

МЭМС-ДАТЧИКИ: НАНОТЕХНОЛОГИИ НАСТУПАЮТ

Время от времени в науке и технике возникает новое направление, позволяющее реализовывать новые поколения электронных устройств с улучшенными и даже с прежде неизвестными свойствами. Развитие микроэлектроники приводит к появлению все более сложных и быстродействующих схем, размеры элементов которых уже меньше 100 нм. Созданы лабораторные образцы транзисторов с длиной затвора 10 нм. И в итоге сегодня развиваются технологии и системы на базе совершенно новых принципов. По своим размерам их элементы уже сопоставимы с молекулами и даже атомами. И принцип их действия основан на квантовых эффектах и эффектах межмолекулярных взаимодействий. Нанотехнологии – следующий логический шаг в развитии электроники и других наукоемких технологий – находится в начальной стадии развития. Однако проводимые исследования уже сейчас дают практические результаты. Разработаны разнообразные наноразмерные приборы и системы, свойства которых позволяют создавать химические и биологические датчики, новые фотонные устройства, биотехнику.

РЕАЛИЗАЦИЯ МЭМС-УСТРОЙСТВ НА БАЗЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ

Сегодня разработан ряд нанозадач, пригодных для применения в разнообразных электронных устройствах. К ним относятся углеродные нанотрубки (Carbon Nanotubes, CNT), нанопровода на основе полупроводниковых материалов, металлов,

диэлектриков, высокотемпературных оксидов, нитридов и т.п., квантовые точки, дендримеры (сложные наномолекулы, представляющие собой вложенные молекулярные сферы), наночастицы. Из приведенного перечня особое внимание разработчиков привлекают CNT, открытые в 1999 году. Это обусловлено их уникальными электрическими и механическими свойствами. Плотность тока металлических электропроводящих нанотрубок в 10^2 – 10^3 раза выше, чем у обычного металла. У них отличная теплопроводность, чрезвычайно высокая механическая прочность. Они химически стабильны. И что примечательно, CNT при скручивании или изгибе приобретают свойства полупроводника. Таким образом, в зависимости от ориентации углеродных многоугольников относительно оси трубки (т.е. в зависимости от хиральности) они могут представлять собой металл или полупроводник. CNT склонны слипаться, образуя наборы или "канаты" из металлических и полупроводниковых нанотрубок. Ширина запрещенной зоны полупроводниковой CNT обратно пропорциональна диаметру трубки. Модуль Юнга CNT превышает 10^{15} Па, а теплопроводность достигает 3000 Вт/мК. Ковалентная связь молекул углерода обеспечивает очень высокие значения предела прочности на разрыв – до 63 ГПа (для сравнения, этот параметр высокоуглеродистой стали равен 1,2 ГПа).

Существуют два основных типа углеродных нанотрубок: одностенные, представляющие собой полый цилиндр с одной оболочкой из графена*, и многостенные, состоящие из множества сгруппированных углеродных трубок (SWNT и MWNT, соответственно). Особый интерес представляют одностенные нанотрубки. Это объясняется их способностью выдерживать высокую плотность тока (до 10^9 А/см²), чрезвычайно высокой прочностью и высоким аспектным отношением (при диаметре трубки, равном 1 нм, длина ее может достигать нескольких микрон). Модуль упругости SWNT составляет 1 ТПа. Еще одно важное достоинство SWNT – проводимость нанотрубки при механической

* Графен (Graphene) – слой атомов углерода с sp^2 -связью

В.Юдинцев



деформации существенно изменяется. Коэффициент преобразования (Gauge Factor, GF), характеризующий отношение относительного изменения электрического сопротивления трубки к относительному изменению ее длины (приложенному усилию), достигает 1000. Пленки SWNT формируются методом испарения импульсным лазерным излучением, электродуговым методом или химическим осаждением из паровой фазы.

Области применения углеродных нанотрубок разнообразны. Это – приборы с полевой эмиссией, предназначенные для плоских дисплеев и контрольно-измерительной аппаратуры, межсоединения, термические интерфейсы, нанoeлектроды и др. Перспективны CNT для формирования МЭМС (С-МЭМС). Такие С-МЭМС-структуры могут решить проблемы миниатюризации батарей и разнообразных биологических и химических датчиков. С-МЭМС-структуры отличаются высоким аспектным отношением (например, столбиков с отношением размеров >10). Они пригодны для создания подвешенных CNT-пластин и нанопроводов. Но особый интерес CNT представляют для развивающихся на основе МЭМС нанoeлектромеханических систем (НЭМС, или Nanoelectromechanical Systems, NEMS).

