

Е. А. Белогуров¹, аспирант, e-mail: e.belogurov@gmail.com, В. В. Хатько¹, д-р физ.-мат. наук, проф., Г. Г. Горох², канд. техн. наук, зав. НИЛ "Нанотехнологии", А. И. Захлебаева², аспирант, О. Г. Реутская³, инженер-технолог, И. А. Таратын³, канд. техн. наук, нач. управления "Микромеханика"

¹ Белорусский национальный технический университет, г. Минск,

² Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск,

³ ОАО "Минский НИИ Радиоматериалов", г. Минск

МАЛОМОЩНЫЙ ГАЗОВЫЙ СЕНСОР НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ МЕМБРАНЕ

Поступила в редакцию 24.01.2015

Представлены технология изготовления газового сенсора с наноструктурированной двухслойной диэлектрической мембраной на кремнии и характеристики изготовленного сенсора. Выбор корректной математической модели обеспечивает хорошее совпадение расчетных вольт-амперных характеристик сенсора с экспериментальными и позволяет оценить влияние пористости диэлектрической мембраны на изменение потребляемой мощности сенсора, температуры его чувствительного слоя и возникающих здесь термомеханических напряжений. Показано, что диапазон температур нагрева чувствительного слоя сенсора 150...350 °С, в котором регистрируется сенсорный отклик к 1 ppm CO, обеспечивается при потребляемой мощности сенсора от 5,0 до 15,5 мВт.

Ключевые слова: полупроводниковый газовый сенсор, двухслойная наноструктурированная мембрана, пористый анодный оксид алюминия

Введение

Последние два десятилетия большое внимание уделяется разработке газовых сенсоров новых типов, позволяющих измерять очень малые концентрации загрязняющих веществ в окружающей среде. Газовые сенсоры рассматривают как один из вариантов химических сенсоров, где в качестве чувствительного слоя, обеспечивающего формирование аналитического сигнала, используют каталитические и полупроводниковые материалы. Одним из наиболее широко применяемых для этих целей типов сенсора является химически резистивный газовый сенсор, чувствительный слой которого может быть сформирован в виде тонких или толстых полупроводниковых пленок.

При изготовлении газовых сенсоров с наноразмерными металлооксидными чувствительными слоями необходимо на поверхности кремниевых или диэлектрических подложек сформировать нанопористые высокоупорядоченные диэлектрические слои. Для этой цели, как правило, используют нанопористый анодный оксид алюминия (АОА). Впервые пленки нанопористого анодного оксида алюминия на кремниевых подложках были использованы в 2002 г. при изготовлении газового сенсора для детектирования NH₃ в условиях влажной атмосферы [1]. Спустя несколько лет данный подход нашел развитие при создании газового сенсора с чувствительным слоем из WO₃ для детектирования оксидов азота (NO_x) [2, 3]. При этом газовые сенсоры NO_x формировались на монокристаллических кремниевых подложках с тонкой пленкой нанопористо-

го анодного оксида алюминия толщиной порядка 1 мкм, используемой как основа для осаждаемого газочувствительного слоя.

Поскольку одним из перспективных направлений при изготовлении маломощных полупроводниковых газовых сенсоров является использование технологии микромеханической обработки кремния [4, 5], в настоящей работе разработан технологический маршрут изготовления сенсора с двухслойной наноструктурированной диэлектрической мембраной на кремниевой подложке. Здесь же представлены результаты моделирования термомеханических свойств газового сенсора, содержащего двухслойную диэлектрическую мембрану из нитрида кремния и АОА и исследованы его основные функциональные характеристики.

Изготовление газового сенсора на кремниевой подложке, содержащей двухслойную диэлектрическую мембрану из нитрида кремния и нанопористого анодного оксида алюминия

Технологический маршрут изготовления газового сенсора на двухслойной диэлектрической мембране из нитрида кремния и нанопористого анодного оксида алюминия состоит из трех технологических блоков, каждый из которых включает определенную последовательность технологических операций.

