

ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ГАЗОВЫХ ДАТЧИКОВ НА ОСНОВЕ ТОНКИХ МЕМБРАН ИЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

А. А. Васильев, С. Ю. Гогиш-Клушин, О. С. Гогиш-Клушина, Д. Ю. Харитонов

Рассмотрена возможность использования пленок из нанокристаллического оксида алюминия для изготовления подложек измерительных элементов мембран газовых датчиков, что открывает новые возможности при изготовлении сенсоров различных типов. Испытания показали, что предлагаемые мембраны при толщине 10...50 мкм и площади до 30 см² обладают достаточной механической прочностью, низкой теплопроводностью и позволяют избежать проблем, связанных с различием коэффициентов термического расширения материалов, составляющих конструкцию сенсора. Поверхность предлагаемых пленок обладает превосходными адгезионными свойствами для нагревательных элементов из платины и чувствительных слоев на основе оксидов олова или алюминия. Измерительные элементы данного типа являются простой и дешевой альтернативой технологии “кремниего микромашининга”.

ВВЕДЕНИЕ

Даже беглый анализ состояния развития методов изготовления газовых сенсоров показал, что указанная отрасль находится в состоянии застоя. Представлявшаяся в последнее время наиболее перспективной технология микромашининга с использованием кремниевых подложек до сих пор не может преодолеть периода доработок и устранения недостатков. Напомним, что основа этой технологии — изготовление микронагревателей на мембранах из оксид-нитрида кремния с нагревателем из поликремния [1—4]. Именно в этом наиболее чувствительном для использования в массовом производстве элементе технологии сосредоточились основные проблемы “кремниевого” микромашининга.

Во-первых, изготовление только микронагревателя на мембране из оксида и нитрида кремния требует около двухсот элементарных технологических шагов, причем технологический цикл продолжается до нескольких месяцев. Применение этой технологии становится рентабельным только при очень большом объеме выпуска сенсоров, так как минимальная партия пластин даже в опытном производстве содержит не менее 10 000 сенсоров. Промышленное же производство становится приемлемым только при гораздо большем объеме выпуска.

Во-вторых, термомеханические свойства материалов, используемых при изготовлении измерительных элементов по этой технологии (то есть, моно- и поликремния, оксида и нитрида кремния, платины, оксида олова), плохо согласуются друг с другом. Поэтому возникает необходимость изготовления многослойных структур для компенсации этого рассогласования. Кроме того, существует нерешенная полностью проблема адгезии материала нагревателя и чувствительных слоев к поверхности оксида кремния.

В-третьих, изготовление сенсоров с использованием этой технологии требует применения различных технологических приемов. Это: “кремниевый” микромашининг; нанесение и травление материалов, нехарактерных для микроэлектроники (например, платины); трафаретная печать чувствительных слоев. Поэтому для производства сенсоров требуется наладить тесное взаимодействие нескольких производителей, что при средних объемах производства весьма затруднительно.

И самое важное — насколько нам известно, микромашинные газовые сенсоры приемлемого качества сегодня на рынке отсутствуют.

На наш взгляд, наиболее перспективным может явиться замена материала носителя с оксид/нитрид кремния на нанокристаллический оксид алюминия при сохранении перспективной методологии микромашининга. Именно применение тонких мембран из оксида алюминия, плотно закрепленных на рамке из оксида алюминия, в качестве подложки для микронагревателей измерительных элементов сенсоров различных типов, не только газовых, но и тепловых (боллометров), а также датчиков давления, газового потока и других, позволяет преодолеть указанные выше проблемы.

В настоящей работе мы предлагаем решение, позволяющее изготавливать сенсоры на основе недорогих мембранных носителей из оксида алюминия.

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ ИЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Мембраны (свободные пленки) из оксида алюминия широко используются при изготовлении различных датчиков, но при этом изготовителям приходится учитывать их особенности. Обычно эти мембраны представляют собой сво-

бодную пленку из анодного оксида алюминия, стабилизированную различными наполнителями. Как правило, это продукты термического распада хроматов и/или бихроматов. В ряде случаев они составляют до 30 % объема пленки. Поэтому называть их “пленками из оксида алюминия” можно с очень большой степенью условности.

