d_{SiGe}}{\frac{\Delta a}{a}}, \quad (3.18)$$

$$D_{закр} = \frac{9}{4} \cdot \frac{d_{SiGe}}{(1+\nu_{SiGe}) \frac{\Delta a}{a}}. \quad (3.19)$$

Полученные выражения отличаются друг от друга только множителем $(1+\nu_{SiGe})$, стоящим в знаменателе выражения (3.19) для $D_{закр}$. Поскольку коэффициент Пуассона твердых растворов германия-кремния $\nu_{SiGe} \approx 0,27$ практически не зависит от состава, то диаметр трубок $D_{своб}$, формирующихся из свободной двухслойной SiGe/Si пленки, всегда в 1,27 раза больше диаметра трубок $D_{закр}$, полностью закрепленных на подложке (см. формулы 3.18 и 3.19), (рис. 3.2,в, таблица 3.1). Появление дополнительного множителя $(1+\nu_{SiGe})$ перед $\Delta a/a$ обусловлено влиянием поперечных напряжений σ_z (рис. 3.2,в) на величину внутренней деформации $\varepsilon_0 = \Delta a/a$ в направлении сворачивания пленки. Ранее было сделано допущение, что прикрепленная к подложке сворачивающаяся пленка (рис. 3.2,в) не может изгибаться и растягиваться вдоль оси формирующейся трубки (границы с подложкой). Поэтому существующие в исходном сжатом SiGe слое внутренние напряжения σ_z сохраняются в пленке и после ее отсоединения от подложки. Согласно закону Гука наличие поперечных напряжений σ_z в плоскости пленки приведет к эффективному увеличению внутренней деформации в направлении сворачивания пленки, которая станет равной $\varepsilon_{0x} = (1+\nu_{SiGe}) \cdot \Delta a/a$. Это означает, что после освобождения от подложки SiGe пленка растянется в x - направлении примерно в 1,27 раза больше, чем в случае свободной пленки, не имеющей жесткого закрепления вдоль оси z . Очевидно, что чем больше растянется нижний SiGe слой в направлении сворачивания, тем меньше будут радиус изгиба двухслойной напряженной пленки и диаметр SiGe/Si трубок. Отметим, что значение несоответствия (рис. 3.3) между диаметрами свободных $D_{своб}$ и закрепленных $D_{закр}$ на подложке трубок в случае использования точного выражения (3.12) на 5% меньше приближенного расчета (3.18 и 3.19).

Данное отклонение вызвано тем, что приведенные модули Юнга для свободной и закрепленной пленки также отличаются на величину $(1+\nu_{SiGe})$, а отношение приведенных модулей Юнга двух разных материалов не равно единице $\chi \neq 1$. Поэтому пренебрежение этими величинами при определении диаметра трубок приводит к погрешности вычислений до 5%.

Таким образом, результаты наших численных расчетов показали, что при проектировании трехмерных микро- и нанооболочек прецизионных размеров на основе изогнутых и свернутых напряженных многослойных пленок необходимо правильно учитывать способ закрепления освобождаемой от связи с подложкой пленки (узкая полоска, свободная или закрепленная на подложке пленка), а также окончательную конфигурацию формируемой оболочки. Например, случай двуслойной деформации пленки (таблица 3.1) реализуется для свободных спиралей, желобов и одновитковых трубок (или закрепленных одним концом на подложке), т.к. эти объекты в свободном состоянии могут растягиваться и сжиматься вдоль своей оси ($\sigma_x = \sigma_z$, $D_{своб}$). Если же трубка имеет более одного витка свернувшейся пленки, то случай двуслойной деформации работает только тогда, когда витки пленки не сращены между собой и могут двигаться относительно друг друга. В трубках, в которых витки пленки крепко связаны между собой (сращены) [10, 128], изменение продольных размеров трубок затруднено, даже после их полного отсоединения от подложки. Тогда при оценке диаметра формирующихся трубок необходимо пользоваться выражениями для $D_{закр}$. В случае формирования свободных узких (ширина $\approx$ толщине) изогнутых полосок пленки, имеющих консольное закрепление на одном конце, корректно использовать выражения для $D_{кол}$.

3.2.3. Способ определения упругих напряжений и модуля Юнга в аморфных пленках металлов и диэлектриков

На основании эффекта влияния поперечной деформации на радиус изгиба трехмерных объектов различной формы нами предложен способ определения внутренней деформации ε_0 , продольных напряжения σ_x и значения модуля Юнга E в пленках металлов и диэлектриков, нанесенных на SiGe/Si гетероструктуры. Способ включает следующие операции: определение из эксперимента радиусов изгиба гибридного узкого кольца $R_{кол}$ (или свободной трубки, спирали - $R_{своб}$) и закрепленной на подложке трубки $R_{закр}$ (объекты формируются на образце одновременно); решение системы двух уравнений относительно модуля Юнга и значения внутренней упругой деформации в аморфном слое. Другой вариант – это нанесение металлической пленки на две различные напряженные SiGe/Si структуры и формирование трехмерных структур с отличающимися радиусами изгиба. В первом приближении при расчетах мы использовали коэффициенты Пуассона из литературных данных. Более корректно решать систему из трех уравнений для случаев ($R_{кол}$, $R_{своб}$ и $R_{закр}$) относительно (ε_0 , σ_x и E). Далее в параграфах 3.3 и 3.4 будут приведены полученные при помощи предложенной методики результаты по определению значений упругой деформации ε_0 и модулей Юнга E в пленках хрома толщиной 20 нм и плазмохимического нитрида кремния толщиной 75 нм.

3.3. Формирование металл – полупроводниковых SiGe/Si/Cr консольных балок, желобов и колец. Исследование зависимостей радиуса изгиба от ширины балок и внутренних напряжений в пленке

Наиболее широко использующийся в микроэлектромеханических устройствах тип основного рабочего элемента - это консольные балки, изготавливающиеся из самых различных материалов [129]. В последнее время отчетливо прослеживается тенденция создания многослойных гибридных консольных микробалок, состоящих из слоев диэлектриков, полупроводников, пьезоэлектриков и металлов [130-132]. В результате использования гибридных структур существенно расширяется область практического применения консолей, возрастают быстродействие и чувствительность приборов на их основе, упрощается процедура регистрации полезного сигнала. Однако в основе технологии изготовления таких структур, как правило, лежит использование толстых (> 0.1 мкм) слоев. В то время как для создания быстродействующих и сверхчувствительных приборов наномеханики необходимо использовать сверхтонкие слои, свободные от связи с подложкой.

Наши работы [30, 133-135] посвящены разработке технологического процесса формирования гибридных металл - полупроводниковых (МП) оболочек на основе напряженных пленок SiGe/Si/Cr. Методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на Si-подложке n-типа ориентации (001) при температуре 400 °C была выращена псевдоморфная $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}/\text{Si}$ (12/50 нм) гетероструктура, сильнолегированная бором (10^{20} см^{-3}). Толщина псевдоморфного SiGe слоя каждый раз выбиралась ниже критической толщины, таким образом, что даже при высокотемпературном отжиге исключалась релаксация твердого раствора через формирование дислокаций. Затем термовакuumным испарением осаждался слой Cr. Высокочистый Cr наносился со скоростью 5 нм/мин при рабочем давлении 10^{-6} Торр. Выбор хрома в качестве верхнего металлического слоя определялся тем, что технология его использования для электронной литографии хорошо отработана, он

практически не травится в щелочных травителях и имеет сильные внутренние деформации растяжения при осаждении на кремний [136]. Для создания рисунка в исходной планарной структуре использовалась электронная литография. После проявки электронрезиста готовый рисунок переносился в нижележащую SiGe/Si/Cr пленку при помощи Cl_2+CO_2 и SF_6 (CHF_3+O_2) реактивного ионного травления. На завершающем этапе структурированная напряженная SiGe/Si/Cr структура отсоединялась от подложки при помощи селективного ($\geq 10^3$) травления нижележащей жертвенной подложки кремния в 3.7 % водном растворе NH_4OH [133, 135]. На рис. 3.4.а схематично изображен процесс изготовления изогнутых консолей. В исходной структуре осажденная на Si пленка Cr растянута, а SiGe слой сжат. После отсоединения от подложки под воздействием внутренних упругих напряжений SiGe/Si/Cr пленка изгибается и сворачивается. После завершения формирования консолей образцы без переноса по воздуху тщательно промывались в деионизованной воде и затем помещались в изопропиловый спирт. Для уменьшения влияния поверхностного натяжения образцы извлекались на воздух из горячего спирта. Отсутствие контактов образца с воздухом между операциями и использование спирта позволило заметно подавить (снизить) эффект капиллярного залипания консолей к поверхности образца и улучшить воспроизводимость технологического процесса.

Согласно разработанному нами технологическому маршруту были изготовлены массивы трехслойных $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}/\text{Si}/\text{Cr}$ изогнутых консолей (рис. 3.4.б-3.4.г) имеющих различную длину и ширину балок [133]. На рисунках 3.4.б и 3.4.в представлены СЭМ изображения субмикронных консольной балки и почти замкнутого “кольца” шириной 0.1 мкм, длиной 5,8 мкм и 17,4 мкм, соответственно. Поскольку оба изображения получены под углом к поверхности образца, оценить точный радиус изгиба можно только из рис. 3.4.в, на котором четко просматривается диаметр $D_{\text{экспер}}$ “кольца” (максимальный размер изображения кольца, полученного под любым углом всегда равняется его диаметру). Оказалось, что радиус кривизны изгиба объектов составляет 3.2 мкм, что в 2.5 раза меньше

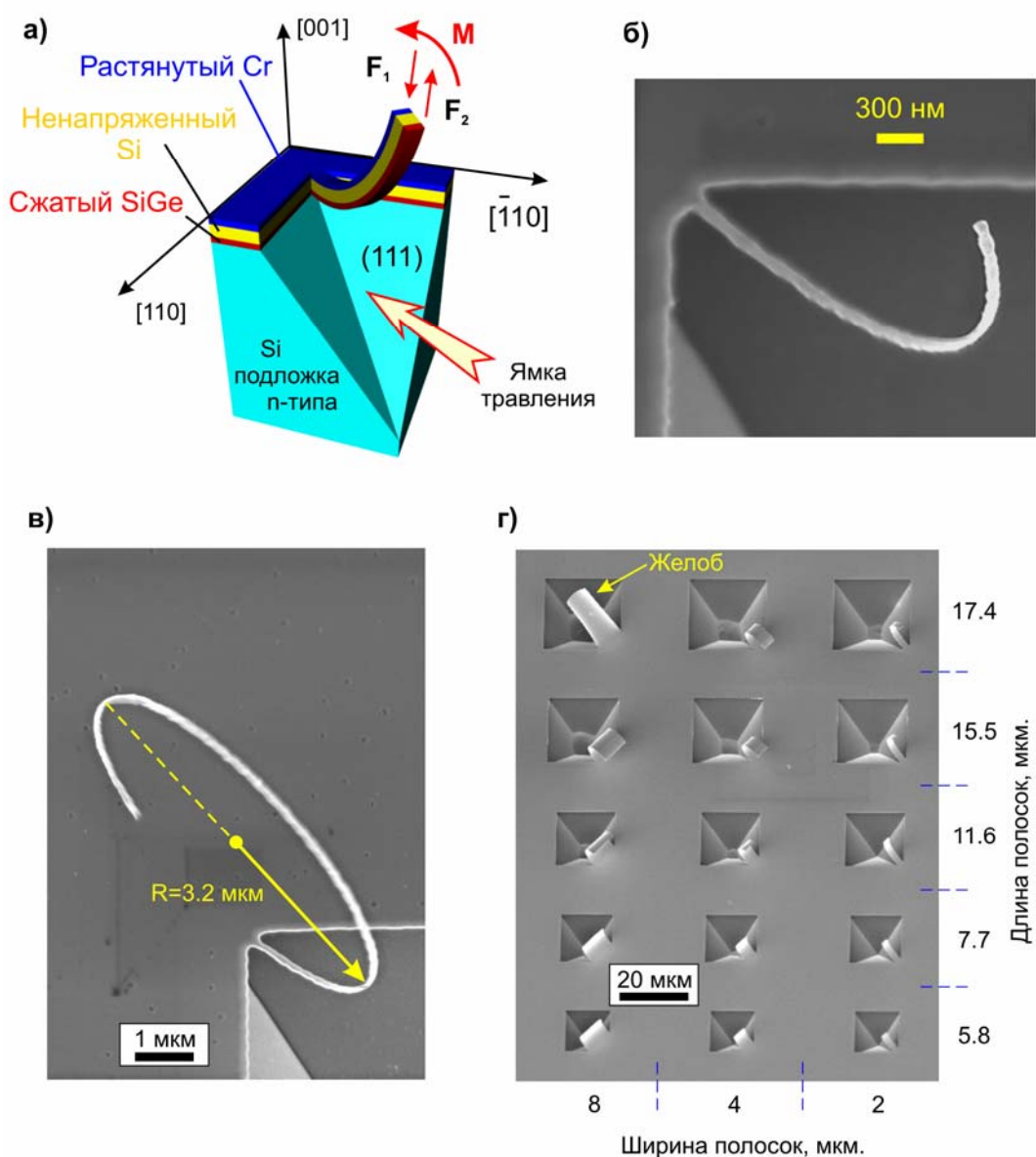


Рис. 3.4. а) Схематическая иллюстрация процесса изготовления изогнутой гибридной консоли. Стрелками указаны, вызванные растянутой Cr и сжатой SiGe пенками силы F_1 и F_2 , которые создают момент сил M , изгибающий многослойную пленку. Под действием внутренних напряжений возникает момент сил M , который приводит к изгибу трехслойной пленки. б)-в) СЭМ изображения изогнутой консоли и “кольца” с радиусом кривизны изгиба 3.2 мкм, шириной 0.1-мкм, длиной 5.8 мкм и 17.4 мкм, соответственно. г) СЭМ изображение массива изогнутых SiGe/Si/Cr и желобообразных консольных балок. Толщины $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$, Si, и Cr составляют 12, 50, и 20 нм, соответственно.

радиуса кривизны изгиба двухслойной свободной пленки SiGe/Si без верхнего слоя хрома. Это свидетельствует о больших внутренних упругих механических напряжениях в металле.

Необходимо отметить, что в случае структур с нанесенным металлом задача определения радиуса кривизны изгиба трехмерных структур усложняется, т.к. необходимо учитывать третий немонокристаллический слой металла. Если для полупроводниковых структур внутренние механические деформации легко рассчитываются из несоответствия кристаллических решеток материалов, то в случае использования немонокристаллических пленок металлов этого сделать нельзя, т.к. величина ε_0 в них зависит от многих факторов. К ним относятся [136]: а) несоответствие теплового расширения материалов пленки и подложки; б) условий нанесения металла (температуры источника, уровня вакуума в камере напыления, скорости напыления металла); в) толщины металлического слоя и свойств поверхности полупроводника (адгезии металла к поверхности, чистоты поверхности полупроводника). Однако, как показывают наши эксперименты, при соблюдении всех технологических условий нанесения металла на поверхность полупроводников величину внутренних деформаций в получаемых слоях, а, следовательно, и радиус кривизны изгиба гибридных пленок можно контролировать и воспроизводить от одной структуры к другой. Очевидно, что толщина слоя металла должна равняться или превышать толщину однородного слоя. Для большинства металлов эта величина варьируется от 5 до 20 нм, что, конечно же, накладывает некоторые ограничения при создании нанообъектов.

Существующие внутренние напряжения в гибридной структуре приводят не только к ее сворачиванию при освобождении от подложки, но также придают консолям механическую прочность. Наибольшее полученное в данной работе аспектное отношение длина/ширина балки составляет 174 (рис. 3.4.в). Данное изображение было получено при ускоряющем напряжении 2 кВ. Увеличение ускоряющего напряжения приводило к размытию изображения. Особенно заметный эффект на конце изогнутой балки. Мы считаем, что размытие изображения вызвано механическими колебаниями консоли, которые

возникают вследствие накопления статического электрического заряда. По нашим оценкам частота первой резонансной моды колебаний субмикронной гибридной балки (рис. 3.4.б) и ее сдвиг (характеризующий чувствительность) при дополнительном нагружении на конце [133] составляют соответственно 2.8 МГц и 36 кГц/фг. Отметим важные особенности спроектированной нами топологии рисунка литографической мезаструктуры в пленке. Мезаструктура формируется таким образом, что направление полосы консоли совпадает с одним из направлений типа $\langle 001 \rangle$. В параграфе 1.5 было показано, что энергия упругой деформации свернутой пленки пропорциональна модулю упругости, а процесс сворачивания идет наиболее легко в кристаллографических направлениях с наименьшей жесткостью, вдоль которых обеспечивается наименьшее конечное значение энергии упругой деформации. Следовательно, узкая полоска напряженной пленки, отсоединяясь от подложки, должна сворачиваться в кольцо, которое ориентируется точно перпендикулярно к поверхности образца. Такая пространственная ориентация свободных изогнутых консольных балок плюс наличие внутренних механических напряжений в гетероструктуре придают им дополнительную устойчивость против капиллярного залипания во время сушки образца. Другая важная особенность заключается в том, что боковые стороны литографического окна ориентированы вдоль кристаллографических направлений типа $\langle 110 \rangle$. Поскольку водный раствор аммиака является для кремния анизотропным травителем [25], то в процессе травления формируются глубокие пирамидальные ямки травления (рис. 3.4.а), ограниченные плоскостями $\{111\}$. В них при вытаскивании образца на воздух собирается высыхающая жидкость. При наличии под консолью глубокой пирамидальной ямки травления мениск жидкости имеет больший размер h_k , чем в случае тонкого жертвенного слоя, когда изогнутая полоска располагается непосредственно над поверхностью образца (случай плоского капилляра). Поскольку капиллярные силы $F \sim 1/h_k^2$ [138], то за счет увеличения зазора между консолью и нижележащей поверхностью капиллярное залипание удастся заметно ослабить. Кроме того, при ориентировании литографического окна вдоль направлений типа $\langle 110 \rangle$, а не

вдоль перпендикулярных к консоли направлений $\langle 001 \rangle$, уменьшается боковой подтрав под прилегающую к узкой полоске гетероструктуру. Это обеспечивается эффектом самоограничения химического травления на плоскостях типа $\{111\}$ и формированием пирамидальной ямки травления. Высокая механическая прочность изогнутых консолей, а также используемые подходы при формировании массивов консолей обеспечивают высокую воспроизводимость технологического процесса.

Ранее нами [29] было показано, что при уровне легирования бором $3\text{-}5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ селективность травления слаболегированного Si по отношению к p^+ -Si не превышает 1000. Недостаточная селективность травления приводит к нежелательному стравливанию верхнего слоя кремния во время формирования SiGe/Si -трубок. Мы исследовали различные варианты решения данной проблемы. Одно из них заключается в том, что хром можно использовать в качестве защитного слоя. Как показали эксперименты, нанесенный поверх полупроводниковой гетероструктуры хром, обладающий высокой химической стойкостью по отношению к щелочным травителям, хорошо защищает верхний слой кремния. Нами было показано, что открытые оболочки $[111]$ вначале можно формировать с дополнительным слоем хрома, а затем селективно его стравливать с поверхности объектов в горячем 25 % водном растворе серной кислоты. На рисунке 3.5 представлены СЭМ изображения массива SiGe/Si-консолей различной ширины и длины после селективного удаления слоя хрома с поверхности SiGe/Si/Cr гибридных балок (рис. 3.4.г), полученные при различных ускоряющих напряжениях 1 и 3 кВ. Отметим, что при проведении анализа экспериментальных данных комплексное использование различных СЭМ изображений (1 и 3 кВ) позволяет получать больше информации о трехмерной конфигурации тонкопленочных оболочек и ямках травления. Изображение, полученное при меньшем напряжении под углом к поверхности образца (рис. 3.5.а), обеспечивает наглядное представление о форме изогнутых SiGe/Si полосок. В случае рисунка 3.5.б электроны имеют уже достаточную энергию, чтобы проникнуть насквозь свободную SiGe/Si-пленку, благодаря чему

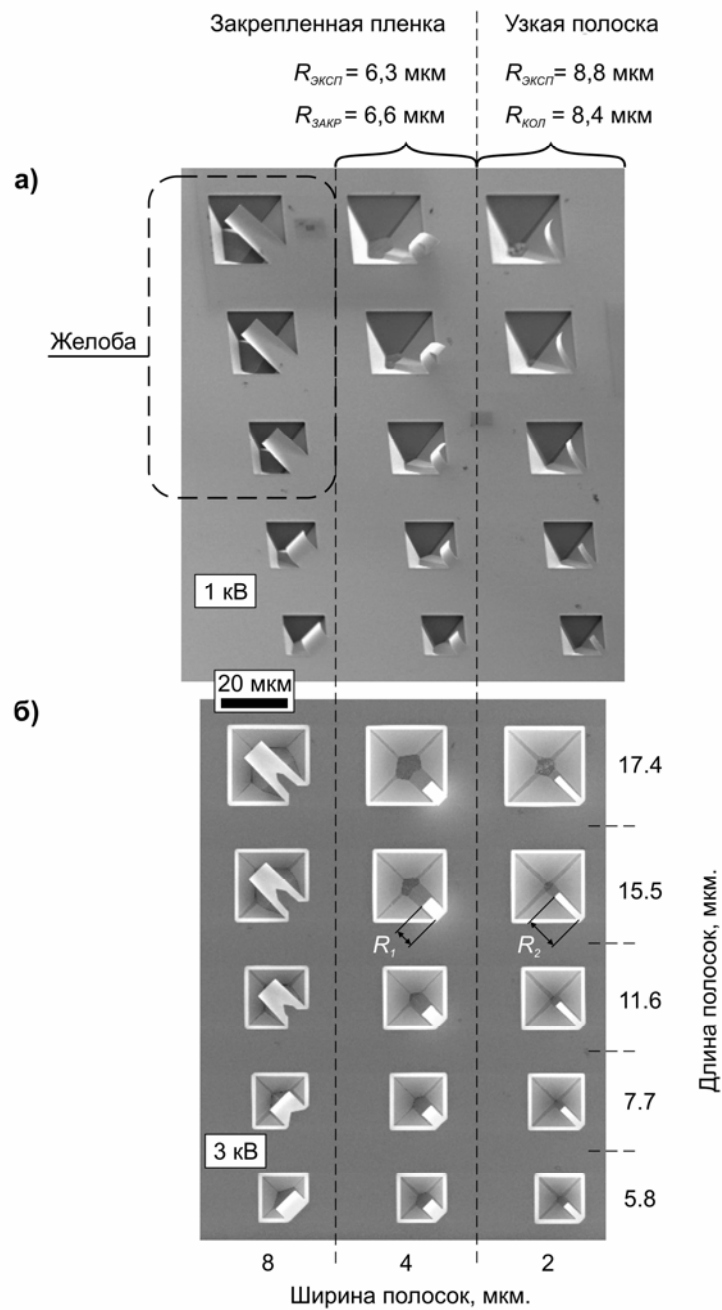


Рис. 3.5. СЭМ изображения массива желобообразных и изогнутых SiGe/Si консольных балок после селективного удаления хрома со сформированных гибридных SiGe/Si/Cr балок. Толщины слоев $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}/\text{Si}$ пленки 12/50 нм, соответственно. а) Изображение массива консолей получено под углом к поверхности. б) Вид сверху. Изображения получены при различных величинах ускоряющего напряжения а) – 1 кВ и б) – 3 кВ, что в сочетании позволяет получать больше информации о трехмерной конфигурации тонкопленочных оболочек и ямках травления.