Первый блок был связан с созданием двухслойной диэлектрической мембраны. В качестве исходной подложки использовали кремниевые пластины КБД 4,5 (100), на поверхность которых после

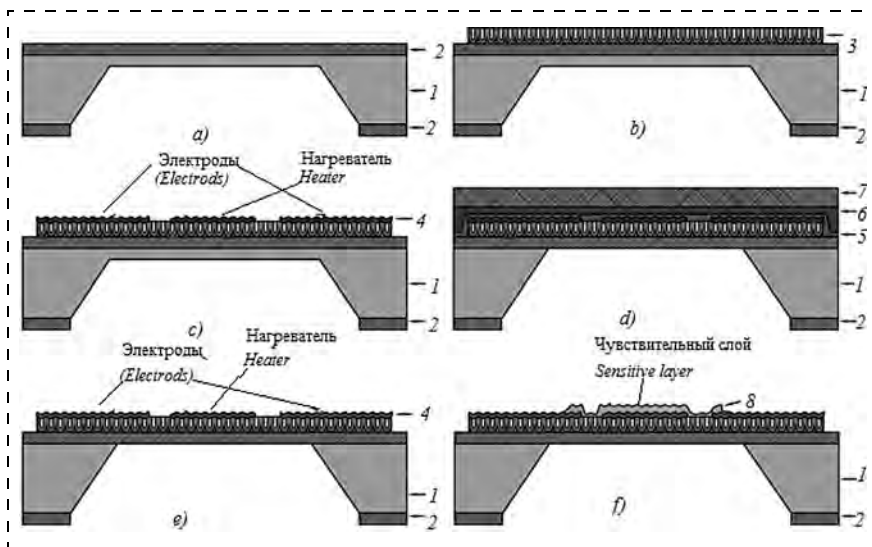


Рис. 1. Технология изготовления малоомощного газового сенсора с наноструктурированной диэлектрической мембраной: 1 — Si (100); 2 — Si_xN_y ; 3 — АОА; 4 — Pt; 5 — V; 6 — парафин; 7 — пластина-спутник; 8 — $\text{In}_2\text{O}_3\text{—GaO}_2$; а — нанесение диэлектрика, фотолитография, ПХТ Si_xN_y , щелочное травление Si; б — напыление и анодирование Al; в — напыление Pt, фотолитография и ионно-лучевое травление, формирование Pt контактов и Pt нагревателя; д — маскирование планарной стороны мембраны V, закрепление на пластине-спутнике с помощью парафина, кислотное травление Si до мембраны; е — удаление маскирующего слоя; ф — нанесение чувствительного слоя $\text{In}_2\text{O}_3\text{—GaO}_2$

Fig. 1. Production of low-power gas sensors with nanostructured dielectric membrane: 1 — Si (100); 2 — Si_xN_y ; 3 — AOA; 4 — Pt; 5 — V; 6 — wax; 7 — companion plate; 8 — $\text{In}_2\text{O}_3\text{—GaO}_2$; а — application of the dielectric, photolithography, plasma-chemical etching of Si_xN_y , alkaline etching of Si; б — sputtering and anodizing of Al; в — sputtering of Pt, photolithography and ion-beam etching, formation of Pt-contacts and Pt-heater; д — masking of the planar side of the membrane V, fixation on the companion plate with the wax, acid etching to Si membrane; е — removal of the masking layer; ф — application of the sensitive layer of $\text{In}_2\text{O}_3\text{—GaO}_2$

предварительной химической очистки осаждали слой ненапряженного нитрида Si_xN_y толщиной 0,8 мкм. Далее с непланарной стороны пластины проводили фотолитографию, плазмохимическое травление (ПХТ) диэлектрика до кремния и анизотропное щелочное травление кремния (рис. 1, а). Для обеспечения необходимой прочности мембраны при дальнейших технологических операциях

оставляли неотравленным слой кремния толщиной около 40 мкм (который позже удалялся). Затем на планарную сторону пластины напыляли слой алюминия толщиной 1,5 мкм и проводили его двухстадийное анодирование (рис. 1, б) при электрохимических условиях, аналогичных описанным в работе [6]. При этом первую стадию анодирования алюминия проводили на глубину 0,8 мкм, после чего сформированный оксид селективно удаляли. После повторного анодирования оставшегося алюминия на поверхности Si_xN_y формировался упорядоченный слой АОА толщиной 0,9 мкм.

