

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СЕНСОРЫ

УДК 621.3.049.776.22

НОВЫЙ ПОДХОД К МИКРОМАШИННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СЕНСОРОВ: МИКРОЭЛЕКТРОННЫЕ ЧИПЫ С ТОНКОЙ МЕМБРАНОЙ ИЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

А.А.Васильев*, С.Ю.Гогиш-Клушин*, Д.Ю.Харитонов*, М.Paranjare**(М.Паранджапе),
В.Г.Певгов***, А.В.Писляков*

*РНЦ Курчатовский Институт, 123182, Москва, Россия,

**Georgetown University, Washington D.C., USA

***Московский физико-технический институт, Москва, Россия

РЕЗЮМЕ

В этой работе мы продемонстрировали осуществимость нового подхода к изготовлению микромашинных мембран, используемых в качестве носителя для различных типов сенсоров, таких как датчики давления, концентрации и потока газа и т.д. Этот подход состоит в применении тонких мембран из оксида алюминия толщиной 10 - 40 мкм, расположенных на рамке из керамического оксида алюминия. Такие микроэлектронные чипы являются очень простой и недорогой альтернативой традиционной технологии микромашининга, использующей кремний в качестве исходного материала. Показано, что существует возможность изготовления достаточно больших по площади (диаметром до 40 мм) мембран и нанесения на их поверхность любых элементов сенсора с помощью технологии тонких и толстых пленок. Достаточно низкая теплопроводность материала мембраны позволяет получать приборы, работающие при высокой температуре и потребляющие при этом небольшую мощность. Применение элементов, полностью состоящих из оксида алюминия, позволяет избежать обычных проблем, связанных с различием коэффициентов термического расширения материалов, составляющих конструкцию сенсора. Эти проблемы типичны для микромашинных приборов, в которых используется кремний.

Ключевые слова: микромашининг, газовые и физические сенсоры.

ВВЕДЕНИЕ

Технология кремниевого микромашининга широко используется в настоящее время в качестве перспективной возможности для производства различных типов сенсоров. Эта технология позволяет изготавливать различные датчики: давления, расхода газа, быстродействующие термометры, болометры и т.д. Одним из наиболее интересных применений этой технологии является изготовление микронагревателей, используемых в качестве элементов газовых сенсоров, как металоксидных полупроводниковых, так и термокаталитических. Оба эти типа сенсоров работают, как известно, при достаточно высокой температуре, составляющей при анализе метана около 450⁰С. В течение последних нескольких лет мы детально исследовали возможность использования этой технологии [1-4].

С нашей точки зрения, наилучшую возможность для изготовления сенсоров, предназначенных для газового анализа, предоставляет комбинация кремниевого микромашининга, примененного для формирования мембраны, платинового микронагревателя,

выполненного на поверхности мембраны вакуумным напылением и последующим ионным травлением, и толсто пленочного чувствительного слоя, нанесенного на поверхность мембраны трафаретной печатью.

Были получены следующие результаты применения комбинированной технологии изготовления металоксидных газовых сенсоров.

Оптимизация геометрии мембраны позволила изготовить метановый сенсор с потребляемой мощностью около 25 мВт при непрерывном нагреве чувствительного слоя. Применение импульсного нагрева со скважностью 20 позволяет уменьшить эту величину примерно до 1 мВт. Диэлектрическая мембрана достаточно прочна: существует возможность наносить чувствительный слой методом трафаретной печати на мембрану толщиной всего 1,5 мкм. Кроме того, мембрана выдерживает до разрушения более 5 миллионов циклов включения-выключения нагревателя.

Мы исследовали два типа микронагревателей.

Дрейф сопротивления нагревателя, изготовленного из поликремния, составляет, к сожалению, примерно 0,1 % в день при рабочей температуре 400⁰С. Эта величина слишком велика для практического применения сенсора (экстраполяция приводит к величине дрейфа около 30-40% в год при рабочей температуре). Кроме того, существует проблема омических контактов к поликремнию. После нанесения чувствительного слоя микроэлектронный чип должен выдерживать технологический нагрев примерно до 600-700⁰С (вжигание слоя). Существующие технологические приемы (нанесение золота, никеля-хрома-золота, хроманитрида титана-золота и т.д.) не позволяют пока создать устойчивый при этой температуре контакт, к которому, к тому же, надо иметь возможность приварить потом золотую проволоку.

Лучшие результаты были получены при использовании платинового нагревателя. Он формировался с помощью модифицированной взрывной фотолитографии, в которой в качестве “фоторезиста” используется слой нитрида кремния, или с помощью ионного травления. Такой нагреватель обладает удовлетворительной долговременной стабильностью. Дрейф сопротивления при 450⁰С не превышает 5% в год.

