

ОСОБЕННОСТИ РАЗРАБОТКИ ТОПОЛОГИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПЛЕНОЧНОГО МИКРОНАГРЕВАТЕЛЯ ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ГАЗОВОГО СЕНСОРА

С.Ю. Гозиш-Клушин, О.С. Гозиш-Клушина, Д.Ю. Харитонов

РНЦ Курчатовский Институт
123182, Москва, пл. Курчатова, 1

Ситуация с углеводородным сырьем на нашей планете настойчиво требует замены его на восстанавливаемые энергоносители. Одним из наиболее перспективных проектов такой замены является, несомненно, внедрение комплекса атомно-водородной энергетики.

В этом случае промежуточным носителем энергии является водород. Эта идея настолько привлекательна, что о ней реально говорят не только фантасты, но и реальные разработчики и технологи.

Одним из основных препятствий для использования водорода, в первую очередь на транспорте, является требование совершенно нового уровня безопасности при работе и хранении водорода. Ситуация чем-то напоминает переход от использования дров и угля к бензину и впоследствии к газу. При использовании водорода не удастся отделаться только организационными мероприятиями типа «место для курения» или «уголок пожарной безопасности». Здесь требуются надежные, эффективные и, главное, экономически доступные системы водородной безопасности.

Основой такой системы должен стать измерительный элемент (сенсор), способный надежно работать продолжительное время в реальных климатических условиях.

Мы проанализировали существующий рынок сенсоров и пришли к выводу, что нужных сенсоров на нем нет. Одним из путей решения данной проблемы является применение пленочных газовых сенсоров. В настоящее время полупроводниковые газовые сенсоры находят все более широкое применение для анализа присутствия не только горючих или взрывоопасных газов, но и для детектирования следов токсичных и ядовитых газов в воздушной среде.

Принцип действия таких газовых сенсоров основан на изменении электропроводности полупроводникового газочувствительного слоя при химической адсорбции на его поверхности молекул детектируемого газа.

Для того чтобы физико-химические процессы протекали на поверхности чувствительного слоя предсказуемым образом и достаточно быстро, необходимо обеспечить подходящие условия, при которых работа чувствительного слоя будет оптималь-

ной. Основным из этих условий является поддержание температуры газочувствительного слоя с высокой точностью на необходимом уровне порядка 200-450° С в зависимости от детектируемого газа. В качестве чувствительных полупроводниковых слоев чаще всего используют мелкодисперсионные оксиды металлов с высокоразвитой удельной поверхностью (SnO₂, ZnO и др. металлов платиновой группы, легированных добавками). Нагрев обычно осуществляется платиновыми микронагревателями, имеющими различную конструкцию и обеспечивающими оптимальный режим работы чувствительного слоя.

Таким образом, одним из важнейших элементов сенсора является микронагреватель. Именно он обеспечивает предсказуемость результатов измерения и определяет необходимые характеристики сенсора. Устройство микронагревателя является наиболее важным конструкционным элементом сенсора.

Датчики должны обладать набором определенных свойств:

1. они должны быстро и надежно фиксировать появление водорода в атмосфере контролируемого помещения в концентрациях примерно 5–10% НКПР (нижний концентрационный предел реакции), для водорода составляет $\approx 4\%_{об} H_2$ в воздухе;

2. они должны измерять концентрацию водорода 10-100% НКПР с точностью не хуже 10% от измеряемой величины;

3. при превышении концентрации водорода больше 100% НКПР они должны сигнализировать о высокой концентрации водорода в помещении без указания величины концентрации;

4. датчики должны быть устойчивы к высокой концентрации измеряемого газа, вплоть до 100%_{об} концентрации водорода;

5. работоспособность датчика должна восстанавливаться максимально быстро при снижении концентрации до измеряемого уровня;

6. долговечность датчика должна составлять годы при минимальном дрейфе чувствительности и других измеряемых параметров;

7. желательно, чтобы энергопотребление датчиков было минимальным;

8. необходимо учитывать и экономические факторы: стоимость каждого датчика не должна быть слишком высокой.

Кроме этого, при разработке микронагревателя приходится учитывать как технологичность процесса, так и всего изделия в целом. Ошибки при определении совместимости используемых как при производстве, так и в процессе эксплуатации материалов обычно приводят к весьма плачевным результатам.

При кажущейся простоте задачи наличие различных взаимоисключающих факторов, таких как, например, механическая прочность и низкая теплопроводность, приводит к тому, что на всех этапах конструирования приходится решать многофакторную оптимизационную задачу, а изменение одной технологической характеристики может приводить к разбалансировке всей системы в целом.