Второй блок объединял технологические операции по изготовлению нагревателя, информационных электродов к чувствительному слою и контактных площадок. На сформированный пористый АОА напыляли пленку платины толщиной 0,45 мкм, по которой затем проводили фотолитографию и ионно-лучевое травление до пористого оксида с последующим удалением фоторезиста (рис. 1, в). Далее маскировали планарную

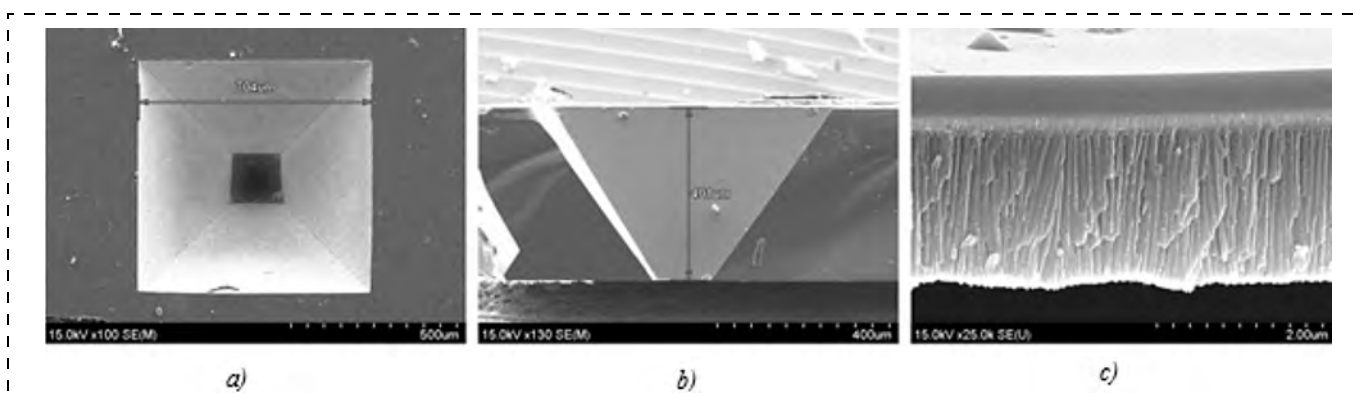


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения кремниевой подложки с мембраной: а — обратная сторона Si подложки сенсора после ее анизотропного травления; б — поперечные сечения подложки с мембраной; в — двухслойная диэлектрическая мембрана из $\text{Si}_x\text{N}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$

Fig. 2. Electron-microscopic images of the silicon substrate with a membrane: а — reverse side of the Si substrate of the sensor after its anisotropic etching; б — cross sections of the substrate with a membrane; в — two-layer dielectric membrane of $\text{Si}_x\text{N}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$

Hitachi S-806, обратной стороны кремниевой подложки сенсора после ее анизотропного травления (рис. 2, *a*), поперечных сечений подложки с мембраной (рис. 2, *b*) и самой двухслойной диэлектрической мембраны из $\text{Si}_x\text{N}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2, *c*), сформированной по описанному выше технологическому маршруту.

Третий блок технологических операций включал в себя нанесение полупроводникового чувствительного слоя $\text{In}_2\text{O}_3\text{—GaO}_2$ и его термообработку для создания хорошего контакта к платиновым электродам и формирования необходимой структуры слоя (см. рис. 1, *f*). На заключительном этапе проводили скрайбирование пластины, разделение ее на кристаллы и разварку выводов Pt-провода. Кристалл сенсора помещали в корпус и проводили измерение его характеристик.

Моделирование характеристик газового сенсора, содержащего двухслойную диэлектрическую мембрану на кремнии

На рис. 3 (см. третью сторону обложки) представлена трехмерная модель газового сенсора на двухслойной диэлектрической мембране с фронтальным разрезом (рис. 3, *a*) и сетка конечных элементов, которая использовалась для моделирования (рис. 3, *b*).

Конструкция газового сенсора включает кремниевую подложку с размерами $1,35 \times 1,35 \times 0,38$ мм, содержащую двухслойную диэлектрическую мембрану, расположенную в центре подложки и имеющую размеры $400 \times 400 \times 1,7$ мкм. Мембрана состоит из ненапряженного нитрида кремния и пористого оксида алюминия толщиной 0,8 и 0,9 мкм соответственно. Толщина платиновых информационных электродов и нагревателя составляет 0,45 мкм. Чувствительный слой толщиной ~20 мкм представляет собой смесь оксидов галлия и индия.