Рисунок С-МЭМС- (или С-НЭМС-) структуры формируется методом так называемой импринт-литографии (Nanoimprint Lithography, NIL) с последующим пиролизом в бескислородной среде. Импринт-литография заключается в механическом переносе требуемого рисунка на нанесенный на подложку полимер с помощью штампа с нанорельефом. Штамп, изготовленный методом электронной литографии и анизотропного плазмохимического травления, играет ту же роль, что и шаблон в контактной фотолитографии. Нанорельеф "впечатывается" в полимер при высоких значениях температуры и давления. Импринт-литография – простой, достаточно дешевый и высокопроизводительный процесс, не требующий применения сложной и дорогой оптики. К тому же, этот метод позволяет формировать требуемый рисунок с высоким разрешением. Показано, что с помощью импринт-литографии можно изготавливать структуры с рекордными разрешением (до 6 нм) и плотностью размещения элементов (шаг – 20–30 нм). Эта технология позволяет создавать разнообразные новые МЭМС- и НЭМС-структуры различной формы с различными электрическими и механическими свойствами.

Но и другие типы наноэлементов находят достаточно широкое применение. Это в первую очередь нанотрубки и нановолокна на основе других материалов (не углерода). Правда, для отдельных нанотрубок и волокон характерен значительный разброс электрических, физических и химических свойств. Однако исследования показали, что в составных или композитных наноматериалах характеристики отдельных элементов усредняются. Это и позволяет создавать на их основе надежные датчики с воспроизводимыми и стабильными характеристиками. Так, новые CNT-полимерные композиты перспективны для создания датчиков, батарей и других устройств.

ПРИБОРЫ НА БАЗЕ НЭМС-СТРУКТУР

Химические датчики

Рынок химических датчиков весьма разнообразен и фрагментирован. Продажи химических датчиков достигают многих миллиардов долларов при среднегодовых темпах прироста 6%. Только в США объем продаж химических датчиков в 2004 году составил 2,9 млрд. долл. при среднегодовых темпах прироста продаж 7,4%. Следует иметь в виду, что максимальное число переменных, описывающих физическое состояние изучаемой среды (давление, температура, приложенные силы, координаты), не превышает сотни. А число переменных, характеризующих химический состав объекта, может достигать десятков тысяч. Поэтому какой-либо конкретный датчик может найти достаточно большой спрос лишь в строго определенной нише.

Согласно прогнозам, рынок нанодатчиков вырастет почти с нуля в 2005 году до 0,6 млрд. долл. в 2009 году (среднегодовые темпы прироста 26%). При этом среднегодовые темпы прироста сектора химических нанодатчиков составят 53%.

Представленные сегодня на рынке традиционные химические датчики, большей частью в виде полевых транзисторов, выполнены на основе высокотемпературных оксидов (например, оксида свинца) или полимеров. Поэтому, чтобы продемонстрировать возможность создания датчиков на базе CNT, были изготовлены CNT-полевые транзисторы (CNT-FET). В CNT-по-



Рис. 1. Карманный детектор CO модели Pocket CO

левых транзисторах одна или несколько углеродных нанотрубок связывают исток и сток, выполняя функцию проводящего канала, а затвор – функцию модуляции его сопротивления. При абсорбции нанотрубкой паров или газов исследуемой среды, электроны затвора притягиваются или отталкиваются от CNT, изменяя тем самым ее проводимость. Полученное значение проводимости CNT – показатель измеряемой концентрации химического элемента. Изменение таких параметров полевого транзистора, как емкость и диэлектрические характеристики, может также служить мерой концентрации элементов исследуемой среды. Однако датчики на полевых транзисторах дороги. Ведь помимо изготовления трехвыводных приборов, необходимо сформировать идеальную перемычку с заданным числом CNT между истоком и стоком. К тому же, пока число покрытий и легирующих примесей, пригодных для создания матриц мультиплексируемых датчиков на основе CNT-полевых транзисторов, невелико. Существует и проблема объединения матрицы датчиков с предварительным концентратором, схемой обработки сигнала, вентилятором для подачи небольшого объема газовой смеси, без которых матрица не сможет найти применение.