Теперь рассмотрим различные способы создания микронагревателей для полупроводниковых газовых сенсоров.

Наиболее распространенным и промышленно используемым на сегодняшний день является конструкция, применяемая японской фирмой «Figaro». В основу нагревателя заложена тонкая спираль, которая располагается внутри тонкой керамической трубки. На внешней стороне керамической трубки расположены токоподводящие измерительные электроды, на которые нанесен чувствительный слой. Нагревательный элемент и измерительная зона электрически развязаны, что удобно при использовании относительно простых электрических схем управления и обработки сигналов с сенсоров. При такой конструкции площадь чувствительного слоя достаточно большая, чтобы обеспечивать приемлемую стабильность чувствительного слоя. Для снижения тепловых потерь чувствительный элемент сделан безопорным и висит на четырех платиновых токоподводах.

Производство таких микронагревателей хорошо отлажено, в год производится не менее 10 миллионов сенсоров, оснащенных трубчатых конструкциями. Существенным недостатком такого нагревателя является его высокое энергопотребление, которое обычно составляет около 800 мВт в режиме постоянного нагрева. Кроме того, значительная тепловая инерция элемента не позволяет предотвратить развитие автокаталитического разогрева, который происходит при относительно высоких концентрациях горючего газа, что неминуемо приводит к выходу датчика из строя, а в отдельных случаях может явиться причиной поджиги детектируемой газовой смеси. Таким образом, чувствительный элемент сам может стать инициатором пожара.

Следует отметить, что данная конструкция, в процессе изготовления требует значительного объема ручного труда. До 40% себестоимости изготовления сенсора приходится на ручные операции.

Кроме того, к конструктивным недостаткам следует отнести и то, что контактные площадки всегда

располагаются в горячей зоне, что в процессе эксплуатации зачастую приводит к аварийным ситуациям и выходу сенсора из строя.

Одним из наиболее перспективных направлений дальнейшего развития производства химических сенсоров является переход от объемных конструкций (типа «Figaro») к плоскостным пленочным системам.

Одним из вариантов таких сенсоров являются оксидно-нитридные пленки на основе кремния, получаемые на кремниевых пластинах с последующим вытравливанием кремниевой основы. Таким способом удается сформировать тонкие оксидно-нитридные пленки (1,5-2 мкм), свободно висящие в отверстиях рамки из кремния.

Данная конструкция очень привлекательна, однако многолетние исследования, которые проводятся во всем мире, не позволили пока довести ее до промышленного применения. Это связано в первую очередь с тем, что на сегодняшний день не удалось согласовать физико-химические характеристики материалов основы, нагревателя и чувствительных слоев. При значительном перепаде температур от 450° С до 20° С, а также при технологических нагревах до 800° С возникают настолько большие внутренние напряжения, что напыленные нагреватели, контактные площадки и чувствительные слои отслаиваются и отваливаются от основания. Такие конструкции нашли применение только в системах, где не требуется нагревания до высоких температур. Однако в газовых сенсорах на сегодняшний день эта конструкция практически не используется.

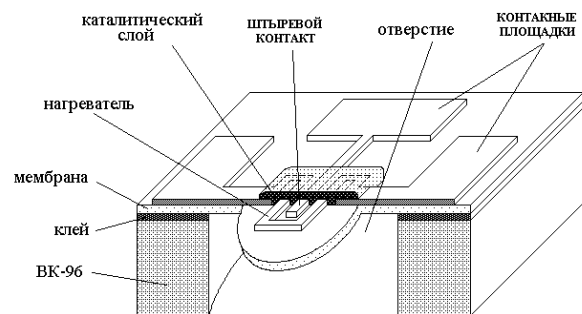


Рис. 1. Конструкция пленочного измерительного элемента, изготовленного с использованием мембраны из оксида алюминия

Другим, более прогрессивным, с нашей точки зрения, направлением является использование пленочных измерительных элементов, изготовленных с использованием тонких поликристаллических мембран из оксида алюминия, закрепленных на массивном керамическом основании (рис. 1). Мы остановили свой выбор на тонкопленочных основаниях из оксида алюминия, изготовленных с применением ТАФ-технологии. Тонкая керамическая мембрана из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, закрепленная на массивном основании, изготовленном из радиокерамики, является практиче-

ски идеальной основой для создания микронагревателя и химических газовых сенсоров. Физико-химические свойства материалов, из которых изготовлена основа, идеально сочетаются со свойствами материалов, которые используются как для создания микронагревателя, так и для нанесения чувствительных слоев. Исходя из конструктивных особенностей керамических основ и задач, стоящих перед разработчиками газового сенсора, под каждую задачу создается уникальная топология микронагревателя, токоподводов, контактных площадок и других электротехнических элементов.

