



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94119889.8

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

G01N 27/12

[43]公开日 1995年11月22日

[22]申请日 94.12.4

[30]优先权

[32]93.12.4 [33]KR[31]26474 / 1993

[71]申请人 株式会社金星社

地址 韩国汉城

[72]发明人 尹童铉 李圭晶 洪炯基

朴炫洙 权哲汉 申铉雨

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 杨 梧

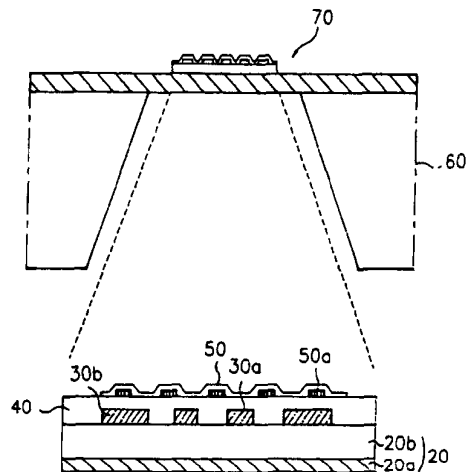
H01L 49/00

说明书页数: 10 附图页数: 5

[54]发明名称 低功率消耗型薄膜气体传感器及其制造方法

[57]摘要

一种低功率消耗型薄膜气体传感器及其制造方法。该气体传感器包括一个在其一侧的中部有一窗口的硅衬底、在硅衬底一侧上形成了除了窗口以外的掩模材料、在衬底另一侧上由一个腐蚀停止层和一个玻璃膜形成的支承膜、在支承膜上面对窗口并列配置的加热器和温度传感器、在支承膜上形成的层间绝缘膜以覆盖加热器和温度传感器、在层间绝缘膜上形成的传感膜电极, 以及一个在层间绝缘膜上形成的传感膜以覆盖对一种特定气体进行检测的传感电极。



