

На правах рукописи

Веселов Денис Сергеевич

**ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МЕМБРАННЫХ КОНСТРУКЦИЙ
ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ДАТЧИКОВ КОНЦЕНТРАЦИИ ГАЗА**

05.27.01 – «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты,
микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Автор:



МОСКВА – 2013 г.

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете
«МИФИ» (НИЯУ МИФИ)

Научный руководитель: кандидат технических наук,
Воронов Юрий Александрович,
доцент кафедры «Микро- и нанoeлектроники»
НИЯУ «МИФИ», г. Москва

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
начальник лаборатории института прикладной
химической физики НИЦ “Курчатовский институт”
Васильев Алексей Андреевич

кандидат технических наук,
начальник научно-исследовательского комплекса
автоматизированных систем и информационных
технологий Академии государственной проти-
вожарной службы МЧС России
Лукьянченко Александр Андреевич

Ведущая организация: ФГУП «Научно-исследовательский физико-
химический институт имени Л. Я. Карпова»
(ФГУП «НИФХИ им. Л. Я. Карпова»)

Защита состоится 21 октября 2013 г. в 15-00 часов в аудитории К-608
на заседании диссертационного совета Д.212.130.02 Национального ис-
следовательского ядерного университета «МИФИ» по адресу: 115409,
г. Москва, Каширское шоссе, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Нацио-
нального исследовательского ядерного университета «МИФИ».

Автореферат разослан « 20 » сентября 2013 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в одном
экземпляре, заверенным печатью организации, по адресу НИЯУ «МИФИ».

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.т.н., профессор



П.К. Скоробогатов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность темы. Важнейшим критерием безопасности в современных промышленных и бытовых условиях, в условиях добычи полезных ископаемых и переработки сырья является осуществление постоянного сбора информации о химическом составе газообразных сред и своевременное выявление опасных концентраций токсичных и взрывоопасных газов. Для этих целей разработано множество различных датчиков концентрации газа, ключевыми элементами которых являются чувствительные элементы (ЧЭ). Непосредственное взаимодействие датчиков с исследуемой средой обеспечивает чувствительный слой (ЧС), формируемый на конструктивном основании ЧЭ. Именно ЧС во многом определяет характеристики датчиков и эффективность анализа газообразных сред в целом.

Для анализа газообразных сред широкое применение получили датчики, в которых измерение концентрации газа сопровождается предварительным нагревом ЧС, избирательно ускоряющим процессы, протекающие на поверхности и в объеме ЧС. Нагрев ЧС позволяет улучшить такие характеристики датчиков, как чувствительность, селективность и быстродействие за счёт получения температурных диапазонов измерения концентраций газов, в которых молекулы определяемых газов обладают наибольшей химической активностью по отношению к материалам ЧС. Рабочая температура ЧС для каждой комбинации материал ЧС – определяемый газ подбирается индивидуально и может достигать 1000°C. На возможность достижения высоких температур ЧС решающее влияние оказывает его теплообмен с окружающей средой через конструкцию ЧЭ. Отличительной особенностью конструкций ЧЭ таких датчиков является наличие нагревательного элемента и теплоизолирующей структуры, определяющей энергопотребление датчика и возможность его длительной эксплуатации от автономного источника питания.

Существует множество различных методов теплоизоляции ЧС, одним из которых является использование подвешенного монтажа ЧЭ за проволочные выводы в корпусе, применение которого отличается значительным рассеянием тепла из-за больших размеров ЧЭ. Другим методом теплоизоляции ЧС является использование конструкций на основе подвешенных миниатюрных элементов, полученных в полостях кремниевых подложек методом анизотропного травления кремния, для которых затруднительно сочетание с технологиями формирования ЧС и характерны низкие теплоизолирующие свойства. Известны мембранные конструкции на основе пористого кремния, пригодные к формированию ЧЭ групповыми метода-

ми, но также обладающие низкими теплоизолирующими свойствами. Более эффективными являются мембранные конструкции на основе пористого оксида алюминия, но для них неприменимо групповое изготовление.

Наиболее эффективными являются диэлектрические мембранные конструкции, формируемые анизотропным травлением кремния, обладающие лучшими теплоизолирующими свойствами в сравнении с существующими аналогами. Известен способ изготовления ЧЭ для датчиков концентрации газа на основе диэлектрических мембранных конструкций, который сводится к получению мембранных конструкций и последующему формированию ЧС нанесением капли суспензии, содержащей материал ЧС в виде порошка. Подобные способы формирования ЧС является нетехнологичными, отличаются сложностью контроля характеристик ЧС и их воспроизводимости в процессе изготовления, а также не обеспечивают требуемого уровня выхода годных. Нанесение ЧС групповыми методами на заранее сформированные диэлектрические мембраны неприемлемо из-за их хрупкости. Поэтому, в настоящее время не существует технологий группового изготовления ЧЭ для датчиков концентрации газа на основе диэлектрических мембранных конструкций, разработка которой является актуальной задачей и реализуется в рамках данной работы.

Работа соискателя выполнена на кафедре «Микро- и нанoeлектроники» НИЯУ МИФИ в рамках программ:

- Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 гг.», НИР по государственному контракту Министерства образования и науки РФ № П1008 от 27.05.2010г.: «Конструктивно – технологическая разработка универсальных тонкоплёночных структур в качестве конструктивной основы газочувствительных датчиков», государственный регистрационный № 0120-1059701, 2010-2012 гг.;
- «Участник молодежного научно-инновационного конкурса - 2011» «Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере»:
 - НИОКР по государственному контракту № 8994р/14043 от 19 апреля 2011г.: «Разработка технологии изготовления датчиков состава газа на тонких диэлектрических мембранах, полученных двухэтапным односторонним анизотропным травлением кремния», 2011 – 2012 гг.;
 - НИОКР по государственному контракту № 10837р/16938 от 13 августа 2012 г.: «Создание технологии изготовления диэлектрической мембранной конструк-

ции, полученной двухэтапным односторонним анизотропным травлением кремния, для группового производства высокоэффективных сорбционных датчиков состава газа», 2012 – 2013 гг.