Полученные таким способом пленки в свободном виде способны выдерживать большие тепловые и механические нагрузки, но их теплофизические свойства, и в первую очередь коэффициент термического расширения (КТР), заметно отличается от КТР массивной окиси алюминия. Поэтому, при изготовлении микронагревателей для измерительных элементов, использующих эти пленки в качестве носителя, последние приходится закреплять на основаниях при помощи упругих элементов. Обычно это подвесы или столбики из металлической проволоки. Создание такой конструкции невозможно доверить автомату, сделать такое могут только живые человеческие руки, что значительно увеличивает стоимость сенсоров, снижает их качество и уменьшает выход годных изделий.

При разработке пленок мы постарались максимально ориентироваться на использование современных достижений нанотехнологий. Путем варьирования режимов формирования и параметров селективного травления удалось избавиться от необходимости пропитывать пленки. Наоборот, формирование пористой структуры получаемой оксидной пленки является необходимым элементом предлагаемой конструкции (рис. 1).

Такое строение пленки позволяет значительно снизить утечки тепла по материалу пленки при

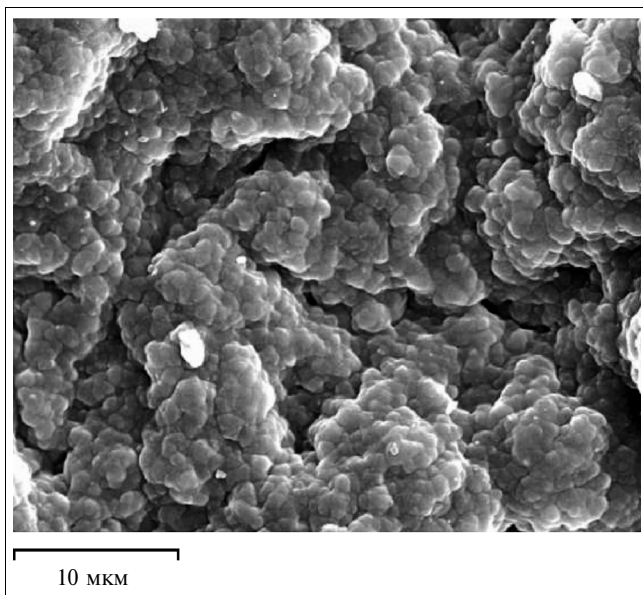


Рис. 1. Строение наноструктурированных пленок из оксида алюминия. Снимок сделан с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6400

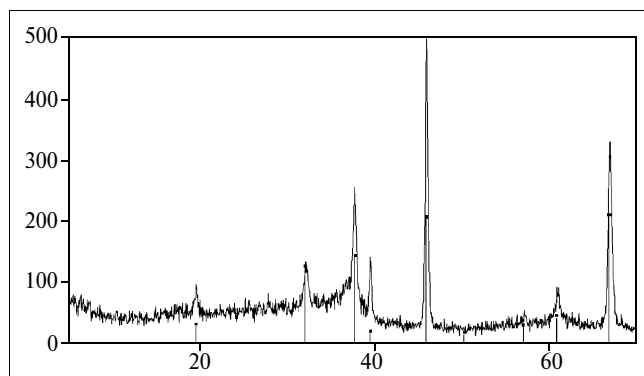


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма нанокристаллической пленки из оксида алюминия. Вертикальные линии соответствуют $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Дифрактограмма получена на приборе Siemens D-5000

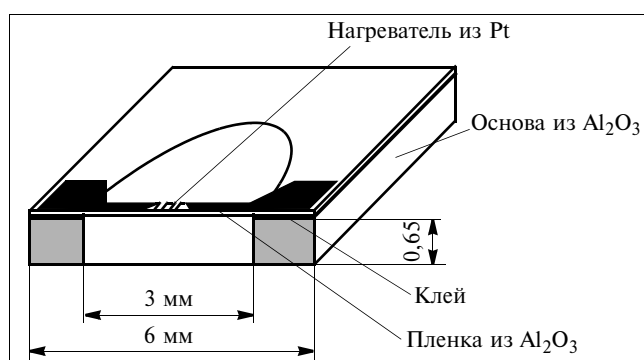


Рис. 3. Конструкция микромашинного чипа, изготовленного с использованием мембраны из оксида алюминия

сохранении механической прочности мембраны на приемлемом уровне.

С другой стороны, рентгеноструктурный анализ (рис. 2) показал, что материал готовой пленки практически полностью состоит из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и лишен обычных для таких структур аморфных составляющих и дополнительных включений.