< 35 >

(BJ)第 1456 号

# 权 利 要 求 书

---

1、一种低功率消耗型薄膜气体传感器，包括：

一硅衬底，在其一侧的中央部分有一个窗口；

掩膜材料，在硅衬底的一侧除了窗口以外的部分形成；

一个支承膜，由在衬底的另一侧上的一个腐蚀停止层和一个玻璃膜所形成；

加热器和温度传感器，平行配置在面向窗口的支承膜上，所述加热器和温度传感器具有一个固定长度的热生成部件；

一个层间绝缘膜，形成于支承膜上以覆盖住加热器和温度传感器，传感膜电极形成于层间绝缘膜上；

传感膜，形成于层间绝缘膜上，以便覆盖住传感膜电极，对一种特定气体进行检测。

2、如权利要求1所述的薄膜气体传感器，其特征在于，采用氮化硅膜作为掩膜材料。

3、如权利要求2所述的薄膜气体传感器，其特征在于，该氮化硅膜的厚度为500埃至2500埃。

4、如权利要求1所述的薄膜气体传感器，其特征在于，利用氮化硅膜作为支承膜的腐蚀停止层。

5、如权利要求4所述的薄膜气体传感器，其特征在于，该氮化硅膜的厚度为500埃至2500埃。

6、如权利要求1所述的薄膜气体传感器，其特征在于，采用PSG（硼磷硅酸盐玻璃）、BSG（硼硅酸盐玻璃）或BPSG（硼磷硅酸盐玻璃）膜中的任一种膜作为玻璃膜。

7、如权利要求6所述的薄膜气体传感器，其特征在于，该玻璃膜的厚度为5000埃至 $3\mu\text{m}$ 。

8、如权利要求1所述的薄膜气体传感器，其特征在于，加热器和温度传感器都是由多金属层形成。

9、如权利要求8所述的薄膜气体传感器，其特征在于，加热器和温度传感器都由Pt/Ta多金属层形成。

10、如权利要求9所述的薄膜气体传感器，其特征在于，加热器和温度传感器的厚度为5000埃至 $3\mu\text{m}$ 。

11、如权利要求9所述的薄膜气体传感器，其特征在于，该铂膜是用来增强铂膜和支承膜的玻璃膜之间的附着力。

12、如权利要求11所述的薄膜气体传感器，其特征在于，该钽膜的厚度为200~700埃。

13、如权利要求1所述的薄膜气体传感器，其特征在于，加热器热生成部件和温度传感器的长度小于支承膜宽度的1/2。

14、如权利要求1所述的薄膜气体传感器，其特征在于，采用氮化硅膜作为层间绝缘膜。

15、如权利要求1所述的薄膜气体传感器，其特征在于，采用Pt/Ta多金属层作为传感膜电极。

16、如权利要求1所述的薄膜气体传感器，其特征在于， $\text{SnO}_2$ 的传感膜掺杂1%（重量）的钯。

17、如权利要求16所述的薄膜气体传感器，其特征在于，该传感膜的厚度为1000埃至5000埃。

18、一种制造低功率消耗型薄膜气体传感器的方法，包括以下步骤：

在硅衬底的一侧上形成掩膜材料，通过在衬底的另一侧上陆续地淀积氮化硅膜和玻璃膜来形成一个支承膜；

在支承膜上形成平行配置的加热器和温度传感器；

在支承膜上形成一个层间绝缘膜以覆盖住加热器和温度传感器；

在层间绝缘膜上形成传感膜电极；

通过对相应于硅衬底一侧上形成的温度传感器和加热器部分的掩膜材料进行腐蚀来对硅衬底进行暴露；

利用掩膜材料作为掩膜通过对已暴露的硅衬底进行腐蚀来形成一个窗口。

19、如权利要求18所述的方法，其特征在于，采用氮化硅膜作为掩膜材料。

20、如权利要求19所述的方法，其特征在于，该氮化硅膜的厚度为500埃至2500埃。

21、如权利要求18所述的方法，其特征在于，在腐蚀硅衬底时利用支承膜的氮化硅膜作为腐蚀停止层。

22、如权利要求21所述的方法，其特征在于，该氮化硅膜的厚度为500埃至2500埃。

23、如权利要求18所述的方法，其特征在于，采用PSG（磷硅酸盐玻璃）、BSG（硼硅酸盐玻璃）或BPSG（硼磷硅酸盐玻璃）膜中的任一种膜作为玻璃膜。

24、如权利要求23所述的方法，其特征在于，该玻璃膜的厚度为5000埃至 $3\mu\text{m}$ 。

25、如权利要求18所述的方法，其特征在于，加热器和温度传感器由Pt/Ta多金属层形成。

26、如权利要求25所述的方法，其特征在于，该钽膜被用于增强铂膜和支承膜的玻璃膜之间的附着力。

27、如权利要求18所述的方法，其特征在于，对该掩膜材料采用反应离子腐蚀法的各向异性腐蚀。

28、如权利要求18所述的方法，其特征在于，该已暴露的硅衬底在KOH溶液中腐蚀。

低功率消耗型薄膜气体传  
感器及其制造方法

本发明涉及一种低功率消耗型薄膜气体传感器及其制造方法，特别涉及到一种薄膜气体传感器及其制造方法，这种传感器在将其加热器加热至一个特定温度以便增强其传感膜对一种特定气体的检测性能时能尽可能降低用于将其加热器加热至高温的功率消耗，该方法是利用一种热损失低的材料和结构来形成一个热生成部件的支承膜。

气体传感器是用于检测某种特定气体存在的传感器，根据传感器上的传感膜来检测气体，有用于检测CO（一氧化碳）的传感器，有用于检测冰箱中的鱼类变坏时产生的 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ （三甲胺）气体的传感器，有用于检测蔬菜变坏时产生的 $\text{CH}_3\text{SH}$ （甲硫醇）气体的传感器，以及有用于检测 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ （乙醇）的传感器等等。通常，我们应当考虑作为气体传感器应当具备的基本要求是：除了灵敏度高、选择性好和响应速度快之外，还应结构紧凑、功率消耗低。

这种气体传感器的元件中装备有一个加热器，为的是增强传感膜对某种特定气体能有效地进行检测，加热器应当被加热到一个特定温度（通常为 $200^\circ\text{C}$ 至 $500^\circ\text{C}$ ）。此时，功率消耗应当尽可能降低。

为了使功率消耗降低，作为产生热量的加热器本身的材料应当是效率高的，并且应当减少加热器产生热量时的外部损失。

当加热器被加热到特定温度差 $\Delta T$ 时，通常，外部热损失量 $P$ 表示如下：

$$P = P_m + P_r + P_A$$

式中， $P_m$ 为通过传感器支承膜的热损失，

$P_r$ 为辐射引起的热损失，

$P_A$ 为通过周围空气的热损失。

其中，因为 $P_r$ 相对来说是极小的值，而 $P_A$ 是由加热部件的几何尺寸产生的一个小值，所以只有通过减小 $P_m$ 值为降低热损失 $P$ 。

传感器的支承膜的热损失 $P_m$ 可以表示如下：

$$P_m = \frac{K \cdot \sigma \cdot h \cdot \Delta T}{\ln(u/a)}$$

式中， $K$ 为常数，

$\sigma$ 为支承膜的热导率，

$h$ 为支承膜的厚度，

$u$ 为支承膜的宽度，

$a$ 为热生成部件的长度。

正如从方程式可以看出的，为了减少通过支承膜的热损失，或者是支承膜应当采用低热导率材料并减少厚度，或者应当调节支承膜宽度与加热部件长度的比例。

一种考虑到上述条件而制造的惯用薄膜气体传感器，可以在硅片的一侧上形成支承膜、加热器和传感膜之后，通过在硅片另一侧上进行各向异性的腐蚀形成一个窗口来减少加热器的热损失。

薄膜气体传感器的支承膜对传感器的效率、可靠性等特性产生

非常重要的影响，这取决于支承膜的结构，以及热性能、电气性能和机械性能。

在硅片上形成支承膜是将支承膜形成在硅片的一侧上，用一种腐蚀性溶液从硅片的背面对硅片进行腐蚀，直到留下合适的硅片厚度时，就停止腐蚀。

在大多数情况下，是由掺杂 $P^+$ 型硅层、氧化硅( $SiO_2$ )膜或氮化硅( $Si_3N_4$ )膜暴露后停止腐蚀。

因此，为了形成一个预定厚度的支承膜，虽然需要对已形成有支承膜的硅片进行各向异性腐蚀以得到一个精确厚度，但很难控制支承膜精确厚度的形成，原因是在各向异性的腐蚀溶液(KOH水溶液)中掺杂硼的硅层(下面称作“ $P^+ - Si$ ”)或者氧化硅膜中存在有小量的腐蚀。