Целью работы является улучшение метрологических характеристик датчиков концентрации газа путём разработки технологии группового изготовления диэлектрических мембранных конструкций для формирования чувствительных элементов. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Провести моделирование процессов импульсного нагрева и охлаждения для получения временного распределения температуры по площади мембран из различных диэлектрических материалов.
2. Получить и исследовать мембраны из диэлектрических материалов различного элементного состава, обосновать выбор наиболее пригодных к использованию в качестве теплоизолирующих мембран в рамках разрабатываемой технологии.
3. Провести исследование процессов анизотропного травления кремния, подобрать наиболее пригодные травящие составы и режимы травления для формирования необходимого рельефа в кремниевых подложках.
4. На основе проведённых исследований обосновать диэлектрическую мембранную конструкцию для чувствительных элементов датчиков концентрации газа.
5. На основе проведённых исследований разработать последовательность технологических операций группового изготовления диэлектрических мембранных конструкции для чувствительных элементов датчиков концентрации газа.
6. Получить при помощи разработанной технологии группового изготовления диэлектрические мембранные конструкции для чувствительных элементов датчиков концентрации газа и исследовать их характеристики.

Объекты и методы исследования. Объектами исследования являются диэлектрические мембраны, получаемые на поверхности кремниевых подложек, и технологические процессы их получения.

Моделирование процессов импульсного нагрева и охлаждения для получения временного распределения температуры по площади диэлектрических мембран проводилось с помощью пакета программ Sentaurus TCAD.

Исследование элементного состава диэлектрических пленок проводилось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрометре Kratos XSAM-800.

Исследование механических напряжений в диэлектрических мембранных пленках проводилось косвенным методом по их деформациям.

Исследование равномерности травления, бокового растрыва и соотношения скоростей травления кремния и термического окисла кремния в различных травящих составах проводилось методом измерения профиля поверхности на профилеметре VEECO Dektak 150.

Достоверность результатов в проведённых исследованиях подтверждается воспроизводимой технологией группового изготовления плёночных диэлектрических мембранных конструкций с заданными свойствами, корректностью применения методов измерения параметров, внутренней непротиворечивостью результатов измерений, опытом успешного применения диэлектрических мембранных конструкций:

- в ООО «Аналит-МИФИ» в рамках выполнения работ по государственному контракту № 9175/p14916 от 06.05.2011 для формирования металлооксидных чувствительных слоёв и получения чувствительных элементов для датчиков концентрации газа;
- в НИЯУ МИФИ в рамках выполнения ОКР по теме: «Разработка многоканальных газовых детекторов с повышенной чувствительностью, селективностью и стабильностью на основе нанокристаллических оксидов металлов (nano-MOX) с активацией поверхности для детектирования опасных газов» в рамках договора, выполняемого Российско-Европейским консорциумом, созданным для выполнения координированного проекта 7-й Рамочной программы научных исследований и технологических разработок Европейского Союза по направлению «Нанотехнологии и нанонауки, материалы и новые промышленные технологии» (FP7) и Роснауки, № СР-ФР 247768 S3 / 02.527.11.0008 для формирования чувствительных элементов датчиков концентрации газа на основе нанокристаллических оксидов металлов;
- в НИЯУ МИФИ на кафедре «Микро- и нанoeлектроники» для формирования металлооксидных чувствительных элементов датчиков водорода и постановки лабораторной работы «Полупроводниковый металлооксидный чувствитель-

ный элемент датчика водорода» по курсу «Микроэлектронные датчики и преобразователи».

- решениями авторитетных экспертных советов о присвоении автору статуса победителя при участии:
 - в 14-й Международной телекоммуникационной конференции молодых ученых и студентов «Молодежь и наука»;
 - в 10-м конкурсе молодежных инновационных проектов технопарка МИФИ;
 - в программе Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере «Участник молодежного научно-инновационного конкурса 2011»;
 - в 11-й Всероссийской выставке научно-технического творчества молодежи (медаль НТТМ № 15, от 30.06.2011 г.);
 - во Всероссийском конкурсе научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области технических наук в рамках Всероссийского фестиваля науки;
 - во 2-м Национальном конкурсе инновационных проектов (в специальной номинации государственной корпорации «РОСАТОМ»).

Научная новизна заключается в получение новой технологии группового изготовления диэлектрических мембранных конструкций для формирования чувствительных элементов датчиков концентрации газа совместимой, как с толстоплёночными, так и с тонкоплёночными технологиями группового формирования чувствительных слоёв. При этом получены следующие **научные результаты**:

1. Предложен новый способ формирования диэлектрических мембранных конструкций для чувствительных элементов датчиков концентрации газа, в основе которого лежит разделение анизотропного травления кремния на два этапа, позволяющий проводить все технологические этапы изготовления групповым методом.
2. Определены предпочтительные травящие составы, режимы их приготовления, а также режимы проведения процессов травления для формирования технологии группового изготовления диэлектрических мембранных конструкций. Для этого исследованы процессы анизотропного травления кремния в различных щелочных растворах.
3. Предложен способ формирования разноуровневого рельефа в подложках применением комбинации травлений в исследованных растворах, позволяющий

проводить разделение подложек на отдельные кристаллы по окончании процесса изготовления разламыванием по разделительным полосам и обеспечивающий жёсткость подложек на протяжении всего технологического цикла изготовления.

4. Выявлен, предпочтительный для формирования мембран на кремниевых подложках, состав мембранных плёнок и толщина подслоя термического окисла кремния. Для этого исследованы на предмет возникновения механических напряжений при нагреве мембранные конструкции с диэлектрическими плёнками различного элементного состава.
5. На основе проведённых исследований разработана диэлектрическая мембранная конструкция, представляющая собой кремниевую подложку со сквозной полостью, покрытой диэлектрической мембраной, оптимальный габаритный размер которой для разработанной технологии составляет 2×2 мм.

Практическая значимость работы определяется следующими результатами:

1. Предложен способ формирования диэлектрических мембранных плёнок реактивным магнетронным распылением на подслое термического окисла кремния толщиной 100 нм, обеспечивающий их защиту от контакта с травителем, но не способствующий возникновению критических механических напряжений в мембранах в процессе нагрева.
2. Проведено исследование различных режимов анизотропного травления кремния в растворах этилендиамина с добавлением пирокатехина, определены скорости травления кремния и термического окисла кремния, равномерности травления и периоды сохранения травящих свойств растворов. Получены растворы, позволяющие достигать равномерности травления кремния на уровне 1-2 мкм при глубине протрава более 150 мкм, проводить травление без образования V-образных канавок по периметру полостей травления и выпадения твёрдого осадка, локально блокирующего процесс травления.
3. Разработано устройство герметичной защиты подложек при одностороннем анизотропном травлении кремния, содержащее светодиод для контроля остаточной толщины кремния по изменению цвета мембран.
4. Разработано устройство стабилизации температуры и концентрации травителя при анизотропном травлении кремния, позволяющее повысить равномерность травления и обеспечить режимы плавного нагрева и охлаждения подложек в

устройстве герметичной защиты, чем снизить возникающие механических напряжений в подложке.