Принцип действия рассмотренных химических датчиков основан на обмене зарядами между CNT и исследуемым паром/газом. Вместе с тем весьма перспективны датчики, в которых нанотрубки служат электродами. Это объясняется такими их свойствами, как:

- зависимость электрических характеристик нанотрубки от ее структуры, причем неважно из какого материала она изготовлена (золота или окиси цинка, кремния или нитрида галлия);

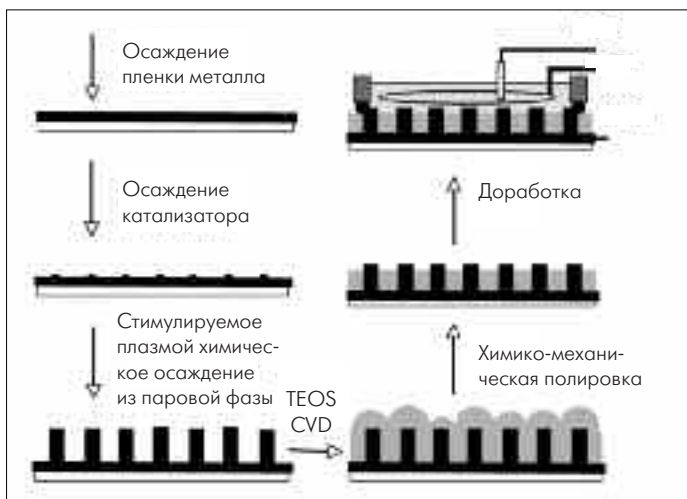


Рис.2. Обнаружение ДНК с помощью датчика на основе матрицы углеродных нанотрубок (а) и метод ее изготовления (б)

- высокая химическая инертность;
- зависимость свойств от используемого материала, например нанотрубки из нитрида галлия гидрофильны, тогда как углеродные – гидрофобны.

Обычно химические датчики на основе нанотрубок изготавливаются в виде пленки, проволоки (SWNT, Pd, TiO₂ или SnO₂) или матрицы и выполняют функцию селективного химического интерфейса. Если датчик изготовлен на основе SWNT, незащищенная поверхность трубки обращена к исследуемому объекту (газу или жидкости, содержащих изучаемое вещество). Чтобы получить требуемую реакцию нанодатчика на исследуемое вещество с учетом материалов, содержащихся в объекте, поверхность углеродной нанотрубки часто обрабатывается химическими или биохимическими веществами. SWNT-преобразователь может выполнять простые оптические и электронные измерения. На основе SWNT можно создавать и более сложные приборы (диоды, транзисторы), интегрированные в КМОП- или МЭМС-схемы. Пример – карманный детектор углекислого газа (CO) модели Pocket CO компании Transducer Technology Inc. (TTI) (рис. 1). Детектор размером 6,0·3,5·1,5 см и массой 20 г содержит электрохимический датчик на базе SWNT, объединенный с КМОП-схемой микропроцессора. Детектор постоянно контролирует содержание CO в атмосфере, выполняет дозиметрию и возбуждает сигнал тревоги при превышении допустимого уровня CO. Точность измерений составляет ±10%, время отклика (до уровня 90%) – менее 30 с, время включения (разогрева) – 2 с. Гарантированный срок службы детектора – один год. Первоначально детектор предназначался для летчиков и контроля содержания углекислого газа в одежде лиц, работающих в неблагоприятных условиях окружающей среды. Кроме того, он может использоваться в системах нагрева, вентиляции и кондиционирования воздуха.

Особого внимания заслуживают биодатчики с электродами на основе нанотрубок. Большое различие в размерах молекул (протеина, ДНК, клеток) и электродов традиционных биодатчиков приводит к увеличению отношения сигнал/шум и ухудшению их чувствительности. Если же электрод выполнить в виде многочисленных нанотрубок, эти проблемы будут сведены к минимуму. К тому же появится возможность индивидуальной адресации отдельных наноэлектродов больших микроматриц.