但是，因为氮化硅( $Si_3N_4$ )膜完全不受到腐蚀溶液的腐蚀，所以如果支承膜的底基层是由氮化硅( $Si_3N_4$ )膜形成的，那么支承膜就可以获得精确的厚度。

图1是一种惯用薄膜气体传感器的截面图。

参照图1，薄膜气体传感器包括：一个支承膜2，该支承膜2分别具有以厚度 $2.5\mu m$ 、 $0.2\mu m$ 和 $2.5\mu m$ 的氧化硅膜2a、氮化硅膜2b和氧化硅膜2c叠层淀积在硅衬底1上，支承膜2上淀积了镍铁NiFe合金，该合金被制成图案，以形成加热器3和温度传感器4。

在这种情况下，加热器3的有效面积a被制成为 $450 \times 450\mu m^2$ 。

在如上所述的支承膜2上形成加热器3和温度传感器4之后，在支承膜上面用 $SiON_x$ 形成钝化层5。

在钝化层5上形成分别具有传感电极6和传感膜7的各气体传感



元件8之后，将硅衬底1的背面在KOH水溶液中进行各向异性腐蚀。

这样就完成了一种具有支承膜2的惯用薄膜气体传感器10的制造过程，支承膜2由淀积的 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 和 $\text{SiO}_2$ 的叠层结构形成。

图2示出惯用薄膜气体传感器的加热器特性曲线。

可以知道，一个惯用薄膜气体传感器在加热器的热生成部件加热至 $300^\circ\text{C}$ 时消耗70 mW 功率，热生成部件单位功率约为 $340 \text{ mW}/\text{mm}^2$ ，而温度传感器的电阻在 $300^\circ\text{C}$ 时约为 $700 \Omega$ 。

按照上述工艺利用 $\text{P}^+\text{-Si}$ 、 $\text{SiO}_2$ 或 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的单层膜或 $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 多层膜作为支承膜制成的薄膜气体传感器存在的问题是难于形成具有精确的预定厚度的支承膜，其原因是在进行各向异性腐蚀时，在KOH水溶液中存在 $\text{P}^+\text{-Si}$ 或者 $\text{SiO}_2$ 或者 $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 的小量腐蚀，该传感器在减少加热器的功率消耗方面还存在一个限度，原因是 $\text{P}^+\text{-Si}$ 和 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 具有相当高的热导性而导至有更大的热损失。

本发明的目的是为了了解决上述存在的问题而提供一种低功耗型薄膜气体传感器，为增强该气体传感器对特殊气体检测的性能，利用热损耗小的玻璃形成气体传感器热生成部件的支承膜，使应加热到的特定温度的加热器加热至高温时，能够将功耗减至最小。

本发明的另一个目的是提供一种制造低功率消耗型薄膜气体传感器的方法，这种传感器能将其加热器的功率消耗减至最小，并能够通过利用低热导性的玻璃膜和氮化硅膜作为支承膜来精确地控制支承膜的厚度。

本发明的上述目的和特点可以通过提供一种低功率消耗型薄膜气体传感器来实现，这种传感器包括有：在其一侧的中部有一窗口的一个硅衬底、在所说的硅衬底一侧上除了窗口以外还有形成的掩

膜材料，在硅衬底另一侧上有由一个腐蚀停止层和一个玻璃膜形成的支承膜，在支承膜上面对窗口并列配置的加热器和温度传感器，在支承膜上形成的能覆盖住加热器和温度传感器的层间绝缘膜，在层间绝缘膜上形成的传感膜电极，以及一个在层间绝缘膜上形成对特定气体检测的传感膜，该传感膜覆盖传感膜电极。

为制造低功率消耗型薄膜气体传感器的方法包括的工艺过程是：在硅衬底的一侧上淀积氮化硅膜；通过在硅衬底的另一侧上陆续地淀积氮化硅膜和玻璃膜来形成一个支承膜，在支承膜上形成平行配置的加热器和温度传感器，在支承膜、加热器和温度传感器上形成一个层间绝缘膜，传感膜电极在层间绝缘膜上形成，在层间绝缘膜上形成的传感膜覆盖传感膜电极。在传感膜形成后，通过相应于硅衬底一侧形成的氮化硅上的温度传感器和加热器部分，进行腐蚀，形成腐蚀窗口，暴露硅衬底，然后利用掩膜材料作掩膜对暴露的硅衬底进行各向异性的腐蚀形成一窗口。

图1是一种惯用的薄膜气体传感器的截面图；

图2是图1中所示的薄膜气体传感器的一个加热器的功率消耗特性曲线；

图3a至图3e表示本发明的薄膜气体传感器的制造过程；

图4是根据图3a至3e过程制造的薄膜气体传感器的截面图；

图5是本发明的薄膜气体传感器的加热器，为加热传感器膜所需功率消耗以及传感器电阻与温度的关系的两组图形；

图6是本发明的薄膜气体传感器随温度变化使检测 $\text{CH}_3\text{SH}$ 气体灵敏度变化的示意图；

图7表示本发明的传感器对 $\text{CH}_3\text{SH}$ 气体的响应特性曲线；

图8是本发明的传感器对各种气体的选择性的曲线图;

图3a至3e表示本发明的薄膜气体传感器的制造过程。

本发明的薄膜气体传感器的制造过程如下:

首先,如图3a所示,氮化硅( $\text{SiN}_4$ )膜(20a、20d)是用低压化学气相淀积(LPCVD)法淀积在硅衬底60的两侧,每侧的厚度为500埃至2500埃。其中,淀积在硅衬底60背面的氮化硅膜20d用作在后续工艺中进行硅衬底60的各向异性腐蚀时的掩膜,而硅衬底前面的氮化硅膜20a用作腐蚀停止层。

然后,玻璃膜20b是用大气压化学气相淀积(APCVD)法淀积在硅衬底60上已淀积的氮化硅膜20a上(其淀积厚度为500埃至 $3\mu\text{m}$ ),以形成如图3b的支承膜20,其具有一个氮化硅膜20a及玻璃膜20b,其中,可由PSG(磷硅酸盐玻璃)、BSG(硼硅酸盐玻璃)或BPSG(硼磷硅酸盐玻璃)中的任一种的玻璃膜20b用作低热导率的支承膜。

其次,如图3c所示,在上述工艺中形成的支承膜20上并行地形成各加热器30b和各温度传感器30a,使得气体传感器的每个热生成部件的面积为 $0.588 \times 0.588 \text{ mm}^2$ 。

加热器30b和温度传感器30a采用Pt/Ta之类金属淀积到大约5000埃至 $3\mu\text{m}$ 的厚度。在这种情况下,热生成部件的长度以小于支承膜宽度的1/2被制成。

在形成加热器30b和温度传感器30a时,热生成部件使用的钽(Ta)被淀积在铂(Pt)层下面,用以增强铂层和玻璃膜之间的附着力,最好选择淀积的厚度为200埃至700埃。而用作高温材料的铂由于其具有热生成特性曲线和以温度变化而变化的极好的电阻规律,可以

被用作加热器以及温度传感器。

在以上述过程形成了加热器和温度传感器之后，通过用溅射法淀积一层氮化硅膜来形成层间绝缘膜40。

本发明中，采用具有极好的绝缘性能和高的热导率的氮化硅膜作为层间绝缘膜40，以便将加热器30b中产生的热量容易地传送给将在下述工艺过程中形成的传感膜。

传感膜电极50a是通过淀积例如Pt/Ta之类金属选择约4000埃至6000埃的厚度并将其制成图案而形成的，并且形成一层传感膜50以盖住传感膜电极50a。

通过上述过程，制成图3d所示的具有传感膜电极50a和传感膜50的传感元件。

此处，传感膜50为掺杂1%（重量）钯(Pd)的 $\text{SnO}_2$ ，最好制成的厚度为1000埃至5000埃。

在完成了硅衬底60前表面的上述过程后，用反应离子腐蚀(RIE)法来腐蚀在硅衬底60背面形成的氮化硅膜20d，以形成腐蚀窗口。

然后利用硅衬底背面的氮化硅膜20d作为掩膜对暴露的硅衬底60进行在KOH溶液中的各向异性腐蚀，在这一过程中腐蚀在氮化硅膜20a处停止，从而获得如图3e所示的薄膜气体传感器。

图4是通过图3a至3e的过程制造的本发明的低功率消耗型薄膜气体传感器的截面。

如图4所示，本发明的一种低功率消耗型薄膜气体传感器70包括：在硅衬底60一侧上形成的具有氮化硅膜20a和玻璃膜20b的起到腐蚀停止层作用的一个支承膜20，在支承膜20上形成了平行配置的加热器30b和温度传感器30a，在支承膜20上形成的层间绝缘膜40是

为了覆盖住加热器30b和温度传感器30a，在层间绝缘膜40上形成的具有传感膜电极50a和传感膜50的传感元件，在硅衬底60另一侧上形成一个窗口，以及在其上形成没有窗口的氮化硅膜20d。

本发明的气体传感器可以精确地控制支承膜的厚度，因为具有氮化硅膜20a和玻璃膜20b的支承膜20，由于在后续工艺过程中进行硅衬底60的各向异性腐蚀时氮化硅膜20a起到腐蚀停止层作用而不可能受到腐蚀，该传感器并且可以对一种特定气体进行很好的检测，因为在传感器膜50加热至高温时，由于低热导性的玻璃膜20b可防止通过支承膜20的热损失，从而使传感膜50加热到一个特定温度。

此外，支承膜20的厚度可以减小，因为惯用的支承膜2使用三层膜，即：氧化硅膜2a、氮化硅膜2b和氧化硅膜2c，而本发明的支承膜20使用两层膜，即：氮化硅膜20a和玻璃膜20b。

至于加热器30b和温度传感器30a，使用了多金属层。高温材料铂具有极好的热生成特性并显示以温度为基础极好的电阻规律，而钽被用于增强铂和玻璃膜之间的附着力。

加热器30b被用于将传感膜50加热至特定的温度，以增强传感器的传感膜50对一种特定气体能有效地检测，而温度传感器30a被用来对加热器30b的温度进行检测。

至于层间绝缘膜40，采用了氮化硅膜，该膜有助于使传感膜50被加热到一个特定温度时，对一种特定气体能进行良好检测，因为优越的绝缘性能和高热导性的氮化硅膜使加热器30b中产生的热能够良好地传送到传感膜上。