5. Получены теплоизолирующие диэлектрические мембранные конструкции для чувствительных элементов датчиков концентрации газа, на которых мощность нагрева чувствительного слоя до температуры 450°C составляет 30 мВт, а максимальная температура нагрева – 850°C.
6. Полученные, при помощи разработанной групповой технологии изготовления, диэлектрические мембранные конструкции применялись для формирования на их основе чувствительных элементов датчиков концентрации газа, используемых в рамках выполнения двух ОКР по государственным контрактам № 9175/p14916 от 06.05.2011 и № СР-ФР 247768 S3 / 02.527.11.0008, и для постановки лабораторных работ по курсу «Микроэлектронные датчики и преобразователи» на кафедре «Микро- и нанoeлектроники» НИЯУ МИФИ.
7. Получен патент РФ на изобретение № 2449412 «Способ изготовления универсальных датчиков состава газа».

Внедрение результатов работы.

1. Полученная диэлектрическая мембранная конструкция использовалась ООО «Аналит-МИФИ» в рамках выполнения работ по государственному контракту № 9175/p14916 от 06.05.2011 для формирования на её основе металлооксидных чувствительных слоёв и получения чувствительных элементов для датчиков концентрации газа.
2. Полученная диэлектрическая мембранная конструкция использовалась НИЯУ МИФИ в рамках выполнения ОКР по теме: «Разработка многоканальных газовых детекторов с повышенной чувствительностью, селективностью и стабильностью на основе нанокристаллических оксидов металлов (напо-МОХ) с активацией поверхности для детектировании опасных газов» в рамках договора, выполняемого Российско-Европейским консорциумом, созданным для выполнения координированного проекта 7-й Рамочной программы научных исследований и технологических разработок Европейского Союза по направлению «Нанотехнологии и нанонауки, материалы и новые промышленные технологии» (FP7) и Роснауки, № СР-ФР 247768 S3 / 02.527.11.0008 для формирования чувствительных элементов датчиков концентрации газа на основе нанокристаллических оксидов металлов.

3. Полученная диэлектрическая мембранная конструкция и использовалась на кафедре «Микро- и наноэлектроники» НИЯУ МИФИ для формирования на её основе металлооксидного чувствительного элемента датчика водорода и постановки лабораторной работы «Полупроводниковый металлооксидный чувствительный элемент датчика водорода» по курсу «Микроэлектронные датчики и преобразователи».

Основные положения и результаты, выносимые на защиту.

1. Новый способ группового изготовления диэлектрических мембранных конструкций для чувствительных элементов датчиков концентрации газа, основанный на формировании мембранной плёнки методом реактивного магнетронного распыления и формировании мембранной конструкции методом двухэтапного одностороннего анизотропного травления кремния.
2. Методика проведения анизотропного травления кремния с использованием чередования травлений в водных растворах гидроксида калия и этилендиамина с пирокатахином, позволяющая сохранить слой маскирующего термического оксида кремния на протяжении всего технологического цикла изготовления и достигать необходимой равномерности травления.
3. Методика формирования в подложках рельефа разного уровня на основном этапе анизотропного травления кремния, позволяющая проводить разделение подложек на отдельные кристаллы, по окончании технологического цикла изготовления чувствительных элементов, разламыванием по разделительным полосам и сохранять при этом жёсткость подложек на протяжении технологического цикла изготовления.
4. Методика формирования диэлектрических мембранных плёнок на кремниевых подложках реактивным магнетронным распылением на подслое термического оксида кремния толщиной 100 нм, обеспечивающий защиту мембранной плёнки от контакта с травителем, но не способствующий возникновению критических механических напряжений в мембранах в процессе нагрева.
5. Технология группового изготовления диэлектрических мембранных конструкций для чувствительных элементов датчиков концентрации газа совместима, как с толстоплёночными, так и с тонкоплёночными технологиями группового формирования чувствительных слоёв.

Личный вклад автора.

Общая постановка и обоснование задачи исследований, обсуждение полученных результатов, были выполнены автором совместно с научным руководителем.

Личный вклад автора заключается в разработке методики, проведение расчётов и моделирования процессов температурного распределения, исследовании процессов анизотропного травления, обосновании технологических режимов изготовления, выборе конструкции и материалов для её реализации, проведении практических работ по созданию и исследованию диэлектрической мембранной конструкции для чувствительных элементов датчиков концентрации газа.

Апробация работы.

Основные результаты диссертации докладывались:

- на ежегодных научных сессиях НИЯУ МИФИ (2011-2012);
- на международной конференции International Workshop on Sensor Technology (October 2010, Regensburg, Germany);
- на 14-й Международной телекоммуникационной конференции молодых ученых и студентов «Молодежь и наука»(февраль 2011, г. Москва);
- на 10-м конкурсе молодежных инновационных проектов технопарка МИФИ (февраль 2011, г. Москва);
- на 11-й Всероссийской выставке научно-технического творчества молодёжи (июнь 2011, г. Москва);
- на Всероссийском конкурсе научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области технических наук в рамках Всероссийского фестиваля науки (сентябрь 2011, г. Москва).

Опубликованные результаты.

По материалам диссертации опубликовано 14 научных работ, в том числе 4 в изданиях, рекомендованных ВАК РФ: «Датчики и системы», «Ядерная физика и инжиниринг», «Дизайн и технологии» и один патент РФ на изобретение.

В совместных работах автору принадлежит проведение расчётов, топологическое проектирование, исследование процессов анизотропного травления кремния, разработка технологического маршрута и отработка режимов процессов напыления, фотолитографии, химического травления, термического окисления, а также разработка конструктивных решений по односторонней герметизации образцов и

автоматизации процесса анизотропного травления, выполнение экспериментальных работ по изготовлению диэлектрической мембранной конструкции.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, 5-х приложений и списка литературы, включающего 224 наименования. Общий объем диссертации составляет 151 страницу, включая 61 рисунок и 4 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, перечислены основные положения, выносимые на защиту, показана научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, приведены сведения об апробации результатов, публикациях, структуре и объёме диссертации.

В первой главе определены существующие термины, обозначающие и характеризующие приборы, компоненты и элементы систем газового анализа. Сделан краткий литературный обзор современных методов анализа газообразных сред, приведена классификация датчиков концентрации газа и сформулированы современные требования к ним, представлены известные теплоизолирующие конструкции для ЧЭ датчиков концентрации газа и технологии их получения, а также приведены их характеристики. На основе литературного обзора сформулированы основные задачи диссертационной работы.