Подбор необходимой наноструктуры и микроморфологии позволил добиться того, что при толщине 10...50 мкм получаемые мембраны обладают значительно большей эластичностью, а их теплопроводность в десятки раз меньше, чем у обычных пропитанных пленок. Кроме того, КТР таких мембран очень мало отличается от КТР монолитной окиси алюминия.

При изготовлении измерительных элементов газовых сенсоров тонкие пленки из оксида алюминия приклеивались к керамической пластине с отверстием (рис. 3). Благодаря близким значениям КТР готовые основания из монолитного оксида алюминия с плотно закрепленными на них пленками выдерживают нагрев свыше 800 °С, а многократный технологический прогрев изделия до температуры в 750 °С не вызывает их повреждения.

Кроме того, строение поверхности мембраны из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обеспечивает очень хорошие адгезионные свойства при нанесении платиновых нагревателей и токоподводов. В случае использования вакуумного магнетронного напыления процесс проводится в одну стадию, не требует нанесения дополнительных промежуточных слоев или других ухищрений. При этом необходимо учитывать, что шероховатость поверхности пленки требует нанесения достаточно толстых слоев платины.

КОНСТРУКЦИЯ СЕНСОРА

Конструктивно измерительный элемент представляет собой рамку, изготовленную из керамики на основе оксида алюминия (ВК-96 или ВК-100), с наклеенной на нее тонкой мембраной толщиной 10...50 мкм. Размер рамки составляет 6 × 6 мм с отверстием диаметром 3 мм. В центре мембраны, расположенной над отверстием, нанесены микро-

нагреватель и газочувствительные слои. Соотношение размеров чипа и мембраны оптимизированы с точки зрения конструктивных особенностей и теплофизических свойств применяемых материалов. Схематично конструкция сенсора представлена на рис. 3.

При производстве партии чипов сначала изготавливается тонкая керамическая пленка размером 48 × 60 мм. Она плотно закрепляется высокотемпературным клеем на керамической подложке размером 48 × 60 мм с отверстиями диаметром 3 мм и линиями скрайбирования, позволяющими разламывать пластину на отдельные чипы. На единичной подложке умещается до 80 чипов. Выход годных чипов размером 6×6 мм составляет до 98 %.

При этом необходимо отметить, что отверстие, которое при “кремниевой технологии” приходится вытравливать на одной из конечных стадий процесса, здесь изготавливается вместе с керамической пластиной. Таким образом, значительно экономится время и повышается качество готового изделия.

Платиновый микронагреватель и токоподводы с контактными площадками наносятся вакуумным магнетронным напылением через прижимные маски. Это позволяет получить весь рисунок проводников в одностадийном процессе, что существенно упрощает процедуру его изготовления и минимизирует количество брака. Кроме того, удается избежать загрязнения поверхности пористой керамической пленки фоторезистом, которое неизбежно происходит при фотолитографическом методе создания микронагревателя.

На рис. 4 представлены микрофотографии нагревателей, нанесенных на мембраны через накладные маски методом магнетронного напыления. Опыт показал, что использование прижимных масок позволяет получать вполне качественный рисунок при ширине напыления дорожек в 40 мкм (рис. 5).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате тестирования было показано, что для эффективной работы предлагаемого сенсора при детектировании метана (рабочая температура ~450 °С), необходимая электрическая мощность, подаваемая на микронагреватель, составляет 50...70 мВт при постоянном нагреве. Это примерно в два раза больше, чем на экспериментальных измерительных элементах с мембраной из оксида/нитрида кремния (25 мВт), но в 4...10 раз меньше, чем для серийно выпускаемых образцов газовых сенсоров, например, фирмы “Фигаро” (Япония).

Мы полагаем, что простота технологии изготовления мембран, их дешевизна и долговечность при высоких эксплуатационных качествах полу-

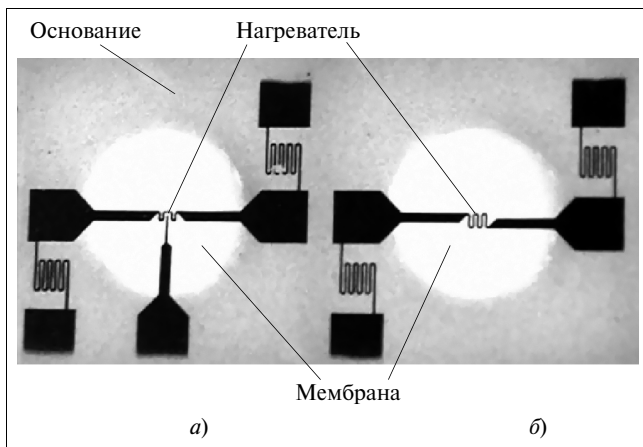


Рис. 4. Унифицированные микрочипы для полупроводникового (а) и термокаталитического (б) измерительных элементов



Рис. 5. Микрофотография центральной части мембраны полупроводникового сенсора с нагревателем и штыревым контактом к газочувствительному слою. Платина нанесена через прижимную маску (shadow mask). Материал мембраны — оксид алюминия

чаемых чипов позволит им с успехом конкурировать с “кремниевыми” элементами.