изображение получается более контрастным и на нем лучше видны особенности анизотропного травления жертвенной слабелегированной подложки Si под напряженной гетероструктурой. Также вид сверху (рис. 3.5.б) позволяет точно определить радиус изгиба консольных балок.

Возможность точно определять радиус изгиба SiGe/Si консольных балок позволила исследовать нам зависимость $R(W)$ - радиуса изгиба R от ширины сворачиваемой полоски W , и установить критерии, когда следует рассматривать случай изгиба узкой полоски - балки, а когда случай закрепленной на подложке трубки (таблица 3.1). Для решения данной задачи и был специально сформирован массив исходных полосок напряженной пленки, ширина которых была сравнима с величиной радиуса изгиба свободной пленки. Из полученных изображений (рис. 3.5) данного массива изогнутых SiGe/Si балок можно проследить, как изменяется радиус изгиба консолей в зависимости от ширины исходных полосок напряженной пленки. Хорошо видно, что SiGe/Si балки массива шириной 2 мкм в правом столбце (рис. 3.5) имеют больший радиус изгиба $R_2 = 8,8$ мкм, чем широкие 4 мкм балки в центральном столбце $R_1 = 6,3$ мкм ($R_2 > R_1$). Анализ экспериментальных значений R позволил установить, что радиус изгиба R_2 балок в правом столбце описывается выражением для $R_{кол} = 8,4$ мкм - случай сворачивания узкой полоски напряженной пленки (таблица. 3.1). В случае же балок с меньшим радиусом изгиба R_1 работает выражение $R_{закр} = 6,6$ мкм для пленки, закрепленной на подложке (т.е. вклад поперечных деформаций в процесс изгиба пленки становится значительным). Таким образом, результаты исследований и расчетов позволяют нам ввести критерий, когда для консольных балок перестает работать случай изгиба узкой полоски, и следует рассматривать случай закрепленной на подложке трубки (таблица 3.1). Если ширина сворачиваемой полоски w не превышает толщину напряженной пленки d более чем в 30 раз, то для оценки радиуса изгиба балок работают выражения для $R_{кол}$ ($R_{кол}$ при $w/d \leq 30$). При отношении $w/d > 30$ необходимо рассматривать вариант жесткого закрепления пленки на подложке ($R_{закр}$).

После того, как на эпитаксиальных монокристаллических пленках нами было получено экспериментальное подтверждение теоретически предсказываемой зависимости радиуса изгиба оболочек от ширины сворачиваемой пленки и способа ее закрепления на подложке, были найдены ε_0 и E в пленке хрома толщиной 20 нм. Задача по определению механической деформации и модуля Юнга в пленках хрома решалась при помощи предложенного нами способа определения упругих констант (параграф 3.2.3). Установленные значения внутренней упругой деформации и модуля Юнга составляют $\varepsilon_{0Cr}=1\%$, $E_{Cr}=129,2$ ГПа, соответственно. При расчетах использовался коэффициент Пуассона $\nu_{Cr}=0,31$ [137], а также экспериментальные значения диаметров гибридных оболочек SiGe/Si/Cr (рис. 3.6.а и рис. 3.8.б), сформированных на основе двух различных SiGe/Si пленок. Наши исследования показали, что модуль Юнга пленок хрома толщиной 20 нм в 2,2 раза меньше, чем для объемного материала (260 ГПа) [137]. Известно, что пленки металлов, получаемые термовакuumным испарением, по сравнению с объемными материалами имеют меньшее структурное совершенство и однородность [136], что приводит к значительному уменьшению модуля Юнга.

Вплоть до настоящего времени в основной массе работ, посвященных методам создания и исследования консольных балок, изучаются плоские балки из относительно толстых пленок толщиной $\geq 0,1$ мкм. При этом возникающие изгибы балок в случаях использования многослойных пленок рассматривается как серьезная проблема [139], которую необходимо решать, чтобы обеспечить формирование идеально плоских консольных балок и зеркал. Мы же используем внутренние упругие напряжения тонких многослойных пленок ($d < 0,1$ мкм) для того, чтобы формировать изогнутые балки с малым радиусом изгиба ($R < 10$ мкм). Нами было обнаружено, что из полосок напряженной пленки можно контролируемо формировать не только выступающие над поверхностью подложки изогнутые балки, но и консольные балки в виде желоба (рис. 3.5.а). Установлено, что при известном радиусе изгиба пленки форму консоли можно задавать, выбирая длину L и

ширину W сворачиваемой полоски [30]. Анализ представленных СЭМ изображений на рисунке 3.5 показал, что из полосок, ширина которых в 2 раза меньше значения радиуса изгиба пленки ($W \leq R/2$), формируются изогнутые консоли и кольца. Тогда как для того, чтобы сформировать консольные балки в виде желоба, необходимо выполнение двух следующих соотношений: 1) ширина полосок должна быть равна радиусу изгиба ($W \approx R$); а 2) длина полосок должна превышать их ширину ($L > W$). Для того чтобы объяснить данную зависимость формы консольных балок от соотношения геометрических размеров исходных полосок, процесс сворачивания напряженной пленки следует рассматривать с учетом особенностей травления жертвенной подложки кремния. При равномерном удалении жертвенной подложки по контуру широкой длиной полоски ($L > W \approx R$) возникает ситуация, когда напряженная пленка уже значительно отсоединилась на всех краях, но центральная часть полоски все еще остается прикрепленной к подложке. Это приводит к тому, что свободная напряженная пленка стремится свернуться со всех сторон одновременно. Однако процесс сворачивания пленки с торца полоски оказывается подавленным из-за превосходящих механических усилий на двух боковых сторонах полоски. В результате SiGe/Si пленка изгибается на боковых краях полоски и формируется желобообразная консоль. В случае же сворачивания длинных узких ($W \leq R/2$) полосок формирование желоба маловероятно, т.к. изгибная жесткость пленки вдоль полоски намного больше чем поперек нее. Известно [120, 121], что изгибная жесткость EI балки прямо пропорциональна модулю Юнга E и моменту инерции I площади поперечного сечения. В случае балки (плоская и кольцевидная) с прямоугольным сечением $I = W \cdot d^3 / 12$, где d - толщина пленки. Очевидно, что изгибная жесткость пленки по сечению вдоль полоски в L/W раз больше, чем в поперечном сечении. Одним из возможных применений желобообразных и изогнутых гибридных консолей является зондовая микроскопия. Проведенный нами анализ показал, что резонансная частота колебаний таких U-образных консолей должна быть в несколько раз больше, чем у консолей с прямоугольным сечением. Хорошо известно, что резонансная

частота колебаний пропорциональна корню квадратному от жесткости балки на изгиб $f \sim \sqrt{EI}$ [140]. Например, отношение моментов инерции площади поперечного сечения [120] однородной балки прямоугольного сечения $I_{ПР}$ (ширина/толщина=10) и полукруглого желоба $I_{ЖЕЛ}$, полученного из подобной прямоугольной балки, $I_{ЖЕЛ}/I_{ПР}=17,5$. Соответственно частота колебаний желоба будет в 4,2 раза больше частоты однородной прямоугольной балки. Однако изогнутые (по кольцу) балки также обладают некоторым преимуществом по сравнению со стандартными плоскими балками, хотя они и имеют меньшую резонансную частоту колебаний, чем желоб. Изогнутые полосы из напряженных SiGe/Si/Cr гетероструктур с острым проводящим концом можно использовать в качестве балки (кантилевер) атомно-силового и туннельного микроскопа и контактных зондов для электрических измерений. Такие зонды должны обладать большей разрешающей способностью по глубине мезоструктуры, чем стандартные кантилеверы, т.к. за счет отвесного расположения конца изогнутой балки относительно поверхности образца они будут испытывать меньшее влияние резких перепадов по высоте рельефа поверхности. По сравнению с толстыми плоскими балками, имеющими на конце массивные специально удлиненные иглы [141], изогнутые тонкопленочные полосы должны обладать меньшей инерционностью, и иметь более высокую чувствительность. Еще одним вариантом использования изогнутых тонкопленочных полосок с радиусом изгиба <1 мкм для СЗМ может быть применение их в качестве иглолок на концах стандартных кантилеверов.

В диссертационной работе был исследован вариант модифицирования уже сформированных тонкопленочных гибридных оболочек при помощи селективного сухого плазменного травления [30, 127, 133]. Так, в плазме Cl_2+CO_2 с поверхности сформированных изогнутых балок SiGe/Si/Cr (рис. 3.6.а) был селективно удален слой хрома, в результате чего они трансформировались в SiGe/Si-кольца (рис. 3.6.б). В другом варианте добавление гексафторида серы ($\text{Cl}_2+\text{CO}_2+\text{SF}_6$) позволило стравить с поверхности гибридных балок (рис. 3.7.а) слои Cr и SiGe и сформировать практически плоские кремниевые балки

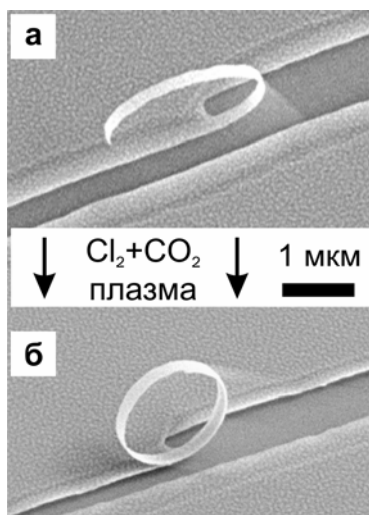


Рис. 3.6. СЭМ изображения свернутых объектов. (а) Изогнутая $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}/\text{Si}/\text{Cr}$ полоска шириной 0,3 мкм, длиной 5 мкм и диаметром 2,3 мкм. (б) Кольцо диаметром 1,64 мкм, сформированное после селективного удаления слоя Cr с исходной, многослойной планарной пленки. Толщины выращенных ХОГФ $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}/\text{Si}$ и осажденного Cr слоев составляют 10 нм/10 нм и 18 нм, соответственно.

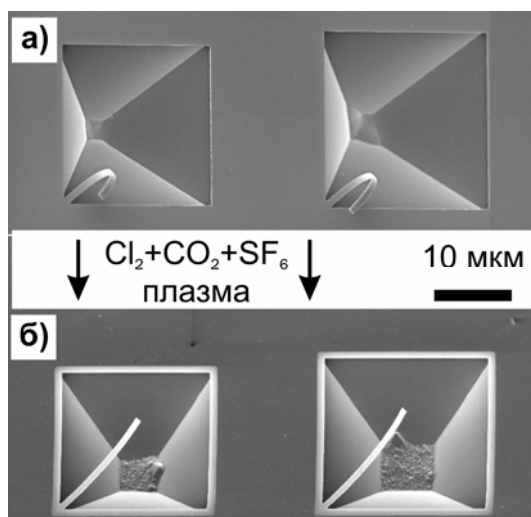


Рис. 3.7. СЭМ изображения: а) полоски пленки $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}/\text{Si}/\text{Cr}$ (12 /50 /20 нм) с радиусом изгиба 3,2 мкм; б)-“плоские” кремниевые балки, полученные из тех же полосок после удаления слоев Cr и SiGe в плазме ($\text{Cl}_2+\text{CO}_2+\text{SF}_6$).

(рис. 3.7б). Еще заметный изгиб балок (рис. 3.7) может быть вызван неравномерным распределением легирующей примеси по толщине эпитаксиального слоя кремния. Хорошо известно, что при концентрациях бора больше, чем 10^{19} см^{-3} в кремний вводятся существенные сжимающие напряжения [142], которые приводят к изгибу тонких $\sim 0,1$ мкм кремниевых пленок. Наиболее надежным вариантом формирования тонкопленочных кремниевых балок является удаление твердого раствора SiGe в высокоселективном жидкостном травителе [143] и последующее снятие слоя Cr в $\text{Cl}_2 + \text{CO}_2$ плазме. Ожидается, что использование данного поэтапного подхода позволит формировать кремниевые балки толщиной несколько десятков атомарных слоев.

Таким образом, в результате исследований процессов формирования консольных балок на основе многослойных напряженных пленок нами было установлено: а) зависимость $R(W)$ - радиуса изгиба от ширины сворачиваемой полоски; б) условия формирования консольных балок в виде желоба; в) реализованы варианты модифицирования гибридных МП оболочек при помощи методов плазменного и жидкостного травления. Минимальная ширина полученных гибридных SiGe/Si/Cr консольных балок составляет 0,1 мкм.

3.4. Формирование и исследование оболочек из напряженных пленок металл-диэлектрик-полупроводник SiGe/Si/Si₃N₄/Cr

Возможности метода самосворачивания напряженных пленок не ограничиваются использованием только полупроводников и металлов. Широкое применение могут найти гибридные структуры, содержащие слои напряженных диэлектриков. Например, на базе свернутых пленок Металл-Диэлектрик-Полупроводник (МДП) могут быть изготовлены такие радиочастотные приборы, как конденсаторы цилиндрического типа с постоянной и переменной емкостью, индуктивности и конструктивные блоки для трубочно-подобных

полевых транзисторов и т.д. В этой связи нами были выполнены исследования процессов формирования трехмерных МДП оболочек на основе многослойных пленок, включающих слои p^+ -SiGe/Si, нитрида кремния и хрома [30, 127, 144].

Для создания 3D структур на основе пленок металл-диэлектрик-полупроводник мы использовали нитрид кремния. Выбор данного материала определялся тем, что технология его получения хорошо отработана, и он широко используется при изготовлении микроэлектронных и микроэлектромеханических устройств. Кроме того, Si_3N_4 является упруго напряженным и химически стойким материалом по отношению к щелочным травителям [22], а значит, удовлетворяет требованиям технологии формирования 3D оболочек на основе SiGe/Si пленок. Необходимо было выяснить, при использовании какого типа полупроводниковых и диэлектрических пленок достигается наибольшая селективность травления и наименьший радиус изгиба оболочек. Требовалось подобрать оптимальные режимы роста пленок и травления жертвенного слоя.

В наших исследованиях [30, 127, 144] мы использовали двухслойные напряженные p^+ -SiGe/Si гетероструктуры, выращенные на Si-подложках n-типа ориентации (001) методами химического осаждения из газовой фазы при 550 °C с предварительной откачкой реактора до уровня сверхвысокого вакуума и молекулярно-лучевой эпитаксии при температуре 400 °C (структуры были получены в Paul Scherrer Institut – Швейцария в рамках работы над совместным проектом SCOPES). Толщина SiGe слоя каждый раз выбиралась ниже критической толщины (рис 1.3), таким образом, что даже при высокотемпературном отжиге исключалась релаксация твердого раствора через формирование дислокаций.

При создании литографических рисунков и мезоструктур на исходных SiGe/Si/Si₃N₄/Cr напряженных структурах нами была использована следующая последовательность операций [127]. Сначала методом электроннолучевой литографии формировалось изображение будущей мезоструктуры, а затем при помощи Cl_2+CO_2 и CHF_3+O_2 реактивного ионного травления готовый рисунок переносился в нижележащую

SiGe/Si/Si₃N₄/Cr пленку. Далее лежащая под структурированной p⁺-SiGe/Si/Si₃N₄/Cr пленкой слаболегированная жертвенная подложка (слой) кремния селективно вытравливалась в водных растворах NH₄OH или KOH. Под воздействием внутренних упругих напряжений отсоединенная от подложки SiGe/Si/Si₃N₄/Cr пленка изгибается и сворачивается в трубку.

Чтобы точно управлять формированием гибридных свободных трубок и оболочек, необходимо не только уметь отсоединять многослойные пленки от подложки, но также определять направление, в котором литографически структурированная исходная планарная гибридная пленка будет сворачиваться в трубку. Для решения этой задачи был использован предложенный в диссертационной работе метод направленного сворачивания (параграф 2.2), основанный на анизотропии травления жертвенной подложки кремния в щелочных растворах. С целью увеличения анизотропии латерального травления жертвенной подложки кремния ориентации (100) был использован 30 % водный раствор KOH [57], имеющий следующее соотношение скоростей травления кремния в различных кристаллографических направлениях $\langle 110 \rangle : \langle 100 \rangle : \langle 111 \rangle = 600 : 400 : 1$. Предотвратить стравливание p⁺-Si слоя кремния в водном растворе KOH (из-за недостаточной селективности травления) удалось за счет использования дополнительных защитных слоев нитрида кремния и хрома, выращенных поверх p⁺-кремния. На рисунке 3.8.а схематично изображена исходная мезаструктура, использованная для формирования свободной металл-полупроводник SiGe/Si/Cr трубки. В результате анизотропного травления на ориентированных вдоль направлений $\langle 110 \rangle$ сторонах мезаструктуры формируются {111} грани (фасетки); эти грани предотвращают латеральное подтравливание и сворачивание SiGe/Si/Cr полосы в направлении, обозначенном открытой белой стрелкой. Наиболее быстро подтравливание идет под края мезаструктуры, ориентированных вдоль направлений типа $\langle 100 \rangle$, в результате чего напряженная пленка начинает сворачиваться в направлении, обозначенном жирной черной стрелкой (рис. 3.8.а) Подчеркнем, что именно увеличение анизотропии латерального травления жертвенной подложки при переходе к системе KOH : H₂O, позволило успешно

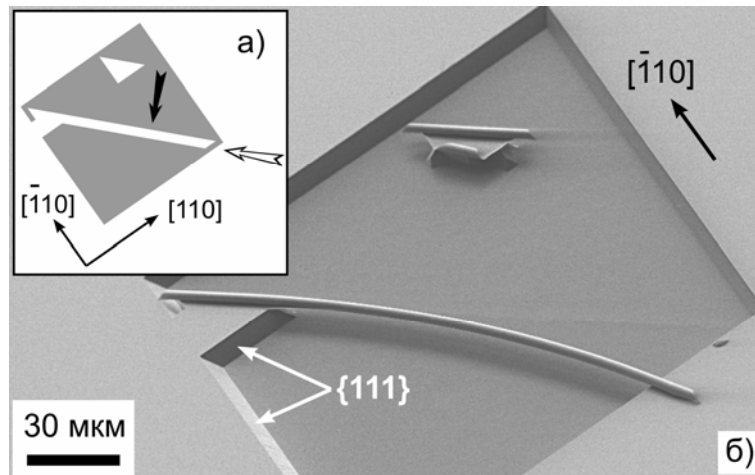


Рис. 3.8. а) Схематичное изображение исходной мезоструктуры, предназначенной для формирования свободной трубки. Жирной черной стрелкой отмечено направление сворачивания белой фигуры; в направлении, указанном открытой белой стрелкой, процесс сворачивания подавлен. б) СЭМ изображение свободной $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}/\text{Si}/\text{Cr}$ (20/20/20 нм) трубки длиной 210 мкм и диаметром 3.5 мкм.

реализовать метод направленного сворачивания длинных узких полосок напряженных МП и МДП гибридных пленок на подложках кремния ориентации (100). На рисунке 3.8.6 представлено полученное на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) изображение подвешенной гибридной трубки длиной 210 мкм, сформированной из $1\frac{1}{2}$ витков плоской SiGe/Si/Cr (20/20/20 нм) пленки. Диаметр трубки составляет 3.5 мкм. Необходимо отметить, что была сформирована действительно свободная трубка, т.к. преобладающая часть трубки (приблизительно 80 % от ее длины) полностью отделена от подложки. Из рисунка 3.8.6 хорошо видно, что трубка слегка изогнута и своим правым изначально свободным концом прилипла к поверхности образца. Изгиб и залипание свободной трубки произошло во время исследования образца в сканирующем электронном микроскопе из-за накопившегося на трубке статического заряда. Из этого эксперимента можно сделать вывод, что свободные 1,5-витковые гибридные трубки также способны значительно изгибаться под действием внешних электрических полей или механических воздействий.

Для получения свободных МДП оболочек в данную структуру (SiGe/Si/Cr - 20/20/20 нм) между слоями кремния и хрома был введен слой низкотемпературного ($T_{\text{роста}}=190\text{ }^{\circ}\text{C}$) плазмохимического (П-ХОГФ) нитрида кремния с коэффициентом преломления $n=1,96$ и толщиной 75 нм. Из литературы известно, что П-ХОГФ пленки Si_3N_4 , выращенные при таких условиях (с индексом преломления $n < 2$), сжаты относительно кремниевой подложки и имеют значительные напряжения сжатия [145-147]. Причиной внутренних напряжений в пленках П-ХОГФ нитрида кремния является высокое содержание водорода [145-147], который неизбежно попадает вовнутрь пленок во время их роста. Авторами работы [145, 146] было показано, что последующий высокотемпературный отжиг Si_3N_4 приводит к выходу встроенного водорода наружу, а за счет этого к снижению внутренних напряжений сжатия и усадке пленок. Этот эффект был использован нами для управления диаметром гибридных МДП трубок и спиралей [30, 127]. Поскольку сжатый П-ХОГФ нитрид кремния препятствует сворачиванию напряженной гибридной пленки

вверх, то проведение дополнительного отжига позволяет уменьшать внутренние напряжения сжатия в Si_3N_4 , а это в свою очередь приводит к уменьшению радиуса изгиба гибридных МДП пленок. Поэтому исходная $\text{SiGe/Si/Si}_3\text{N}_4$ структура со слоем П-ХОГФ нитрида кремния отжигалась при температуре $T_{\text{отж}}=400\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов в атмосфере азота, а затем поверх Si_3N_4 наносился слой Cr. На рисунках 3.9.а-в показаны сформированные из данной напряженной $\text{SiGe/Si/Si}_3\text{N}_4/\text{Cr}$ пленки МДП оболочки различной конфигурации с радиусом изгиба $R_{\text{своб}}=8\text{ мкм}$ (центральный участок “зиг-зага” на рис. 3.9.а). Основная часть сформированных МДП оболочек (рис. 3.9) висит над подложкой на значительном удалении от ее поверхности (дном ямки травления). Полученные трехмерные структуры закреплены на подложке на небольших пирамидках – “постаменты”, сформировавшихся в результате анизотропного и селективного травления подложки. Особенно хорошо это видно на увеличенном изображении $\text{SiGe/Si/Si}_3\text{N}_4/\text{Cr}$ структуры в виде “короны” (рис. 3.9.в).