至于传感膜电极50a，采用了多层金属膜如Pt/Ta，至于传感膜50，采用了掺杂1%（重量）钽的 $\text{SnO}_2$ 。

传感膜电极50a被用于在用加热器30b将传感膜50加热至高温时，可测定以加热温度为基础的传感膜50的电阻值，而传感膜50被用于对一种特定气体进行检测。

在硅衬底60背面形成的氮化硅膜20d在对硅衬底60进行各向异性腐蚀时，起到掩膜材料的作用。

通过上述过程制造的薄膜气体传感器经过测试获得的特性曲线示于图5至图8。

图5是表示加热传感膜所需的加热器的功率消耗和传感器电阻与加热温度的关系的两种图形。

参照图5可以知道，本发明的面积为 $0.588 \times 0.588 \text{ mm}^2$ 的热生成部件加热器，在将传感膜50加热至 $300^\circ\text{C}$ 时的功率消耗为70 mW、单位功率为 $202 \text{ mW/mm}^2$ ，比常规传感器热生成部件的功率消耗 $340 \text{ mW/mm}^2$ 要低得多。

总之，通过控制支承膜20的热导率( $\sigma$ )、厚度(h)、以及其宽度u与热生成部件长度a之比( $u/a$ )，有可能减小加热器的功率消耗。

另一方面，当利用在传感元件中形成的加热器30b来变化传感膜50的温度时，通过测量以 $\text{CH}_3\text{SH}$ 气体的密度为基础的灵敏度，可以得到图6中图线所表示的特性曲线。

参照图6，传感膜50对气体的灵敏度可以表示成 $R_a/R_g$ ，其中 $R_a$ 为传感膜在空气中的电阻， $R_g$ 为传感膜暴露于一种气体时的电阻，可以知道，本发明的传感器在加热到高于 $250^\circ\text{C}$ 的温度时，可以对 $\text{CH}_3\text{SH}$ 气体显示出足够的灵敏度。

图7表示传感器对 $\text{CH}_3\text{SH}$ 气体的响应特性曲线，从其中可以知道，当传感器的 $250^\circ\text{C}$ 暴露于密度为0.2 ppm的 $\text{CH}_3\text{SH}$ 气体时，响应速度

为大约为5秒钟，回收 (recovery) 特性曲线极好。

图8表示本发明的薄膜气体传感器的传感膜50对各种气体的灵敏度检验的测试结果。

参照图8，可以看出，对CO、 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的灵敏度比对 $\text{CH}_3\text{SH}$ 的灵敏度要低。由此可以知道，根据本发明的传感器对 $\text{CH}_3\text{SH}$ 气体具有极好的选择性。

如上面所说明的，由于利用热导性低于目前所使用的材料的玻璃来形成支承膜并利用氮化硅膜形成腐蚀停止膜。本发明的薄膜气体传感器具有减小加热器功率消耗的优点，并能够精确地形成薄的支承膜。

虽然本发明已结合一些具体实施例进行了说明，但显然对于本技术领域专业人员来说，根据上述说明可以明白地作出许多替换和变化。因此，本发明的保护范围应以权利要求书的范围及对其所有替换和变化为准。