Быстрый “тепловой” отклик нагревателя на мембране делает возможной “самокалибровку” сенсора, особенно термокаталитического, без применения калиброванных газовых смесей.

Несмотря на явные достоинства примененной технологии и возможность ее использования для изготовления различных сенсоров, она имеет некоторые очень существенные недостатки.

Во-первых, недостатки экономические. Эта технология слишком дорога для практического применения. Для получения оптимальных тепловых свойств необходимо использовать мембраны размером ~ 2×2 мм и, соответственно, кремниевый чип размером ~ 3×3 мм. Изготовление мембранного микронагревателя требует примерно двухсот элементарных технологических шагов. Все это делает чип достаточно дорогим - более \$1 даже при 100 % выходе годных элементов. Кроме того, применение этой технологии становится осмысленным только при очень большом объеме выпуска сенсоров, так как одна партия пластин даже в опытном производстве дает не менее 10.000 сенсоров. Промышленное производство сенсоров становится выгодным при гораздо большем объеме выпуска.

Во-вторых, недостатки материаловедческие. Термические и механические свойства материалов, использованных для изготовления сенсоров по этой технологии (то есть, моно- и поликремния, оксида и нитрида кремния, платины, оксида олова), не согласуются друг с другом. Поэтому возникает необходимость изготовления многослойных структур для компенсации этого рассогласования. Это приводит к усложнению и удорожанию технологии и уменьшению выхода годных элементов. Кроме того, существует не решенная полностью проблема адгезии платины к оксиду кремния.

В- третьих, недостатки организационные. Изготовление сенсоров с использованием этой технологии требует применения различных технологических приемов, которые никогда, насколько нам известно, не применяются в одной лаборатории или на одном производстве.

Это технологи кремниевого микромашиинга, нанесение и травление материалов, нехарактерных для микроэлектроники (платины, например), трафаретная печать чувствительных слоев. Поэтому для производства сенсоров требуется взаимодействие многих производителей, что при не очень высоких объемах производства проблематично.

В результате, насколько нам известно, приемлемого качества микромашинные сенсоры в настоящее время на рынке отсутствуют.

На наш взгляд, применение тонких мембран из оксида алюминия, поддерживаемых рамкой из оксида алюминия, в качестве подложки для различных типов сенсоров, не только газовых, но и тепловых (болометров), датчиков давления, газового потока и других, позволяет преодолеть целый ряд этих проблем.

В настоящей работе мы нашли решение, позволяющее очень просто изготавливать прочные и недорогие тонкие мембраны из оксида алюминия.

КОНСТРУКЦИЯ СЕНСОРА

Чип сенсора состоит из рамки, изготовленной из керамики на основе оксида алюминия (ВК-94, ВК-96 или ВК-100) с тонкой мембраной. Было показано, что не является проблемой изготовление воспроизводимых мембран толщиной 10 - 40 мкм. Размер мембран может быть от 1 до 40 мм. Обычно мы применяли мембраны размером 3 мм с использованием чипа размером 6×6 мм. Такие размеры чипа и мембраны были оптимальными с точки зрения тепловых свойств мембраны, ее механической прочности и удобства изготовления чипа. Чипы с мембранами изготавливались на стандартной керамической подложке размером 48×60 мм, на ней умещалось 80 чипов. Выход годных мембран составляет не менее 98 %. Конструкция сенсора схематически представлена на Рис. 1.

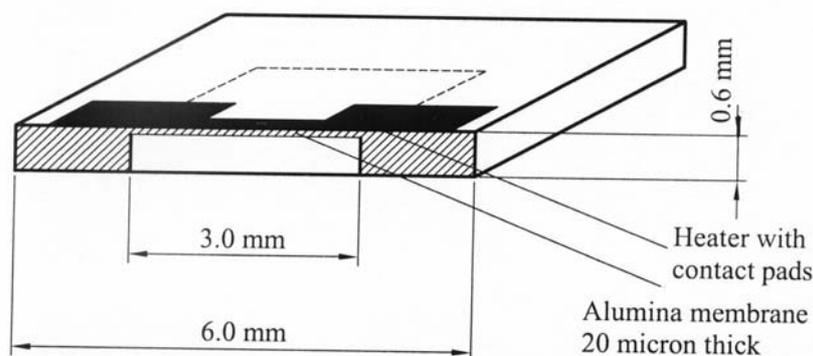


Рис. 1. Конструкция микромашинного чипа, изготовленного с использованием мембраны из оксида алюминия.

Нагреватель наносился либо трафаретной печатью, либо вакуумным напылением платины.

