

## **2. Sensors de gas micromecanitzats**

## 2.1 Descripció

Els sensors de gas micromecanitzats estan formats pel material sensor i per una estructura micromecanitzada que fa les funcions de substrat. Per tant, en la fabricació d'aquests dispositius es combinen els diferents mètodes d'obtenció i dipòsit del òxid metàl·lic amb els processos estàndards d'una línia CMOS i les tècniques de micromecanitzat del silici emprades en el camp dels micro sistemes.

Inicialment, al damunt d'un substrat de silici es dipositen seqüencialment les capes dels materials que configuraran l'estructura micromecanitzada. Posteriorment, aquest apilament de capes primes s'allibera del substrat de silici mitjançant tècniques de micromecanització del silici. L'estructura resultant és una membrana prima suportada per un marc de silici.

Ja sigui enterrada enmig de les capes dielectriques, o bé en la part superior d'aquestes s'integra la microresistència metàl·lica o bé de polisilici que permetrà treballar a diferents temperatures. Finalment es diposita en el centre de la superfície de la membrana el material sensor en contacte directe amb els electrodes, prèviament dipositats en la superfície de la membrana.

En el següents punts s'analitzaran amb més detall les configuracions més usuals d'aquests tipus d'estructures micromecanitzades, així com els dissenys i els materials que s'utilitzen.

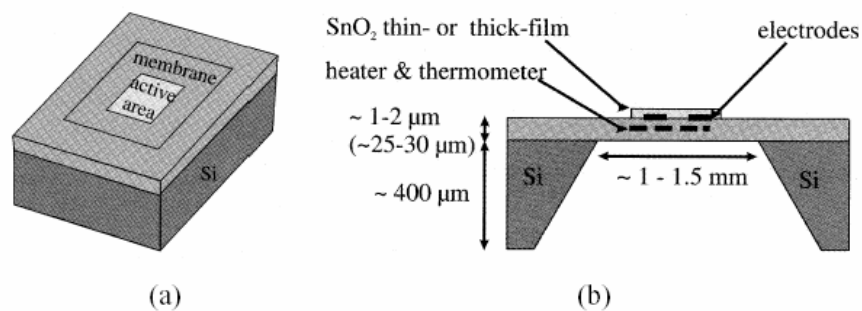
## 2.2 Estructures micromecanitzades per a sensors de gas

El punt de partida en la fabricació dels substrats micromecanitzats és sempre el substrat de silici en el qual es dipositen els materials dielèctrics que formaran la base de la membrana.

Les diferents configuracions que es poden implementar venen determinades pel tipus de disseny que es vol fabricar i les seves dimensions, pels materials que formaran la membrana, pel material, tipus i forma de la microresistència i els electrodes, i finalment pel tipus, material i mètode de dipòsit de la capa sensora.

## 2.2.1 Dissenys

Les diferents configuracions en quan a l'estructura de la membrana micromecanitzada es poden classificar en dos grups: membranes tancades i membranes suspeses. Un esquema d'ambdós tipus de membrana es pot veure en la [Figura 2.1 i 2.2](#).



**Figura 2.1:** Esquema típic d'una membrana micromecanitzada tancada [Simo01].

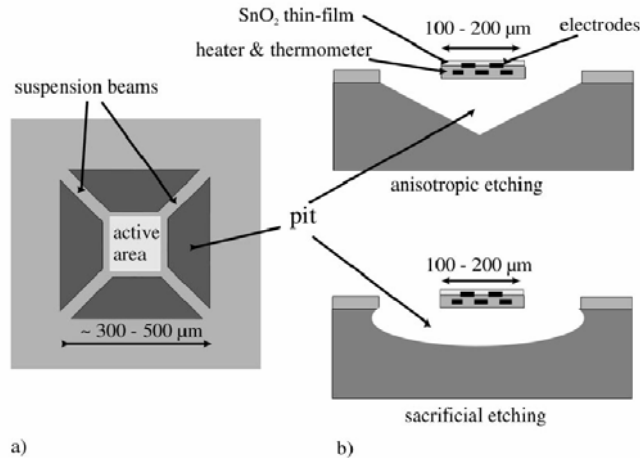
Les membranes de tipus tancat es formen a través del atac anisotròpic del silici per la part posterior del substrat. Generalment per l'atac s'utilitzen KOH o bé EDP. L'atac es produirà en el silici fins arribar als materials que componen la membrana, generalment òxids de silici, nitrurs de silici o bé silici dopat amb Bor els quals, com es ben conegut, aturen l'atac. L'estructura final doncs es una membrana quadrada o bé rectangular, amb dimensions laterals entre 1 i 2mm i amb un gruix total al voltant 1-2µm [Dibb90,Swar94, Lee96,Pike97,Götz97b].