# 说明书附图

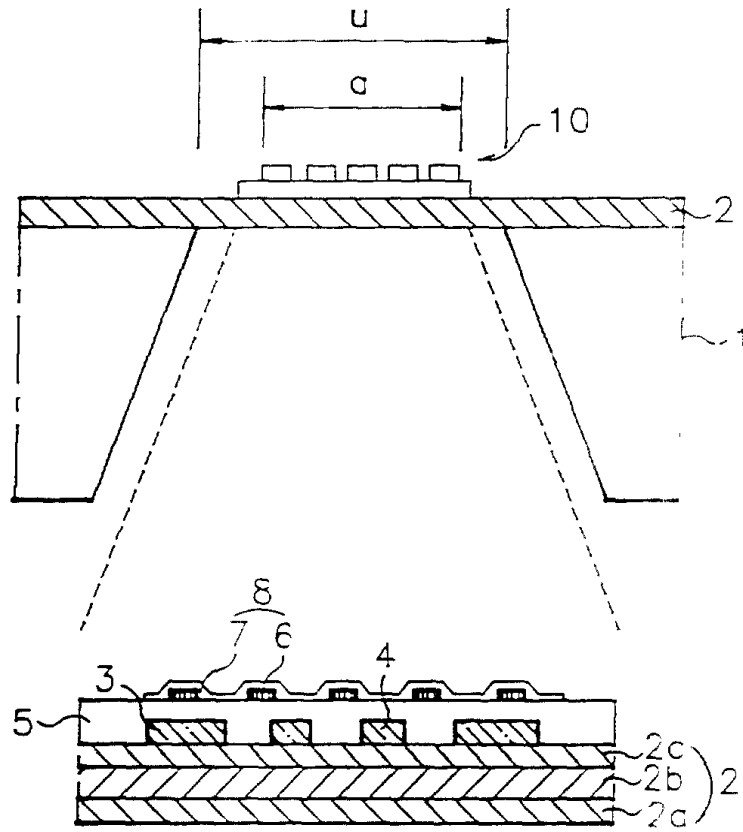


图 1

图 2

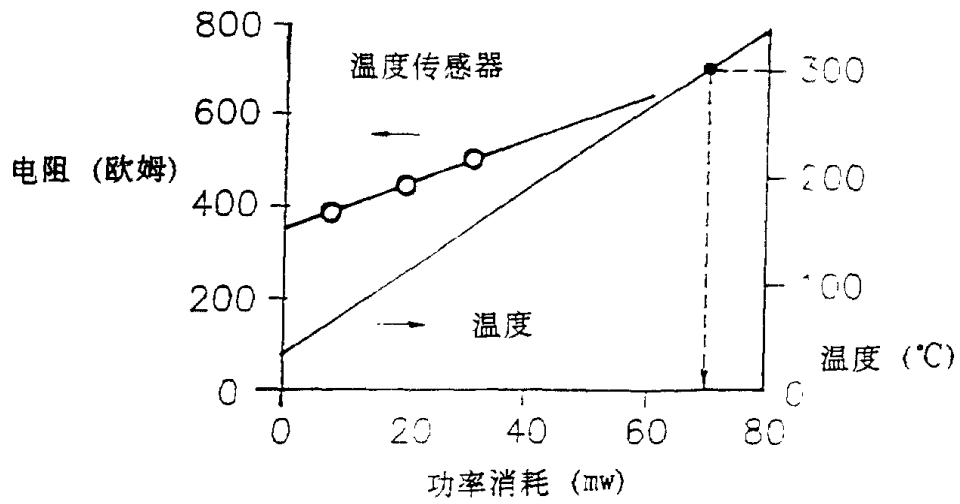




图 3 a

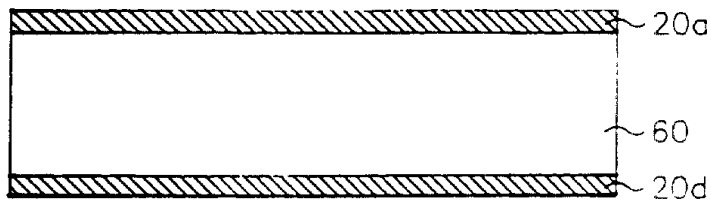


图 3 b

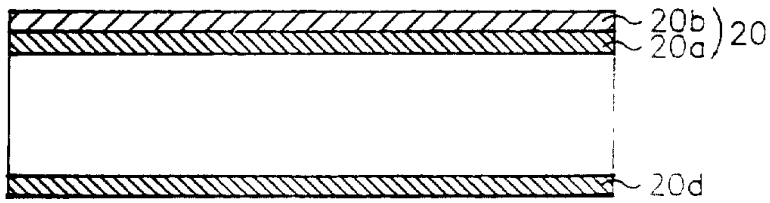


图 3 c

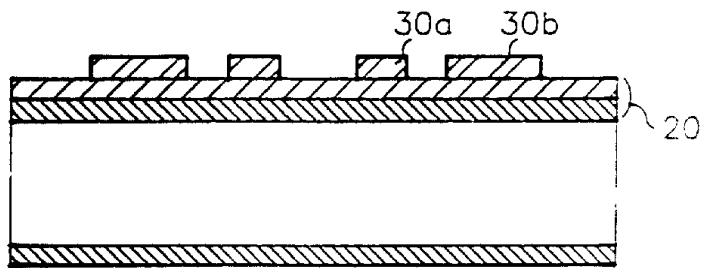


图 3 d

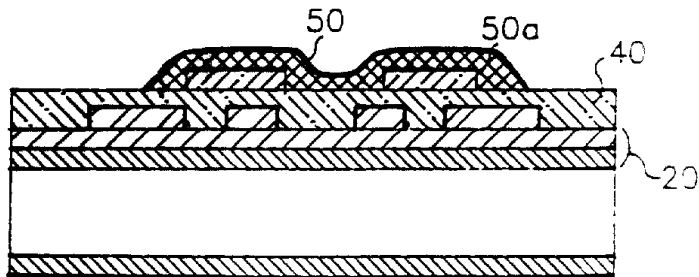
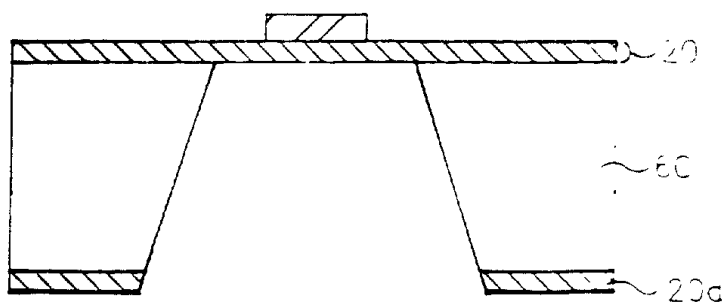