Нами были проведены исследования, позволившие установить упругие константы плазмохимического нитрида кремния. С этой целью одновременно с МДП-структурой (рис. 3.9.а - 3.9.в) на подложке Si (110) была выращена вторая структура $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}/\text{Si/Si}_3\text{N}_4/\text{Si/Cr}$ (5/10/75/20 нм). Отметим, что нанесение Cr и Si_3N_4 , а также проведение высокотемпературного отжига нитрида кремния на обеих структурах проводилось одновременно, что позволяет говорить об эдентичности пленок металла и диэлектрика в обоих случаях. На рисунке 3.8.г показана МДП трубка диаметром 10 мкм, сформированная из $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}/\text{Si/Si}_3\text{N}_4/\text{Si/Cr}$ (5/10/75/20 нм) структуры. Анализ радиусов изгиба оболочек на основе двух различных МДП структур, согласно описанной в параграфе 3.2.3 процедуре, позволил установить значения упругой деформации и модуль Юнга для Si_3N_4 : $\varepsilon_0=0,38\text{ \%}$, $E=320\text{ ГПа}$ (таблица 3.2). Установленные значения модуля Юнга и внутренней деформации согласуются с литературными данными для пленок нитрида кремния [148-151]. При расчетах были использованы значения внутренней деформации и модуль Юнга в пленке Cr, полученные раньше в §3.3 (Cr: $\varepsilon_0=1\text{ \%}$, $E=129,2\text{ ГПа}$).

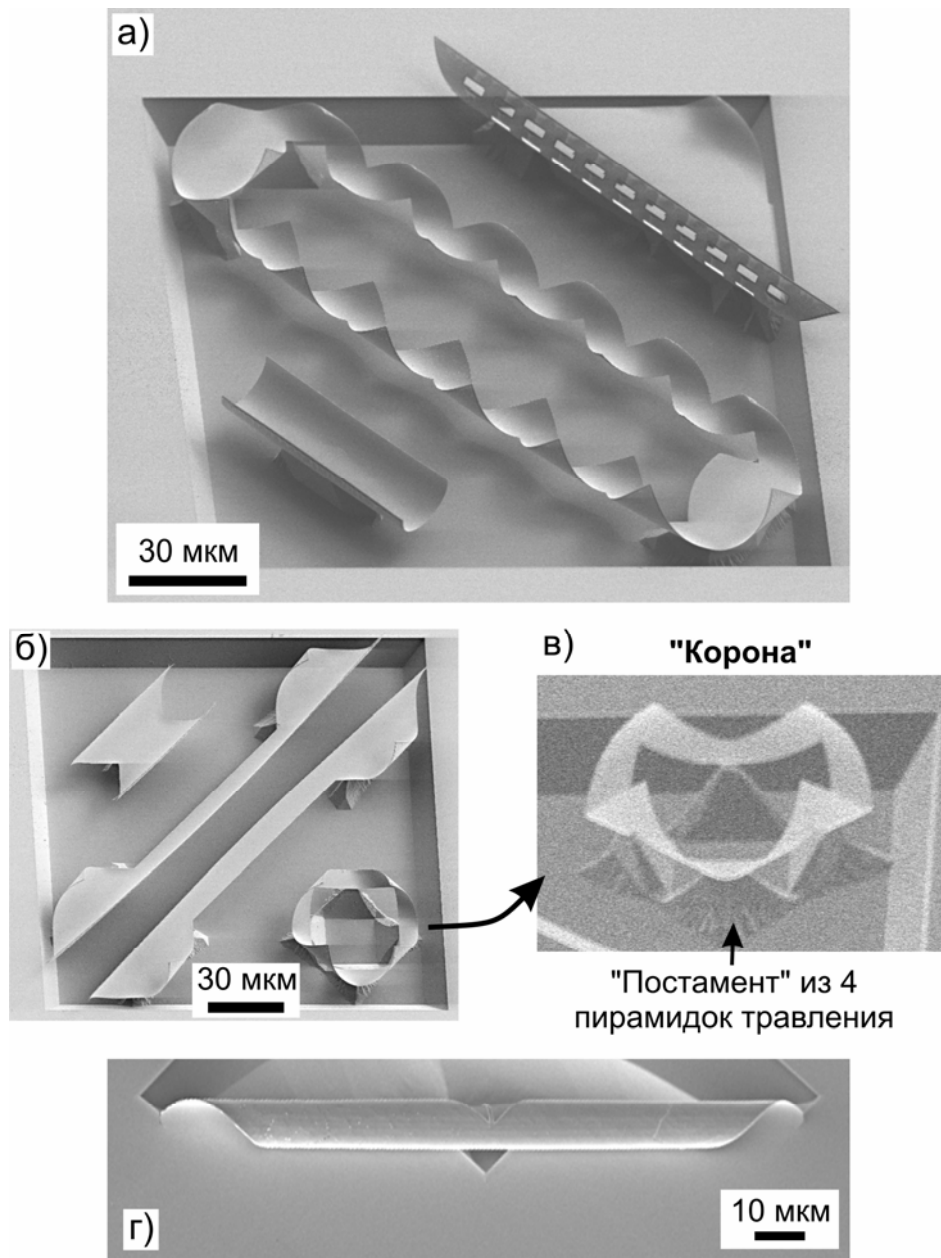


Рис. 3.9. СЭМ-изображения трехмерных МДП-микроструктур. а)-в) $\text{Si}_{0,6}\text{Ge}_{0,4}/\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}/\text{Cr}$ (20/20/75/20 нм) структуры с радиусом изгиба 8 мкм, сформированные на подложке Si (100). в) Увеличенное изображение МДП структуры в форме “короны” сбоку. г) МДП - трубка диаметром 10 мкм, сформированная из $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}/\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}/\text{Cr}$ (5/10/75/20 нм) на подложке Si (110). В обеих структурах использовался плазмохимический нитрида кремния толщиной 75 нм. Перед нанесением Cr структуры $\text{Si}_{0,6}\text{Ge}_{0,4}/\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4$ отжигались при температуре 400 °С в атмосфере азота в течение 2 часов.

Структура ----- Толщины слоев (нм)	Метод получения полупровод- никовых гетерослоев	Внутренняя деформация ε_0 , % ----- Продольное напряжение σ_x , ГПа	Диаметр			
			Теория (мкм)			Экспе- римент (мкм) $D_{экспер}$
			$D_{кол}$	$D_{своб}$	$D_{закр}$	
$Si_{0.8}Ge_{0.2}/Si$ 12/50	Молекулярно- лучевая эпитаксия	$\varepsilon_{0SiGe} = -0,8$ $\sigma_{SiGe} = -1,08$	-	-	12,6	$D_{своб} = 13,15$ Рис. 1.7.а
$Si_{0.8}Ge_{0.2}/Si/Cr$ 12/50/20		$\varepsilon_{0Cr} = 1,55$ $\sigma_{Cr} = 4$	-	-	-	$D_{кол} = 6,4$ Рис. 3.4.в
$Si_{0.6}Ge_{0.4}/Si$ 20/20		$\varepsilon_{0SiGe} = -1,6$ $\sigma_{SiGe} = -2,62$	-	3.35	-	$D_{своб} = 3,25$ Табл. 1.1
$Si_{0.6}Ge_{0.4}/Si/Cr$ 20/20/20		$\varepsilon_{0Cr} = 0,99$ $\sigma_{Cr} = 1,86$	-	-	-	$D_{своб} = 3,5$ Рис. 3.8.б
$Si_{0.6}Ge_{0.4}/Si/Si_3N_4/Cr$ 20/20/75/20 Si_3N_4 – П-ХОГФ		$\varepsilon_{0Si_3N_4} = 0,38$ $\sigma_{Si_3N_4} = 1,67$	-	-	-	$D_{своб} = 16$ Рис. 3.9
$Si_{0.6}Ge_{0.4}/Si$ 10/10	Химическое осаждение из газовой фазы	$\varepsilon_{0SiGe} = -1,67$ $\sigma_{SiGe} = -1,9$	1.67	-	-	$D_{кол} = 1,64$ Рис. 3.6.б
$Si_{0.6}Ge_{0.4}/Si/Cr$ 10/10/18		$\varepsilon_{0Cr} = 0,99$ $\sigma_{Cr} = 1,28$	-	-	-	$D_{кол} = 2,3$ Рис. 3.6.а
$Si_{0.6}Ge_{0.4}/Si/Si_3N_4/Cr$ 10/10/10/18 Si_3N_4 – НД-ХОГФ		$\varepsilon_{0Si_3N_4} = -4$ $\sigma_{Si_3N_4} = 11,6$	-	-	-	$D_{своб} = 3,8$ Рис. 3.10

Таблица 3.2. Гибридные трехмерные $SiGe/Si/Cr$ и $SiGe/Si/Si_3N_4/Cr$ микроструктуры.

Величины внутренних деформаций ε_0 и продольных напряжений σ_x в слоях хрома и нитрида кремния находятся при помощи выражения (2.12) и значений экспериментально полученных диаметров трехмерных микроструктур, а также литературных данных относительно значений модулей Юнга и коэффициентов Пуассона для используемых материалов.

Также предполагалось, что пленки хрома на поверхности Si и Si₃N₄ имеют одинаковые механические напряжения. Полученные значения (таблица 3.2) внутренней деформации ε_0 и продольного напряжения σ_x в слоях хрома и нитрида кремния сопоставимы по величине со значениями для 10% твердого раствора германий-кремний. Исследования показали, что после проведения высокотемпературного отжига изначально сжатые пленки П-ХОГФ нитрида кремния становятся растянутыми относительно кремниевой подложки ($\varepsilon_{0Si_3N_4} = 0,38\%$). Поэтому для того, чтобы получить SiGe/Si/Si₃N₄/Cr трубки субмикронного диаметра, необходимо увеличить температуру отжига П-ХОГФ нитрида кремния, повысить концентрацию германия в твердом растворе SiGe, а также уменьшить толщины всех слоев в гибридной структуре.

С целью проверки возможности описанной выше технологии изготовления свободных МДП-структур на основе свернутых напряженных гибридных пленок с точки зрения получения трехмерных объектов меньших диаметров была исследована следующая структура. Сверху псевдоморфной ХОГФ p⁺-SiGe/Si (10/10 нм) пленки методом высокотемпературного ($T_{\text{осада}}=800\text{ }^{\circ}\text{C}$) химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении из газовой смеси дихлорсилан/аммиак выращивался слой Si₃N₄ толщиной 10 нм. Выбор НД-ХОГФ нитрида кремния определялся тем, что трудно получить однородный сплошной слой плазмохимического Si₃N₄ толщиной менее 30 нм. Скорость роста нитрида кремния была 3.5 нм/мин, а индекс преломления выращенной Si₃N₄ пленки был 2. В работе [149] показано, что пленки Si₃N₄, полученные при аналогичных условиях, содержат значительные остаточные напряжения растяжения. Причина возникновения напряжений заключается в усадке нитрида кремния во время высокотемпературных отжигов и длительного послеростового охлаждения [150, 151]. На рисунке 3.10.a представлено СЭМ изображение двух трубок с диаметром внутреннего витка МДП-пленки 3,8 мкм. Трубки, сформированные из пленки с той же самой последовательностью слоев, но без слоя нитрида кремния, имеют внутренний диаметр 2.3 мкм (рис. 3.6.a). Полученные значения внутренней

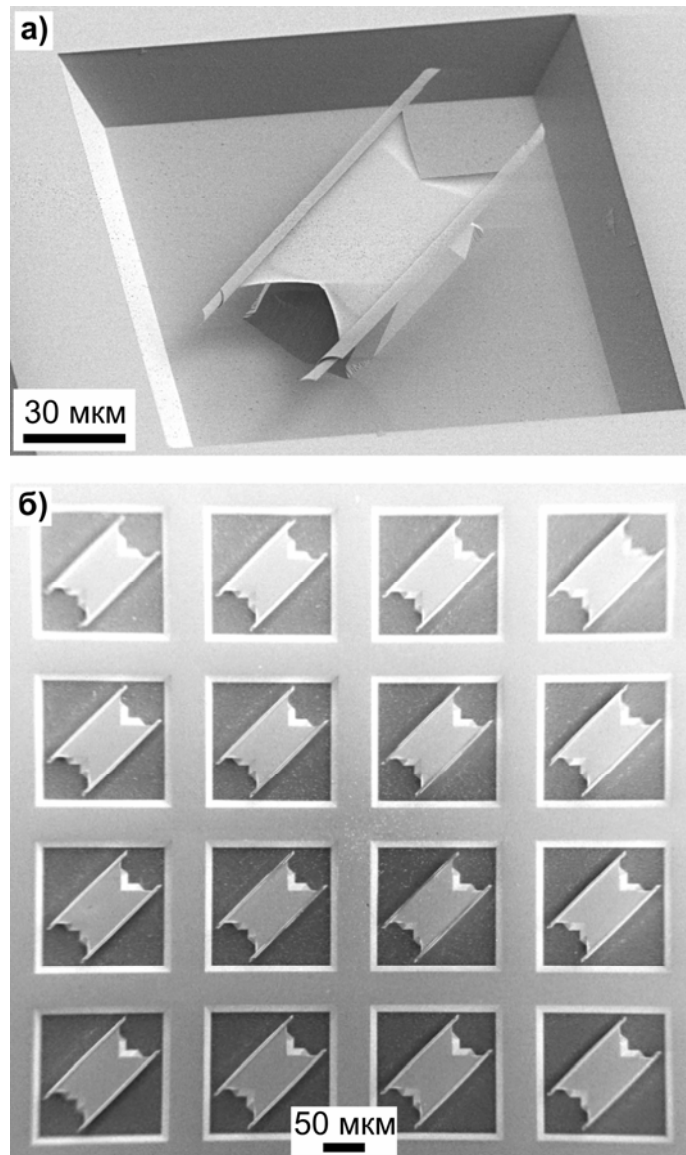


Рис. 3.10. СЭМ изображения: а) двух подвешенных МДП SiGe/Si/Si₃N₄/Cr трубок-свитков и б) их массива 4×4. Диаметр внутреннего витка трубок-свитков 3.8 мкм. Исходная структура состоит из ХОГФ - Si_{0.6}Ge_{0.4}/Si (10/10 нм) двухслойной пленки и слоя Cr (18 нм). Толщина высокотемпературного НД-ХОГФ нитрида кремния в SiGe/Si/Si₃N₄/Cr структуре составляет 10 нм.

деформации в слоях хрома ε_{0Cr} и НД-ХОГФ нитрида кремния $\varepsilon_{0Si_3N_4}$ представлены в таблице 3.2 и соответствуют случаю растяжения. При расчетах использовались литературные данные для модуля Юнга $E_{Si_3N_4}=290$ ГПа и коэффициента Пуассона $\nu_{Si_3N_4}=0,27$ в высокотемпературных НД-ХОГФ пленках нитрида кремния [148].

Таким образом, можно сделать вывод, что слой НД-ХОГФ нитрида кремния также как и хром поддерживает процесс сворачивания гибридных МДП пленок. Следует отметить хорошую воспроизводимость процесса изготовления массивов МДП-трубок (рис. 3.10.б). Очень важным для технологического процесса является тот факт, что после двух часов высокотемпературной (650-800 °С) обработки полупроводниковая SiGe/Si гетероструктура осталась напряженной, и из нее формируются трубки такого же диаметра, что и из изначально выращенных структур. Другими словами, высокотемпературный отжиг псевдоморфных SiGe/Si гетероструктур не привел к релаксации и перемешиванию твердого раствора германий-кремния с близлежащими слоями. Позднее авторами работы [152] при помощи методов комбинационного рассеяния света, просвечивающей и дифракционной электронной микроскопии было сделано подтверждение, что p^+ -SiGe/Si микротрубки способны выдерживать высокотемпературный нагрев лазерным пучком до 925 °С. При более высоких температурах за счет диффузии атомов Ge начинается процесс перемешивания твердого раствора SiGe со слоем кремния, что приводит к разрушению трубок. К достоинству полученных МП и МДП трубок и незамкнутых оболочек (рисунки 3.8, 3.9 и 3.10) следует отнести то, что они свободны, т.е. преобладающая часть от их длины значительно удалена от поверхности подложки или выступает за ее край. Такая пространственная геометрия должна привести к уменьшению влияния подложки на рабочие характеристики приборов на основе свободных МП и МДП оболочек, по аналогии со случаями планарных емкостных и индуктивных элементов, отсоединение которых от подложки привело к увеличению добротности [153, 154].

Анализ полученных экспериментальных данных о величинах упругой деформации в тонких пленках диэлектрика и металла, выполненный с использованием расчетной формулы (3.12) 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 [30, 127]. Т.е. нанесение на полупроводниковую SiGe/Si пленку дополнительных напряженных слоев диэлектрика и металла не приведет к изменению диаметра формирующихся трубок (рис. 3.11.а). Как было показано ранее, в качестве дополнительных инструментов позволяющих управлять диаметром гибридных оболочек, можно использовать селективное травление отдельных слоев и высокотемпературные отжиги. Используя выражение (3.12) и экспериментальные значения для внутренней деформации ε_0 в слоях Cr и плазмохимического Si_3N_4 (таблица 3.2), была рассчитана гибридная $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}/\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cr}$ (20/10/14/40 нм) структура (рис. 3.11.а) на основе которой возможно формирование полупроводниковых и гибридных трубок одинакового диаметра $D=D_{\text{МДП}}=D_{\text{П}}=D_{\text{МП}}=4,4$ мкм. Это позволит избежать деформирования стенок продольно модулированных трубок (рис. 3.11.а), содержащих участки с различным количеством слоев и витков. Такие участки могут иметь место в трубках, использующихся в качестве конструкционных блоков кантилеверов и транзисторов, имеющих области истока, затвора и стока, расположенные вдоль трубки. С другой стороны, становится возможным, используя литографию и селективное травление металлических слоев, управлять диаметром гибридных трубок и получать трубки с локально модулированной толщиной.

Таким образом, в результате проведенных исследований были заложены основы технологии создания трехмерных МДП – структур на основе напряженных пленок SiGe/Si/Si₃N₄/Cr. Определены условия получения слоев Si₃N₄ и Cr, при которых величина внутренних упругих механических напряжений в диэлектрике и металле становится достаточной (деформация до 2%) для формирования прецизионных МДП микро- и нанооболочек. Установлено, что напряженные SiGe/Si/Si₃N₄ пленки остаются напряженными

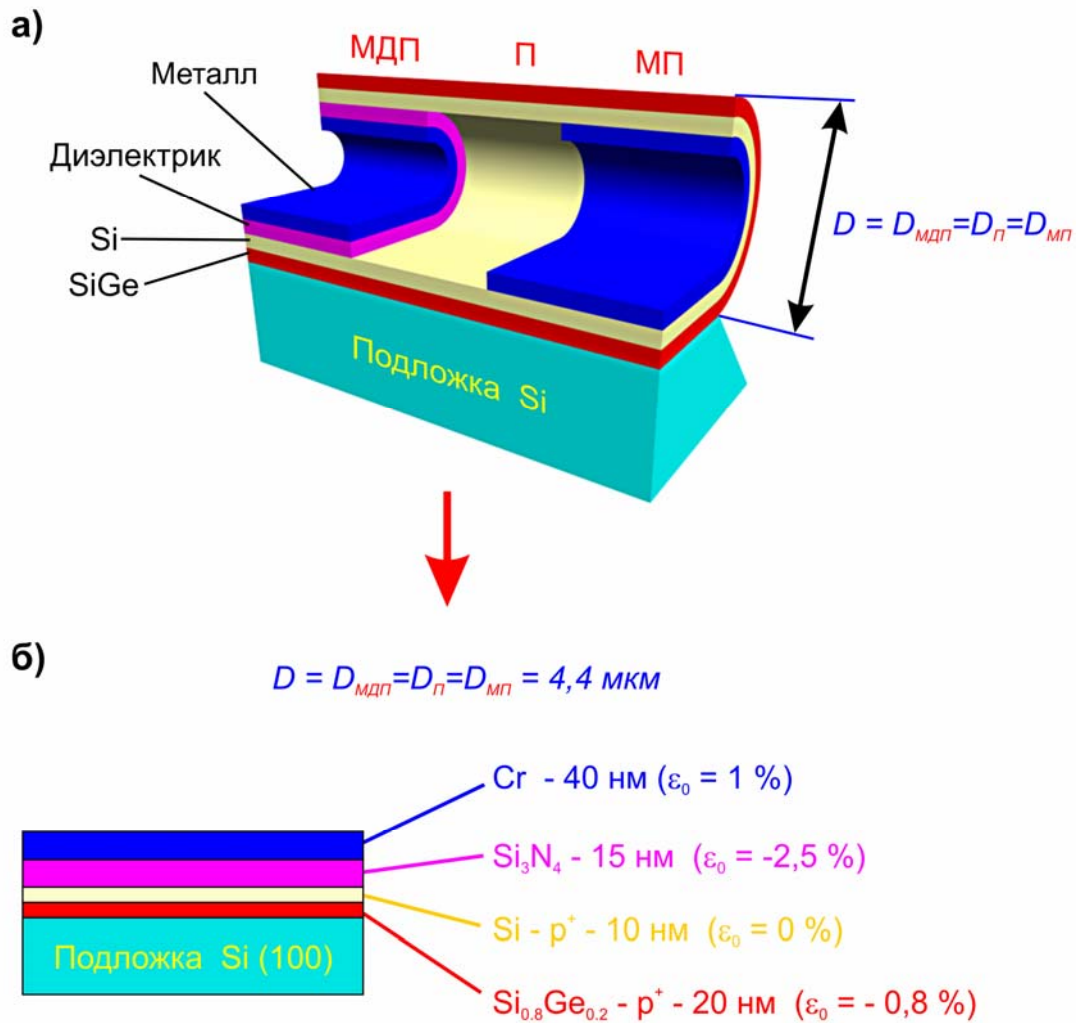


Рис. 3.11. а) Изготовление продольно модулированных гибридных трубок с минимальными механическими напряжениями на границах участков с различным количеством слоев и толщиной. б) Пример расчета гибридной структуры SiGe/Si/Si₃N₄/Cr для формирования закрепленных на подложке продольно модулированных трубок с согласованным диаметром $D = D_{\text{МДП}} = D_{\text{П}} = D_{\text{МП}} = 4,4 \text{ мкм}$.

после длительного высокотемпературного (650-800 °C) отжига. Исследования и расчеты показали, что возможно изготовление продольно модулированных гибридных трубок с минимальными механическими напряжениями на границах участков с различным количеством слоев и толщиной. Разработанная нами технологии формирования гибридных оболочек может быть использована для создания высокодобротных компактных катушек индуктивности, постоянных и переменных цилиндрических конденсаторов, трубочно-подобных полевых транзисторов и др. перспективных элементов, процесс изготовления которых стыкуется с технологией производства кремниевых интегральных схем и микроэлектромеханических систем. Возможности предложенного метода самосворачивания никоим образом не ограничены использованием только Cr и Si_xN_y , а могут быть распространены и на другие материалы, обладающие напряжениями растяжения и достаточной селективностью травления. Например, на основе свободных гибких гибридных трубок, колец и кантилеверов, содержащих тонкие магнитные слои Cr, Co, Ni, Mn, или Fe могут быть разработаны магнитные чипы памяти, квантовые магнитные кольца и читающие головки жесткого диска. Кроме того, свободные трубки обеспечивают новые возможности для проведения исследований электрических, оптических и механических свойств свернутых структур.