Во второй главе проведено моделирование процессов временного распределения температуры при помощи программного комплекса проектирования Synopsys TCAD [1] на диэлектрических мембранах из оксида кремния, нитрида кремния, а также четырёхслойной плёнки, сформированной из слоёв оксида и нитрида кремния одинаково толщины - 0,5 мкм. Размер моделируемых диэлектрических мембран составляет 1×1 мм, а толщина 2 мкм. На платиновый резистивный нагревательный элемент в виде меандра с шириной полосы 20 мкм, длиной 2,95 мм, площадью нагреваемой области $0,3 \text{ мм}^2$ и толщиной плёнки платины 0,5 мкм подавался прямоугольный импульс напряжением 0,9 В и длительностью 100 мс.

Получены зависимости температуры от координат X и Y для различных времён нагрева и охлаждения и зависимости температуры от времени для различных координат X и Y. Построены графики зависимости температуры от координат X

для мембран из различных материалов в момент времени, соответствующий достижению максимальной температуры нагрева и графики зависимости температуры от времени в центре мембран, представленные на рис. 1 и 2 соответственно.

Для всех моделируемых мембран получены значения времени стабилизации температуры в процессе нагрева. Для мембран из SiO_2 оно составило около 100 мс, для мембран из Si_3N_4 – 40 мс, для четырёхслойных мембран из SiO_2 и Si_3N_4 – 70 мс соответственно. Для всех материалов мембран получены значения максимальных температур нагрева:

- SiO_2 - 590°C (100-120 мс с начала цикла нагрева);
- Si_3N_4 - 140°C (40-120 мс с начала цикла нагрева);
- SiO_2 - Si_3N_4 - 210°C (70-120 мс с начала цикла нагрева).

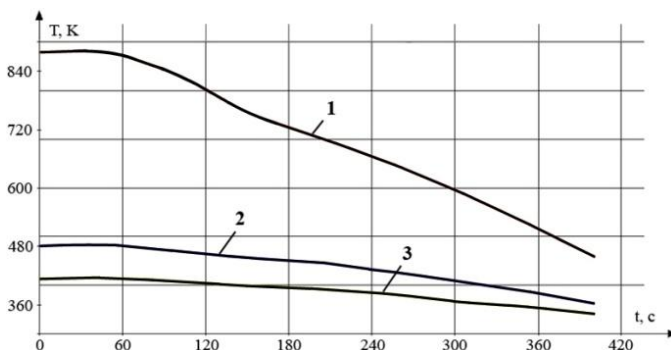


Рис. 1. Зависимости температуры от координат X для различных материалов мембран: 1 – SiO_2 ; 2 – 4-хслойная плёнка из SiO_2 и Si_3N_4 ; 3 – Si_3N_4 .

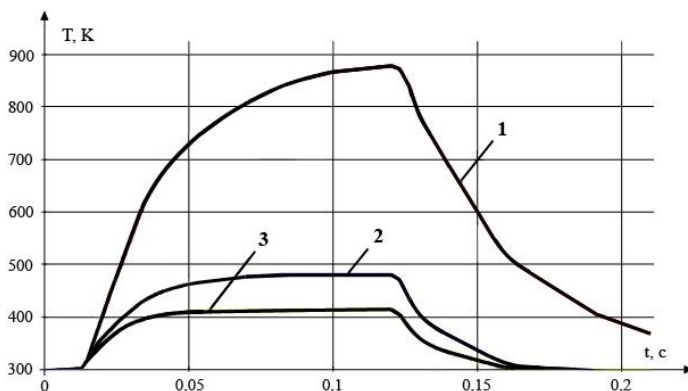


Рис. 2. Зависимость температуры от времени в центре мембран из различных материалов: 1 – SiO_2 ; 2 – 4-хслойная плёнка из SiO_2 и Si_3N_4 ; 3 – Si_3N_4 .

Лучшей теплоизолирующей способностью отличаются мембраны из оксида кремния, но для них характерна длительная стабилизация температуры, повышение которой проходит на протяжении практически всего периода длительности приложенного импульса. Минимальное значение времени стабилизации температуры характерно для мембран их нитрида кремния, но такие мембраны значительно уступают по теплоизолирующей способности. В процессе моделирования выявлено, что заданная мембранная конструкция по соотношению размеров мембраны и площади нагревателя не является оптимальной. Графики зависимости температуры от координат свидетельствуют об отводе тепла через кремниевую подложку. Оптимизация конструкции возможна за счёт увеличения площади мембраны или уменьшения площади нагревательного элемента.

Проведено формирование диэлектрических плёнок различного элементного состава методом реактивного магнетронного распыления на подслои термического оксида кремния. Исследование состава плёнок проводилось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на электронном спектрометре XSAM-800, фирма Kratos. Проведено формирование мембран анизотропным травлением кремния. Проведено исследование механических напряжений в диэлектрических мембранах косвенным методом по их деформациям при нагреве. Состав мембранных плёнок, менее остальных подверженных возникновению механических напряжений, близок по соотношению основных элементов к $\text{Si}:\text{O}:\text{N} = 2:1:1$. Распылять плёнки необходимо на подслои термического оксида кремния толщиной не более 100 нм, обеспечивающий требуемый уровень адгезии и защиты мембранной плёнки от контакта с травителем, но не способствующий возникновению критических механических напряжений.

В третьей главе проведено исследование процессов анизотропного травления кремния в водных растворах КОН, гидроокиси тетраметиламмония (ТМАН) и растворах на основе этилендиамина (ЭДА) и пирокатехина (ПКХ), подобраны травящие составы и выработаны режимы травления для формирования диэлектрической мембранной конструкции [2,3].