Для моделирования была использована структурированная призматическая сетка. Тип конечного элемента — треугольная призма с шестью расчетными узлами. Общее число используемых элемен-

тов — 86 000, чувствительный слой разбит по толщине на пять элементов, платиновый слой — на два, а кремниевая подложка — на 40. Данное число элементов являлось оптимальным, потому что при дальнейшем увеличении их числа наблюдался значительный рост потребляемых вычислительных ресурсов без существенного изменения результатов моделирования.

В ходе моделирования была решена связанная термоэлектрическая задача для определения:

- вольт-амперной характеристики (ВАХ) газового сенсора;
- влияния пористости подложки из Al_2O_3 на прогрев чувствительного элемента;
- потребляемой мощности сенсора и ее зависимости от пористости;
- влияние пористости на функционирование сенсора.

В таблице приведены значения параметров, которые использовались для моделирования.

Для механической части задачи принималось, что нижнее основание сенсора полностью закреплено снизу, т. е.

$$u = v = w = 0, \quad (1)$$

где u, v, w — смещения по координатным осям x, y, z соответственно.

Термомеханические деформации описывались выражением

$$\varepsilon = \alpha(T - 293), \quad (2)$$

где ε — термомеханические деформации; α — температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР); T — температура в Кельвинах.

Теплообмен с окружающей средой задавался посредством учета конвекции и теплового излучения:

$$-n(-k\nabla T) = h(T_{\text{вн}} - T) + \varepsilon(T_{\text{вн}}^4 - T^4), \quad (3)$$

где $h = 5 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$ — коэффициент теплоотдачи в окружающую среду; $T_{\text{вн}} = 293 \text{ К}$ — температура окружающей среды; n — вектор нормали; k — коэффициент теплопроводности (значение приведено в таблице).

Параметры для моделирования
Parameters used for the simulation

Материал <i>Material</i>	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К) <i>Coefficient of thermal conductivity, W/(m·K)</i>	Модуль упругости, ГПа <i>Modulus of elasticity, GPa</i>	Электропроводность, См/м <i>Electrical conductivity, cm/m</i>	Плотность, кг/м ³ <i>Density, kg/m³</i>	Теплоемкость, Дж/кг·К <i>Thermal heat capacity, J/kg·K</i>	ТКЛР, 1/К <i>Thermal coefficient of linear expansion (TCLE), 1/K</i>
Si	130	170		2329	700	$2,6 \cdot 10^{-6}$
Si_3N_4	3	250	0	3100	700	$2,3 \cdot 10^{-6}$
Al_2O_3	23,2	490	0	3965	140	$5,2 \cdot 10^{-6}$
Pt	71,6	168	$4,1 \cdot 10^6 / (1 + 2,3 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 293))$	21 450	133	$8,8 \cdot 10^{-6}$
$\text{In}_2\text{O}_3 + \text{GaO}_2$	10	125	$1,1 \cdot 10^5 / (1 + 1,15 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 293))$	7800	200	$1,1 \cdot 10^{-6}$

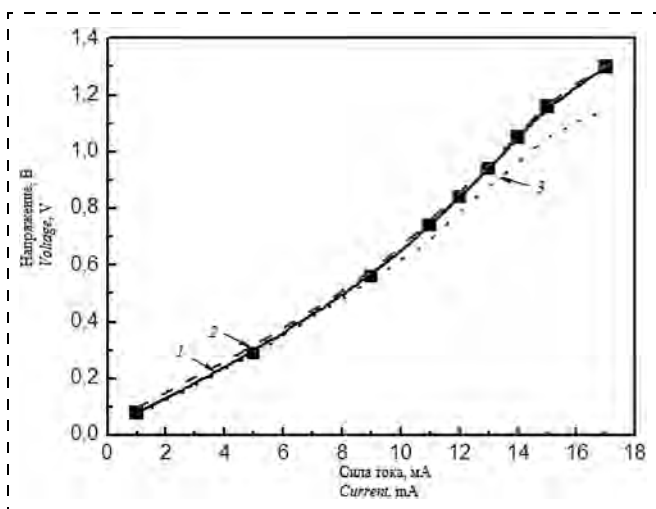


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики сенсора: 1 — полученная в ходе эксперимента для мембраны с объемной пористостью 10 %; 2 — в ходе расчета для пористости мембраны 10 %; 3 — полученная в ходе расчета при пористости мембраны 70 %
Fig. 4. Current-voltage characteristics of the sensor: 1 — obtained in the experiment for the membrane with the volume porosity of 10 %; 2 — obtained through the calculations for the porosity of the membrane of 10 %; 3 — through the calculations for the porosity of the membrane of 70 %

На границе между нагревателем и подложкой задавалось условие электрической изоляции:

$$nj = 0, \quad (4)$$

где j — плотность тока, A/m^2 .