Чувствительный элемент сенсора состоит из рамки, изготовленной из керамики на основе оксида алюминия (ВК-94, ВК-96 или ВК-100) с предварительно прорезанным отверстием. Тонкая мембрана из поликристаллического оксида алюминия толщиной 20-40 мкм плотно закреплена на указанной керамической рамке с помощью специального высокотемпературного клея. Размер керамической основы составляет 6×6 мм. Такие размеры являются оптимальными с точки зрения тепловых свойств мембраны, ее механической прочности и удобства изготовления основы. Обычно основы с мембранами изготавливаются на стандартной керамической подложке размером 48×60 мм, на которой размещается до 80 заготовок для чувствительных элементов.

В процессе изготовления коэффициенты теплового расширения (КТР) всех элементов основы (рамка, мембрана, клей) подбираются таким образом, чтобы они отличались друг от друга не более чем на 10%. Изготовленные таким образом основания хорошо выдерживают многократный технологический нагрев до 850°С и годами работают в режиме циклического нагрева от комнатной температуры до 450°С и обратно.

Такие основы являются заготовками при формировании на них пленочных нагревателей из платины, поскольку только платина может работать годами в атмосфере воздуха с различными добавками при температуре до 450°С.

Рисунок нагревателя и контактных площадок может быть изготовлен двумя способами:

1. Напылением платины с последующей фотолитографией и ионно-плазменным травлением металла. Толщина платины при этом составляет ≈ 0,5 мкм. Большую толщину нагревателя получить сложно, т.к. при ионно-плазменном травлении происходит разрушение фоторезиста и дальше происходит практически равномерное травление платины, поэтому конечная толщина платины мало зависит от того, какой толщины была нанесена платина до фотолитографии. Мембраны не разрушаются ни в процессе нанесения фоторезиста, ни в процессе последующего ионного травления. Следы фоторезиста, оставшиеся после промывки подложки, удаляются прокаливанием на воздухе при температуре около 800°С. При этом выход годных для дальнейшей эксплуатации микронагревателей составляет не более 40% от об-

щего количества элементов на пластине, что связано с многостадийностью получения рисунка нагревателя. Полностью удалить следы компонентов фоторезиста не удастся. Рисунок, получаемый с помощью фотолитографии, очень четкий, отсутствует возможность подпыла пробельных мест за счет идеального прилегания фоторезиста к поверхности керамической основы.

2. Напылением платины через защитные прижимные маски. В этом случае удается получить рисунок нагревателя и других конструктивных элементов в одностадийном процессе. Поскольку поверхность пленки из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ достаточно шероховата (рис. 2), то адгезия к ней материала нагревателя превосходна, но при этом приходится напылять относительно толстые пленки (в отличие от способа 1), поскольку возможно нарушение контакта вдоль поверхности нагревателя из-за неровностей рельефа. На практике толщина покрытия должна составлять около 1 мкм.

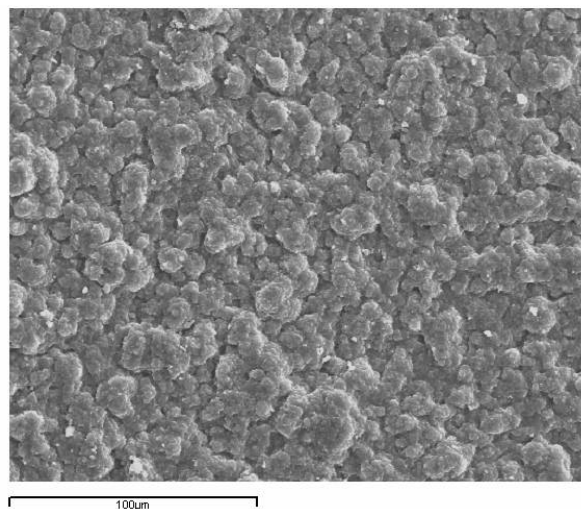


Рис. 2. Внешний вид поверхности пленки из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, которая используется в качестве основы для микронагревателей

Основной сложностью при использовании защитных масок является обеспечение хорошего прилегания маски к поверхности керамической основы. В противном случае происходит запыление мелких деталей нагревателей.