Проверка стабильности чипов с нагревателями из напыленной платины показала, что при непрерывном нагреве до рабочей температуры вплоть до 550 °С дрейф сопротивления нагревателя не превышает 3 % в год.

Применение микронагревателей из платины, нанесенных на мембраны из оксида алюминия, позволяет использовать такую конструкцию подложек не только для полупроводниковых, но и для термокаталитических сенсоров.

В таблице приведены основные характеристики предлагаемых сенсоров (термокаталитического и полупроводникового) в сравнении с их ближайшими функциональными аналогами TGS2611 и TGS 842 (фирма “Фигаро”, Япония).

На рис. 6 представлены результаты измерения мощности, необходимой для нагрева тонкопленочного платинового нагревателя, нанесенного на мембрану из оксида алюминия, сравнительно с мощностью, необходимой для нагрева близкого по площади нагревателя, нанесенного на мембрану из оксида/нитрида кремния [2]. Они, в общем, подтверждают результаты представленной выше оценки, согласно которой при 450 °С нагреватель на мембране из оксида алюминия потребляет примерно на 20...30 мВт больше в сравнении с нагревателем на мембране из оксида/нитрида кремния толщиной 1,5 мкм. Эта величина характеризует отток тепла по материалу мембраны из оксида алюминия. Характеристики на рис. 6 сняты для мембраны из оксида алюминия с диаметром 3 мм, толщиной 30 мкм. Размер нагревателя ~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.

Эти результаты можно считать удовлетворительными, особенно если учесть, что существующие

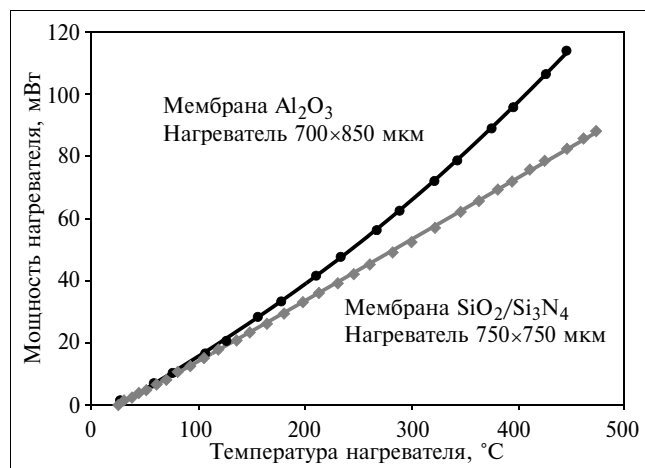


Рис. 6. Мощность нагревателя, необходимая для нагрева сенсора на мембране из оксида алюминия и на мембране из SiO₂/Si₃N₄

щие сейчас измерительные элементы потребляют более 280 мВт.

Кроме того, имеются определенные перспективы снижения потребляемой мощности до 50...65 мВт при рабочей температуре ~450 °С. Например, дальнейшее снижение потребляемой мощности возможно при уменьшении площади нагревателя до ~200 × 200 мкм. Эксперименты показали принципиальную осуществимость такой возможности.

На рис. 7 представлены результаты тестирования долговременной стабильности тонкопленочных платиновых нагревателей для сенсоров различных типов. Вариации сопротивления соответствуют колебаниям температуры воздуха в комнате в процессе измерений. Усредненный дрейф сопротивления нагревателя составляет менее 0,005 % в день.