Входное напряжение задавалось от 0,1 до 1,6 В с шагом 0,15 В.

Для определения термомеханических параметров Al_2O_3 как функций пористости была использована методика, подробно изложенная в работе [7]. Для моделирования и расчетов использовались пакет COMSOL Multiphysics 4.4, рабочая станция с процессором и 32 Гбайт ОЗУ под управлением Windows 7×64.

На рис. 4 представлены вольт-амперная характеристика рабочего образца сенсора, имеющего мембрану с объемной пористостью ~10 % (кривая 1), и расчетные ВАХ для двух значений (10 и 70 %) пористости мембраны (кривые 2 и 3). Как видно из рисунка, вольт-амперные характеристики, полученные в ходе расчета и эксперимента для мембраны с одинаковой пористостью, практически совпадают. Расхождение составляет менее 1 %. Видно, что значение пористости диэлектрической мембраны оказывает значительное влияние на ВАХ. При значениях тока нагревателя сенсора порядка 17 мА расчетные значения напряжения питания на нем отличаются на 19 % для мембран с объемной пористостью 10 и 70 % (рис. 4). Это объясняется тем, что электропроводность платиновой металлизации и чувствительного слоя зависит от температуры и при температурах выше 100 °С эта за-

висимость для Pt является достаточно сильной (см. таблицу).

Выбор правильной математической модели, обеспечивающей хорошее совпадение расчетных вольт-амперных характеристик сенсора с экспериментальными, позволяет предположить следующее. Ее использование обеспечит получение корректных значений при расчетах температурных и термомеханических характеристик сенсора. На рис. 5 (см. третью сторону обложки) показано расчетное поле температур, возникающее в процессе работы сенсора, при напряжении на нагревателе 1 В, обеспечивающем требуемый прогрев чувствительного элемента сенсора.

Из рис. 5 (см. третью сторону обложки) видно, что максимум температуры локализован возле чувствительного элемента и этот максимум не выходит за пределы мембраны. Как показывают расчеты, температура края кремниевой подложки и контактных площадок существенно ниже (при пористости мембраны 10 % в 2 раза, а при пористости 70 % — почти в 3 раза).

На рис. 6 показаны зависимости температуры чувствительного слоя и потребляемой мощности сенсора от пористости мембраны при напряжении на нагревателе 1 В. Как видно из температурной зависимости (см. рис. 6, кривая 1), увеличение пористости мембраны до 70 % позволяет увеличить температуру чувствительного слоя на 40 %. Нелинейность в изменении температуры чувствительного слоя начинает проявляться при значениях пористости мембраны выше 40 %. Данный эффект объясняется тем, что при высоких значениях пористости большая часть теплового потока проходит по внешним границам подложки, а не внутри нее [7].

Снижение потребляемой мощности сенсора при фиксированном напряжении на нагревателе

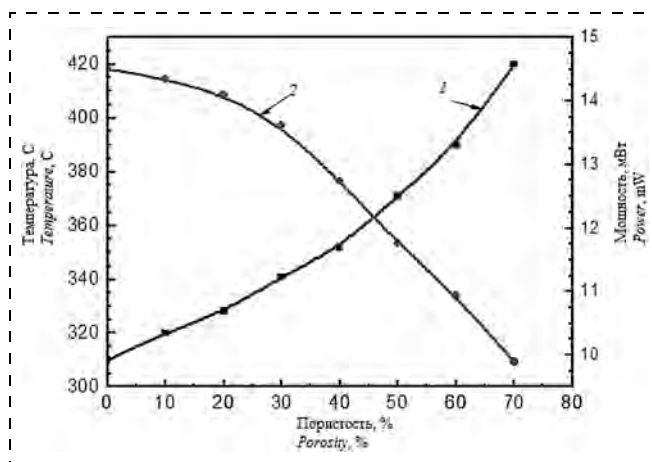


Рис. 6. Зависимость температуры чувствительного слоя (1) и потребляемой мощности (2) сенсора от пористости мембраны
Fig. 6. The dependency of the temperature of the sensitive layer (1) and consumed power (2) of the sensor from the porosity of the membrane