Материалом нагревателя, изготовленного трафаретной печатью, служил композиционный материал [5], предназначенный для высокотемпературных резисторов. Размеры мембраны и нагревателя были выбраны с использованием результатов работы [3]. Эти результаты свидетельствуют о том, что для получения мощности в несколько десятков милливатт размеры мембраны должны составлять несколько миллиметров.

Мембраны толщиной 20 микрон были достаточно прочны для того, чтобы выдерживать в дальнейшем процесс трафаретной печати газочувствительного слоя.

Для вжигания толсто- и тонкопленочных материалов чипы с мембранами нагревались до температуры более 850⁰С. Такой нагрев, даже быстрый, не разрушает мембрану и чип, так

как все элементы чипа изготовлены из одного материала и имеют одинаковый коэффициент линейного термического расширения.

Другим способом изготовления микронагревателей было напыление платины с последующей фотолитографией и ионно-плазменным травлением платины. Толщина платины составляла 0,26 мкм. Мембраны не разрушались ни в процессе нанесения фоторезиста, ни в процессе последующего ионного травления. Следы фоторезиста, оставшиеся после промывки подложки, удалялись прокаливанием на воздухе при температуре около 800⁰С.

Очень важным преимуществом мембран из оксида алюминия по сравнению с мембранами из оксида/нитрида кремния является прекрасная адгезия платины к оксиду алюминия. В случае применения мембран из оксида/нитрида кремния обычно используют различные адгезионные слои (титан, хром и др.), хотя их применение и не приводит к сколь угодно существенному улучшению ситуации: при рабочей температуре сенсора 400 - 500⁰С, а тем более при температуре вжигания газочувствительного слоя (700 - 750⁰С) слой платины все равно держится плохо.

В случае мембран из оксида алюминия таких проблем не возникает.

Были протестированы платиновые нагреватели различного размера: от 270×700 до 700×850 мкм.

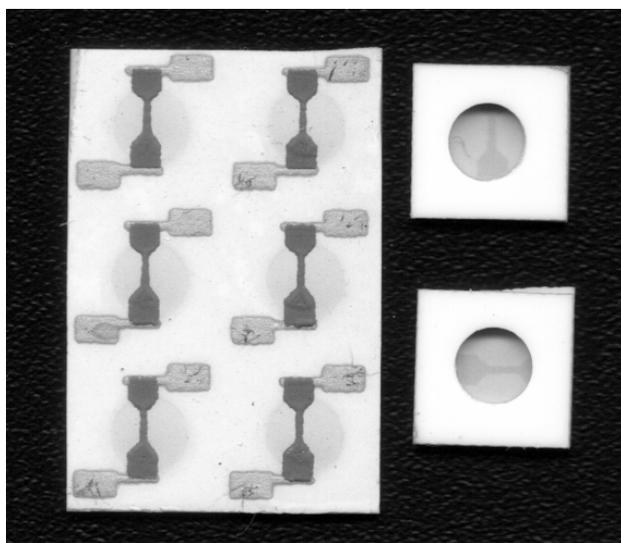


Рис. 2. Внешний вид закорпусированного сенсора на основе мембраны из оксида алюминия с тонкопленочным платиновым нагревателем.

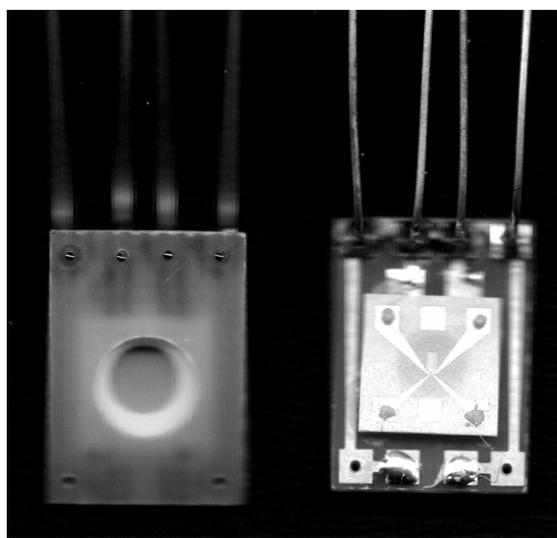


Рис. 3. Керамическая пластина с мембранами из оксида алюминия. Нагреватели нанесены на поверхность мембран методом трафаретной печати.

На Рис. 2 и 3 представлены фотографии чипов с мембранами из оксида алюминия. На Рис. 2 дан вид сверху и снизу чипа с тонкопленочным платиновым нагревателем, изготовленным вакуумным напылением платины и ее последующим ионно-плазменным травлением. Чип закреплен на текстолитовом держателе, который, в свою очередь, снабжен проволочными выводами. Проволочные платиновые выводы приклеены к контактным площадкам чипа проводниковой толстопленочной пастой и припаяны к контактным площадкам держателя припоем ПОС-60.