3.5. Метод формирования нанокompозитных пленок с запечатанными массивами трехмерных объектов

Описанный в параграфе 2.5 метод нанопечатной литографии не является единственным способом получения в полимерных пленках отпечатков со сложным геометрическим профилем. Гораздо раньше были развиты технологические методы отливки трехмерных микроструктур из жидких полимеров в металлических и полупроводниковых

формах [75]. Например, данный подход применяется в LIGA (Lithographie, Galvanofomung, Abformung) технологии микрообработки [155], основанной на использовании синхротронного рентгеновского излучения для получения в толстых (единицы мм) слоях электронорезиста глубоких окон с вертикальными стенками. Далее поверх полимерной матрицы выполняется гальваническое осаждение металла, из которого формируются либо готовые трехмерные микроструктуры, либо форма для последующей отливки полимерных микрообъектов. В работе [156] было показано, что InGaAs/GaAs микротрубки можно заполнять жидкими полимерными материалами, а после затвердевания полимера селективно удалять полупроводниковую оболочку и, таким образом, формировать гладкостенные полимерные цилиндрические балки. Отталкиваясь от перечисленных методов формирования объемных полимерных микроструктур и выполненных экспериментов по нанопечатной литографии с использованием вертикальных колец (параграф 2.5), был развит метод получения свободных полимерных пленок с запечатанными в них массивами трехмерных объектов. Массовое отсоединение трехмерных микро- и наноструктур от подложки, с одной стороны, расширяет возможности для исследования их физических свойств, а, с другой стороны, позволит создавать новые композитные материалы и приборы электроники. На сегодняшний день во всем мире активно ведутся работы по созданию приборов так называемой гибкой электроники на основе полимерных пленок со встроенными фотоприемными и светоизлучающими устройствами из углеродных нанотрубок. К наиболее популярным примерам таких гибких устройств относятся электронные газеты, дисплеи, интегральные схемы и солнечные батареи. Кроме того, на базе полимерных матриц с упорядоченными углеродными нанотрубками создаются легкие материалы, обладающие высокой прочностью и износостойкостью, призванные заменить стальные металлоконструкции в машиностроении, военной технике и строительстве [1].

Нами был разработан метод получения свободных нанокompозитных пленок на основе запечатанных в полимеры тонкопленочных оболочек [30]. На рисунке 3.12 схематично представлен процесс формирования композитных свободных пленок – полимерная матрица со встроенными SiGe/Si/Cr микроспиралями. На первом этапе методом сворачивания напряженных пленок формируются закрепленные на подложке массивы трехмерных объектов, например спиралей (рис. 3.12.а). После тщательной промывки в воде и органических растворителях образец помещается в жидкий полимер и выдерживается в нем до тех пор, пока полимер заполнит все полости, а растворитель равномерно перемешается в объеме. Далее образец извлекается на воздух и на его поверхности формируется тонкая полимерная пленка (рис. 3.12.б). Контролировать толщину полимерной пленки можно при помощи центрифугирования, во время которого нанесенная на подложку жидкость растекается под действием центробежных сил. Прилегающий к подложке граничный слой формируется в результате уравнивания центробежной силы, пропорциональной числу оборотов, и силы сопротивления, зависящей от когезии молекул жидкого полимера. Толщина слоя и его качество определяются типом жидкого полимера и его вязкостью, максимальной частотой вращения, ускорением и замедлением центрифуги, температурой и влажностью окружающей среды, свойствами поверхности подложки. Ранее в работе [108] было продемонстрировано, что при помощи центрифугирования можно закрывать слоем электронорезиста вертикальные SiGe/Si кольца, которые после данной операции сохраняют свою форму и исходное расположение на подложке. На завершающем этапе при помощи скальпеля и пинцета подсыхающая полимерная пленка механически отсоединяется от подложки вместе с запечатанными внутри нее спиральями (рис. 3.12.в). За счет больших механических усилий, прикладываемых к отсоединяемой пленке, спирали отрываются от подложки в местах их закрепления на перемычках (рис. 3.12.в). Таким образом, формируется свободная полимерная пленка, содержащая в себе микроспирали. На рис. 3.12.г показана фотография фрагмента свободной пленки химически стойкого лака с запечатанным внутри массивом

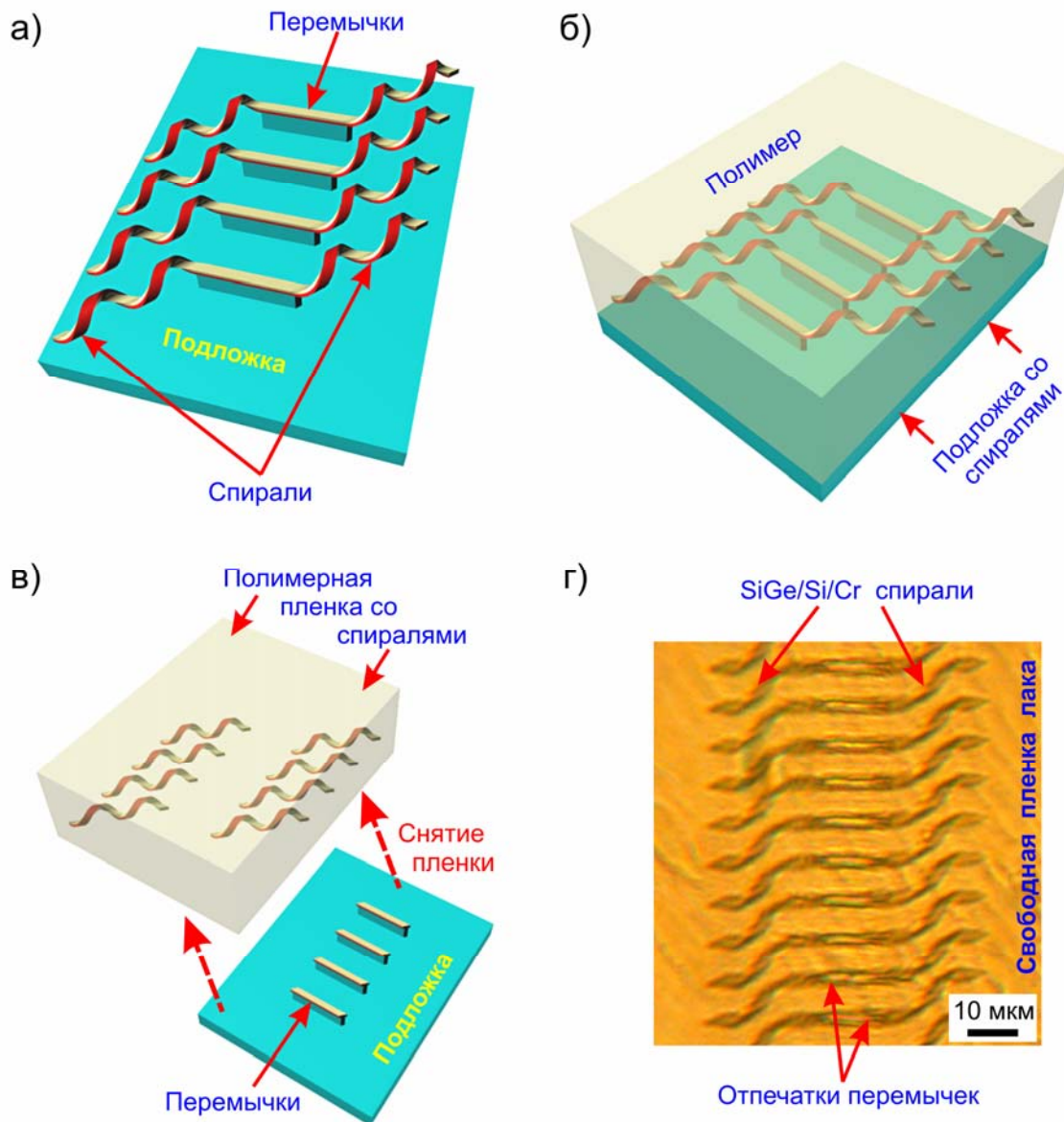


Рис. 3.12. Схематическая иллюстрация процесса формирования композитных свободных пленок – полимерная матрица со встроенными микроспиральями. а) Массив левовинтовых спиралей, закрепленных на подложке. б) Запечатывание спиралей в жидкую полимерную пленку. в) Отсоединение от подложки высохшей полимерной пленки с упакованными внутри нее спиральями. Спирали отрываются от подложки в местах их закрепления на перемычках. г) Фотография свободной пленки лака с запечатанным внутри нее массивом гибридных МП ($\text{Si}_{0.45}\text{Ge}_{0.55}/\text{Si}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}/\text{Cr}$ - 3 / 10 / 25 нм) левовинтовых микроспиралей диаметром 4 мкм.

гибридных $\text{Si}_{0.45}\text{Ge}_{0.55}/\text{Si}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}/\text{Cr}$ (3 / 10 / 25 нм) левовинтовых микроspirалей диаметром 4 мкм. На снимке (рис. 3.12.г) хорошо видно, что запечатанные в лак объемные spirалы все имеют одинаковые размеры и форму, а также сохраняют четкое упорядоченное взаиморасположение. Кроме spirалей, на изображении видны фоновые отпечатки ямок травления в жертвенной подложке кремния. Следует отметить несколько основных требований, предъявляемых к полимерам, выполнение которых необходимо для воспроизводимого формирования свободных пленок со встроенными объектами:

- 1) пренебрежимо малая усадка полимера во время сушки и затвердевания, чтобы избежать деформации трехмерных структур;
- 2) отсоединяемая полимерная пленка должна быть эластичной и способной значительно изгибаться;
- 3) слабая адгезия к подложке.

В случае, если полимер не удовлетворяет последнему требованию, то отсоединение пленки становится невозможным. Для того, чтобы уменьшить величину адгезии полимера к полупроводниковой подложке, можно предварительно нанести на нее тонкий слой поверхностно-активного вещества, предотвращающего залипание [157]. Полученную свободную пленку с запечатанными внутри гибридными металл - полупроводниковыми spirалами (рис. 3.12.г) можно рассматривать как новый композитный материал. К достоинствам предложенного метода упаковки следует отнести то, что после отсоединения пленки от подложки сохраняется точное позиционирование запечатанных в матрицу объектов относительно друг друга. Пленка может изгибаться и собираться в многослойные пакеты. Использование гибридных структур и оболочек в качестве наполнителя в нанокомпозитах позволяет создавать материалы с новыми механическими и оптическими свойствами [158, 159]. Отсутствие толстой подложки значительно облегчает изучение физических свойств запечатанных в пленку нанообъектов при помощи бесконтактных СВЧ и оптических методов исследования, т.к. нет дополнительного паразитного сигнала от материала подложки. Область применения данного метода массового запечатывания трехмерных структур в полимеры и отсоединения их от подложки не ограничена только оболочками на основе

свернутых напряженных пленок, а может быть распространена и на другие микро- и нанообъекты, такие, как неорганические и углеродные нанотрубки, волокна, балки, наночастицы и кластеры.

3.6. Исследование процессов релаксации фотопроводимости в SiGe/Si - тонкопленочных мембранах и запечатанных в полимерную матрицу массивах трехмерных объектов

3.6.1. Введение

В предыдущих разделах диссертации были рассмотрены подходы формирования трехмерных структур на основе напряженных SiGe/Si пленок, а также их упругие и структурные свойства. В данном параграфе делается акцент на изучении электрофизических свойств свободных пленок нанометровых толщин, которые в значительной степени должны определяться их поверхностью.

Известно, что квантовые и проводящие свойства одних и тех же тонких слоев InGaAs, находящихся на подложке и в свободном состоянии, сильно различаются [160, 161]. Ожидается, что свойства свободных SiGe/Si пленок нанометровой толщины также будут зависеть от их границ раздела и поверхности. В первой главе было показано, что p^+ -SiGe/Si слои толщиной 7 нм обладают сопротивлением $\sim 0,3$ кОм/см², упругостью и устойчивы к окислению. Естественно возникает желание узнать о вкладе поверхности в проводимость p^+ -SiGe/Si пленок. В случае SiGe/Si гетероструктур нет такого эффекта обогащения на поверхности, который существует в слоях InAs [162], поэтому для того, чтобы предотвратить полное обеднение носителей заряда в свободных SiGe/Si пленках и оболочках нанометровой толщины, необходимо проводить дополнительную пассивацию поверхности [163]. Сразу подчеркнем, что исследователи в разных странах [4, 72, 152, 164, 165], взявшие на вооружение нашу технологию изготовления SiGe/Si трубок и спиралей, сосредоточились в основном на микронных объектах, микротрубках и микроспиральных, хотя и называют их наноремнями, нанотрубками, исходя из нанометровой толщины этих объектов. Вплоть до настоящего времени SiGe/Si нанотрубки с рекордно малым диаметром 10 нм были получены только нами [29, 30], что стало возможно благодаря специально подобранным условиям, приведшим к увеличению селективности удаления жертвенного слоя. Отметим, что

проблема изготовления электрических контактов к нанообъектам является одной из причин, из-за которой затруднены электрофизические исследования, а также их широкое практическое использование. Кроме того, сами контакты могут существенным образом изменять физические свойства наноразмерных структур. В этой связи предпочтение отдается неразрушающим и бесконтактным методам исследования. В нашей лаборатории традиционно развиты сверхвысокочастотные (СВЧ) методы исследования объемных полупроводников и тонкопленочных гетероструктур [166-169]. Данные неразрушающие бесконтактные методы измерения фотопроводимости (ФП) на сверхвысоких частотах при импульсном лазерном возбуждении неравновесных носителей заряда широко используются для экспресс-контроля пластин кремния и сложных полупроводниковых структур во всем мире. Для этого были разработаны стандарты в США (ASTMF1535-94) и Японии (JEDA-53), в которых определены методика и требования к обработке и подготовке поверхности пластин (пассивация). Ранее в работах [170-172] нами при помощи СВЧ-метода измерения нестационарной ФП были исследованы структуры кремний на изоляторе и кремний/кремний, полученные методом прямого сращивания пластин [173]. Были отработаны методики измерений и обработки экспериментальных данных, позволяющие определять вклад рекомбинационных процессов в объеме и на поверхности кремния. Показано [170-172], что в сращенных кремниевых структурах (с толщиной рабочего слоя >10 мкм) значительный вклад в релаксацию нестационарной ФП дают поверхностная рекомбинация, а также процессы захвата носителей заряда ловушечными состояниями на поверхности и скрытых границах раздела. В работе [169] авторами было показано, что в тонких слоях (<1 мкм) слаболегированного кремния, выращенного на сапфире, область обеднения перекрывает всю пленку Si, что является проблемой для проведения исследований процессов нестационарной ФП. Поэтому для того, чтобы создать в объеме тонкой пленки свободные носители заряда, со стороны сапфировой подложки к образцам прикладывалось дополнительное смещение (несколько кВ) [169]. Таким образом, благодаря использованию эффекта поля в тонких кремниевых пленках удалось получить наведенную проводимость, и провести исследования процессов нестационарной ФП. Можно ожидать, что в случае тонких и сверхтонких свободных пленок основную роль в процессах релаксации неравновесных носителей заряда также будет играть поверхность полупроводника.

Необычность и нестандартность сформированных 3D структур потребовали также разработки и развития методов препарирования и исследования образцов. Описанные в настоящей главе диссертации методы формирования и отсоединения SiGe/Si и нанокompозитных пленок с запечатанными 3D объектами от подложки позволили приготовить нам образцы для исследования электрофизических свойств SiGe/Si пленок при помощи СВЧ бесконтактного и неразрушающего метода измерения нестационарной фотопроводимости. С точки зрения проведения измерений и последующего анализа результатов лучше всего начать исследования на еще плоских несвернутых пленках, а только затем перейти к изучению свободных трехмерных тонкопленочных структур. Накопленный нами опыт [170-172] исследований сращенных кремниевых структур пригодился при исследованиях процессов релаксации ФП в свободных полупроводниковых p^+ -SiGe/Si пленках и запечатанных в полимерную матрицу гибридных МП SiGe/Si/Cr спиралей.

3.6.2. Методика приготовления образцов и принцип работы измерительной СВЧ - установки

Для исключения влияния подложки на процессы релаксации фотопроводимости в SiGe/Si пленке необходимо было отсоединить ее от подложки. На рисунках 3.13.а-3.13.г схематично представлена процедура получения SiGe/Si мембраны и ее последующего переноса на сапфировую подложку. На первом этапе образец приклеивался на сапфировую подложку и маскировался при помощи химически стойкого лака. Затем следовало селективное травление подложки с обратной стороны образца вплоть до SiGe слоя. После того, как средние латеральные размеры мембраны достигали 1 мм, следовало отклеивание образца, снятие лака и тщательная промывка. Далее образец помещался на чистую сапфировую подложку и извлекался из жидкости. Во время сушки под действием капиллярных сил происходило залипание пленки на сапфировую подложку. После удаления образца на поверхности сапфира оставалась только двухслойная SiGe/Si пленка. На рисунке 3.13.д представлена фотография закрепленной на сапфировой подложке p^+ -Si_{0.7}Ge_{0.3}/Si (5/10 нм) двухслойной пленки, полученной данным способом. Отметим, что диаметр трубок, получаемых из данной структуры, составляет 1,9 мкм. Второй образец для

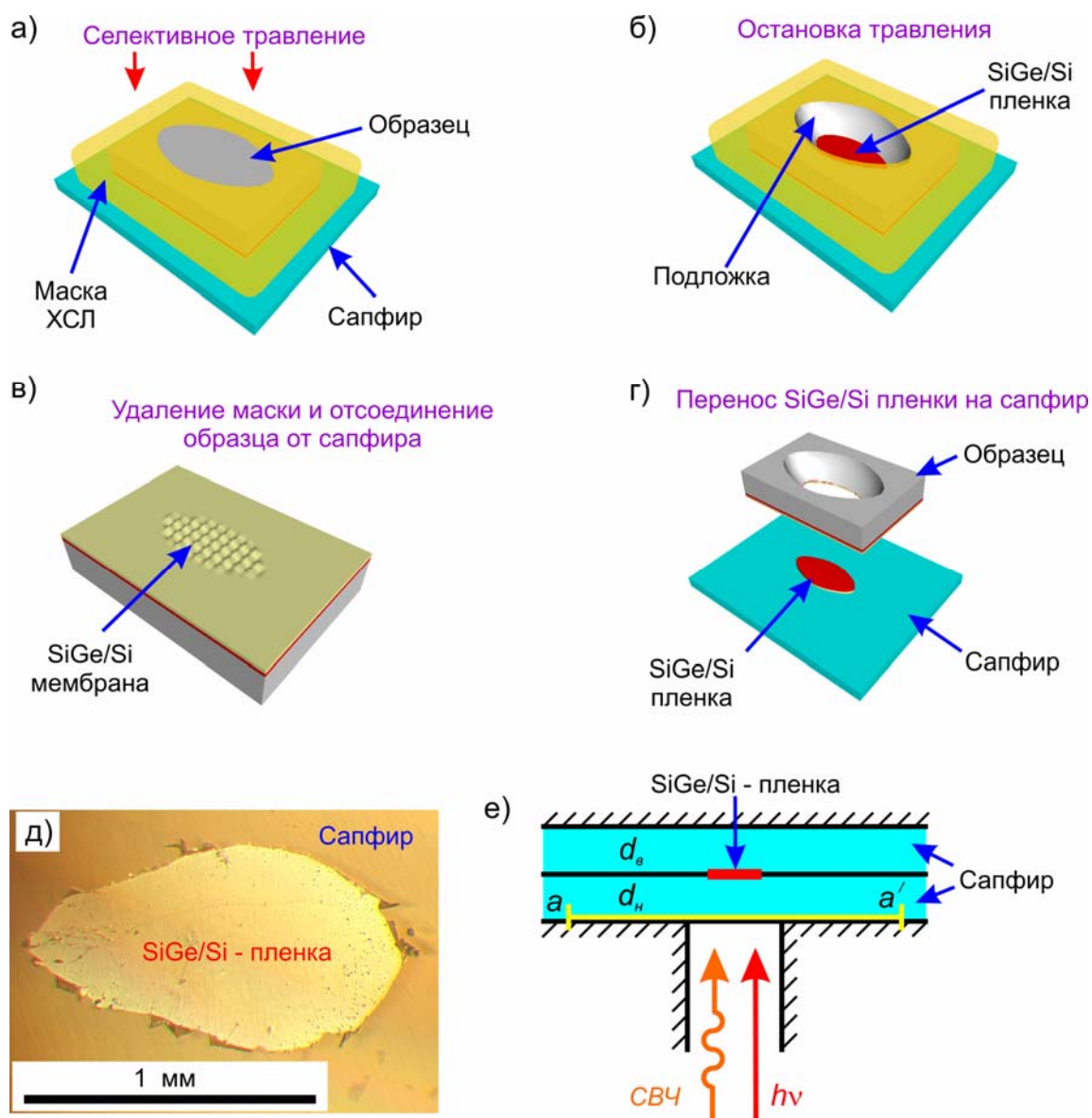


Рис. 3.13. а)-г) Схематичное изображение процедуры получения SiGe/Si мембраны и ее переноса на сапфировую подложку. д) Фотография p⁺-Si_{0.7}Ge_{0.3}/Si (5/10 нм) двухслойной пленки, закрепленной на сапфировой подложке. е) Упрощенная схема СВЧ измерений на “отражение”. d_v и d_n – толщины верхней и нижней пластинок сапфира, соответственно. a - a' – плоскость открытого конца волновода

измерений был приготовлен по методике запечатывания трехмерных объектов в полимерную матрицу (параграф 3.5). В отсоединенной от подложки пленке химически стойкого лака были запечатаны гибридные МП $\text{Si}_{0.45}\text{Ge}_{0.55}/\text{Si}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}/\text{Cr}$ (3 / 10 / 25 нм) спирали (рис. 3.12.г). Общая площадь запечатанной в ХСЛ полупроводниковой пленки составила 3 мм^2 .

Образец в таком виде размещался на открытом конце волновода (рис. 3.13.е) СВЧ-установки “Таурис-С” [169], разработанной в ИФП СО РАН. Данная установка специально разрабатывалась для измерения структур кремний на сапфире (КНС) с толщиной пленок кремния 0,6 и 0,3 микрона. Она включает в себя генератор на диоде Ганна (36,4 ГГц, 70 мВт), импульсный полупроводниковый лазер ЛПИ-12 с интенсивностью излучения до 10 Вт/см^2 на длине волны 910 нм (коэффициент поглощения в кремнии составляет 300 см^{-1}) и длительности импульса 120 нс. При оптимальных условиях (максимум поглощения СВЧ-мощности) обеспечивается чувствительность $\Delta\sigma_{\square}/\sigma_{\square} \sim 10^{-4}$, где $\sigma_{\square} = \sigma \cdot \delta$ – проводимость пленки на единицу поверхности. Первые измерения показали, что, подбирая толщину сапфировых пластин, лежащих на конце волновода, можно добиться достаточно уверенного наблюдения осциллограмм, используя цифровой осциллоскоп “Agilent 54622A” с полосой частот 100 МГц.