наблюдается при значениях пористости мембраны выше 40 % (см. рис. 6, кривая 2) и связано с достижением требуемых температур для чувствительного слоя при меньших значениях напряжения на сенсоре. Поэтому целесообразно использовать подложки с мембранами, имеющими более высокое значение пористости. Как видно из рис. 6, потребляемая мощность сенсора может быть сниже-

на на 31 % если использовать мембрану со значением пористости ~70 %.

Для прогнозирования надежности функционирования сенсора представляет интерес исследовать способность конструкции сенсора, особенно мембраны, выдерживать термомеханические деформации, возникающие в процессе его работы. На рис. 7 приведены расчетные значения температуры чувствительного слоя сенсора (см. рис. 7, а) и формирующихся здесь относительных термомеханических деформаций (см. рис. 7, б) от потребляемой мощности сенсора. Установлено, что пористость не оказывает существенного влияния на термомеханические деформации. В мембране с объемной пористостью ~70 % (см. рис. 7, б, кривая 2) формирующиеся термомеханические деформации лишь на 10 % больше, чем в мембране с объемной пористостью ~10 % при потребляемой мощности сенсора в 23 мВт. Расчеты показали, что мембрана даже с нулевой пористостью не способна выдержать механические деформации при электрическом напряжении на нагревателе выше 2 В. При таких напряжениях питания сенсора термомеханические деформации превышают 0,01, что является критическим для данного типа мембран.

На рис. 8 приведена картина распределения термомеханических напряжений в мембране, полученная из модельного эксперимента, и фотография газового сенсора при приложении к его нагревателю напряжения 1 В. На фотографии сенсора (см. рис. 8, б) темным контуром обведена линия, по которой происходит разрыв мембраны в экспериментальном образце сенсора. Установлено, что при всех значениях пористости алюмооксидного слоя мембрана выгибается и тянет за собой металлизацию и чувствительный слой. Сопоставление модельного эксперимента и реальной картины поведения мембраны газового сенсора еще раз подтверждает правильность выбранной модели для расчета физико-механических характеристик сенсора.

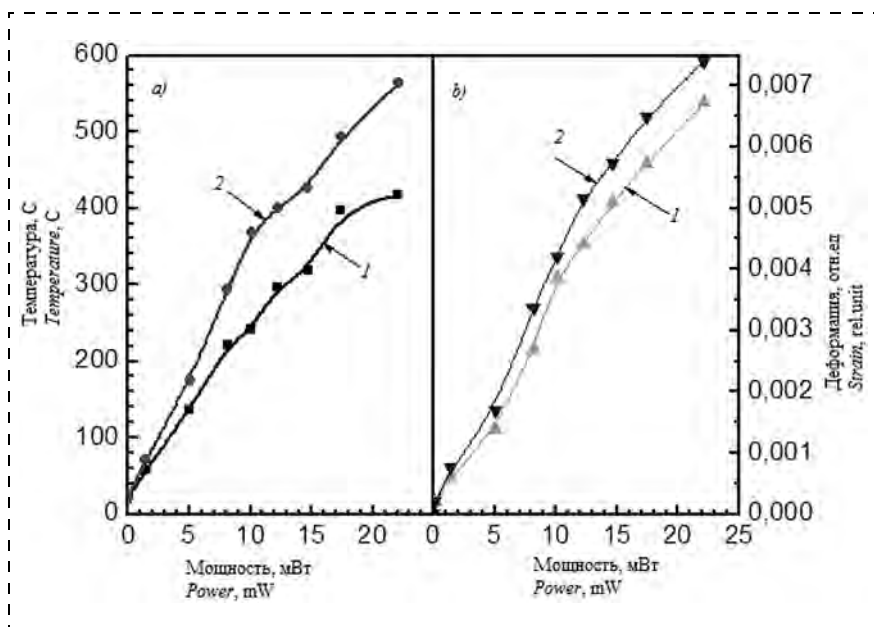


Рис. 7. Зависимость температуры чувствительного элемента (а) и термомеханических напряжений (б), возникающих в нем, от потребляемой мощности сенсора: 1 — для подложки пористостью 10 %; 2 — для подложки пористостью 70 %