Экстраполяция результатов показывает, что дрейф сопротивления нагревателя составляет 1—2 % в год. Эта величина достаточна для практического применения в химических сенсорах и более чем на порядок лучше, чем у нагревателей,

Сравнительные характеристики сенсоров

	Пленочный (термокаталитический)	Пленочный (полупроводниковый)	TGS 2611, «Фигаро», Япония	TGS 842, «Фигаро», Япония
Потребляемая мощность при 450 °С, мВт	60...70	50...60	≈ 280	835 (typical)
Толщина подложки, мкм	10...50	—	—	—
Время теплового отклика нагревателя, мс	50	—	—	—
Сопротивление нагревателя при комнатной температуре, Ом	15...100	15...100	59	30,0 ± 3,0
Дрейф параметров нагревателя, % в год	< 3	—	—	—
Размеры чипа, мм	6 × 6	—	—	—
Размеры горячей зоны, мкм	300 × 300	—	—	—
Материал нагревателя	Pt	—	—	—
Диапазон измерения концентрации анализируемого газа, %	0,1...5,0 горючие газы и пары	—	0,05...1,0 метан, пропан	0,05...1,0 метан, пропан

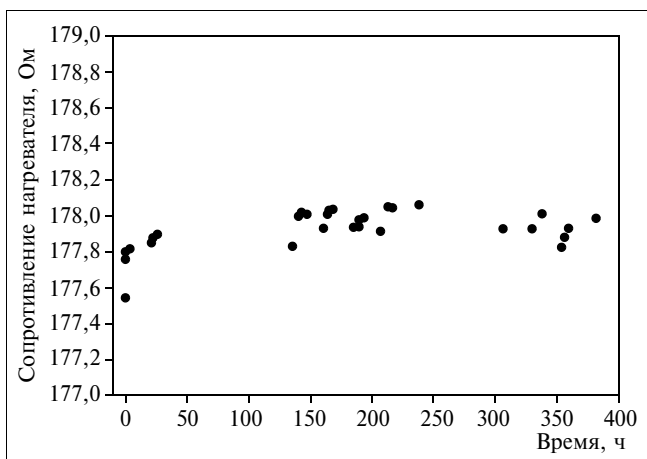


Рис. 7. Долговременная стабильность платинового нагревателя на мембране из оксида алюминия

выполненных на кремниевых подложках. Все вышперечисленное указывает на возможность использования таких нагревателей для термokatалитических и термокондуктометрических газовых сенсоров, а также 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. Повседневный опыт работы с мембранами показал, что при их толщине ~35 мкм механическая прочность вполне достаточна для проведения всех операций по толстопленочному нанесению чувствительных слоев.

Несколько слов о газочувствительности измерительных элементов как основной характеристике сенсора. В данном случае газочувствительные слои наносились 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. %). Чувствительный слой после нанесения сушился, а затем вжигался при 720 °С. Его толщина после вжигания составляла ~20 мкм.

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

Была также протестирована чувствительность предлагаемого микрочипа в термokatалитическом режиме. Для этого использовались подложки с нагревателем, но без зонда (см. рис. 4, б). В этом

режиме чувствительный слой служит катализатором, на котором происходит окисление метана, а измеряемой величиной является изменение температуры нагревателя. Диагностика изменения температуры проводилась по изменению сопротивления нагревателя, работающего в режиме платинового термометра сопротивления.

Термokatалитический режим работы сенсора, как известно, позволяет получить лучшую воспроизводимость результатов измерения при сравнительно высоких концентрациях метана (выше 0,1 %) в сравнении с полупроводниковым сенсором. Кроме того, для ряда применений термokatалитические сенсоры более привычны. Чувствительный слой для термokatалитического сенсора содержал 1 % Pd и 4 % Pt. В качестве носителя в нем использовался мелкодисперсный оксид алюминия с удельной поверхностью около 100 м²/г. При этом, относительное изменение сопротивления нагревателя составило примерно 1 % при концентрации метана 1 %. Это означает, что рассеяние тепла по мембране из оксида алюминия не препятствует применению ее для изготовления термokatалитических сенсоров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показана осуществимость нового подхода к изготовлению тонкопленочных измерительных элементов для датчиков состава и потока газа, давления и других величин. Суть состоит в применении нанокристаллических мембран из оксида алюминия, плотно закрепленных на рамке из монолитного керамического оксида алюминия. Эта достаточно дешевая технология может быть легко применена для массового производства различных типов сенсоров.

В процессе работы были протестированы термические и газочувствительные свойства измерительных элементов на основе унифицированных микронагревателей.

Мембраны продемонстрировали стабильность основных параметров вплоть до 800 °С.

Платиновые элементы сенсора, нанесенные магнетронным напылением через прижимные маски, обладают хорошей адгезией к поверхности мембраны из оксида алюминия и выдерживают неоднократный технологический нагрев выше 750 °С.