3.6.3. Анализ экспериментальных данных по измерению релаксации фотопроводимости в SiGe/Si - тонкопленочных мембранах и запечатанных в полимерную матрицу массивах трехмерных объектов

Прежде чем перейти к рассмотрению полученных экспериментальных результатов, рассмотрим некоторые вопросы теории СВЧ измерений и релаксации фотопроводимости. Для рассматриваемого нами случая тонкой пленки, находящейся между двумя пластинками

диэлектрика, модуль коэффициента отражения в плоскости открытого конца волновода $a-a'$ (рис. 3.13.е) равен [174]:

$$|\dot{\Gamma}| \approx 1 - A \cdot \sigma_{\square}, \quad (3.20)$$

Где $\sigma_{\square}$ – проводимость пленки на квадрат, а A – “коэффициентом чувствительности” величину которого можно регулировать, подбирая толщину пластин $d_{\text{в}}$ и $d_{\text{н}}$ (рис. 3.13.е). При одинаковой толщине пластин $d_{\text{д}}=d_{\text{в}}=d_{\text{н}}$ выражение для A сильно упрощается и принимает вид [174]:

$$A = 120\pi \frac{(1 + \sqrt{\varepsilon_r}) \frac{\lambda_g}{\lambda_0}}{(1 + \sqrt{\varepsilon_r})^2 + (\lambda_g / \lambda_0)^2 \left(\sqrt{\varepsilon_r} \operatorname{ctg} \frac{2\pi}{\lambda_0} d_{\text{в}} - \operatorname{tg} \frac{2\pi}{\lambda_0} d_{\text{н}} \right)},$$

где $\varepsilon_r=1$ диэлектрическая постоянная вакуума, λ_g – длина волны СВЧ излучения в волноводе, λ_0 – длина волны СВЧ излучения в свободном пространстве. Выбираем толщину пластинок диэлектрика из условия $\sqrt{\varepsilon_r} \operatorname{ctg} \frac{2\pi}{\lambda_0} d_{\text{в}} - \operatorname{tg} \frac{2\pi}{\lambda_0} d_{\text{н}} = 0$, получим

$$A = A_m = 120\pi \frac{\lambda_g}{\lambda_0} \cdot (1 + \sqrt{\varepsilon_r})^{-1}.$$

При диаметре волновода 5,5 мм и частоте 36,4 ГГц $\lambda_g/\lambda_0=2,09$ и коэффициент чувствительности $A_m=190$ при $\varepsilon_r=9,9$ и $d_{\text{д}}=440$ мкм. Для p^+ -Si с концентрацией бора 10^{20} см^{-3} удельное сопротивление $\rho=1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ [175]. При толщине пленки $d=15 \text{ нм}$ ($1,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}$) величина $\sigma_{\square}=d/\rho=1,25 \text{ } \Omega^{-1}/\square$ ($R_{\square}=800 \text{ Ом}/\square$).

Поскольку в нашем случае площадь пленки меньше диаметра волновода, то при расчете коэффициента отражения следует учитывать некоторый коэффициент заполнения $k < 1$. Учитывая, что образец (пленка) расположен в центре волновода, т.е. в максимуме СВЧ поля на волне H_{11} , можно считать, что $k \leq 0,5$ и таким образом модуль коэффициента отражения (3.20) $|\dot{\Gamma}| \approx 1 - 80 \sigma_{\square} = 0,9$ (при $\sigma_{\square}=1,25 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$).

Для оценки времени релаксации ФП необходимо установить объемное время жизни $\tau_{об}$ и время релаксации τ_s , определяемое поверхностной рекомбинацией. Эффективное время $\tau_{эфф}$, как известно, определяется как [176]

$$1/\tau_{эфф} = 1/\tau_{об} + 1/\tau_s,$$

В общем случае скорость поверхностной рекомбинации определяется рекомбинацией через глубокие уровни (Шокли-Рида), межзонной излучательной рекомбинацией и междוזонной Оже-рекомбинацией [76]. При предельных уровнях легирования скорость рекомбинации и время жизни будет определяться Оже-рекомбинацией $\tau_p = 1/c_p p_0^2$, где $c_p = 1,2 \cdot 10^{-31} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$ для кремния при малом уровне -инжекции ($\Delta n < p_0$). При $p_0 = 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $\tau_p = 0,83 \text{ нс}$ ($8,3 \cdot 10^{-10} \text{ с}$).

Время τ_s можно определить по известной формуле Шоттки:

$$\text{tg} \left(\frac{d}{2\sqrt{D\tau_s}} \right) = s\sqrt{\frac{\tau_s}{D}}, \quad (3.21)$$

При очень малой толщине пленки $\text{tg} \left(\frac{d}{2\sqrt{D\tau_s}} \right) \approx \frac{d}{2\sqrt{D\tau_s}}$ формула (3.21) упрощается и $\tau_s = d/2s$

Полагая $s = 10^3 \text{ см/с}$, при $d = 15 \text{ нм}$ мы имеем $\tau_s = 7,5 \cdot 10^{-10} \text{ с}$ и $\tau_{эфф} \approx 3,9 \cdot 10^{-10} \text{ с}$. Таким образом, в нашем случае время спада сигнала ФП должно быть меньше одной наносекунды.

В случае, когда время жизни много меньше длительности импульса света ($\tau < t_u$), концентрацию неравновесных носителей заряда можно оценить по формуле [177]

$$\Delta n = \Delta p = \frac{(1 - R_1)[1 - \exp(-\alpha d)][1 + R_2 \exp(-\alpha d)]}{1 - R_1 R_2 \exp(-2\alpha d)} \frac{P_{изл}}{h\nu} \frac{\tau}{d}.$$

При максимальной мощности излучения лазера $P_{изл} = 10 \text{ Вт/см}^2$, энергии кванта $h\nu = 2,168 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$, коэффициенте поглощения света $\alpha = 280 \text{ см}^{-1}$ и коэффициентах отражения $R_1 = R_2 = 0,15$ для толщины пленки $d = 15 \text{ нм}$ получим

$$\Delta p = \Delta n = 1,29 \cdot 10^{22} \tau.$$

Полагая $\tau = \tau_{\text{эфф}} = 0,1$ нс, мы имеем $\Delta p = \Delta n = 1,29 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Величина фотопроводимости $\Delta \sigma = q(\mu_n + \mu_p) \Delta n = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и $\Delta \sigma_{\square} = \Delta \sigma \cdot d = 4,65 \cdot 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-2}$. При оценках использовали значения для подвижности электронов и дырок $\mu_n = \mu_p = 50 \text{ см}^2/\text{Вс}$ при $p^+ = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [65]. Такая величина ФП $\Delta \sigma$ вызывает изменение коэффициента отражения:

$$\Delta |\dot{\Gamma}| = A \Delta \sigma_{\square} = 80 \Delta \sigma_{\square} = 3,7 \cdot 10^{-9}.$$

При линейном детектировании $\Delta |\dot{\Gamma}| / |\dot{\Gamma}| \sim \Delta U_D / U_D$, где U_D – сигнал на выходе СВЧ детектора. Это означает, что даже при $U_D = 1$ В, $\Delta U_D \sim 4 \cdot 10^{-9}$ В, что значительно ниже шумов СВЧ генератора: 20-50 мкВ. Таким образом, сигнал ФП, который наблюдается на выходе СВЧ детектора в экспериментах с нанопленкой, не мог наблюдаться при интенсивности излучения 10 Вт/см^2 и необходимо увеличение интенсивности как минимум на три порядка. Отметим также, что максимальная чувствительность установки “Таурис-С” при измерении тонких пленок оценивается как $\Delta \sigma_{\square} / \sigma_{\square} \sim 10^{-4} \div 10^{-5}$.

Другой причиной проявления “фотопроводимости” является модуляция проводимости при изменении поверхностного потенциала Ψ_s , т.е. толщины обедненного слоя. Как известно, поверхностный потенциал Ψ_s и максимальная толщина обедненного слоя W_{max} , определяется известным соотношением [178]:

$$\Psi_s \approx \frac{2kT}{q} \ln \left(\frac{P}{n_i} \right), \quad W_{\text{max}} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s \varepsilon_0 \Psi_s}{qP}}$$

При $T = 300$ К, $n_i = 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $P = 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Фм}^{-1}$ и $\varepsilon_s = 11,9$ получим $\Psi_s \approx 1,1927$ В, а $W_{\text{max}} \sim 3,9$ нм. Оценивая в нашем случае ширину обедненного слоя как $W_{\text{max}}/2 \approx 2$ нм, получим $\Delta \sigma_{\text{max}} / \sigma = W_{\text{max}}/d \approx 25$ %. Даже в случае 1 % изменения поверхностного потенциала при захвате неосновных носителей заряда на поверхностные уровни мы будем иметь заметные изменения проводимости при освещении.

На рисунке 3.14.а представлены результаты измерений ФП для пленки $p^+-Si_{0.7}Ge_{0.3}/Si$ (5/10 нм), перенесенной на сапфировую подложку (рис. 3.13.д). Измерения были выполнены при комнатной температуре и при разных уровнях интенсивности излучения лазера. Аппроксимирование кривой спада ФП позволило установить характерные времена каналов релаксации (рис.3.14.а). Показано, что в диапазоне до 0,7 мкс сигнал ФП описывается тремя экспонентами с постоянными времени, сильно отличающимися друг от друга: быстрый спад после окончания импульса $\tau_1=23$ нс, более медленная $\tau_2=260$ нс и очень медленная $\tau_3=40$ мкс (см. рис.3.14.а). Времена релаксации меньше 1 мкс определяются тепловой генерацией носителей с быстрых поверхностных состояний. Захват на эти поверхностные состояния неосновных носителей также весьма интенсивен и поэтому возможно, что за время импульса $t_u=120$ нс будет захвачено достаточно большое число электронов. Это приведет к повышению проводимости образца за счет изменения величины поверхностного потенциала Ψ_s и толщины обедненного слоя. Наличие долговременной релаксации можно объяснить захватом неосновных носителей на поверхностные центры прилипания [178-180] или импульсный нагрев образца, имеющего очень малый объем $\sim 2 \cdot 10^{-8}$ см³. В пользу механизма захвата неосновных носителей заряда на ловушки говорят результаты измерений ФП на гибридных МП $Si_{0.45}Ge_{0.55}/Si_{0.85}Ge_{0.15}/Cr$ (3 / 10 / 25 нм) спиралях, запечатанных в свободную пленку химически стойкого лака (рис. 3.15). Хорошо видно, что спад сигнала ФП не имеет долговременной составляющей, а основной вклад дает экспонента с постоянной времени $\tau_1=21$ нс (рис. 3.15). Скорее всего, мы имеем дело с химической пассивацией “медленных” ловушечных состояний, за счет взаимодействия поверхности с органическими молекулами. Для окончательного выяснения причин возникновения долговременной релаксации фотопроводимости необходимы дальнейшие эксперименты с применением широкого арсенала методов исследования поверхности полупроводников. Эффект изменения проводимости в тонких свободных SiGe/Si пленках при помощи света может быть использован для создания фотоиндуцированной проводимости в нанотрубках.

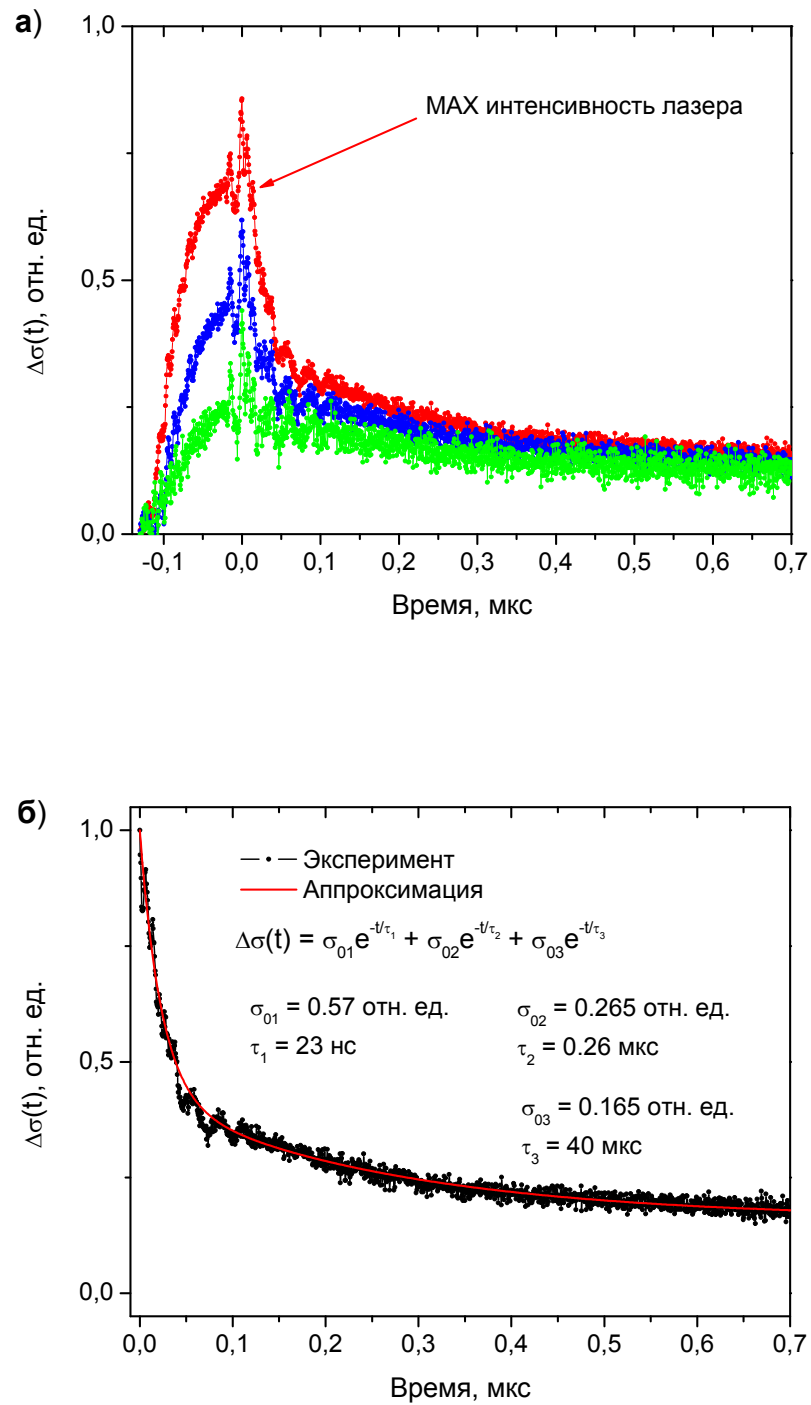


Рис. 3.14. а) Сигналы фотопроводимости, измеренные при комнатной температуре на $p^+-Si_{0.7}Ge_{0.3}/Si$ (5/10 нм) пленке в зависимости от интенсивности излучения лазера.
б) Аппроксимация кривой спада ФП и определение характерных времен каналов релаксации.

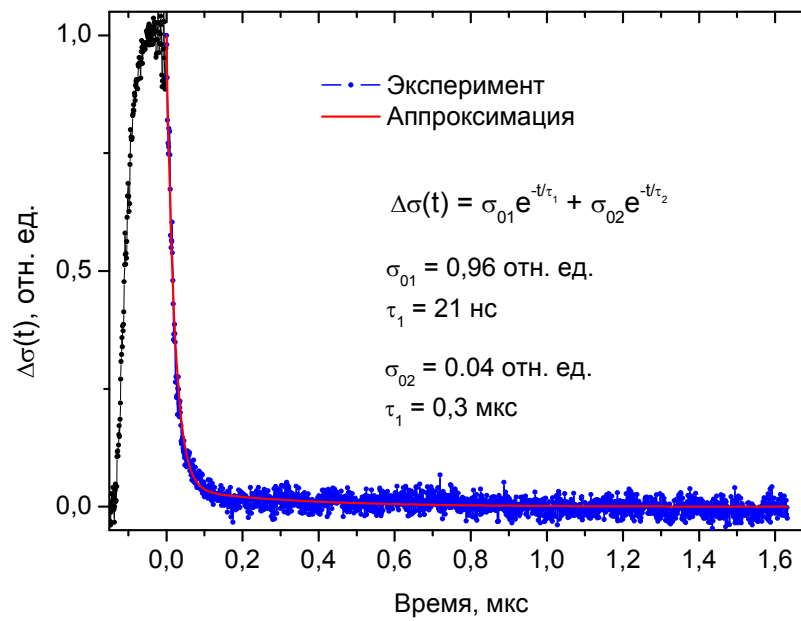


Рис. 3.15. Сигнал фотопроводимости, измеренный при комнатной температуре на гибридных МП $\text{Si}_{0.45}\text{Ge}_{0.55}/\text{Si}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}/\text{Cr}$ (3 / 10 / 25 нм) спиралях, запечатанных в свободную пленку химически стойкого лака (рис. 3.14.г). Аппроксимация кривой спада ФП представлена на рисунке сплошной красной линией.

3.7. Разработка методов исследования $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ мембран и трубок со встроенными Ge - нанокластерами

В предыдущих параграфах настоящей главы были подробно рассмотрены процессы формирования гибридных трубок на основе напряженных пленок полупроводников, диэлектриков и металлов. Ранее авторами работы [181] было показано, что методом самосворачивания напряженных пленок можно формировать гибридные микротрубки $\text{InAs}/\text{GaAs}/(\text{InAs} - \text{квантовые точки})/\text{Ta}_2\text{O}_5$ со встроенным слоем InAs - квантовых точек. Ожидается, что гибридные микро- и нанотрубки, а также свободные тонкопленочные мембраны со встроенными квантовыми точками и нанокластерами найдут широкое применение при создании приборов электроники и оптоэлектроники. Настоящий параграф посвящен методам создания и исследования свободных мембран и трубок на основе напряженных диэлектрических пленок $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ со встроенными Ge нанокластерами.

В последние годы все больший интерес вызывают системы полупроводниковых кристаллических нанокластеров (НК), встроенных в диэлектрическую матрицу (пленку). Во многом это обусловлено перспективами использования пленок такого типа для создания дешевых приборов оптоэлектроники и устройств энергонезависимой памяти. Снижение себестоимости приборов на основе диэлектрических слоев с НК, по сравнению с приборами на квантовых точках, выращиваемых методом молекулярно лучевой эпитаксии, во многом достигается благодаря использованию методов газотранспортной эпитаксии, которые имеют более высокую производительность. К таким системам диэлектрик-(НК) относятся такие пленки как $\text{SiO}_2\text{-(Si)}$ и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-(Si)}$ [182, 183]. В нашем институте была предложена и реализована своя оригинальная система диэлектрической GeO_2 матрицы, содержащей Ge нанокластеры [184]. Рост пленок осуществляется методом ХОГФ из пересыщенных паров GeO с последующим распадом метастабильного монооксида германия на гетерофазную систему $\text{GeO}_2\text{: (Ge-НК)}$ как непосредственно в процессе роста, так и при последующих

отжигах. Ранее при помощи различных методик фотолюминесценции, спектральной эллипсометрии, комбинационного рассеяния света, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения было продемонстрировано существование нанокластеров германия в пленке GeO_2 [184]. Однако для быстрой отработки режимов роста пленок с нанокластерами контролируемого размера необходимо было организовать прямой экспресс контроль получаемых пленок. В настоящее время наиболее эффективными методами диагностики и визуализации трехмерных нанообъектов являются методы сканирующей атомно-силовой и туннельной микроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Выполнить исследования пленок $\text{GeO}_2:(\text{Ge-HK})$ при помощи первых трех перечисленных методов само по себе представляет очень сложную задачу из-за того, что интересующие нас нанокластеры германия находятся внутри диэлектрической пленки GeO_2 .

Для сканирующей туннельной и электронной микроскопии проблемы связаны с протеканием тока сквозь диэлектрик и накоплением статического заряда на поверхности окисла [185, 186]. В случае атомно-силовой микроскопии необходимо проведение постепенного селективного химического травления диэлектрика, для того чтобы обнажить замурованные в диэлектрической матрице нанокластеры, как это было сделано в работе [182] на примере системы $\text{SiO}_2:(\text{Si-HK})$. Очевидно, что при травлении пленки могут вноситься необратимые изменения в структуру пленки и нанокластеров. Поэтому единственным методом, который с высокой степенью достоверности позволяет определять размеры, структуру и плотность нанокластеров в диэлектрической пленке, является просвечивающая электронная микроскопия. Отметим, что традиционные подходы препарирования образцов с применением жидкостного и ионно-лучевого травления с обратной стороны подложки не обеспечивают быстрого и массового контроля пленок. Как показали наши эксперименты, даже небольшое присутствие воды в органических растворителях при снятии маскирующих полимерных слоев приводит к подтравливанию GeO_2 -пленки, а длительное воздействие ионного пучка к изменению размеров нанокластеров. Для решения данной проблемы нами

было предложено использовать дополнительные образцы – спутники на которых предварительно формируются тонкие свободные SiO_2 мембраны [187, 188]. Предполагалось помещать спутник одновременно с рабочим образцом в реактор, а после окончания осаждения пленки отсоединять двухслойные $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ пленки от спутника и переносить их на медные сетки для дальнейшего исследования в просвечивающем электронном микроскопе. Сразу отметим, что для получения качественных ПЭМВР изображений нанокластеров германия в GeO_2 пленке толщина слоя SiO_2 должна быть менее 40 нм. Только в этом случае на фоне пленки окисла кремния удастся различить отдельные нанокластеры германия.