На Рис. 3 представлена часть керамической подложки с мембранами и нанесенными на поверхность мембран толстопленочными нагревателями. С обратной стороны подложка прорезана на 80 % толщины, что позволяет разламывать чипы, не повреждая мембраны.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термические свойства толстопленочных нагревателей

Термические свойства толстопленочного нагревателя представлены на Рис. 4. Нагреватель был нанесен на мембране толщиной 40 мкм.

Этот толсто пленочный нагреватель слишком велик для практического применения и не оптимизирован по размерам (например, основная часть тепла отводится и рассеивается массивными толсто пленочными токоподводами, сформированными на мембране), тем не менее потребляемая им электрическая мощность ниже, чем у существующих газовых сенсоров.

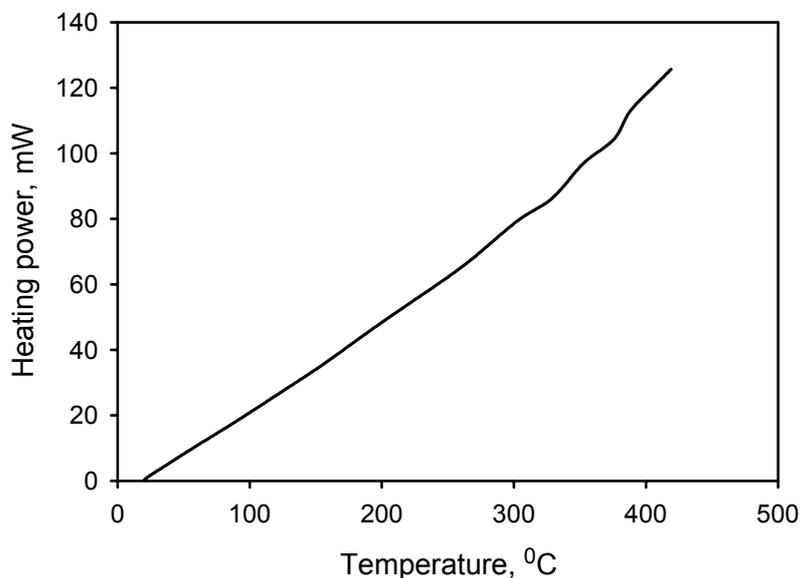


Рис. 4. Мощность толсто пленочного нагревателя, нанесенного на мембране из оксида алюминия, как функция температуры. Размер мембраны 3×3 мм, толщина 40 мкм, размер нагревателя 1,5×0,2 мм.

Применяя наши предыдущие результаты [2], полученные на мембранах из оксида/нитрида кремния, мы оценили перспективы уменьшения мощности при использовании нагревателей с меньшими размерами (например, 250×250 мкм). Для этих оценок мы использовали также результаты, представленные на Рис. 5.

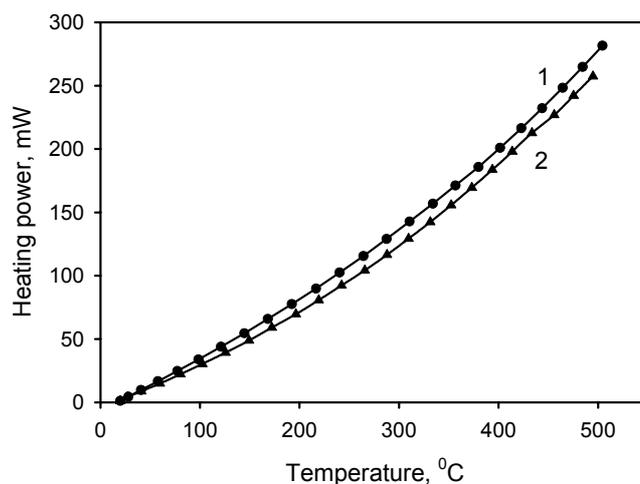


Рис. 5. Сравнение толсто пленочного нагревателя, нанесенного на мембране из оксида алюминия (1) и подвешенного на четырех 20-микронных платиновых проводах (2). Размер нагревателя в обоих случаях 2,8×0,3 мм (использовался один и тот же трафарет). Контакты к нагревателю (1) изготовлены из двух 20-микронных платиновых проводов. Мощность, рассеиваемая мембраной, составляет около 30 мВт.

Разница между кривыми на Рис. 5 при 450°C составляет примерно 10 мВт. Из предыдущих экспериментов мы знаем, что каждая пара 20-микронных платиновых проводов отводит примерно 20 мВт тепловой мощности. Поэтому мембрана сама по себе рассеивает примерно 30 мВт мощности.