Исследован процесс анизотропного травления кремния в плоскости (100) в водном растворе КОН. Наиболее пригодным составом травителя на основе КОН для реализации разрабатываемой технологии является, постоянный в течение двух суток при комнатной температуре, водный раствор КОН (30%, $\rho = 1,242 \text{ г/см}^3$ при $T = 20^\circ\text{C}$), а диапазон температур травления – $90 - 100^\circ\text{C}$. В данном диапазоне тем-

ператур скорость травления кремния изменяется от $V_{\text{Si}} = (2,34 \pm 0,03)$ мкм/мин для 90°C до $V_{\text{Si}} = (3,14 \pm 0,05)$ мкм/мин для 100°C [4]. Скорость травления маскирующего слоя термического окисла кремния изменяется в диапазоне от $V_{\text{SiO}_2} = (9,6 \pm 0,15) \times 10^{-3}$ мкм/мин для 90°C до $V_{\text{SiO}_2} = (13,53 \pm 0,25) \times 10^{-3}$ мкм/мин для 100°C . Профиль поверхности травления получен на профилометре Dektak 150 производства компании VEECO. Локальная неравномерность и неравномерность травления по всей площади пластины составляет 1-2 мкм. Водный раствор КОН (30%) пригоден для быстрого формирования протравов на основном этапе анизотропного травления кремния, но для сохранения маскирующего термического окисла кремния на протяжении всего технологического цикла изготовления его необходимо использовать в комбинации с травлением в одном из растворов органических щелочей.

Исследован процесс анизотропного травления кремния в водном растворе (ТМАН) (25%), в температурных режимах 70 - 100 °С. Лучшие результаты по равномерности поверхности травления получены в температурных режимах 80-90 °С. Локальная неравномерность и неравномерность травления по всей площади подложки при травлении на глубину 150 мкм составляет 1-2 мкм. Для растворов ТМАН характерно присутствие V-образных канавок глубиной около 2-3 мкм по периметру области травления. Выявлено, что полученные магнетронным распылением диэлектрические мембранные плёнки не отличаются стойкостью к травлению в водном растворе ТМАН (25%) во всём диапазоне исследуемых температур. Также выявлено, что для водного раствора ТМАН (25%) характерна нестабильность скорости травления кремния на протяжении процесса. Получены зависимости скоростей травления кремния в водном растворе ТМАН (25%) от времени для различных температур, представленные на рис. 3. Преимуществом ТМАН перед аналогами является скорость травления маскирующего термического окисла кремния, которая в исследуемом диапазоне температур составляет $V_{\text{SiO}_2} = (1,45 \pm 0,30) \times 10^{-5}$ мкм/мин.

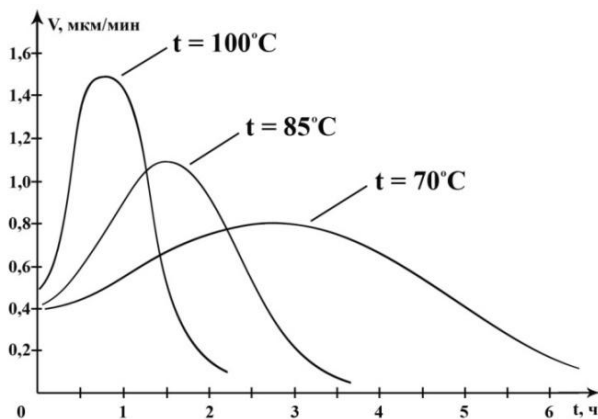


Рис. 3. Зависимости скоростей травления кремния от времени травления.

При исследовании травления кремния в растворах ЭДА и ПКХ для активизации травящих свойств растворов применялось их окисление методом барботирования кислородом при комнатной температуре и с её повышением и добавление в растворы воды. Окисление растворов с малыми концентрациями ПКХ не даёт эффективной активизации их травящих свойств и даёт одинаковый результат, как при комнатной температуре, так и при её повышении. При длительном травлении как в окисленных, так и в исходных растворах на многих образцах образовывался твёрдый осадок, локально блокирующий травление. Выявлено, что после удаления естественного окисла кремния из областей травления, применение промывки в подогретом ацетоне позволяет снизить интенсивность образования осадка. Для окисленных растворов лучшие травящие свойства получены при соотношении ЭДА : ПКХ = 75% : 25% по массе. Локальная неравномерность травления на глубину 150 мкм составляет 2 мкм, а неравномерность травления по всей площади подложки около 7 мкм. Глубина V-образных канавок по периметру области травления составила 2 – 3 мкм. Окисленные растворы на основе ЭДА и ПКХ не пригодны к применению для формирования мембранных конструкций из-за значительной неравномерности травления. Получены зависимости скорости травления кремния от времени окисления растворов с различной концентрацией ПКХ, представленные на рис. 4. Для растворов на основе ЭДА и ПКХ характерна нестабильность скорости травления кремния на протяжении процесса.

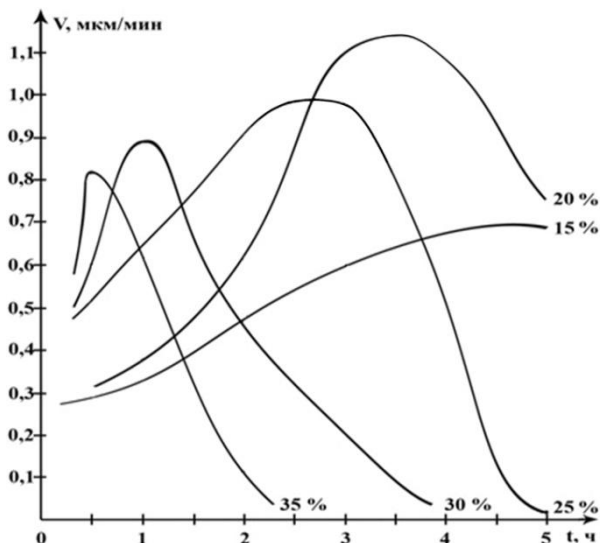


Рис. 4. Зависимости скорости травления кремния от времени окисления растворов с различной концентрацией ПКХ.

Для водных растворов ЭДА и ПКХ характерна более эффективная активизация травящих свойств и дольше их сохранение, но для этого необходимо проводить длительное настаивание растворов (2-3 суток), что также способствует обеспечению лучшей равномерности травления. Исследованы водные растворы ЭДА (в массовой доле 55-75 %) с добавлением ПКХ (в массовой доле 10-25 %) и воды (в массовой доле 10-35 %). Выявлено, что для растворов на основе ЭДА и ПКХ с добавлением воды вместо окисления, характерна большая скорость травления кремния и лучшая равномерность поверхности травления [5]. Лучшие результаты травления получены для раствора ЭДА:ПКХ:Н₂О=55%:20%:25% (по массе, ρ = 1,055 г/см³). Травление кремния в данном растворе не сопровождается образованием v-образных канавок по периметру полости и твёрдого осадка, локальная неравномерность поверхности травления составляет около 1 мкм на глубине протравы 150 мкм и неравномерность по всей площади подложки 2 мкм. Диэлектрические плёнки из оксинитрида кремния, полученные реактивным магнетронным распылением, обладают стойкостью к травлению в данном растворе. Скорость травления термического окисла кремния для исследуемых водных растворов не превышала $V_{SiO_2} = 5 \times 10^{-4}$ мкм/мин. Особенностью анизотропного травления

кремния в водных растворах ЭДА и ПКХ является низкое значение соотношения скоростей травления плоскостей (100) и (111) которое составляет около 30, что необходимо учесть на этапе разработки мембранной конструкции. Полученный водный раствор ЭДА и ПКХ пригоден к использованию на этапах анизотропного травления кремния для формирования диэлектрических мембранных конструкции.