При проектировании рисунка нагревателя для напыления через прижимные защитные маски необходимо учитывать, что нельзя сильно ослаблять тонкие элементы рисунка, категорически запрещено делать замкнутые пробельные места, в этом заключается принципиальное отличие от фотошаблонов, изготавливаемых для фотолитографии. Если есть возможность, необходимо максимально упрощать рисунок.

Кроме требований, предъявляемых к самим маскам, необходимо учитывать распределение тепловых потоков из горячей (реакционной зоны) к периферии свободной пленки. Участки, покрытые металлом, где

проложены токоподводы, обладают повышенной теплопроводностью. С другой стороны, если сделать токоподводы слишком узкими, то они будут обладать повышенным омическим сопротивлением и являться источником слишком больших паразитных потерь тепла, что тоже является недопустимым. Поэтому ширина токоподводов равномерно увеличивается по мере удаления из горячей зоны в холодную с таким расчетом, чтобы на краю свободной пленки температура не слишком отличалась от температуры окружающей среды.

Как показала практика, для удобства монтажа контактные площадки желательно располагать максимально удаленно как от края чипа, так и от края свободной пленки. Размер площадок желательно иметь не менее $0,5 \times 0,5$ мм, в этом случае паять или приваривать контактные провода внутри корпуса, в который ведется монтаж, не представляет больших затруднений.

Все приведенные выше соображения позволяют создавать защитные прижимные маски, пригодные для магнетронного напыления рисунка нагревателя, токоподводов и контактных площадок за одну технологическую операцию и получать достаточно высокий выход годных микронагревателей с одной пластины.

В соответствии с этими принципами были спроектированы и защитные прижимные маски для изготовления нагревателей для быстродействующих водородных датчиков на основе поликристаллических пленок из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, на которые в дальнейшем будут наноситься наноструктурированные чувствительные слои (рис. 3).

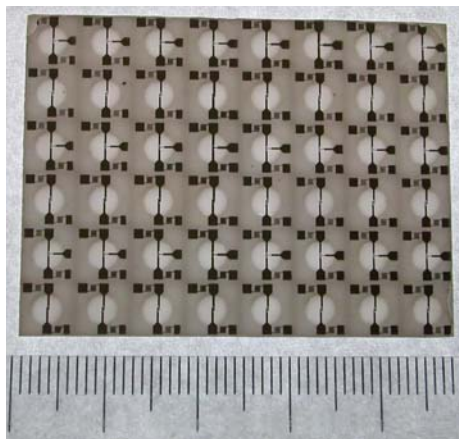


Рис. 3. Вариант рисунка микронагревателя с токоподводами и контактными площадками для чувствительных элементов химических датчиков

Горячая зона, куда будет наноситься чувствительный слой, составляет 300×300 мкм. В эту зону через соответствующие маски методом ионно-плазменного напыления будут нанесены каталитические слои, способные работать при повышенной температуре. Температура на этом участке выбирается в зависимости от анализируемого газа (для водорода $\approx 200^\circ\text{C}$, для метана $\approx 450^\circ\text{C}$).

Состав чувствительных слоев подбирается в соответствии с анализируемым газом и теми условиями, в которых будет эксплуатироваться данное устройство.

Исходя из всего вышесказанного, используя универсальную керамическую основу и относительно простую технологию создания рисунка на ее поверхности, удастся формировать достаточно хорошие микронагреватели для дешевых химических сенсоров.

Предложенная технология позволяет оперативно и без значительных капитальных вложений изменять топологию микронагревателей в зависимости от задач, которые необходимо решать, т.е. мы можем изменять топологию и подстраивать работу нагревателя под те условия, которые требуются для оптимальной работы чувствительного слоя. Это необходимо для обеспечения максимальной чувствительности при долговременной работе наноструктурированных полупроводниковых чувствительных слоев.

Предложенная конструкция микронагревателя хорошо согласуется по своим физико-химическим свойствам с большинством используемых в настоящее время чувствительных материалов.

Газовый сенсор, изготовленный на основе описанного выше микронагревателя, имеет ряд преимуществ, основными из них являются следующие:

- хорошая теплоизоляция нагретой до высокой температуры (450°C) рабочей зоны измерительного устройства от корпуса измерительного устройства;
- возможность технологического нагрева датчика в процессе изготовления до температуры 850°C ;
- хорошая адгезия платины, запыленной с помощью магнетрона, к материалу керамической основы;
- возможность значительного удешевления производства микроэлектронных измерительных устройств за счет отказа от дорогостоящих технологических операций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (ГК02.513.11.3469 от 16 июня 2009 г.) и РФФИ (грант № 08-08-99043).