Для получения тонких SiO_2 мембран нами было решено использовать высокоселективное травление подложки кремния сквозь микроотверстия в слое окисла [187, 188]. Хорошо известно, что термические пленки окисла кремния имеют точечные дефекты (поры), количество которых возрастает с уменьшением толщины диэлектрика [189]. Ранее [57] было показано, что при помощи селективного анизотропного травления подложки кремния в растворах $\text{KOH} : \text{пропанол} : \text{H}_2\text{O}$ можно определять количество проколов в пленке SiO_2 . Следует подчеркнуть, что формирование мембран посредством травления подложки сквозь дефекты со стороны рабочей поверхности позволяет избежать операций нанесения и снятия маскирующего слоя, которые требуются при изготовлении мембран методами травления с обратной стороны подложки. Получить же массивы регулярных отверстий в слое окисла можно, используя обычную фотолитографию. В этом случае процесс формирования SiO_2 мембран с контролируемыми размерами заметно ускоряется по времени. Однако применение фотолитографии обладает недостатком - использование органических резистов и растворителей может привести к загрязнению поверхности окисла, что нежелательно для последующего роста GeO_2 пленок. При изготовлении мембран нами использовались слаболегированные пластины кремния ориентации (100) с термическим SiO_2 слоем. Удаление подложки кремния под окислом осуществлялось при помощи селективного

10^4 [25] жидкостного травления в 3,7 % водном растворе аммиака сквозь поры в диэлектрике или через литографически вскрытые окна. После окончания процесса травления производилась тщательная промывка и сублимационная сушка [190] образцов с мембранами. Таким способом были изготовлены тонкие свободные SiO_2 мембраны толщиной от 5 до 40 нм с характерными размерами 200×200 мкм. Далее следовало осаждение пленок GeO_2 на висящие мембраны SiO_2 . Следующая задача, которую необходимо было решить для дальнейшего исследования $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ пленок в электронном микроскопе – это отсоединение двухслойных мембран от спутника и перенос их на медную сетку. Ранее в работе [191] был предложен и реализован метод изготовления GaAs мембран при помощи травления жертвенного слоя AlAs сквозь отверстия в верхней GaAs пленке. Авторами было показано, что, прикладывая механические локальные напряжения или электрическое поле к образцу, тонкие GaAs мембраны можно отсоединять от подложки и переносить их на другую подложку, а также на медные сетки. Недостатком данного способа переноса является то, что пленка, прилипшая к медной сетке за счет электростатических сил, не имеет надежного закрепления. Под воздействием электронного пучка диэлектрические пленки могут отсоединяться от медной сетки и тем самым загрязнять колонну электронного микроскопа. Для решения этой проблемы метод [191] переноса свободных пленок с полупроводниковой подложки на медную сетку был модифицирован следующим образом.

На первом этапе на центральную часть сетки наносился тонкий слой эпоксидной смолы толщиной примерно 5-20 мкм. После того, как эпоксидная смола подсыхала (полимеризовалась), но в тоже время еще оставалась липкой, сетка помещалась на поверхность спутника с мембраной, как это показано на рисунке 3.16.а. Затем под оптическим микроскопом при помощи механического манипулятора медная сетка прижималась к образцу, и двухслойные мембраны приклеивались к сетке. На заключительной операции сетка аккуратно отсоединялась от образца-спутника. При этом висящие $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ пленки отрывались от образца, оставаясь приклеенными к медной сетке.

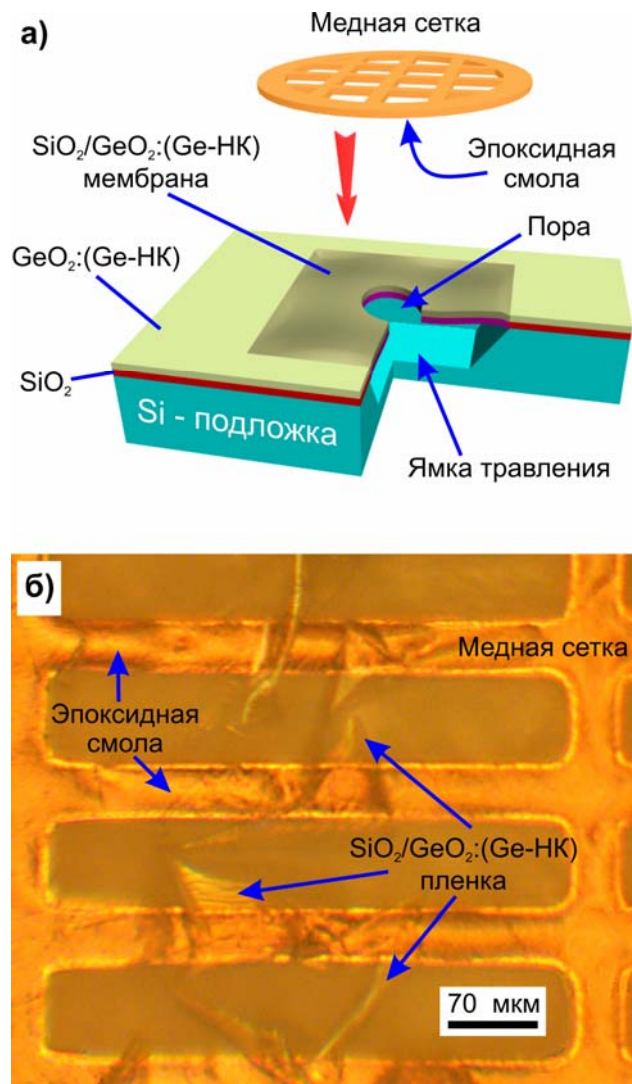


Рис. 3.16. а) Схематичное изображение процесса наклейки медной сетки на образец с $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2:(\text{Ge-HK})$ мембраной. На поперечном разрезе видны ямка травления и свободная пленка - мембрана. б) Фотография $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2:(\text{Ge-HK})$ свободной двухслойной пленки, приклеенной на медную сетку с размером ячеек 70×210 мкм. Толщины слоев в $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2:(\text{Ge-HK})$ пленке составляют 40/30 нм, соответственно.

Отметим, что выбор эпоксидной смолы в качестве клеящего вещества определялся двумя факторами: 1) эпоксидная смола хорошо апробирована для электронной микроскопии [192]; 2) достаточно длительное время высыхания смолы до ее полного затвердевания позволяет выполнить необходимые операции нанесения тонкого клеящего слоя и приклеивания пленок к медным сеткам. В качестве примера на рисунке 3.16.б показана фотография медной сетки с приклеенными к ней $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ пленками. Для демонстрации получаемых результатов при использовании отсоединенных мембран на рисунке 3.17.а представлено ПЭМВР изображение $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2:(\text{Ge-HK})$ пленки, содержащей нанокластеры германия в GeO_2 слое. Рассмотрим процесс синтеза $\text{GeO}_2:(\text{Ge-HK})$ пленок. В горячей зоне реактора при $T=630^\circ\text{C}$ размещаются германиевые пластины. После откачки воздуха из реактора и его прогрева до требуемой температуры через рабочую зону с пластинами пропускается гелий с малым содержанием кислорода. Образующийся на поверхности Ge пластин монооксид германия GeO сублимирует в газ и переносится в более холодную зону реактора $T=300^\circ\text{C}$. За счет снижения температуры концентрация насыщающих паров монооксида германия в газе снижается, и избыточный GeO выпадает на поверхность образцов в виде твердой фазы. При этом на поверхности он разлагается на GeO_2 и Ge с образованием нанокластеров германия в диэлектрической матрице. Кроме ПЭМВР изображений, о наличии монокристаллической фазы германия в GeO_2 пленке свидетельствуют периодические кольца, наблюдаемые на дифракционной картине (рис. 3.17.б). Обработка изображения пленки с размерами $100\times 100\text{ нм}$ (рис. 3.17.а) позволила установить, что средний размер наблюдаемых нанокластеров составляет 6 нм (рис. 3.17.в), а их плотность достигает $1,7\cdot 10^{12}\text{ см}^{-2}$. Благодаря данному способу получения свободных $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ пленок и переноса их на медные сетки удалось организовать неразрушающий экспресс контроль выращиваемых GeO_2 пленок. Спектр возможных применений SiO_2 мембран нанометровой толщины в качестве “подложек” для ПЭМВР микроскопии не ограничен системой $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$, а может быть

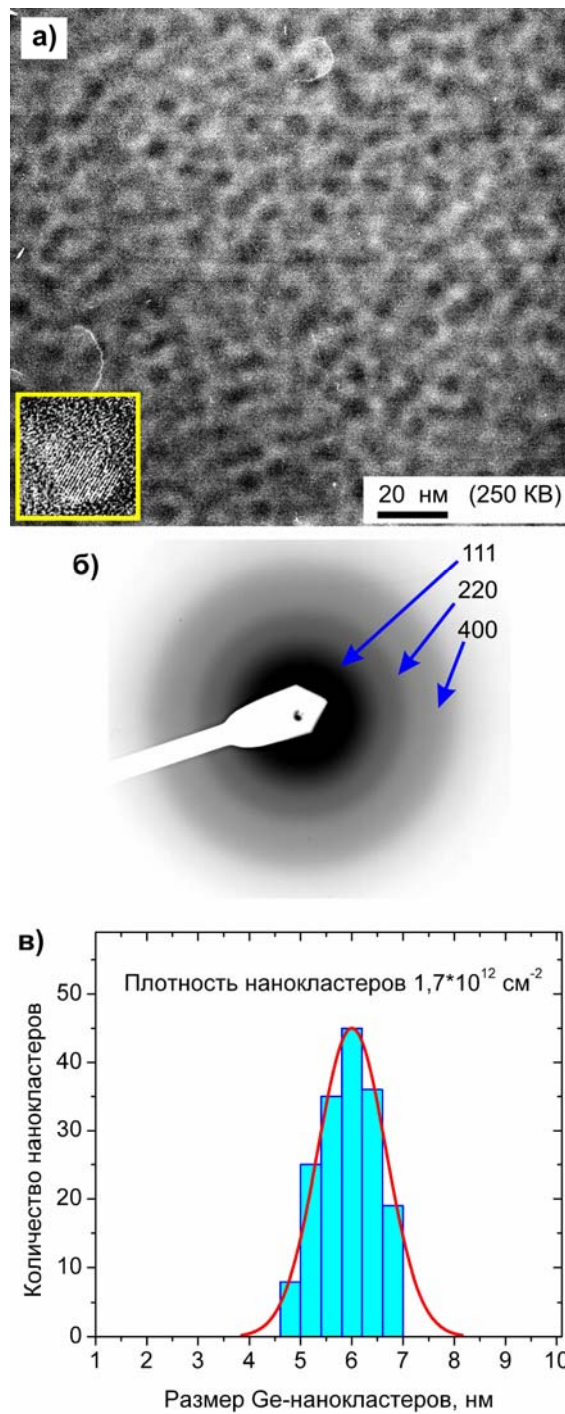


Рис. 3.17. а) ПЭМВР изображение $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2:(\text{Ge-HK})$ пленки, содержащей нанокластеры германия в GeO_2 слое. В левом нижнем углу на вставке приведено увеличенное изображение отдельного нанокластера. б) Дифракционная картина, полученная на $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2:(\text{Ge-HK})$ пленке. в) Гистограмма распределения нанокластеров германия в пленке $\text{GeO}_2:(\text{Ge-HK})$ по размерам.

существенно расширен другими материалами, такими как нанопорошки, углеродные нанотрубки и биологические объекты.

Отдельным результатом работы является получение $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ трубок. Установлено, что если подвешенную двухслойную $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ пленку расколоть, то из нее формируются трубки микронных размеров (рис. 3.18.а). Сворачивание свободных пленок происходит из-за внутренних механических напряжений в слоях оксида кремния и германия. Еще раз отметим, что в случае аморфных пленок металлов и диэлектриков величина внутренних механических напряжений сильно зависит от условий получения материалов, что накладывает некоторые трудности при оценке возможного диаметра формируемых оболочек. Определить величины внутренних механических напряжений и упругих констант в данных пленках SiO_2 и GeO_2 не представляется возможным без проведения дополнительных исследований. В предыдущих главах было показано, что метод сворачивания напряженных полупроводниковых SiGe/Si [29], а также гибридных SiGe/Si/Cr и $\text{SiGe/Si/Si}_3\text{N}_4/\text{Cr}$ [127] пленок, отсоединенных от подложки при помощи селективного травления жертвенного слоя, позволяет формировать прецизионные трубки и открытые оболочки. Достоинством пленок аморфных материалов является то, что они могут изменять свои внутренние механические напряжения после высокотемпературных отжигов [136, 151]. Это может быть с успехом использовано для трансформирования получаемых гибридных трубок и оболочек. Исследования напряженных $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ пленок в просвечивающем электронном микроскопе показали, что под воздействием электронного пучка в течение 5 минут происходит значительное уменьшение радиуса изгиба двухслойной $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ пленки (до 18 раз), в результате чего формируются нанотрубки (рис. 3.18.б). Вероятно, что уменьшение диаметра $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ трубок вызвано структурными перестройками в SiO_2 и GeO_2 слоях во время облучения. Для окончательного объяснения механизмов формирования нанотрубок на основе $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ пленок под действием электронного пучка и наличия в них НК требуется проведение дополнительных исследований. Наиболее близким аналогом $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2:(\text{Ge-НК})$ трубок на сегодняшний день

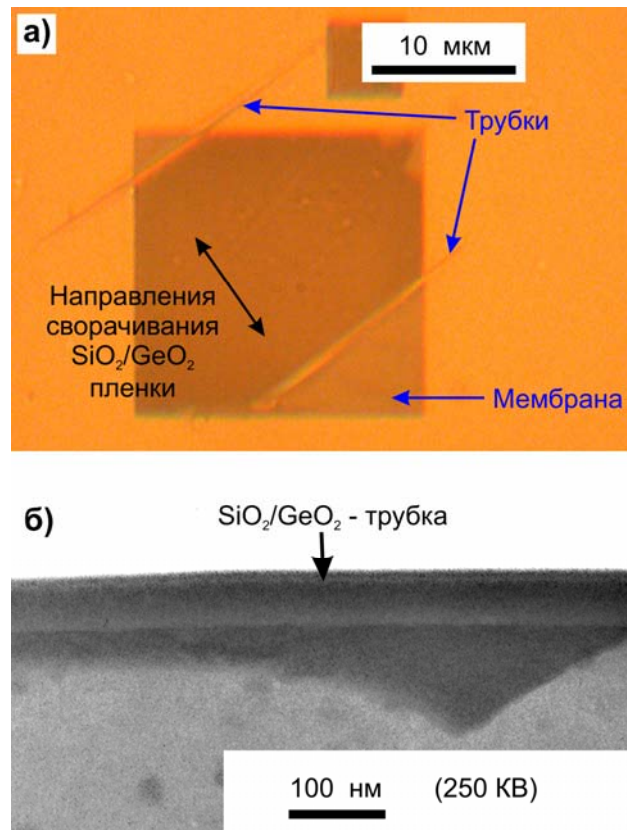


Рис. 3.18. а) Фотография $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ микротрубок диаметром 1 мкм на поверхности кремниевой подложки. б) ПЭМ изображение нанотрубки диаметром 55 нм, сформированной на краю свободной $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ двухслойной пленки под воздействием электронного пучка. Толщины слоев в $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ пленке до облучения составляли 18/5 нм, соответственно.

являются полученные ранее [181] гибридные InAs/GaAs/(InAs - квантовые точки)/Ta₂O₅ микротрубки. Достоинством диэлектрических трубок со встроенными нанокластерами является наличие потенциального барьера на границе диэлектрик/нанокластер, что обеспечивает квантово-размерное квантование в потенциальных ямах (нанокластерах). В работе [184] методом комбинационного рассеяния показано, что нанокластеры Ge в матрице GeO₂ являются квантовыми точками первого рода, а также наблюдается корреляция между уменьшением размеров НК и сдвигом пиков фотолюминесценции в синюю область спектра при уменьшении доли кристаллического германия. Данные гибридные трубки и планарные пленки со встроенными НК могут быть использованы при создании таких приборов электроники и оптоэлектроники как флеш-память, светодиоды и лазеры.

3.8. Выводы

1. Исследованы физические и химические процессы, необходимые для преобразования плоских напряженных гибридных пленок, SiGe/Si/металл и SiGe/Si/диэлектрик/металл в трехмерные оболочки. Определены условия получения слоев Si₃N₄ и Cr, при которых величина внутренних упругих механических напряжений в диэлектрике и металле становится достаточной (деформация до 2%) для формирования прецизионных микро- и нанооболочек. Созданные SiGe/Si/Cr и SiGe/Si/Si₃N₄/Cr гибридные микро- и нанооболочки являются перспективными объектами для практических применений в микроэлектромеханике и электронике.
2. В результате проведенного анализа и исследований установлен вклад поперечных деформаций в процесс сворачивания многослойных напряженных пленок. Получены следующие критерии формирования трехмерных оболочек на основе самосворачивающихся напряженных пленок:

- а) Для консольных балок, имеющих отношение ширина/толщина ≤ 30 , вклад поперечных деформаций в процесс изгиба напряженной пленки можно не учитывать, т.е. их следует рассматривать, как длинные узкие полоски (случай $R_{кол}$). При расчете радиуса изгиба пленок с отношением ширина/толщина > 30 следует учитывать поперечные деформации в плоскости сворачивающейся пленки (вдоль края закрепления пленки на подложке) (случай $R_{закр}$).
- б) В случае сворачивания длинных узких полосок шириной в два раза меньше значения радиуса изгиба ($W < R/2$) устойчиво формируются изогнутые консольные балки вследствие малого значения изгибной жесткости пленки в поперечном сечении.
- в) Чтобы из полосок напряженной пленки контролируемо формировать консольные балки в виде желоба, должно выполняться два условия: 1) ширина полосок должна быть равна радиусу изгиба ($W \approx R$); и 2) длина полосок должна превышать их ширину ($L > W$).
3. На основании эффекта сильного влияния поперечной деформации на радиус изгиба трёхмерных объектов различной формы предложен способ определения модуля Юнга в плёнках металлов и диэлектриков, нанесённых на SiGe/Si гетероструктуры. Были установлены значения упругой деформации ε_0 и модули Юнга E плёнок хрома толщиной 20 нм, полученных термовакuumным испарением (Cr: $\varepsilon_0=1\%$, $E=129,2$ ГПа) и плазмохимического нитрида кремния толщиной 75 нм (Si_3N_4 : $\varepsilon_0=0,38\%$, $E=323$ ГПа).
 4. Предложен и реализован способ модифицирования металл-полупроводниковых оболочек при помощи селективного сухого плазменного травления, позволяющего удалять напыленные слои металла.
 5. Предложен способ формирования свободных нанокомпозитных пленок, который впервые позволил получить свободные полимерные пленки-матрицы (химически стойкий лак, полиметилметакрилат, полиимидная смола) с запечатанными массивами строго упорядоченных тонкопленочных оболочек (SiGe/Si/Cr спирали).

6. С помощью бесконтактного СВЧ-метода показано, что основной вклад в процесс релаксации фотопроводимости в свободных тонких сильнолегированных бором $p^+=10^{20} \text{ см}^{-3}$ пленках SiGe/Si и в запечатанных в полимер оболочках нанометровых толщин дает поверхность. Установлено, что наблюдаемый сигнал ФП обусловлен модуляцией области пространственного заряда на поверхности тонкопленочных структур. Показано, что данный метод является эффективным методом контроля результатов пассивации поверхности отсоединенных от подложки SiGe/Si пленок нанометровых толщин.
7. Предложен способ локального отсоединения от подложки пленок $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2:(\text{Ge-нанокластеры})$ нанометровых толщин и помещения их на медные сетки. Данный способ позволил организовать экспресс контроль $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2:(\text{Ge-нанокластеры})$ пленок на просвечивающем электронном микроскопе.
8. Сформированы $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ микро- и нанотрубки со встроенными нанокластерами германия.

ВЫВОДЫ

Предложены и разработаны методы формирования трёхмерных микро- и наноструктур на основе свободных SiGe/Si напряжённых плёнок. В диссертации решены следующие ключевые проблемы формирования 3D тонкоплёночных наноструктур: отсоединение SiGe/Si плёнок нанометровых толщин от подложки кремния; контролируемый и направленный изгиб и сворачивание напряжённых плёнок в сложные оболочки и их сборка в трёхмерные конструкции; создание 3D гибридных структур и нанокомпозитных плёнок. Исследованы структурные, упругие и неравновесные электрические свойства тонкоплёночных SiGe/Si оболочек. Основные результаты и выводы проведённых исследований состоят в следующем:

1. Впервые осуществлено контролируемое освобождение p^+ -SiGe/Si плёнок нанометровых толщин от кремниевой подложки и сформированы SiGe/Si трёхмерные микро- и наноструктуры (трубки, спирали, желоба и конструкции сложной формы). Продемонстрировано, что напряжённые SiGe/Si бислойные плёнки толщиной 2,5 нм сворачиваются в трубки-свитки с рекордно малым диаметром 10 нм.
2. Исследована селективность травления жертвенного слоя и подложки n-Si, относительно сильнолегированных бором плёнок кремния в водных растворах аммиака. Установлено, что водный раствор аммиака обладает максимальной селективностью травления слаболегированной подложки кремния по отношению к p^+ -SiGe/Si плёнкам. Оптимизация условий травления, а также достижение предельного уровня легирования бором $1\text{-}2\cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$ напряжённых SiGe/Si плёнок позволяет добиться увеличения селективности травления до рекордного уровня 10^4 для кремниевых монокристаллических систем.
3. Предложены и реализованы методы направленного изгиба и сворачивания свободных напряжённых SiGe/Si плёнок в микро- нанооболочки и их контролируемой сборки в трёхмерные конструкции. Методы основаны на использовании высокой анизотропии

латерального травления подложки или жертвенного слоя кремния. Разработан принцип создания масок, края которых ориентируются относительно кристаллографических направлений быстрого и медленного травления. Установлено, что наибольшая латеральная анизотропия скоростей травления подложки кремния в водных растворах аммиака достигается на подложке кремния (110) и составляет $V_{110} : V_{100} : V_{111} = 10 : 4,8 : 1$. Работоспособность предложенных методов продемонстрирована на примерах формирования упорядоченных массивов свободных трубок, колец, спиралей и чипов с выступающими за край трубками-иглами.

4. Установлено, что зависимость диаметров микротрубок от толщины p^+ -SiGe/Si бислойной плёнки и несоответствия параметров решеток описывается континуальной теорией упругости, в то время как диаметры нанотрубок сильно отличаются от расчётных. Отличие возрастает с уменьшением диаметра и достигает 10 раз для трубки с диаметром 10 нм. Методом ПЭМБР показано, что SiGe/Si нанотрубки с внутренним диаметром 10 нм имеют монокристаллические стенки.
5. Показано, что при изготовлении трёхмерных структур исходные p^+ -SiGe/Si гетероструктуры, выращенные методом химического осаждения из газовой фазы, имеют существенное преимущество по сравнению с МЛЭ гетероструктурами, прежде всего за счёт меньшего содержания сквозных дефектов и большей химической стойкости при травлении.
6. Впервые созданы гибридные металл-полупроводник SiGe/Si/Cr и металл-диэлектрик-полупроводник SiGe/Si/Si₃N₄/Cr трёхмерные тонкоплёночные микро- и наноструктуры.
7. Исследована зависимость диаметра трубок, спиралей и узких колец от вклада поперечных деформаций в процесс изгиба и сворачивания напряженной плёнки при ее отсоединении от подложки. Экспериментально показано, что спирали и узкие полосы напряжённой плёнки имеют больший радиус изгиба, чем трубки с жёстким закреплением на подложке по всей своей длине, т.к. нет релаксации механических напряжений вдоль

оси трубки. На основании данного эффекта предложен способ определения модуля Юнга и упругой деформации тонких плёнок металлов и диэлектриков, нанесённых на SiGe/Si гетероструктуры. Были установлены значения упругой деформации ε_0 и модули Юнга E плёнок хрома толщиной 20 нм, полученных термовакuumным испарением (Cr: $\varepsilon_0=1\%$, $E=129,2$ ГПа) и плазмохимического нитрида кремния толщиной 75 нм (Si_3N_4 : $\varepsilon_0=0,38\%$, $E=320$ ГПа).