В результате, мощность, необходимая для нагрева нагревателя с тем же размерами, что использовались в работе [2] (250×250 мкм), в случае применения мембраны из оксида алюминия будет составлять примерно 50 мВт (то есть, примерно 20 мВт рассеивается за счет теплопроводности воздуха и еще 30 мВт за счет теплопроводности мембраны из оксида алюминия). Это примерно в 2 раза хуже, чем было получено с использованием мембран из оксида/нитрида кремния (25 мВт), но простота технологии мембран из оксида алюминия компенсирует до некоторой степени это ухудшение.

Мы проверили стабильность мембран и толсто пленочных нагревателей при циклическом нагреве и показали, что нагреватель выдерживает по крайней мере несколько десятков тысяч циклов включения-выключения.

Мы также проверили возможность использования таких мембран с толсто пленочными нагревателями в качестве датчиков массового расхода газа. Низкая теплопроводность оксида алюминия, использованного для изготовления мембран, делает такое применение возможным.

Применение толсто пленочных нагревателей на мембранах из оксида алюминия в термокаталитических сенсорах тоже представляется возможным.

Термические свойства тонкопленочных платиновых нагревателей

Несмотря на то, что тепловые характеристики толсто пленочных нагревателей на мембранах из оксида алюминия оказались выше, чем у промышленных полупроводниковых газовых сенсоров, применение тонкопленочных высокотемпературных нагревателей из платины кажется нам более перспективным по сравнению с толсто пленочными.

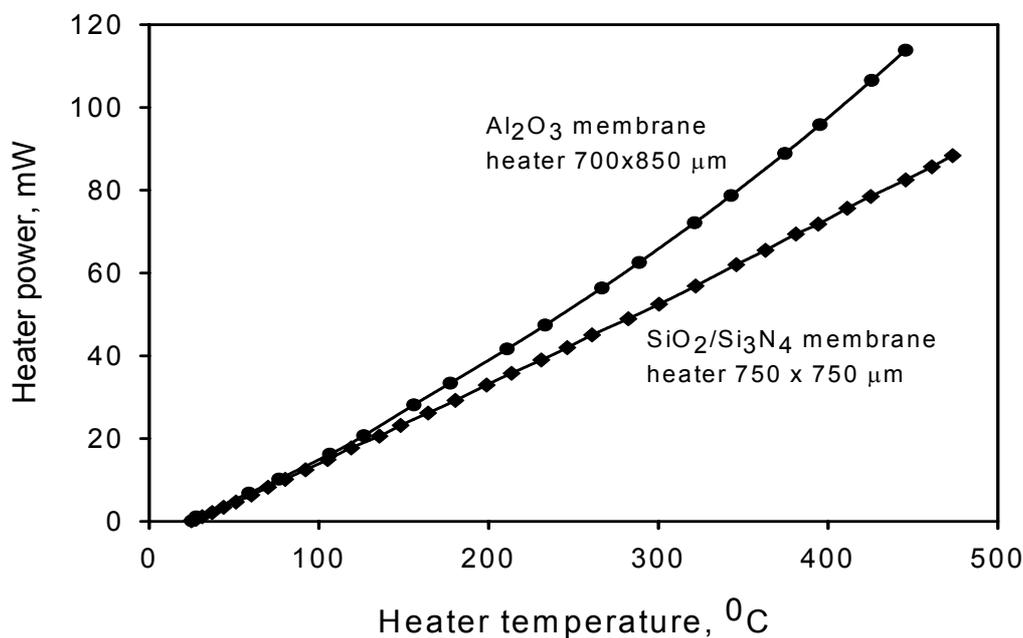


Рис. 6. Мощность нагревателя, необходимая для нагрева сенсора на мембране из оксида алюминия и на мембране из SiO₂/Si₃N₄. Размер мембраны из оксида алюминия: диаметр 3 мм, толщина 30 мкм. Размер нагревателя примерно 700×850 мкм. Материал нагревателя - платина толщиной 0,26 мкм. Размер мембраны из оксида/нитрида кремния: площадь 2×2 мм, толщина 1,5 мкм. Размер нагревателя 750×750 мкм. Материал нагревателя - поликремний толщиной примерно 0,2 мкм.

Мы сравнили мощность, необходимую для нагрева такого тонкопленочного нагревателя, нанесенного на мембрану из оксида алюминия, с мощностью, необходимой для нагрева близкого по площади нагревателя, нанесенного на мембрану из оксида/нитрида кремния [2]. Результаты этого сравнения представлены на Рис. 6. Они, в общем,

подтверждают результаты представленной выше оценки, согласно которой при 450⁰С нагреватель на мембране из оксида алюминия потребляет дополнительно около 20-30 мВт по сравнению с нагревателем на мембране из оксида/нитрида кремния толщиной 1,5 мкм.