图 3 e



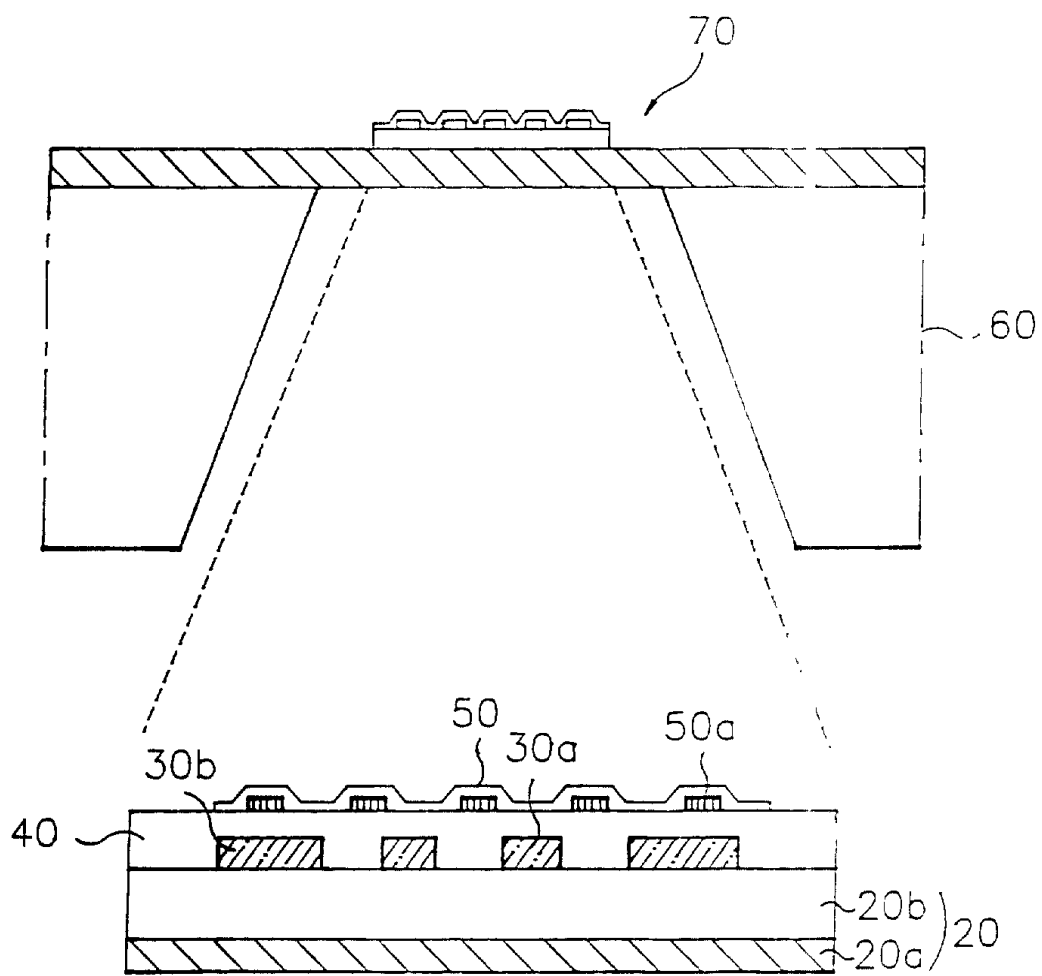


图 4

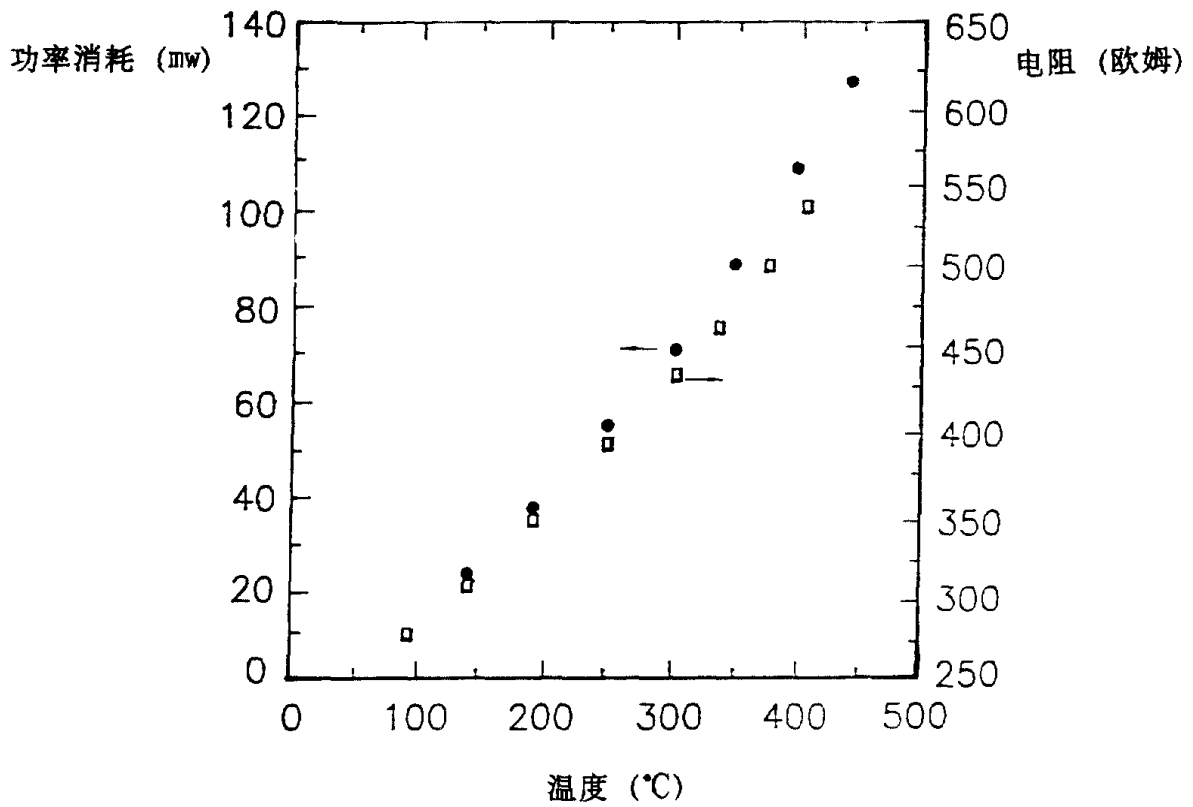


图 5