8. Разработан метод формирования нового типа нанокompозитных плёнок, представляющих собой полимерную матрицу с периодически расположенными в ней двумерными массивами нанооболочек, что достигается за счет предварительного позиционирования нанооболочек на подложке.
9. С помощью СВЧ метода измерения релаксации нестационарной фотопроводимости установлено, что у помещённых в полимер p^+ -SiGe/Si плёнок нанометровых толщин в отличие от свободных плёнок отсутствует долговременная компонента сигнала фотопроводимости. Это может быть объяснено пассивацией поверхностных состояний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа выполнена в лаборатории физики и технологии трехмерных наноструктур Института физики полупроводников СО РАН под руководством зав. лаб. д.ф.-м.н. В.Я.Принца. Автор выражает искреннюю признательность научному руководителю В.Я.Принцу за выбор темы исследований, внимание, поддержку, обсуждение проблем и советы.

Автор благодарит сотрудников ИФП СО РАН, принимавших участие в работе:

Гутаковского А.К., Черкова А.Г. Гаврилову Т.А. и Плотникова А.Е. за получение изображений методами ПЭМВР и СЭМ микроскопии;

Машанова В.И., Соколова Л.В. и Дерябина А.С. за выращенные эпитаксиальные SiGe/Si – гетероструктуры;

Девятову С.Ф., Панову З.В., Семенову О.И. за получение пленок плазмохимического кремния;

Горохова Е.Б. за структуры с пленками GeO₂:(Ge-НК) и обсуждения;

Кудряшова В.М. и Качанову М.М. за проведение электронной и оптической литографий;

Медведева А.С. за нанесение пленок металлов на SiGe/Si – структуры;

Ненашеву Л.А., Дульцева Ф.Н. за проведение плазменного травления SiGe/Si – гетероструктур.

Автор благодарит сотрудников лаборатории N7 ИФП СО РАН за помощь в проведении экспериментов и полезные (плодотворные) обсуждения.

Селезнева В.А., Осадчего В.М., Речкунова С.Н., Наумову Е.В., Булдыгина А.Ф., Бородовского П.А., Соотс Р.А., Принца А.В., Чеховского А.В., Копылова А.В., Воробьева А.Б.

Автор также благодарит швейцарских коллег Grützmacher D., Kirfel O., Zhang L., Deckardt E., David C. и Wägli P. совместно с которыми было получено большинство экспериментальные результаты по созданию гибридных трехмерных микро- и наноструктур.

Представленные в диссертации результаты исследований докладывались на следующих симпозиумах и конференциях:

- 1) 14th International Symposium “Nanostructures: Physics and Technology”, St.Petersburg, Russia, 26-30 June 2006 [158, 187].
- 2) Joint 31st International Conference on Infrared Millimeter Waves and 14th International Conference on Terahertz Electronics. 18 - 22 September, 2006, Shanghai, China [159].
- 3) 28th International Conference on the Physics of Semiconductors. Vienna, Austria, 24-28 July 2006 [188].
- 4) Autumn School on Materials Science and Electron Microscopy 2003. September 27th - October 1st, Berlin, Germany [144].
- 5) The 2004 Joint International Meeting combines the 206th Meeting of The Electrochemical Society (ECS) and the 2004 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan (ECSJ) and is technically cosponsored by The Japan Society of Applied Physics (JSAP). Honolulu, Hawaii, October 3-8, 2004 [111].
- 6) 12th Euro-MBE Workshop, Bad Hofgastein, Austria, February 16 - 19, 2003 [134].
- 7) Micro- and nanoengineering, 2002. International Conference. Lugano, Switzerland, September 16-19, 2002 [135].
- 8) 26th International Symposium on Compound Semiconductors “ISCS-26”, Berlin, Germany, August 22-26 1999 [28].
- 9) 7th International Symposium “Nanostructures: Physics and Technology”, St.Petersburg, Russia, 13-16 June 1999 [27].

Личный вклад. Автором были выполнены все эксперименты по формированию SiGe/Si и гибридных оболочек. В исследовании созданных структур принимали участие сотрудники ИФП СО РАН и Paul Scherrer Institut (Швейцария). Автором предложен способ отсоединения напряжённых SiGe/Si и гибридных плёнок нанометровых толщин от подложки кремния. Автором предложен и реализован метод направленного изгиба и сворачивания напряжённых плёнок, основанный на использовании анизотропных упругих и химических свойств кремния и специальной топологии литографических масок. Им предложен и реализован способ формирования нанокompозитных плёнок со строго периодичным расположением в них двумерных массивов нанооболочек. Анализ полученных экспериментальных результатов, написание статей были выполнены совместно с научным руководителем, а в нескольких случаях с участием соавторов работ.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Роко К., Уильямс Р.С. и Аливисатос П. Нанотехнология в ближайшем десятилетии, прогноз направления исследований. Перевод с англ. под редакцией А.В.Хачояна, Р.А.Андриевского, -Москва: «Мир», 2002.
- 2 Lu W., Xiang J., Timko B. P., Wu Y., and Lieber C. M.. One-dimensional hole gas in germanium_silicon nanowire heterostructures. - Proceedings of the National Academy of Sciences USA. 2005, v. 102, №. 29, pp. 10046–10051.
- 3 Захарова Г.С., Волков В.Л., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов металлов. - Екатеринбург: УрО РАН, 2005, 243 с.
- 4 Cho A. Pretty as you please, curling films turn themselves into nanodevices. - Science. 2006. V. 313, N 5784, pp. 164-165.
- 5 Леденцов Н.Н., Устинов В.М., Щукин В.А., Копьев П.С., Алферов Ж.И., Бимберг Д. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры. - ФТП, 1998, том 32, выпуск 4, стр. 385.
- 6 Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства. - Успехи физических наук, 2002, Том 172, № 4, стр. 401-438.
- 7 Grobert N. Nanotubes – grow or go? - Materials Today, 2006, v. 9, No. 10, p. 64.
- 8 V.Ya. Prinz, V.A. Seleznev, V.A. Samoylov and A.K. Gutakovsky. Nanoscale engineering using controllable formation of ultra-thin cracks in heterostructures. - Microelectronic Engineering, 1996, v. 30, pp. 439-442.
- 9 Prinz V Ya, Seleznev V A and Gutakovsky A K. 24th Int. Conf. on Physics of Semiconductors (Jerusalem, Israel, 2-7 August 1998), (Singapore: Wold Scientific), 1998, pp. Th3-D5.

- 10 Prinz V.Ya. , Seleznev V.A. , Gutakovsky A.K. , Chehovskiy A.V. , Preobrazhenskii V.V. , Putyato M.A. , Gavrilova T.A. Free-standing and overgrowth InGaAs/GaAs nanotubes, nanohelices and their arrays. - *Physica E*, 2000, 6(1-4), pp. 828-831.
- 11 Принц В.Я., Селезнев В.А., Чеховский А.В. Самоформирующиеся полупроводниковые микро- и нанотрубки. - *Микросистем. Техника*, 2003, № 6. стр. 29-34.
- 12 Law M., Goldberger J., Yang P. Semiconductor nanowires and nanotubes. - *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 2004, v. 34: pp.83-122.
- 13 Remskar M. Inorganic nanotubes. - *Adv. Mater.* , 2004, v. 16 (17), pp. 1497-1504.
- 14 Solange B. Fagan, R. J. Baierle, and R. Mota. Ab initio calculations for a hypothetical material: Silicon nanotubes. – *Phys. Rev. B*, 2000, v. 61, pp. 9994-9996.
- 15 Yang X. and Ni J., Electronic properties of single-walled silicon nanotubes compared to carbon nanotubes. – *Phys. Rev. B*, 2005. v. 72, pp.195426-195431.
- 16 Seifert G., Köhler Th., Hajnal Z., Frauenheim Th. Tubular structures of germanium. – *Sol. State Comm.*, 2001, v. 119 (12), pp. 653-657.
- 17 Чикичев С.И.. Наноструктуры на нанопроволоках. - *ПерсТ*, 2005, т. 12, вып. 15/16.
- 18 Jeong S. Y., Kim J. Y., Yang H. D., Yoon B. N., Choi S-H., Kang H. K., Yang C. W., and Lee Y. H. Synthesis of silicon nanotubes on porous alumina using molecular beam epitaxy. – *Adv. Mater.*, 2003, v. 15(14), pp. 1172 – 1176.
- 19 Hoffman W.P., Phan H.T., Wapner P.G. The far-reaching nature of microtube technology. - *Mat Res. Innovat.*, 1998, 2, pp.87–96.
- 20 Yablonovitch E, Gmitter T, Harbison J.P., Bhat R. Extreme selectivity in the lift-off of epitaxial GaAs films. - *Appl. Phys. Lett.*, 1987, v.51, № 26, pp. 2222-2224.
- 21 Yablonovitch E, Hwang D.M, Gmitter T.J, Florez L.T, Harbison J.P. Van der Waals bonding of GaAs epitaxial liftoff films onto arbitrary substrates. - *Appl. Phys. Lett.*, 1990, v.56, №24, pp.2419-2421.

- 22 Semiconductor micromachining. Ed. by S. A. Campbell, H. J. Lewerenz. Chichester: John Wiley & Sons Ltd. 1998, v. 2, pp. 67-71.
- 23 Готра З.Ю. Технология микроэлектронных устройств. - Справочник. М. Радио и связь. 1991, 528 с.
- 24 Величко А.А. Разработка технологии оптоэлектронных ИС на гетероструктурах полупроводник – $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{F}_2$ – полупроводник. - Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук, Новосибирск, 1999 г.
- 25 Schnakenberg U., Benecke W. and Löchel B.. NH_4OH based etchants for silicon micromachining. - Sensors and Actuators, 1990, A21-A23, pp. 1031-1035.
- 26 Wang F., Shi Y., Liu J., Lu Y., Gu S. and Zheng Y. Highly selective chemical etching of Si vs. $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ using NH_4OH solution. - J. Electrochem. Soc., 1997, v. 144, N. 3, pp. L37-L39.
- 27 Prinz V.Ya., Golod S.V. and Mashanov V.I. Free-standing GeSi/Si micro- and nanotubes. Proceedings of the 7th International Symposium “Nanostructures: Physics and Technology”, St.Petersburg, Russia, 13-16 June 1999, pp. 536-538.
- 28 Prinz V.Ya., Golod S.V., Mashanov V.I. and Gutakovsky A.K. Free-standing conductive GeSi/Si helical microcoils, micro- and nanotubes. - Inst. Phys. Conf. Ser. 2000, № 166, pp. 203-206.
- 29 Golod S.V., Prinz V.Ya., Mashanov V.I. and Gutakovsky A.K. Fabrication of conducting GeSi/Si micro- and nanotubes and helical microcoils. - Semicond. Sci. Technol., 2001, v. 16(3), pp. 181-185.
- 30 Принц В.Я., Голод С.В. Упругие нанооболочки на основе кремниевых пленок: формирование, свойства и практическое применение. - Прикладная механика и техническая физика, 2006, Т. 47, № 6, стр. 114-128.
- 31 Stoney G.G. The tension of metallic films deposited by electrolysis. - Proc. R. Soc. London Ser. 1909, A 82, pp. 172-175.

- 32 Tsui Y.C., Clyne T.W., An analytical model for predicting residual stresses in progressively deposited coatings Parts 1: Planar geometry. - Thin solid films, 1997, v. 306, N 1, pp. 23-33.
- 33 Dargys A. and Kundrotas J. Handbook on physical properties of Ge, Si, GaAs and InP. Vilnius, Science and encyclopaedia Publishers, 1994, p. 32, 84.
- 34 Gerling M., Dietrich B. Raman scattering in strained $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ layers under hydrostatic pressure. - Semicond. Sci. Technol. 2001, 16, № 7, pp.614-618.
- 35 Kasper E. and Lyutovich K. Properties of Silicon Germanium and SiGe: Carbon, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 2000. No. 24.
- 36 Najafi K. Suzuki K. Measurement of Fracture Stress, Young's Modulus, and Intrinsic Stress of Heavily Boron-Doped Silicon Microstructures. - Thin solid films, 1989, Vol 181, pp 251-258.
- 37 Ding X., Ko W.H., Mansour J.M. Residual stress and mechanical properties of boron-doped p^+ -silicon films. Sensors and Actuators A, Vol. 23, Iss. 1-3, 1990, pp. 866-871.
- 38 Matthews J.W., Blakeslee A.E. Defects in epitaxial multilayers. I. Misfit dislocations. - J. Cryst. Growth, 1974, 27, pp.118-125.
- 39 Болховитянов Ю.Б., Пчеляков О.П., Чикичев С.И. Кремний-германиевые эпитаксиальные пленки: физические основы получения напряженных и полностью релаксированных гетероструктур. - Успехи физических наук, 2001, т.171, стр. 659-685.
- 40 Bean J. C., Feldman L. C., Fiory A. T., Nakahara S., and Robinson I. K. $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ strained-layer superlattice grown by molecular beam epitaxy. - J. Vac. Sci. & Technol. A: 1984, v. 2(2), pp. 436-440.
- 41 Bevk J., Davidson B.A., Feldman L.C., Mannaerts J.P., Ourmazd A. Ge-Si layered structures - artificial crystals and complex cell ordered superlattices. - Appl. Phys. Lett., 1986, v. 49, 5, pp. 286-288.

- 42 Houghton D. C., Gibbings C. J., Tuppen C. G., Lyons M. H., and Halliwell M. A. G. Equilibrium critical thickness for $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ strained layers on (100) Si. - Appl. Phys. Lett., 1990, v. 56, 5, pp. 460-462.
- 43 Prinz V.Ya., Golod S.V., Mashanov V.I. and Gutakovsky A.K.. Free-standing conductive GeSi/Si helical microcoils, micro- and nanotubes. Workbook of the 26th International Symposium on Compound Semiconductors "ISCS-26", Berlin, Germany, August 22-26 1999, WeP-25.
- 44 King C.A., Kim Y.O., Ng K.K. Lateral etching and filling of high aspect ratio nanometer-size cavities for silicon device structures. - Appl. Phys. Lett., 1998, v.73, N20, pp. 2947-2949.
- 45 Киреев В., Столяров А. Технологии микроэлектроники. Химическое осаждение из газовой фазы. - Техносфера, 2006.
- 46 Ohring M. Materials Science of Thin Films. Deposition and structures. Academic Press. 2002, USA.
- 47 Paul D.J. Si/SiGe heterostructures: from material and physics to devices and circuits. - Semicond. Sci. Technol., 2004, 19, pp. R75–R108.
- 48 Сангвал К. Травление кристаллов. Теория, эксперимент, применение. Москва, Мир, 1990, стр. 257.
- 49 Карапетьянц М.Х., Дракин С.И.. Общая и неорганическая химия. Москва, Химия, 1981.
- 50 Schnakenberg U., W Benecke., Löchel B., S Ullerich. and Lange P. NH_4OH -based etchants for silicon micromachining: Influence of additives and stability of passivation layers. - Sensors and Actuators, 1991, A25-A27, pp.1-7.
- 51 Seidel H., Csepregi L., Heuberger A., Baumgartel H. Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline-solutions 1. - J. Electrochem. Soc. 1990, v. 137, 11, pp. 3612-3626.
- 52 Palik E.D., Gray H.F., Klein P.B. A raman study of silicon in aqueous KOH. - J. Electrochem. Soc., 1983, v. 130, pp. 956-959.
- 53 Киреев В. А. Краткий курс физической химии. М.: ГХИ, 1963.

- 54 Физическая химия. В 2 кн. Кн. 2: Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. Под ред. К.С. Краснова – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва, Высш. Шк., 1995, стр. 133-154.
- 55 Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. – 2-е изд., перераб. и доп. – М., Высшая школа, 1969.
- 56 Mihalcea C., Khumpuang S., Kuwahara M., Yang Z., Maeda R., Tominaga J. and Atoda N. Ultra-fast anisotropic silicon etching with resulting mirror surfaces in ammonia solutions. Transducers'01, Munich, Germany, June 10-14th, 2001, p. 608-611
- 57 Bean K.E. Anisotropic etching of silicon. - IEEE Trans. Electron Devices ED-25, 1978, №10, pp.1185-1193.
- 58 Offereins H.L., Kühl K., Sandmaier H. Methods for the fabrication of convex corners in anisotropic etching of (100) silicon in aqueous KOH. - Sensors Actuators A 25-27, 1991, pp. 9-13.
- 59 Zubel I., Kramkowska M. The effect of alcohol additives on etching characteristics in KOH solutions. - Sensors and Actuators A 101, 2002, pp. 255–261.
- 60 Bauer G., Darhuber A. A., Holý V. Self-assembled germanium-dot multilayers embedded in silicon. - Crystal Research and Technology, 1999, v.34 (2), pp.197-209.
- 61 Wortman J.J., Evans R. A.. Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio in silicon and germanium. - J. Appl. Phys., 1965, v. 36, pp.153-156.
- 62 Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теория упругости, М., Наука, 1987, том 5.
- 63 Brantley W. A. Calculated elastic constants for stress problems associated with semiconductor devices. - J. Appl. Phys., 1973, v. 44, pp.534-535.
- 64 Nikishkov G.P. Curvature estimation for multilayer hinged structures with initial strains. - J. Appl. Phys., 2003, v. 94, 8, pp. 5333-5336.
- 65 Gossmann, H.-J.; Unterwald, F. C.; Luftman, H. S. Doping of Si thin films by low-temperature molecular beam epitaxy. - J. Appl. Phys., 1993, v.73, N12, pp. 8237-8241.

- 66 Liu J.L., Shi Y., Wang F., Lu Y., Gu S.L., Zhang R. and Zheng Y.D. Study of dry oxidation of triangle-shaped silicon nanostructure. - Appl. Phys. Lett., 1996, 69(12), pp. 1761-1763.
- 67 Crescenzi M. D., Castrucci P., and Scarselli M., Diociaiuti M., Chaudhari P. S., Balasubramanian C., Bhawe T. M., and Bhoraskar S. V. Experimental imaging of silicon nanotubes. - Appl. Phys. Lett., 2005. 86, p. 231901.
- 68 Liu F. Mechanical bending of nanoscale thin films: dominating role of atomic surface reconstruction and intrinsic surface stress - Abstract. of the 15th U.S. Nat. congress on theor. and appl. mech. Boulder: Univ. of Colorado, 2006. N 693.
- 69 Bolesta A.V, Golovnev .IF, Fomin V.M. InGaAs/GaAs nanotubes simulation: Comparison between continual and molecular dynamics approaches. - Comp. Mater. Scien. 2006, 36 (1-2), pp. 147-151.
- 70 Иванова Е.А., Кривцов А.М., Морозов Н.Ф. Особенности расчета изгибной жесткости нанокристаллов. - Докл. РАН. 2002. Т. 385, N 4. С. 1-3.
- 71 LeGoues F. K., Rosenberg R., Nguyen T., Himpsel F., and Meyerson B. S.. Oxidation studies of SiGe. – J. Appl. Phys., 1989, v. 65(4), pp. 1724-1728.
- 72 Jin-Phillipp N.Y., Thomas J., Kelsch M., Deneke C., Songmuang R., Schmidt O.G. Electron microscopy study on structure of rolled-up semiconductor nanotubes. - Appl. Phys. Lett., 2006, 88 (3), p. 033113.
- 73 Shi Y., Liu J.L., Wang F., Lu Y., Zhang R., Gu S.L., Han P., Hu L.Q., Zheng Y.D., Lin C.Y., Du D.A. Ultrafine silicon quantum wires fabricated by selective chemical etching and thermal oxidation. J. Vac. Sci. & Technol. A, 1996, v. 14, 3, pp. 1194-1198.
- 74 Nastaushev Yu. V, Prinz V. Ya. and Svitashva S. N. A technique for fabricating Au/Ti micro- and nanotubes. – Nanotechnology, 2005, 16, p. 908-912.
- 75 Handbook of Nanotechnology, Ed. B. Brushan, Springer-Verlag, Berlin, 2004.
- 76 Drexler K.E. Engines of creation: the coming era of nanotechnology. New York: Anchor Press/Doubleday, 1986.

- 77 Guarini K. W., Black C. T., Zhang Y., Babich I. V., Sikorski E. M., and Gignac L. M. Low voltage, scalable nanocrystal FLASH memory fabricated by templated self assembly. - IEEE Electron Devices Meeting Technical Digest, 2003, p.541.
- 78 Black C. T., Self-aligned, self assembly of multi-nanowire silicon field effect transistors, - Appl. Phys. Lett., 2005, 87, p.163116.
- 79 Roukes M. Nanoelectromechanical systems face the future. - Physics World. 2001, 14 (2), pp.25-31.
- 80 Prinz A.V., Prinz V.Ya., Seleznev V.A. Semiconductor micro- and nanoneedles for microinjections and ink-jet printing.- Microelectronic Engineering, 2003, 67–68, pp.782-788.
- 81 Vorob'ev A.B. and Prinz V.Ya. Directional rolling of strained heterofilms. - Sem. Sci. Technol., 2002, v.17, p.614-616.
- 82 Принц А.В., Принц В.Я., Селезнев В.А. Микроигла в интегральном исполнении и способ ее изготовления. - Патент 2179458 (РФ), Опубл. в Б.И., 2002.
- 83 Golod S.V., Prinz V.Ya. and 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, 1-2, pp. 169-176.
- 84 Glembocki O.J., Stahlbush R.E., Tomkiewicz M. Bias-Dependent Etching of Silicon in Aqueous KOH. - J. Electrochem. Soc., 1985, v. 132, pp. 145-151.
- 85 Kendall D.L. On etching very narrow grooves in silicon. - Appl. Phys. Lett. 1975, v. 26, pp. 195-198.
- 86 Allongue P., Keiling V., Gerischer H. Etching of silicon in NaOH solutions. I In Situ STM Investigation of n-Si(111). - J. Electrochem. Soc., 1993, 140, p.1009.
- 87 Allongue P., Keiling V., Gerischer H. Etching of silicon in NaOH solutions Part II: Electrochemical studies of n-Si(111) and (100) and mechanism of the dissolution. - J. Electrochem Soc. 1993, 140, p. 1018.