Эти результаты надо считать весьма удовлетворительными.

Уменьшение размера нагревателя ведет, как и следовало ожидать, к уменьшению потребляемой мощности. Эти результаты приведены на Рис. 7.

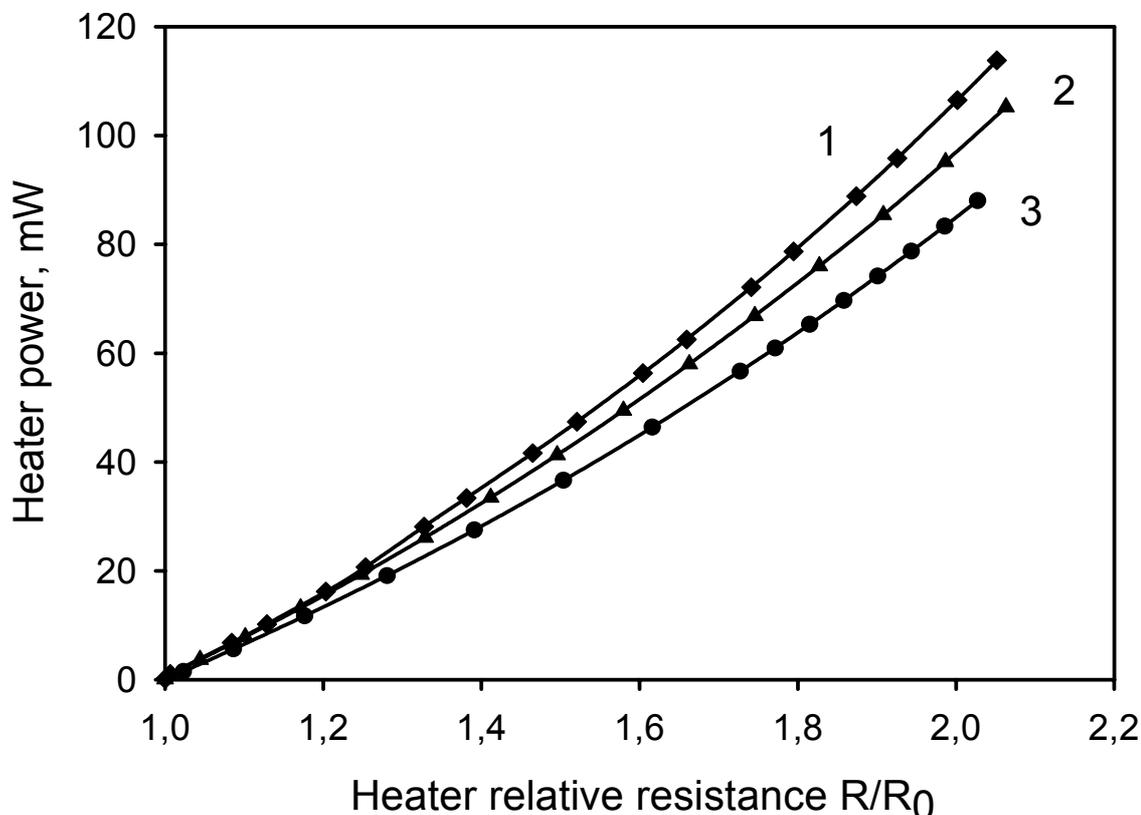


Рис. 7. Мощность, требуемая для нагрева платинового нагревателя на мембране из оксида алюминия до рабочей температуры газового сенсора. Относительное сопротивление нагревателя $R/R_0 = 2$ (R - сопротивление нагревателя при рабочей температуре, R_0 - его сопротивление при комнатной температуре) соответствует 420⁰С. Диаметр мембраны - 3 мм, толщина - 30 мкм. Материал нагревателя - платина толщиной 0,26 мкм. Размеры нагревателя: (1) - 700×850 мкм, (2) - 390×1000 мкм, (3) - 270×700 мкм.

Уже сейчас получена мощность около 80 мВт при рабочей температуре ~ 450⁰С. Дальнейшее снижение до желательных 50 мВт возможно с использованием двух путей. Во-первых, путем уменьшения площади нагревателя до ~ 200×200 мкм, и, во-вторых, уменьшением толщины мембраны до 10 - 15 мкм. Предварительные эксперименты показали принципиальную осуществимость обеих возможностей.

Мы протестировали долговременную стабильность тонкопленочных платиновых нагревателей сенсоров. Эти результаты представлены на Рис. 8.