В четвёртой главе проведена разработка и топологическое проектирование при помощи программы Layout View диэлектрической мембранной конструкции для ЧЭ датчиков концентрации газа [6-11]. Главным технологическим решением для получения мембранной конструкции является разделение процесса анизотропного травления кремния на 2 этапа: основной и завершающий [12]. На основном этапе формируется протрав разделительных полос на глубину 20-30% и полостей под образование мембран на глубину 85-90% толщины подложки. На завершающем этапе, после формирования элементов металлизации и ЧС, травлением с защитой лицевой стороны подложек вытравливается остаточный слой кремния. Это позволяет минимизировать воздействие травителя на устройство защиты и сохранить жёсткость подложек на протяжении всего технологического цикла изготовления.

Разработка и топологическое проектирование проводилось для реализации мембранной конструкции на кремниевых подложках диаметром 76 мм, толщиной 380 мкм, ориентации (100). Изготовлено 7 фотошаблонов. Первый и второй содержат рисунки меток, предназначенных для взаимной ориентации лицевой и обратной сторон подложек. Третий содержит рисунок полостей под образование мембран четырёх размеров: 1,5×1,5 мм, 2×2 мм, 2,5×2,5 мм, 3×3 мм (для выявления оптимального размера мембран). Четвёртый содержит рисунок разделительных полос. Комплект из четырёх фотошаблонов позволяет на основном этапе анизотропного травления, сформировать, представленный на рис. 5, рельеф в подложке.

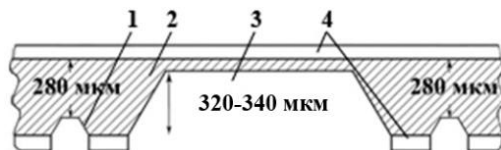


Рис. 5. Рельеф подложки, полученный на основном этапе анизотропного травления: 1 – разделительная полоса; 2 – подложка; 3 – полость под образование мембраны; 4 – слой маскирующего термического SiO_2 .

Протрав разного уровня формируется частичным стравливанием слоя маскирующего термического окисла кремния в областях разделительных полос перед основным этапом анизотропного травления.

Пятый фотошаблон содержит рисунок платиновых резистивных нагревательных элементов, формируемых магнетронным распылением и взрывной фотолитографией. Ширина полосы нагревательного элемента составляет 50 мкм, площадь рабочей области 0,0875 мм², что составляет 1-4% площади мембран. При толщине платины около 150 нм, сопротивление нагревательного элемента составляет 131,5 Ом. Шестой фотошаблон содержит рисунок контактов к ЧС, резистивных датчиков температуры, контактных выводов и контактных площадок ко всем элементам металлизации, также формируемых магнетронным распылением и взрывной фотолитографией из золота [13]. Седьмой фотошаблон содержит рисунок контактных окон к ЧС и контактным площадкам ко всем элементам металлизации, формируемых изотропным травлением в слое изолирующего диэлектрика. Изображение элементов металлизации нагреваемой области мембранной конструкции, представлено на рис. 6.

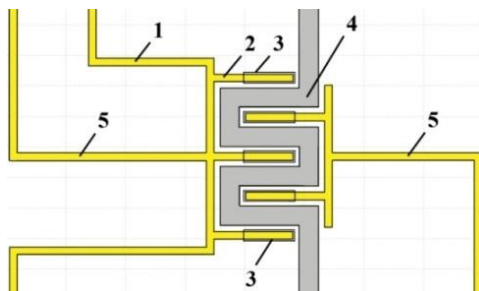


Рис. 6. Нагреваемая область мембранной конструкции: 1 – резистивный датчик температуры; 2 – контакт к ЧС; 3 – контактное окно в изолирующем диэлектрике; 4 – нагревательный элемент; 5 – вывод к контактам к ЧС.

Комплект изготовленных фотошаблонов позволяет получить диэлектрическую мембранную конструкцию для ЧЭ датчиков концентрации газа, структура которой представлена на рис 7.

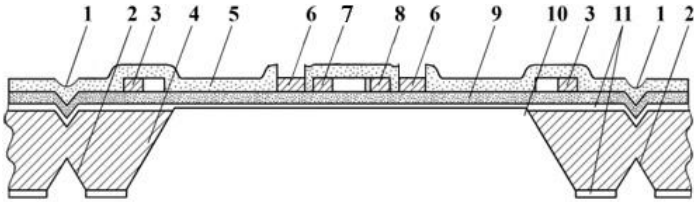


Рис. 7. Диэлектрическая мембранная конструкция: 1 - метка совмещения; 2 - разделительная полоса; 3,7 - датчик температуры; 4 - подложка; 5 - слой изолирующего диэлектрика; 6 - контакт к ЧС; 8 - нагревательный элемент; 9 - мембрана; 10 - полость под образование мембраны; 11 - слой термического окисла кремния.

В пятой главе представлена разработанная технология группового изготовления диэлектрических мембранных конструкций для ЧЭ датчиков концентрации газа и приведены рекомендации к её проведению, получены диэлектрические мембранные конструкции и исследованы их характеристики. Для защиты лицевой стороны подложек в процессе травления разработано устройство защиты [4], для автоматизации процесса травления разработано устройство стабилизации температуры и концентрации травителя [14].

Последовательность технологических операций:

1. Формирование слоя маскирующего термического окисла кремния.
2. Первая двухсторонняя фотолитография. Формирование рисунка разделительных меток на обеих сторонах подложек для их взаимного совмещения.
3. Двустороннее изотропное травление маскирующего термического окисла кремния.
4. Вторая односторонняя фотолитография. Формирование рисунка полостей под образование мембран на обратной стороне подложек.
5. Одностороннее изотропное травление маскирующего термического окисла кремния.
6. Третья односторонняя фотолитография. Формирование рисунка разделительных полос на обратной стороне подложек.
7. Одностороннее изотропное травление маскирующего термического окисла кремния не на всю толщины.
8. Основной этап анизотропного травления кремния.
 - 8.1 Анизотропное травление кремния в водном растворе ЭДА с ПКХ.
 - 8.2 Анизотропное травление кремния в водном растворе КОН.