Мембрана и нагреватель имеют высокую долговременную стабильность при температуре 450 °С.

Показано, что мембрана хорошо выдерживает воздействие различных технологических процессов, связанных с трафаретной печатью (печать, сушка, вжигание).

Измерительные элементы для газовых сенсоров, в которых используются такие мембраны, потребляют мощность 60...70 мВт (50 мВт в перспективе) при детектировании метана в режиме

непрерывного нагрева и могут достигать среднего потребления электрической мощности до 4...5 мВт при импульсном нагреве. Это дает возможность успешного применения данных сенсоров в карманных и автономных приборах, работающих от батарей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vasiliev A. A., Pisliakov A. V., Zen M., et al. Gas sensors based on the combination of silicon micromachining and thick film technologies // 5-th East Asian Conference on Chemical Sensors, 2001, Nagasaki, Japan.
2. Васильев А. А., Писляков А. В., Зен М., et al. Газочувствительные приборы на микромашиной мембране: комбинация кремниевой технологии и технологии толстых пленок // Сенсор. — 2001. — № 1. — С. 16.
3. Vasiliev A. A., Pisliakov A. V., Zen M., et al. Membrane-type Gas Sensor with Thick Film Sensing Layer: Optimization of Heat Losses // Proc. of the 14-th European Conference on Solid State Transducers. — "Eurosensors 2000". — Copenhagen. — Denmark, 27–30 August 2000.

4. Vincenzi D., Butturi M. A., Guidi V., et al. Development of a low-power thick-film gas sensor deposited by screen-printing technique onto a micromachined hotplate // Sensors and Actuators, B: Chemical. — 2001. — Vol. 77 (1–2). — P. 95–99.
5. Vasiliev A. A., Eryshkin A. V., Yu D., et al. Thick film semiconductor combustible gas sensor with minimum power consumption // Proc. of the 10-th European Conference of Solid-State Transducers "Eurosensors-X". — Belgium, 1996. — P. 537.

Статья представлена Институтом прикладной и химической физики РАН "Курчатовский институт".

Алексей Андреевич Васильев — д-р техн. наук, ст. научн. сотрудник;

☎ (495) 196-70-95

E-mail: A-A-Vasiliev@yandex.ru

Ольга Сергеевна Гогиш-Клушина — инженер-технолог;

Сергей Юрьевич Гогиш-Клушин — технолог 1 категории;

Дмитрий Юрьевич Харитонов — канд. хим. наук, гл. специалист.

☎ (495) 196-70-31

E-mail: alecs@nfi.kiae.ru

□

УДК 681.586.74

ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ КОНСТРУКЦИИ И ПИТАЮЩЕГО НАПРЯЖЕНИЯ НА ПОГРЕШНОСТЬ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ

А. Г. Козлов, А. А. Щербакова

Исследованы зависимости выходного сигнала и погрешности агломеративного терموкаталитического датчика концентрации горючих газов от напряжения питания мостовой схемы включения для разных значений коэффициента черноты сравнительного элемента при разных концентрациях метана. Предложена математическая модель данных зависимостей.

ВВЕДЕНИЕ

В устройствах измерения и контроля дозврывных концентраций горючих газов широко используются термокаталитические датчики [1–4]. Принцип их действия основан на каталитическом окислении горючего газа и измерении связанного с этим повышения температуры носителя катализатора, обусловленного тепловой энергией, выделяющейся в результате этого окисления.

Разработка датчиков для измерения или контроля концентраций горючих газов требует правильного выбора термокаталитического чувствительного элемента (ЧЭ), схем питания, формирования и обработки сигнала датчика. В таких устройствах питающее напряжение обычно стабилизировано, однако в ряде случаев используется

нестабилизированное напряжение питания, например, в сигнализаторах горючих газов. Такие приборы имеют простую конструкцию, не требуют сложной настройки, надежны в работе и недороги.

Для более широкого применения термокаталитических датчиков, работающих без стабилизации питания, требуются разработка оптимальных конструкций и оценка влияния различных факторов на точность измерения концентрации газа.

КОНСТРУКЦИЯ, СХЕМА ВКЛЮЧЕНИЯ И ОСОБЕННОСТЬ РАБОТЫ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ДАТЧИКА

Из большого числа разновидностей термокаталитических датчиков наиболее перспективной считается конструкция, содержащая два сфериче-