На рис.2 показана микроматрица, состоящая из нескольких вертикальных углеродных нановолокон (carbon nanofibres, CNF) диаметром 50–70 нм каждый. При взаимодействии незащищенных на концах CNF с зондами ДНК сопротивление биодатчика изменяется, и на его выходе появляется сигнал. Микроматрица датчиков с CNT-электродами изготавливается с помощью хорошо отработанных процессов производства полупроводниковых приборов. На кремниевую пластину осаждается слой титана или вольфрама с последующим напылением катализатора, требуемого для выращивания CNF (Ni, Co, Fe или Pd). Затем на отдельных точках катализатора (с шагом 1,5 мкм для трубок ди-

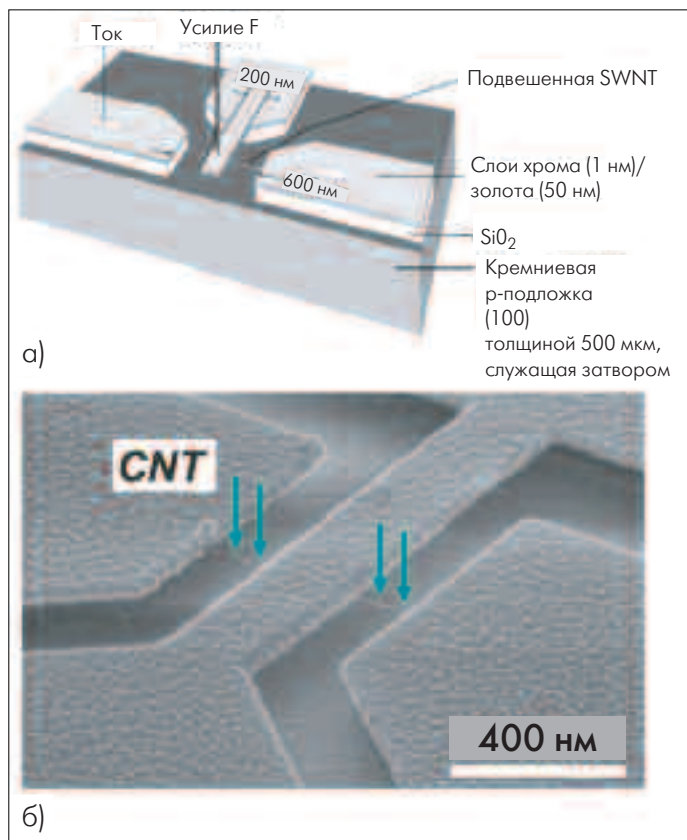


Рис.3. Структура нанoeлектроmechanического преобразователя на базе подвешенной SWNT (а), Cr/Au-мост и контактные площадки с подвешенной под мостом SWNT (б)

аметром 70 нм) методом химического осаждения из паровой фазы выращиваются углеродные нановолокна. Следующий этап – изоляция CNF путем термохимического осаждения двуоксида кремния в зазоры между волокнами. Эта операция способствует и повышению механической прочности структуры. Завершающий этап – операция химико-механической полировки, позволяющая получить плоскую наружную поверхность, на которой обнажены только концы CNF. Именно эти концы взаимодействуют с молекулами исследуемой среды. Полученный при тестировании предел обнаружения такого датчика составил 1000 исследуемых молекул. Сейчас изучается возможность интеграции биодатчиков на основе нанотрубок с микроструйными устройствами для мониторинга бактерий/качества воды.

Нанoeлектроmechanический преобразователь на базе SWNT

Сегодня исследуются различные НЭМС-структуры преобразователей. Одна из них – предложенная специалистами группы микро- и наносистем государственного технологического университета ETH Zurich (Швейцария) МЭМС-структура преобразователя с интегрированной подвешенной над подложкой SWNT. Положение углеродной трубки фиксируется электродами, состоящими из адгезионного слоя хрома толщиной 1–2 нм и контактного слоя золота толщиной 30–50 нм (рис.3). В преобразователе использовались высокочистые и химически стабильные SWNT компании Carbon Nanotechnologies Inc. (CNI).

К трубке с помощью контакта атомного силового микроскопа (АСМ) через кантилевер (того же состава, что и электроды) прикладывается усилие. В результате на краях трубки возникает локальная деформация, а в ее ветвях – осевое напряжение.

Измерение сопротивления SWNT показало значительное и обратимое его увеличение в зависимости от отклонения трубки при механической нагрузке. При отсутствии нагрузки (нулевое отклонение) сопротивление составляет примерно 500 кОм. При отклонении трубки на 30 нм сопротивление возрастает до 1 МОм.

Помимо преобразователя с подвешенной SWNT, в Университете ETH Zurich создан и мембранный преобразователь. По сути, он представляет собой датчик давления, в котором SWNT выполняет функцию электромеханического пьезорезистивного преобразователя (рис.4). Достоинство мембранной структуры – концы трубки не деформируются, а ее осевое напряжение формируется путем деформации мембраны.