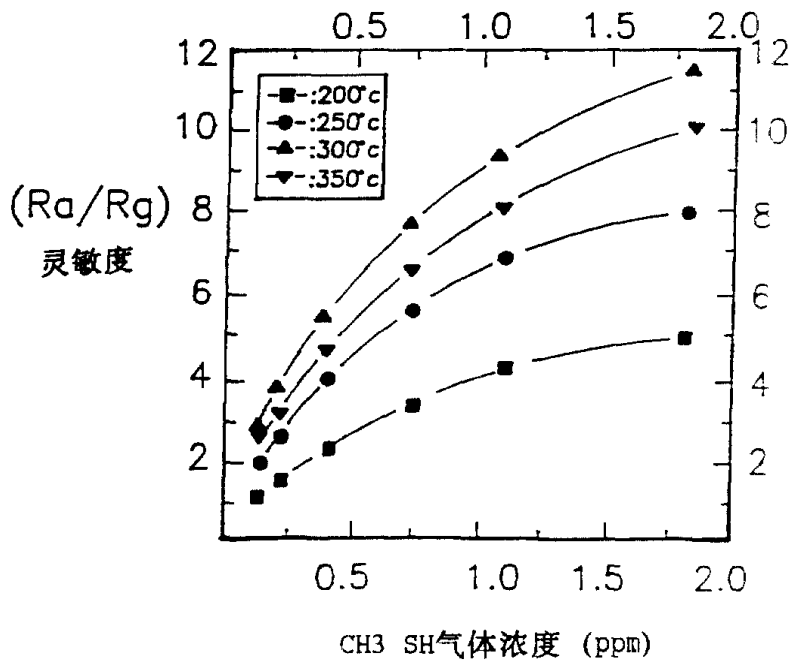


图 6

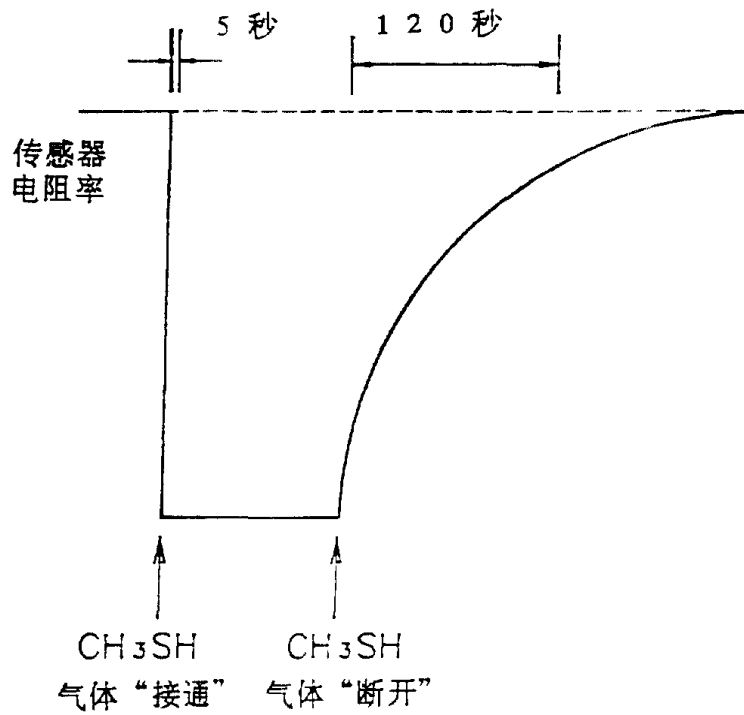


图 7

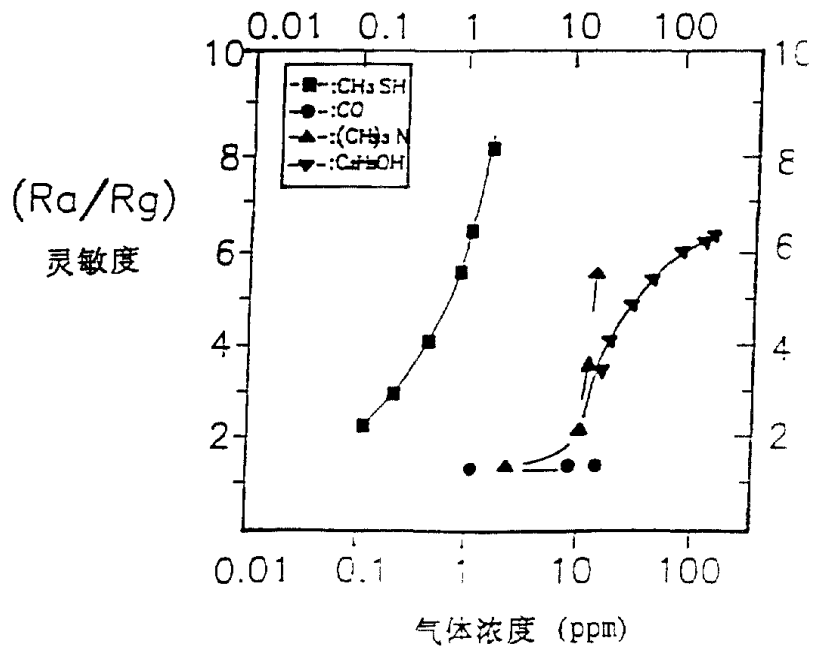


图 8