Fig. 7. The dependency of the temperature of the sensitive element (a) and thermomechanical stresses (b), resulting in it, from the power consumption of the sensor: 1 — for the substrate with the porosity of 10 %; 2 — for the substrate with the porosity of 70 %

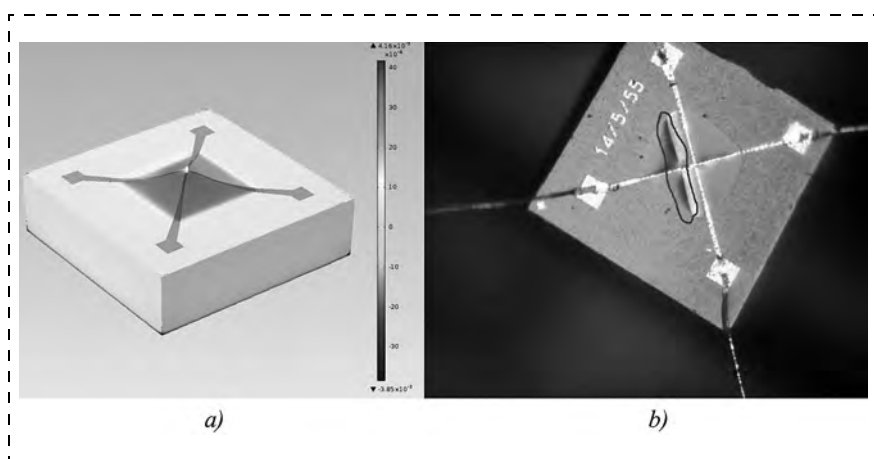


Рис. 8. Термические напряжения, возникающие в мембране с пористостью 10 % при напряжении 1 В на нагревателе сенсора: а — расчетные значения; б — фотографическая визуализация напряжений в кристалле экспериментального образца сенсора ($\times 400$)

Fig. 8. The thermal stresses in the membrane with the porosity of 10 % at the voltage of 1 V on the heater of the sensor: a — the calculated values; b — photographic visualization of stresses in the crystal of the experimental prototype of a sensor ($\times 400$)

Измерение сенсорного отклика изготовленного сенсора

Исследование отклика сенсора к CO проводили на экспериментальном стенде, состоящем из измерительной ячейки, системы создания и поддержания заданной газовой среды в ячейке и приборов измерения электрических сигналов сенсора с выводом информации на ПК. В эксперименте использовали поверочную газовую смесь нулевого воздуха с монооксидом углерода с концентрацией 1 ppm.

Величину сенсорного отклика определяли как разность между сопротивлением сенсора при воздействии активного газа (R_{gas}) и сопротивлением сенсора в воздухе (R_{air}). Чувствительность сенсора рассчитывали как процентное отношение R_{gas} и R_{air} :

$$S = [(R_{air} - R_{gas})/R_{gas}] \cdot 100 \%$$

На рис. 9 представлены временные зависимости сенсорного отклика для двух значений потребляемой мощности сенсора 14,0 и 15,4 мВт, что соответствует температуре нагрева чувствительного слоя ~300 и 340 °C (см. рис. 8, а). Расчет чувствительности сенсора к 1 ppm CO дал значения этой величины ~23,08 и 9,73 % соответственно для потребляемой мощности сенсора 14,0 и 15,4 мВт. Из полученные данные следует, что оптимальными температурами чувствительного слоя сенсора, необходимыми для качественной регистрации CO, являются температуры меньше 300 °C. Рост температуры чувствительного слоя выше этого значения