Созданная методом объемной микрообработки мембрана представляет собой пленку Al_2O_3 , полученную послойным атомным осаждением. Поверх круглой мембраны диаметром

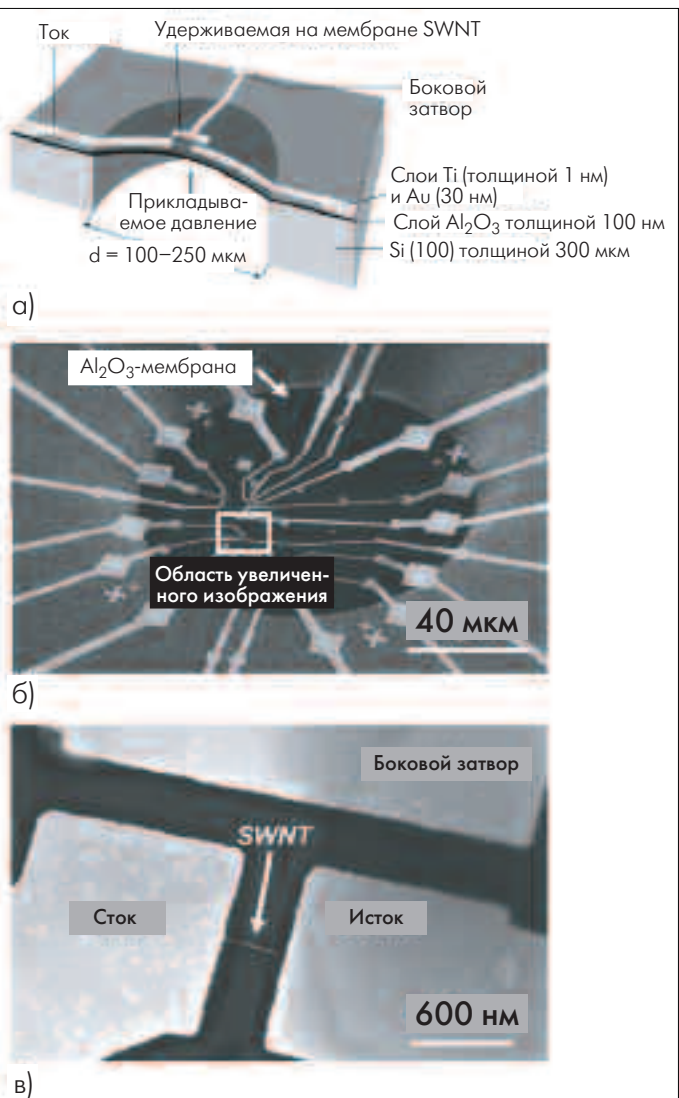


Рис.4. Структура нанoeлектроmechanического мембранного преобразователя (а), мембрана с электродами и SWNT (б) и увеличенное изображение мембраны с SWNT, контактами и боковым затвором (в)

100–250 мкм и толщиной 100 нм наносятся Ti/Au электроды различной конфигурации. Кроме того, на мембране размещаются несколько SWNT, удерживаемых на ее поверхности силами Ван-дер-Ваальса. SWNT электрически соединены с электродами и закреплены ими.

При диаметре мембраны 108 мкм дифференциальное давление (до $1,4 \times 10^5$ Па) приводит к изменению механического напряжения SWNT до 0,05%. Коэффициент преобразования GF равен 300.

Ученые китайского университета Гонконга и Академии наук Китая также показали возможность создания пьезоэлектрических датчиков давления на базе CNT, намного превосходящих по значению GF обычные поликремниевые датчики. Датчик изготовлен на базе CNT типа MWNT, объединенных в жгуты длиной 5 мкм и укрепленных поперек золотых микроэлектродов (рис.5). В свою очередь микроэлектроды выполнены на матрице диафрагм из полиметилметакрилата (PMMA). Особенность предложенного процесса – применение диэлектрофореза (dielectrophoresis, DEP) для крепления CNT на микроэлектродах и технологии "формирования/горячей чеканки" SU8 (molding/hot-embossing) для получения PMMA-диафрагм. Выбор PMMA обусловлен тем, что этот материал хороший изолятор, оптически прозрачен, совместим с биологическими объектами и недорог. Зазор между микроэлектродами, созданными на PMMA-диафрагмах, составляет 3–10 мкм. Для ввода усилия в датчик в PMMA-подложке с помощью технологии SU8 формируется канал шириной 1 мм. С тем чтобы получить герметичную диафрагму, две PMMA-подложки соединяются с помощью клея, отверждаемого под воздействием УФ-излучения. Результаты измерения зависимости сопротивления MWNT от приложенного усилия и вольт-амперных характеристик датчика показали, что способность регистрации давления и номинальное сопротивление MWNT-элементов можно регулировать путем нагрева MWNT при прохождении тока. Изготовленные на полимерных подложках пьезорезистивные датчики давления

смогут заменить кремниевые датчики давления в системах, где требуется биосовместимость и дешевые компоненты.