- 88 Allongue P. Molecular Imaging and Local Density of States Characterization at the Si(111)/NaOH interface. - Phys. Rev. Lett., 1996, 77, pp.1986–1989.
- 89 Bressers P. M. M. C., Kelly J. J., Gardeniers J. G. E., and Elwenspoek M. Surface morphology of p-type (100) silicon etched in aqueous alkaline solution. - J. Electrochem. Soc., 1996, 143, pp.1744-1750.
- 90 Abbott A.P., Schiffrin D.J., Campbell S. A. Potential dependence of the interfacial impedance of p-<100> silicon in KOH. - J. Electroanal. Chem., 1992, 328, pp.355-360.
- 91 Abbott A.P., Campbell S.A., Satherley J., Schiffrin D.J. Anisotropic etching of silicon at high pressure. - J. Electroanal. Chem., 1993, 348, pp. 473-479.
- 92 Elwenspoek M. On the mechanism of anisotropic etching of silicon. – J. Electrochem. Soc., 1993, 140, p. 2075.
- 93 Bassous E. Fabrication of novel three-dimensional microstructures by the anisotropic etching of (100) and (110) silicon. - IEEE Trans. Electron Devices ED-25, 1978, №10, pp.1178-1185.
- 94 Zhu Z. and Liu C. Micromachining process simulation using a continuous cellular automata method. - J. Microelectromech. Syst. 2000, v.9, № 2, pp.252-261.
- 95 Chien F. S.-S., Wu C.-L., Chou Y.-C., Chen T. T., Gwo S. and Hsieh W.-F.. Nanomachining of (110)-oriented silicon by scanning probe lithography and anisotropic wet etching. - Appl. Phys. Lett.. 1999. v.75, № 16, p. 2429.
- 96 Deneke Ch., Schmidt O.G. Real-time formation, accurate positioning, and fluid filling of single rolled-up nanotubes. - Appl. Phys. Lett., 2004, 85, p. 2914-2916.
- 97 Deneke Ch., Schmidt O.G. Lithographic positioning, areal density increase and fluid transport in rolled-up nanotubes. - Physica E, 2004, 23, pp. 269-273.
- 98 McAllister D. V., Allen M. G. and Prausnitz M. R. Microfabricated microneedles for gene and drug delivery. - Annu.Rev.Biomed.Eng., 2000 v.2, p. 289-313.

- 99 Norlin P., Kindlundh M., Mouroux A., Yoshida K. and Hofmann U. G. A 32-site neural recording probe fabricated by DRIE of SOI substrates. - J. Micromech. Microeng., 2002, v.12, p.414.
- 100 Guttman A., Chovan T. Microfabricated devices in biotechnology and biochemical processing. - Trends in Biotechnology, 2002, v.20, 3, pp.116-121.
- 101 Craciun G., Blauw M.A., van der Drift E., P Sarro.M. and French P.J. Temperature influence on etching deep holes with SF₆/O₂ cryogenic plasma. - J. Micromechanics and Microengineering, 2002, v.12, 4, p.390.
- 102 Kicin S., V Cambel., Kuliffayova M., Gregusova D., Kovacova E., Novak J., Kostic I., Forster A. Fabrication of GaAs symmetric pyramidal mesas prepared by wet-chemical etching using AlAs interlayer. - J. Appl. Phys. , 2002, 91, p.878.
- 103 Vorob'ev A., Vaccaro P., Kubota K., Saravanan S. and Aida T. Array of micromachined components fabricated using “micro-origami” method. - Jpn. J. Appl. Phys., 2003, v. 42 pp.4024-4026.
- 104 Велихов Е.П. Нанoeлектронные приборы и технологические процессы. Вестник Российской Академии Наук, 2003, т. 73, № 5, с. 395-399.
- 105 Resnick D.J., S Sreenivasan.V., Willson C.G. Step & flash imprint lithography. - Materials Today, 2005, p.34-42.
- 106 Borzenko T., M Tormen., Schmidt G., Molenkamp L.W. Polymer bonding process for nanolithography. Appl. Phys. Lett., - Appl. Phys. Lett., 2001, v.79, 14, pp.2246-2248.
- 107 Zhang L., Golod S.V., Deckardt E., Prinz V., Grützmacher D. Free-standing Si/SiGe micro- and nano-objects. - Physica E, 2004, v. 23, N 3-4, pp. 280-284.
- 108 Prinz V.Y, Grutzmacher D., Beyer A., David C., Ketterer B., Deckardt E. A new technique for fabricating three-dimensional micro- and nanostructures of various shapes. Nanotechnology, 2001, 12 (4), pp.399-402.

- 109 Grützmacher D., Kirfel O., Deckhardt E., Zhang L., Golod S., Prinz V., Wägli P. Free-standing Si/SiGe micro- and nanotubes for microelectronics. In: eds. Serge Luryi, Jimmy Xu, Alex Zaslavsky (Eds.) *Future Trends in Microelectronics: The Nano, the Giga, and the Ultra*, John Wiley & Sons-IEEE Press Publication, September 2004, pp. 235-242.
- 110 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.
- 111 Grützmacher D., Zhang L., Golod S., Prinz V. Novel Device Concepts for SiGe Nanoelectronics. The 2004 Joint International Meeting combines the 206th Meeting of The Electrochemical Society (ECS) and the 2004 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan (ECSJ) and is technically cosponsored by The Japan Society of Applied Physics (JSAP). Honolulu, Hawaii, October 3-8, 2004, Abs. 2230.
- 112 Schiff H., Heyderman LJ, Padeste C, Gobrecht J. Chemical nano-patterning using hot embossing lithography. - *Microelectron. Eng.*, 2002, 61-2, pp.423-428,.
- 113 Zhitenev N.B. Molecular electronics: experiments, device concept and architectures. In: eds. Serge Luryi, Jimmy Xu, Alex Zaslavsky (Eds.) *Future Trends in Microelectronics: The Nano, the Giga, and the Ultra*, John Wiley & Sons-IEEE Press Publication, September 2004, pp. 181-193.
- 114 Goser K., Glösekötter P., Dienstuhl J. *Nanoelectronics and nanosystems. From transistors to molecular and quantum devices*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- 115 Judy J.W. *Microelectromechanical systems (MEMS): fabrication, design and applications*. - *Smart Mater. Struct.* 2001, 10, pp. 1115-1134.
- 116 Ngo Q., Petranovic D., Krishnan S., Cassell A.M., Ye Q., Li J., Meyyappan M., Yang C.Y. Electron transport through metal–multiwall carbon nanotube interfaces. - *IEEE Transactions on nanotechnology*, 2004, v. 3, № 2 pp. 311-317.

- 117 Bachtold A., Henny M., Terrier C., Strunk C., Schonenberger C., Salvetat J.-P., Bonard J.-M., and Forro L. Contacting carbon nanotubes selectively with low-ohmic contacts for four-probe electric measurements. - Appl. Phys. Lett., 1998. v. 73, pp. 274–276.
- 118 Hamers R.J. Flexible electronic futures. – Nature, 2001, v. 412, p. 489.
- 119 Сазонов А., Мейтин М., Страхилев Д., Nathan A. Низкотемпературные материалы и тонкопленочные транзисторы для электроники на гибких подложках. - ФТП, 2006, т. 40, вып. 8, стр. 986-994.
- 120 Тимошенко С.П., Гере Дж. Механика материалов. Мир, Москва, 1976.
- 121 Тимошенко С.П. Устойчивость стержней, пластин и оболочек. - М.: Наука, 1971.
- 122 Klein C. and Miller, R. Strains and stresses in multilayered elastic structures: The case of chemically vapor-deposited ZnS/ZnSe laminates. Analytics. - J. Appl. Phys., 2000, v. 87, 5, pp. 2265-2272.
- 123 Hsueh C.-H. Modeling of elastic deformation of multilayers due to residual stresses and external bending. - J. Appl. Phys., 2002, v. 91, 12, pp. 9652-9656.
- 124 Schell-Sorokin A.J., Tromp R.M. Mechanical stresses in (Sub) monolayer Epitaxial-Films. - Phys. Rev. Lett., 1990, v. 64, 9, pp. 1039-1042.
- 125 Feldman L.C., Bevk J., Davidson B.A., Gossmann H.J., Mannaerts J.P. Strain in ultrathin epitaxial-films of Ge/Si(100) measured by ion-scattering and channeling. - Phys. Rev. Lett., 1987, v. 59, 6, pp. 664-667.
- 126 Brandt O., Ploog K., Bierwolf R., Hohenstein M. Breakdown of continuum elasticity theory in the limit of monatomic films. - Phys. Rev. Lett., 1992, v. 68, 9, pp. 1339-1342.
- 127 Golod S.V., Prinz V.Ya., Wägli P., Zhang L., Kirfel O., Deckhardt E., David C. and Grützmacher D. Freestanding SiGe/Si/Cr and SiGe/Si/SixNy/Cr microtubes. – Appl. Phys. Lett., 2004, v. 84, 17, pp. 3391-3393.

- 128 Prinz V. Ya., Chekhovskiy A. V., Preobrazhenskii V. V., Semyagin B. R., Gutakovskiy K.A. technique for fabricating InGaAs/GaAs nanotubes of precisely controlled lengths. - Nanotechnology, 2002, 13, pp.231–233.
- 129 Lavrik N.V., Sepaniak M.J., Datskos P.G. Cantilever transducers as a platform for chemical and biological sensors. – Rev. Sci. Instr., 2004. 75 (7): pp.2229-2253.
- 130 Kim D.K. □, Kang S.G., Sim J.H., Shin J.K., Choi P., Lee J.H., Characteristics of piezoresistive mass flow sensors fabricated by porous silicon micromachining. – J. J. Appl. Phys. Part 1, 2000, № 12B, v. 39, pp. 7134–7137.
- 131 Guerrero V.H., Wetherhold R.C. Magnetostrictive bending of cantilever beams and plates. J. Appl. Phys., 2003, v.94, №10, pp. 6659-6666.
- 132 Bergaud C., Nicu L., Martinez A.. Multi-mode air damping analysis of composite cantilever beams. – J. J. Appl. Phys. Part 1, 1999, v.38, №11, pp.6521-6525.
- 133 Golod S.V., Grützmacher D., David C., Deckardt E., Kirfel O., Mentese S., Ketterer B. Fabrication of SiGe/Si/Cr bent cantilevers based on self-rolling of epitaxial films. - Microelectronic Engineering, 2003, v. 67-68, pp. 595-601.
- 134 Grützmacher D., Golod S., Kirfel O., Deckhardt E., Zhang L., Wägli P., Prinz V. Free standing Si/SiGe microtubes. 12th Euro-MBE Workshop, Bad Hofgastein, Austria, February 16 - 19, 2003, TuA1.4.
- 135 Golod S.V., Grützmacher D., David C., Deckardt E., Kirfel O , Mentese S., Ketterer B. . Fabrication of SiGe/Si/Cr bent cantilevers based on self-rolling of epitaxial films. Micro- and nanoengineering, 2002. International Conference. Lugano, Switzerland, September 16-19, 2002.
- 136 Thornton J. A., Hoffman D. W. Stress-related effects in thin films. - Thin Solid Films, 1989, 171, pp.5-31.

- 137 Elstner F., Gautier C., Piot O., Contoux G., Cosset F., Nardou F., Machet J.. Comparative study of the stress in chromium films deposited by vacuum arc evaporation, vacuum evaporation, and DC magnetron sputtering. - Phys. stat. sol. (a) , 1996, 154, pp.669-679.
- 138 Maboudian R., Howe R.T. Critical review: Adhesion in surface micromechanical structures - J. Vac. Sci. & Technol. B, 1997, 15(1), pp.1-20.
- 139 Iyer S., Lakdawala H., Fedder G.K. and Mukherjee T. Macromodeling temperature-dependent curl in CMOS micromachined beams. - Nanotechnology, 2001, v. 1, pp.88-91.
- 140 Тимошенко С.П. Колебания в инженерном деле. Физматгиз, Москва, 1959.
- 141 Быков В.А. микромеханика для сканирующей зондовой микроскопии и нанотехнологии. - Микросистем. Техника, 2000, № 1. стр. 21-33.
- 142 Ning X.J. Distribution of residual stresses in boron. doped P(+) silicon films. - J. Electrochem. Soc., 1996, 143, pp. 3389-3393.
- 143 Chang G.K., Carns T.K., Rhee S.S., Wang K.L. Selective etching of SiGe on SiGe/Si heterostructures. - J. Electrochem. Soc., 1991, 138(1), pp.202-204.
- 144 Golod S.V., Prinz V.Ya., Grützmacher D., Kirfel O., Zhang L., Deckhardt E., David C., Glaus F. and Wägli P. Free-standing SiGe/Si/Cr and SiGe/Si/SixNy/Cr microtubes. Autumn School on Materials Science and Electron Microscopy 2003. September 27th - October 1st, Berlin, Germany.
- 145 Gonzalvez-J.M., Luna R.G., Tudanca M., Sanchez O., Albella J.M., Martinezduart J.M. Plasma-enhanced chemically vapor-deposited Si₃N₄ thin-films for optical wave-guides. - Thin Solid Films, 1992, v. 220, 1-2, pp. 311-314.
- 146 Danaie K., Bosseboeuf A., Clerc C., Gousset C., Julie G. Fabrication of UV-Transparent Si_xO_yN_z membranes with a low-frequency PECVD Reactor. - Sensors and actuators A-Physical, 2002, v. 99, 1-2, pp. 78-81.

- 147 Efimov V.M., Panova Z.V., Malygyn A.V., Kovchavtsev A.P. Physicochemical properties of plasma deposited silicon-nitride films. - *Phys. Stat. Sol. A-Applied Research*, 1992, v. 129, 2, pp. 483-490.
- 148 Tabata O., Kawahata K., Sugiyama S., Igarashi I. Mechanical property measurements of thin films using load-deflection of composite rectangular membranes. - *Sensors and Actuators*. 1989, v. 20, 1-2, pp.135-141.
- 149 P French.J., Sarro P.M., Mallée R., Fakkeldij E.J.M., Wolffenbuttel R.F. Optimization of a low-stress silicon nitride process for surface-micromachining applications. - *Sensors and Actuators A* 58, 1997, pp.149–157.
- 150 Gorokhov E. B., Prinz V. Ya., Noskov A. G., Gavrilova T. A. A novel nanolithographic concept using crack-assisted patterning and self-alignment technology. – *J. Electroch. Soc.*, 1998, 145, pp.2120-2131.
- 151 Noskov A. G., Gorokhov E. B., G Sokolova. A., E Trukhanov. M. and Stenin S. I.. Correlation between stress and structure in chemically vapour deposited silicon nitride films. - *Thin Solid Films*, 1988, v. 162, pp. 129-143.
- 152 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, 88 (2), p. 021913.
- 153 Chen J., Zou J., Liu C., Schutt-Ainé J. E., Kang S.M. 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, 50, pp.730-739.
- 154 Lochel B., Maciossek A., Rothe M., Windbracke W.. Microcoils fabricated by UV depth lithography and galvanoplatin. – *Sensors and Actuators A* 54, 1996, pp.663-668.
- 155 Becker E.W., Ehrfeld W., Hagmann P., Maner A., Munchmeyer D.. Fabrication of microstructures with high aspect ratios and structural heights by synchrotron radiation lithography, galvanofforming, and plastic molding (LIGA process). - *Microelectron. Eng.*, 1986, 4, pp.35–56.

- 156 Prinz V.Ya., V Seleznev.A., A Gutakovsky.K., Chehovskiy A.V., Preobrazenskii V.V., Putyato M.A., Nenasheva L.A. Free-standing and overgrown InGaAs/GaAs nanotubes: fabrication, potential applications. - Inst. Phys. Conf. Ser., 2000, v. 166, pp. 199-202.
- 157 Ashurst W. R., Yau C., Carraro C., Lee C., Kluth G. J., Howe R. T., and Maboudian R. Alkene based monolayer films as anti-stiction coatings for polysilicon MEMS. - Sensors and Actuators A, 2001, 91, pp.239-248.
- 158 Naumova E.V., Prinz V.Ya., Golod S.V., Seleznev V.A. Novel continuous regular 3D micro- and nanoshell systems design, fabrication, study and possible applications. Proceedings of the 14th International Symposium “Nanostructures: Physics and Technology”, St.Petersburg, Russia, 26-30 June 2006, pp. 107-108
- 159 Naumova E.V., Prinz V.Ya., Seleznev V.A., Golod S.V. Polarization rotation of THz radiation by an array of helices. - Abstract book of Joint 31st International Conference on Infrared Millimeter Waves and 14th International Conference on Terahertz Electronics. 18 - 22 September, 2006, Shanghai, China, p. 351.
- 160 Osadchii V.M., Prinz V.Y. Quantum confinement in nanocorrugated semiconductor films. - Phys. Rev. B, 2005, 72 (3), 033313.
- 161 Osadchii V.M., Prinz V.Y. Charge-carrier separation in rolled heterostructures. - JETP Letters 72 (6), 2000, pp. 312-315.
- 162 Affentauschegg C., Wieder H.H. Properties of InAs/InAlAs heterostructures. - Semicond. Sci. Technol., 2001, v. 16, pp. 708 714.
- 163 Buriak J.M. Organometallic Chemistry on Silicon and Germanium Surfaces. - Chemical Reviews, V. 102, N. 5, 2002, pp. 1271-1308.
- 164 Zhang L., Deckhardt E., Weber A., Schönenberger C., Grützmacher D. Controllable fabrication of SiGe/Si and SiGe/Si/Cr helical nanobelts. - Nanotechnology 16, 2005, 655–663.

- 165 Huang M.H., Boone C., Roberts M., Savage D.E., Lagally M.G., Shaji N., Qin H., Blick R., Nairn J.A., Liu F. Nanomechanical architecture of strained bilayer thin films: From design principles to experimental fabrication. - *Advanced Materials*, 2005, 17 (23), pp. 2860-2864.
- 166 Бородовский П.А., Булдыгин А.Ф., Тарло Д.Г., Авторское свидетельство N1689874 А1, 1991.
- 167 Buldygin S.A., Golod S.V., Preobrazhenskii V.V., Semyagin B.P., Skok E.M., Tarlo D.G. Computer controlled microwave transient photoconductivity for nondestructive characterization of GaAs-substrates. - *Materials Science & Engineering B*, 1997, Vol. B44, pp. 223-227.
- 168 Prinz V.Ya., Rechkunov S.N. and Samoylov V.A. Correlation between high-speed device performance and defects in multilayer structures recognized by nondestructive microwave methods.- *Inst. Phys. Conf., Ser. No 160*, 1997, p. 487-490.
- 169 Исследования и разработка СВЧ метода измерения фотопроводимости КНС-структур. Отчет х/д “Экспресс” ИФП СО РАН, 2001.
- 170 Buldygin S.A., Golod S.V., Kamaev G.N., Skok E.M. A Study of Interface States of Directly bonded Silicon-on-Insulator Structures. - *J. Crystal Growth*, 2000, Vol. 210, Issue 1-3, pp. 107-111.
- 171 Kamaev G.N., Golod S.V., Skok E.M., Fedotov A., Mazanik A. Characterization of Interfacial States at Silicon Bicrystals. - *Solid-state phenomena*, 2002, Vols. 82-84, pp. 801-806.
- 172 Buldygin S.A., Golod S.V., Kamaev G.N., Skok E.M., Tarlo D.G. Characterisation of interface states of directly bonded structures. - *Inst. Phys. Conf. Ser. No 160*, 1997, pp. 277-280.
- 173 Gosele U., Tong Q.Y. Semiconductor wafer bonding. *Annual Review Of Materials Science*, 28, 1998, pp. 215-241.
- 174 Теория линий передач сверхвысоких частот. Перевод с англ. под ред. Шпунтова А.И., М., Советское радио, Т1, 1951, 259 с.

- 175 Зи С. Физика полупроводниковых приборов. М., Мир, Т1, 1984.
- 176 Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. Физматгиз, Москва, 1963, -494 с.
- 177 Schroder D.K. Semiconductor material and devices characterization. J. Wiley, New York, 1990.
- 178 Шалимова К.В. Физика полупроводников. Энергия, Москва, 1976. -390 с.
- 179 Лященко В.И., Литовченко В.Г., Степко И.И., Стриха В.И., Лященко Л.В. Электронные явления на поверхности полупроводников. Наук. думка, Киев, 1968, -237 с.
- 180 Пека Г.П. Физика поверхности полупроводников. Изд. Киевского университета, Киев, 1967, -190 с.
- 181 Prinz V.Ya., Seleznev V.A., Gutakovsky A.K., Toropov A.I., Aliev V.S., Rolled InAs/GaAs/Ta₂O₅ heterofilms containing InAs quantum dots, Proceedings 11th International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology", St.Petersburg, Russia, 23-28 June 2003, p. 327.
- 182 Дунаевский М.С., Grob J.J., Забродский А.Г., Laiho R., Титков А.Н.. АСМ визуализация нанокристаллов Si в термическом окисле SiO₂ с помощью селективного травления. - ФТП, 2004, том 38, выпуск 11, стр. 1294-1300.
- 183 Torrison L., Tolle J., Smith D.J., Poweleit C., Menendez J., Mitan M.M., Alford T.L., Kouvetakis J.. Morphological and optical properties of Si nanostructures imbedded in SiO₂ and Si₃N₄ films grown by single source chemical vapor deposition. - J. Appl. Phys., 2002, 92 (12), 7475-7480.
- 184 Горохов Е.Б., Володин В.А., Марин Д.В., Орехов Д.А., Черков А.Г., Гутаковский А.К., Швец В.А., Борисов А.Г., Ефремов М.Д.. Влияние квантово-размерного эффекта на оптические свойства нанокристаллов Ge в пленках GeO₂. - ФТП, 2005, т. 39, вып. 10, с. 1210-1217.

- 185 DeRose J.A., Leblanc R.M. Scanning tunneling and atomic force microscopy studies of Langmuir-Blodgett films. - Surface Science Reports, Volume 22, Iss. 3, 1995, Pages 73-126.
- 186 Миронов В. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Техносфера, Москва, 2004 г, -143 с.
- 187 Gorokhov E.B., Volodin V.A., Marin D.V., Cherkov A.G., Borisov A.G., Golod S.V.. Study of optical properties of Ge nanoclusters in dielectric films using scanning ellipsometry. Proceedings of the 14th International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology", St.Petersburg, Russia, 26-30 June 2006, pp. 170-171.
- 188 Gorokhov E.B., Volodin V.A., Marin D.V., Cherkov A.G., Borisov A.G., Golod S.V. Ge quantum dots in GeO₂: synthesis, properties, applications. - Abstract book of 28th International Conference on the Physics of Semiconductors. Vienna, Austria, 24-28 July 2006, FrM2k.9.
- 189 Фогель В.А. Электрохимический метод определения пористости диэлектрических пленок. Электронная техника, серия "Полупроводниковые приборы", 1971, № 1.
- 190 Kaneko Y., Matsushima H., Sekine M., Matsumoto K. Preparation of Plant Protoplasts for SEM Observation by t-Butanol Freeze-Drying Method. - Journal of Electron Microscopy, 39, 1990, 426-428.
- 191 Prinz V.Ya., Seleznev V.A., Gutakovsky A.K. Novel technique for fabrication one- and two-dimensional systems. - Surface Science, 1996, V. 361/362, pp. 886-889.
- 192 Specimen Preparation for Transmission Electron Microscopy of Materials. Bravman J.C., Anderson R.M., McDonald M.L. (Ed.) - Materials Research Society Proceedings. 1988, Vol. 115, p.143.