Наблюдаемый разброс точек связан, в первую очередь, с нестабильностью температуры в комнате в течение эксперимента. Эксперимент проводился весной, в период быстро и часто меняющейся погоды.

Экстраполяция результатов показывает, что дрейф сопротивления нагревателя составляет 1 - 2 % в год. Этого, по-видимому, достаточно для практического применения сенсоров и более чем на порядок величины лучше, чем мы имели с поликремниевыми нагревателями. Этого также достаточно для использования таких нагревателей для термокаталитических и термокондуктометрических газовых сенсоров и для применения в датчиках давления и расхода газа.

Была протестирована также устойчивость мембран и нагревателей к ударам. Многократное падение сенсора с высоты 1 м и транспортная вибрация в автомобиле и поезде не разрушают мембрану и не повреждают тонкопленочный нагреватель.

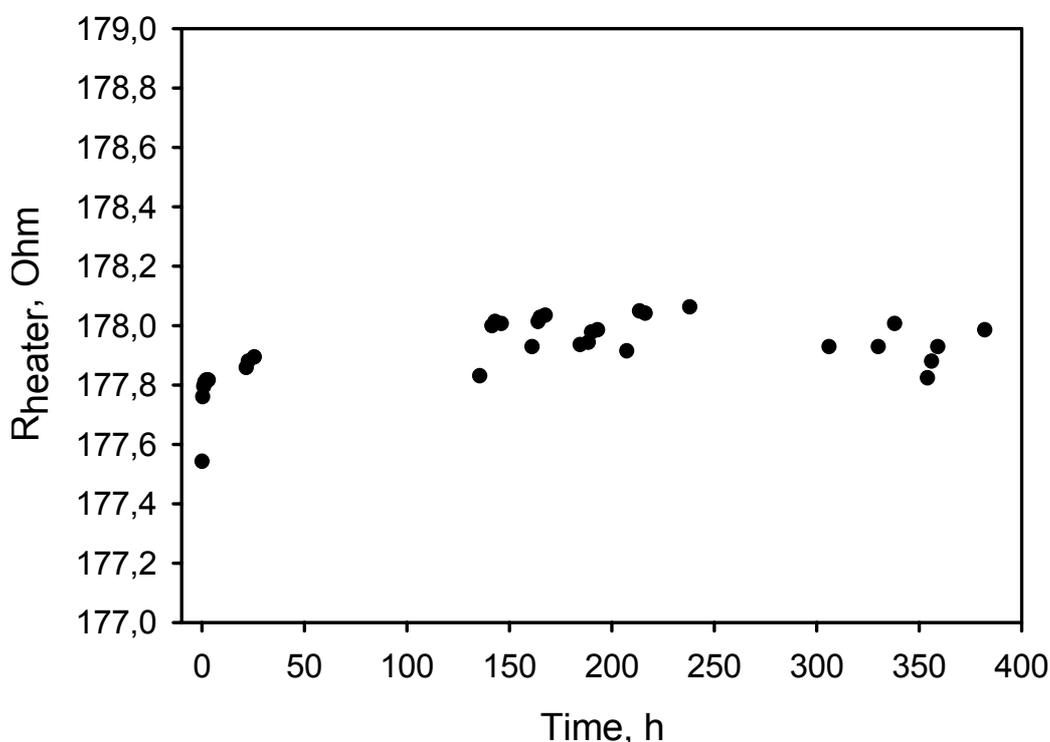


Рис. 8. Долговременная стабильность платинового нагревателя толщиной 0,26 мкм на мембране из оксида алюминия (3 мм диаметром, 30 мкм толщиной). Вариации сопротивления соответствуют колебаниям температуры воздуха в комнате в процессе измерений. Усредненный дрейф сопротивления нагревателя составляет менее 0,005% в день при 450°C.

Газочувствительность сенсоров

Газочувствительный слой был нанесен на поверхность мембран трафаретной печатью. Мы использовали в этих экспериментах наш обычный газочувствительный материал [5], Этот материал состоит из порошка диоксида олова с удельной поверхностью около 55 м²/г. Частицы диоксида олова были поверхностно пролегированы палладием (3 вес. %) Толстопленочная паста приготавливалась смешиванием и тщательным перетиранием этого порошка с раствором этилцеллюлозы в терпинеоле до получения желательной вязкости суспензии.

Чувствительный слой после нанесения сушился в течение 15 мин при 150°C, затем вжигался еще 15 мин при 720°C. Его толщина после вжигания составляла около 20 мкм.

Сенсор продемонстрировал обычный для этого газочувствительного материала отклик ($R_{\text{gas}}/R_{\text{air}}$), равный 10, при концентрации метана 1 % и при рабочей температуре около 400°C (мощность нагрева 70 мВт).