Таким образом, различные исследовательские группы доказали возможность создания наноэлектромеханических систем. Объединение углеродных нанотрубок с МЭМС-устройствами приведет к появлению следующего поколения нанопреобразователей. Но для разработки таких НЭМС необходимо продолжить фундаментальные исследования в области управления процессами интеграции CNT с МЭМС и получения воспроизводимых результатов. Следует обратить внимание на разработку методов самокомпоновки или выращивания таких скомпонированных структур, которые смогут заменить используемые сейчас методы литографии.

ЛИТЕРАТУРА

- Vaseashta.** Nanoscale materials, devices and systems for sensing, detection and Environmental pollution monitoring and mitigation. – In: Proceedings of the 25th International Conference on microelectronics (MIEL 2006), Belgrade, May 14–17, 2006.
- Wang Y.** et al. Nanofabrication from MEMS technology. – In: IEEE Proceedings of 7th International Conference on Solid-State and IC Technology, 2004.
- Madou M.** C-MEMS and C-NEMS. – In: Proceedings of the International Conference on MEMS, NANO and Smart Systems (ICMENS'04).
- Jahey S.C.** et al. Transition of MEMS technology to nanofabrication. – In: Proceedings of the International Conference on MEMS, NANO and Smart Systems (ICMENS'03).
- Meeyappan M.** et al. Nanotechnology: An overview and integration with MEMS. – In: MEMS 2006, Istanbul, Turkey, Jan. 22–26, 2006.
- Bryzek J.** et al. Marvelous MEMS. – IEEE Circuits and Magazine. March/April. 2006, p. 8–28.
- Pinnaduwa L.A.** et al. Moore's law in homeland defense: an integrated sensor platform based on silicon microcantilevers. – IEEE sensors journal, v.5, N4, p. 774, p. 774–785.
- Meier D.C.** et al. Chemical warfare agent detection using MEMS-compatible microsensors arrays. – IEEE Sensors Journal. Aug. 2005, v.5, N4, p. 712–725.
- Hierold C.** et al. CNT based Nano Electro Mechanical Systems (NEMS).
- Fung C.K.M.** et al. Fabrication of CNT-Based MEMS piezoresistive pressure sensors using DEP nanoassembly. – In: Proceedings of 2005 5th IEEE Conference on Nanotechnology.
- Stampfer Ch.** et al. Single walled carbon nanotubes as active elements in nano bridge based NEMS. – In: Proceedings of 2005 5th IEEE Conference on Nanotechnology. Nagoya, Japan, July 2005.

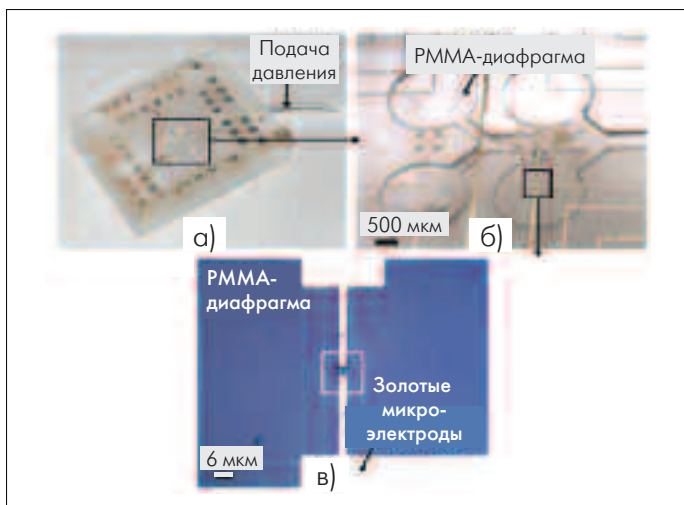


Рис.5. Датчик давления на PMMA-диафрагме (а), вид под микроскопом датчика с MWNT-элементами, расположенными поверх диафрагм (б), два микроэлектрода с CNT-жгутом (в)