9. Одностороннее изотропное травление маскирующего термического окисла кремния по лицевой стороне подложек до остаточной толщины 100 нм.
10. Реактивное магнетронное распыление диэлектрической мембранной плёнки SiON.
11. Формирование платиновых нагревателей.
 - 11.1 Четвёртая фотолитография. Формирование рисунка нагревателей.
 - 11.2 Магнетронное распыление слоя платины.
 - 11.3 Проведение взрыва.
12. Реактивное магнетронное распыление. Формирование слоя изолирующего диэлектрика SiON.
13. Формирование контактов к ЧС, датчиков температуры в центре мембраны и на периферийной части ЧЭ, контактных площадок ко всем элементам структуры ЧЭ из золота.
 - 13.1. Пятая фотолитография. Формирование рисунка.
 - 13.2. Магнетронное распыление слоя золота.
 - 13.3. Проведение взрыва.
14. Реактивное магнетронное распыление. Формирование слоя изолирующего диэлектрика SiON.
15. Вскрытие окон к контактным площадкам и контактам к ЧС.
 - 15.1. Шестая фотолитография. Формирование рисунка контактных окон.
 - 15.2. Изотропное травление слоя изолирующего диэлектрика.
16. Формирование ЧС.
17. Завершающий этап анизотропного травления кремния в водном растворе ЭДА и ПКХ.
18. Разделение подложек на отдельные кристаллы разламыванием по разделительным полосам.

Для полученных диэлектрических мембранных конструкций были измерены значения сопротивлений элементов металлизации. Среднее значение сопротивления резистивных нагревателей при комнатной температуре составило $(141,32 \pm 14,01)$ Ом. Проведено исследование характеристик диэлектрических мембранных конструкций. Средняя мощность нагрева до температуры 450°C составила $(30,3 \pm 2,1)$ мВт. Максимальная полученная температура составила 850°C . Средняя мощность нагрева до температуры 850°C составила $(103,5 \pm 18,1)$ мВт.

Проведены исследования мембранных конструкции на предмет повреждения мембран при нагреве и охлаждении. Повреждения выявлены у незначительного количества мембранных конструкций с мембранами большего размера, что свидетельствует о высоком уровне стойкости мембран к разрушениям. В процессе нагрева максимальная температура на подложках мембранных конструкций составляла $T_{\text{н}} = (50 \pm 8) \text{ }^{\circ}\text{C}$. Для исследованных диэлектрических мембран размером более чем $2 \times 2 \text{ мм}$, с нагревательным элементом представленной конструкции, габаритный размер мембран незначительно влияет на изменение теплоизолирующих свойств, но в значительной степени уменьшает выход годных и способствует снижению стойкости мембран к разрушениям и деформациям в процессе нагрева. Поэтому оптимальный размер мембран для разработанной мембранной конструкции и технологии её группового изготовления составляет $2 \times 2 \text{ мм}$.

Заключение

Разработана технология группового изготовления диэлектрических мембранных конструкций для формирования чувствительных элементов, обеспечивающих улучшение метрологические характеристики датчиков концентрации газа. Полученные диэлектрические мембранные конструкции за счёт обеспечения лучшей теплоизоляции чувствительного слоя позволяют снизить мощность его нагрева до 450°C , в сравнении с теми существующими аналогами, для которых доступна групповая технология изготовления, более чем в 5 раз и вдвое, в сравнении с существующими аналогами, для которых не приемлема групповая технология изготовления.

Основные научные результаты диссертации заключаются в следующем:

1. Проведено моделирование и анализ временного температурного распределения по площади мембран на основе плёнок из оксида кремния, нитрида кремния и четырёхслойной пленки из поочередно сформированных слоёв оксида и нитрида кремния. Выявлено, что лучшими теплоизолирующими свойствами отличаются плёнки из оксида кремния, но для них характерна длительная стабилизация рабочей температуры. Минимальное значение времени стабилизации температуры характерно для мембран из нитрида кремния, но такие мембраны уступают по теплоизолирующей способности мембранам из оксида кремния.

2. Получены и исследованы на предмет возникновения механических напряжений при нагреве мембраны из диэлектрических плёнок различного элементного состава. Выявлено оптимальное соотношение компонентов для получения механически не напряжённых плёнок, не подверженных разрушениям в процессе нагрева до высоких температур и стойких к травлению в полученном растворе этилендиамина с добавлением пирокатехина, которое составило $\text{Si}:\text{O}:\text{N} = 2:1:1$.
3. Проведено исследование режимов анизотропного травления кремния в водных растворах гидроксида калия, гидроксида тетраметиламмония, этилендиамина с добавлением пирокатехина, получены предпочтительные травящие составы и режимы проведения травления для формирования технологии группового изготовления диэлектрических мембранных конструкций: применение комбинации травлений в водном растворе КОН (30%) и растворе этилендиамин : пирокатехин : вода = 55% : 20% : 25%.
4. Разработана теплоизолирующая диэлектрическая мембранная конструкция для чувствительных элементов датчиков концентрации газа, представляющая собой кремниевую подложку со сквозной полостью, покрытой диэлектрической мембраной размером 2×2 мм, на которой расположен резистивный нагревательный элемент из платины, площадь нагреваемой области которого составляет $0,0875 \text{ мм}^2$, резистивные датчики температуры и контакты к чувствительному слою из золота. Выявлено, что, при использовании нагревательного элемента тех же размеров, увеличение размера мембран не способствуют значительному улучшению теплоизолирующих свойств мембранной конструкции, но значительно снижает выход годных мембранных конструкций на этапе анизотропного травления кремния.
5. Разработана технология изготовления диэлектрических мембранных конструкций, основанная на реактивном магнетронном распылении плёнок на подслое термического окисла кремния толщиной 100 нм и двухэтапном одностороннем анизотропном травлении кремниевых подложек. В отличие от существующих аналогов, разработанная технология позволяет формировать чувствительные слои до образования мембран и производить разделение пластин на отдельные кристаллы по окончании процесса изготовления разламыванием по разделительным полосам, за счёт чего является групповой совместимой, как с

толстоплёночными, так и с тонкоплёночными технологиями группового формирования чувствительных слоёв.