Мы также протестировали чувствительность нашей структуры с оксидно-оловянным, легированным палладием, слоем в термokatалитическом режиме. В этом режиме чувствительный слой используется как катализатор, на котором происходит окисление метана, а измеряемой величиной является изменение температуры (сопротивления) нагревателя.

Термокatalитический режим работы сенсора, как известно, позволяет получить лучшую воспроизводимость результатов измерения сравнительно высоких концентраций метана - выше 0,1 % - по сравнению с полупроводниковым сенсором. Кроме того, для ряда применений, например в шахтах, термокatalитические сенсоры более привычны.

Конечно, чувствительный слой на основе диоксида олова не оптимален с точки зрения термокatalитического сенсора. Оптимальный катализатор содержит, как известно, 4 % Pd и

1% Pt. В качестве носителя в нем используется мелкодисперсный оксид алюминия с удельной поверхностью около 100 м²/г. Тем не менее, относительное изменение сопротивления нагревателя составило примерно 1 % при концентрации метана 1 %. Это означает, что рассеяние тепла мембраной не препятствует применению мембран из оксида алюминия для изготовления термокаталитических сенсоров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе мы показали осуществимость нового подхода к изготовлению микромашинных сенсоров. Этот подход состоит в применении мембран из оксида алюминия, поддерживаемых рамкой из керамического оксида, в качестве носителя датчиков состава и потока газа, давления и других величин.

Это дешевая технология может быть легко применена для массового производства различных типов сенсоров.

Были протестированы термические и газочувствительные свойства сенсоров.

Мембраны продемонстрировали стабильность при температуре до 850⁰С.

Платиновые элементы сенсора обладают хорошей адгезией к оксиду алюминия и выдерживают технологический нагрев выше 850⁰С.

Мембрана и нагреватель имеют высокую долговременную стабильность при температуре 450⁰С.

Мембрана выдерживает технологические процессы, связанные с фотолитографией (нанесение фоторезиста, сушка, фотолитография, травление, отмывка резиста) и трафаретной печатью (печать, сушка, вжигание).

Газовые сенсоры, в которых используются такие мембраны, потребляют мощность 70 - 80 мВт (50 - 60 мВт в перспективе) при детектировании метана при непрерывном нагреве и 4 - 5 мВт при импульсном нагреве. Низкая теплоемкость мембран позволяет в перспективе уменьшить это последнее значение до 1 - 2 мВт. Это делает уникальным применение сенсоров на основе мембран из оксида алюминия в карманных приборах и в автономных приборах, длительно работающих от батареи.

ЛИТЕРАТУРА

A.A.Vasiliev, A.V.Pisliakov, M.Zen, B.Margazin, V.Guarnieri, G.Soncini, G.Pignatel. Gas sensors based on the combination of silicon micromachining and thick film technologies. 5-th East Asian Conference on Chemical Sensors, 2001, Nagasaki, Japan.

A.A.Васильев, A.B.Писляков, M.Zen, B.Margazin, V.Guarnieri, G.Soncini, G.Pignatel, G.Verzellesi. Газочувствительные приборы на микромашинной мембране: комбинация кремниевой технологии и технологии толстых пленок. Сенсор, № 1, стр. 16, 2001.

Vasiliev A.A., Pisliakov A.V., Zen M., Margesin B., Guarnieri V., Giacomozzi F., Brida S., Soncini G., Vincenzi D., Martinelli G., Carotta M.C., Butturi M.A. Membrane - type Gas Sensor with Thick Film Sensing Layer: Optimization of Heat Losses. Proceedings of the 14th European Conference on Solid State Transducers, Eurosensors 2000, Copenhagen, Denmark, 27-30 August 2000

D.Vincenzi, M.A. Butturi, V. Guidi, M.C. Carotta, G. Martinelli, V. Guarnieri, S. Brida, B. Margesin, F. Giacomozzi, M. Zen, G.U. Pignatel, A.A. Vasiliev and A.V. Pisliakov. Development of a low-power thick-film gas sensor deposited by screen-printing technique onto a micromachined hotplate. Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 77 (1-2) (2001) pp. 95-99. A.A.Vasiliev,

A.V.Eryshkin, D.Yu.Godovski, A.V.Koltypin, N.K.Kotoschkova, V.V.Malyshev, I.M.Olikhov, A.V.Pisliakov, S.S.Yakimov. Thick film semiconductor combustible gas sensor with minimum power

consumption. The 10-th European Conference of Solid-State Transducers “Eurosensors-X”, Belgium, Proceedings, p. 537, 1996.