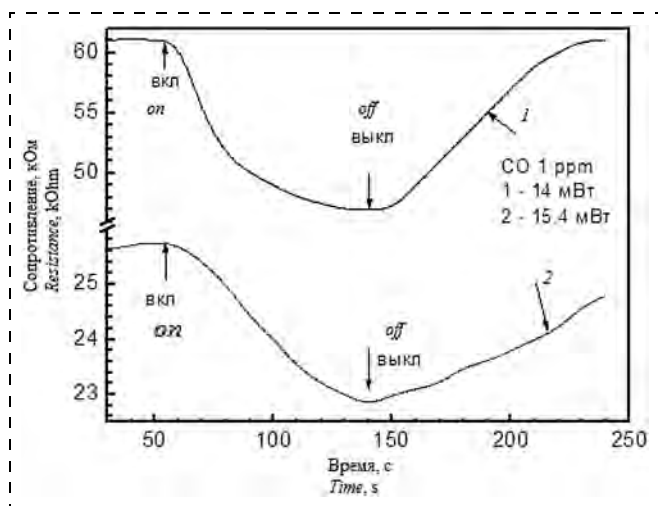


Рис. 9. Отклик сенсора на воздействие 1 ppm монооксида углерода: 1 — для потребляемой мощности сенсора 14,0 мВт; 2 — для потребляемой мощности сенсора 15,4 мВт; вкл и выкл — соответственно моменты времени включения и выключения подачи поверочной газовой смеси в измерительную ячейку
 Fig. 9. The response of the sensor to the impact of 1 ppm of carbon monoxide: 1 — for the power consumption of the sensor of 14,0 mW; 2 — for the power consumption of the sensor of 15,4 mW; on and off — the switching on and off times of calibration gas mixture supply in the measuring cell

приводит не только к ухудшению вида кривой сенсорного отклика и уменьшению чувствительности сенсора, но и, как следствие, увеличению его потребляемой мощности.

Заключение

Разработана технология изготовления газового сенсора с наноструктурированной двухслойной диэлектрической мембраной. Технология включает последовательное формирование на планарной стороне кремниевой подложки слоев из нитрида кремния и нанопористого анодного оксида алюминия и последующее жидкостное объемное травление обратной стороны кремния для создания мембраны. Представлены результаты моделирования термомеханических свойств газового сенсора, сформированного на кремниевой подложке, содержащей двухслойную диэлектрическую мембрану из нитрида кремния и нанопористого анодного оксида алюминия. Выбор корректной математической модели обеспечивает хорошее совпадение расчетных вольт-амперных характеристик сенсора с экспериментальными и позволяет оценить влияние пористости диэлектрической мембраны на изменение потребляемой мощности сенсора, температуру его чувствительного слоя и возникающих здесь термомеханических напряжений. Показано, что диапазон температур нагрева чувствительного слоя сенсора 150...350 °C, в котором регистрируется сенсорный отклик к 1 ppm CO, обеспечивается при потребляемой мощности сенсора от 5,0 до 15,5 мВт. Расчет чувствительности сенсора к 1 ppm CO дал значения этой величины ~23,08 и 9,73 % для потребляемой мощности сенсора 14 и 15,4 мВт соответственно.

Список литературы

- Varghese O. K., Pishko M. V., and Grimes C. A. Highly ordered nanoporous alumina films: Effect of pore size and uniformity on sensing performance // *J. Mater. Res.* 2002. V. 17. P. 1162—1171.
- Khatko V., Gorokh G., Mozalev A., Solovei D., Llobet E., Vilanova X., Correig X. Tungsten trioxide sensing layers on highly ordered nanoporous alumina template // *Sensor and Actuators, B. Chem.* 2006. V. 118. P. 255—262.
- Gorokh G., Mozalev A., Khatko V., Solovei D., Llobet E., Vilanova X., Correig X. Anodic formation of low-aspect-ratio porous alumina films for metal-oxide sensor application // *Electrochimica Acta.* 2006. V. 52, Is. 4. P. 1771—1780.
- Stankova M. Sensitivity and selectivity improvement of rf sputtered WO₃ microhotplate gas sensors // *Sensor and Actuators, B. Chem.* 2006. V. 113. P. 241—248.
- Vallejos S. Micro-machined WO₃-based sensors selective to oxidizing gases // *Sensor and Actuators, B. Chem.* 2008. V. 132. P. 209—215.
- Горох Г. Г., Белогуров Е. А., Захлебаева А. И., Таратын И. А., Хатько В. В. Химические газовые сенсоры на подложках из анодного оксида алюминия // *Нано- и микросистемная техника.* 2014. № 9. С. 45—51.
- Белогуров Е. А., Шукевич Я. И., Баркалин В. В., Хатько В. В., Таратын И. А. Конечноеэлементное моделирование термомеханических свойств нанопористых материалов // *Нано- и микросистемная техника.* 2012. № 1. С. 18—24.