Основные практические результаты диссертации заключаются в следующем:

1. Проведено исследование анизотропного травления кремния в растворах на основе этилендиамина с добавлением пирокатехина, определены скорости травления кремния и термического окисла кремния, равномерности травления, периоды сохранения травящих свойств растворов. Получены растворы, позволяющие достигать равномерности травления на уровне 1-2 мкм при глубине протрава более 300 мкм, проводить травление без образования V-образных канавок по периметру полостей травления и избегать выпадения твёрдого осадка, локально блокирующего процесс травления.
2. Разработано устройство герметичной защиты лицевой стороны подложек с нанесёнными чувствительными слоями от контакта с травителем при проведении анизотропного травления кремния, представляющее собой фторопластовую кассету из основания и прижимного кольца между которыми с использованием химически и термостойких уплотнений зажимается подложка. Кассета оборудована каналом для отвода избыточного давления и светодиодом для контроля остаточной толщины кремния.
3. Разработано устройство стабилизации температуры и концентрации травителя при анизотропном травлении, представляющие собой герметичную водяную баню, оборудованную системой конденсации испарившихся компонентов травителя и системами подачи подогретых травителя и воды. Устройство обеспечивает требуемую равномерность травления и режимы плавного нагрева и охлаждения подложек в устройстве герметичной защиты, чем способствует снижению возникающих механических напряжений в подложках.
4. Получены диэлектрические мембранные конструкции для чувствительных элементов датчиков концентрации газа, для которых мощность нагрева рабочей области до температуры 450°C составляет 30 мВт, а максимальная температура нагрева около 850°C. Мембранные конструкции отличается высоким уровнем теплоизоляции и стойкостью к разрушениям в процессе нагрева и охлаждения.
5. Полученные, при помощи разработанной групповой технологии изготовления, диэлектрические мембранные конструкции применялись для формирования на их основе чувствительных элементов датчиков концентрации газа, использу-

мых в рамках выполнения двух ОКР по государственным контрактам № 9175/p14916 от 06.05.2011 и № СР-ФР 247768 S3 / 02.527.11.0008, и для постановки лабораторных работ по курсу «Микроэлектронные датчики и преобразователи» на кафедре «Микро- и нанoeлектроники» НИЯУ МИФИ.

6. Получен патент РФ на изобретение № 2449412 «Способ изготовления универсальных датчиков состава газа».

Описанные положения диссертации представлены в следующих работах:

1. Веселов Д.С., Воронов С.А., Воронов Ю.А., Щербинин А.А. Использование программы TCAD для теплового моделирования мембранных структур газовых датчиков. // Научная сессия НИЯУ МИФИ – 2012. Сборник научных трудов - М., 2012, Том 1, с.123.
2. Веселов Д.С., Орлова Л.К. Исследование процесса травления кремния в ацетамиде. // Научная сессия НИЯУ МИФИ – 2011. Сборник научных трудов – М., 2011, Том 1, с.131.
3. Веселов Д.С., Бочкарёва В.В., Воронов Ю.А., Б.И. Подлепещкий и др. Конструктивно-технологические характеристики датчиков ускорения на основе МЭМС – технологий. // Датчики и системы. 2012. № 11, с. 68 – 77 (из перечня изданий, рекомендованных ВАК).
4. Веселов Д.С. Механическое средство защиты для формирования микроэлектронных структур методом одностороннего химического травления. // Научная сессия НИЯУ МИФИ – 2011. Сборник научных трудов – М., 2011, Том 1, с. 129.
5. Веселов Д.С., Бекштрёв Е.В., Ванюхин К.Д., Сапрыкин Д.В. Химическое травление кремния в окисленном растворе диаминоэтана с добавлением пирокатехина. // Научная сессия НИЯУ МИФИ – 2012. Сборник научных трудов – М., 2012, Том 1, с. 124.
6. Веселов Д. С., Воронов Ю. А. Многоцелевая экономичная технология пригодная для массового производства высокочувствительных газовых наносенсоров для выявления токсичных и взрывоопасных газов в промышленных и бытовых условиях, в условиях горных выработок, добычи полезных ископаемых и переработки сырья. // В кн.: Сборник аннотаций научно-исследовательских работ победителей и призёров Всероссийского конкурса научно-исследовательских

- работ студентов и аспирантов в области технических наук в рамках Всероссийского фестиваля науки – М., 2011, с. 265-274.
7. Веселов Д. С., Воронов С. А., Воронов Ю. А. и др. Технология получения диэлектрических мембранных структур для интегральных газочувствительных датчиков. // Датчики и системы. 2011, № 7, с. 38-42 (из перечня изданий, рекомендованных ВАК).
 8. Веселов Д.С., Воронов С.А., Воронов Ю.А., Орлова Л.К.. Получение тонких диэлектрических мембранных структур на кремниевой подложке методом реактивного магнетронного распыления и последующего анизотропного травления. // Научная сессия НИЯУ МИФИ – 2011. Сборник научных трудов – М., 2011, Том 1, с. 129.
 9. Веселов Д.С., Воронов Ю.А. Технология изготовления высокочувствительного датчика состава газа на тонкоплёночной диэлектрической мембране. // Научная сессия НИЯУ МИФИ – 2011. XIV Международная телекоммуникационная конференция молодых ученых и студентов "Молодежь и наука". Сборник научных трудов – М., 2011, часть 1, с. 174-176.
 10. Веселов Д.С., Воронов Ю.А. Технология изготовления универсальной диэлектрической мембранной конструкции для восстанавливаемых сорбционных газовых сенсоров. // Дизайн и технологии. 2012. № 31, с. 74-81 (из перечня изданий, рекомендованных ВАК).
 11. Веселов Д.С., Воронов Ю.А., Бочкарёва В.В., Воронов С.А. и др. Сорбционные газовые датчики на основе диэлектрической мембранной конструкции. // Ядерная физика и инжиниринг. 2013. Том 4, №1, с. 10-16 (из перечня изданий, рекомендованных ВАК).
 12. Веселов Д. С., Воронов Ю. А., Воронов С. А., Орлова Л. К. Способ изготовления универсальных датчиков состава газа. // Патент РФ №2449412, МПК Н 01 L 21/306, приоритет 20.12.10.
 13. Vasiliev A. A., Veselov D. S., Voronov Yu. A. et al. MEMS gas sensors with low power consumption. // In the coll.: International Workshop on Sensor Technology. October 2010. Regensburg, Germany. – P. 42-46.
 14. Веселов Д.С. Химическое травление с использованием метода стабилизации температуры и концентрации травителя. // Научная сессия НИЯУ МИФИ – 2011. Сборник научных трудов – М., 2011, Том 1, с. 130.