Un dels pocs desavantatges d'aquest tipus de membranes és la necessitat del doble alineament del substrat per tal de poder realitzar el micromecanitzat. A més, el pendent de les parets de la membrana obliga a incrementar les dimensions laterals per tal de formar la membrana. Les alternatives poden ser processos d'atac amb plasma, amb els quals s'aconsegueixen parets verticals, de manera que s'augmenta la densitat d'integració de sensors per substrat.

Per altra banda, els mètodes d'obtenció de membranes suspeses es variat i en alguns casos es combinen diferents tècniques com poden ser l'atac humit anisotròpic amb l'atac mitjançant feix d'ions (RIE *Reactive Ion Etching*).

Per a la fabricació de membranes suspeses sovint s'utilitza l'atac anisotròpic del silici, aquest cop per la part superior [Sueh93,Fung96, Lee96, Shen98], o bé altres tècniques com

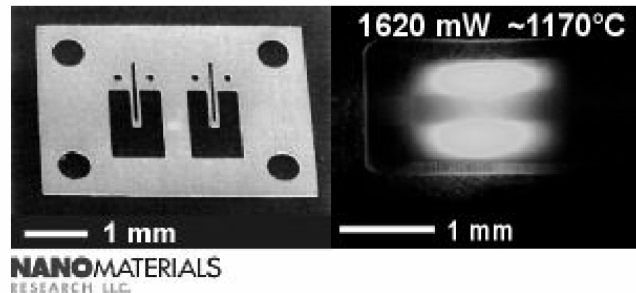
l'atac de capes de silici porós [Düsc97]. Cal dir que aquestes tècniques processen l'oblea només en la seva superfície frontal, la qual cosa facilita la fabricació i les fa més compatibles amb els processos CMOS.



**Figura 2.2:** Esquema típic d'una membrana micromecanitzada suspesa [Simo01].

Una altra tècnica, cada vegada més desenvolupada, utilitza el micromecanitzat superficial per a la formació de les membranes suspeses [Shen98,Chan02]. Aquesta tècnica ofereix una alta densitat d'integració. Els problemes que presenten són causats per la reduïda distància entre la membrana i la base del substrat, sovint al voltant de  $1\text{-}2\mu\text{m}$ , que provoca que la membrana s'adhereixi al substrat (*stiction*) com a conseqüència de les forces electrostàtiques. Alhora, aquesta distància vertical suposa un esgraó considerable que pot causar problemes en les metalitzacions que hi han de passar a través [Yan01].

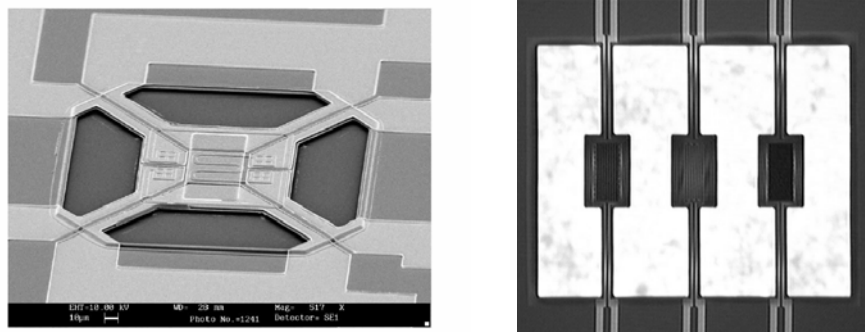
Recentment, s'han fabricat membranes suspeses emprant substrats d'Alúmina micromecanitzant aquest material en volum i en superfície [Mard00]. La base d'aquesta tècnica és l'Alúmina anòdica. Al anoditzar l'alumini sota certes solucions àcides es forma una estructura regular porosa que pot ser dissolta sota phs per sota 4.2 i per sobre 9.9, mentre l'Alúmina policristalina només és afectada lleugerament en la seva superfície. Donades les òptimes propietats de l'Alúmina, baixa conductivitat tèrmica, bona rigidesa i que és inèrt als gasos, les membranes suspeses d'Alúmina es presenten com a bones candidates per a substrats de sensors de gas. La [Figura 2.3](#) mostra un substrat d'aquests tipus desenvolupat per NanoMaterials [Mard00].



**Figura 2.3:** Microponts fabricats amb substrat d'Alúmina [Mard00]

Per últim, es pot combinar l'atac anisotròpic humit del silici amb l'atac mitjançant feix d'ions de les capes superiors. En un primer procés, es forma la membrana tancada mitjançant l'atac anisotròpic del silici, i posteriorment, mitjançant l'atac amb feix d'ions, s'elimina el material corresponent. Cal destacar que aquest ha estat el mètode emprat per a la fabricació de les membranes suspeses analitzades en aquest treball. Els detalls, així com els passos de fabricació seran detallats més endavant.

Aquesta tècnica ha permès, a més, la fabricació de membranes suspeses en carbur de silici [Solz00].



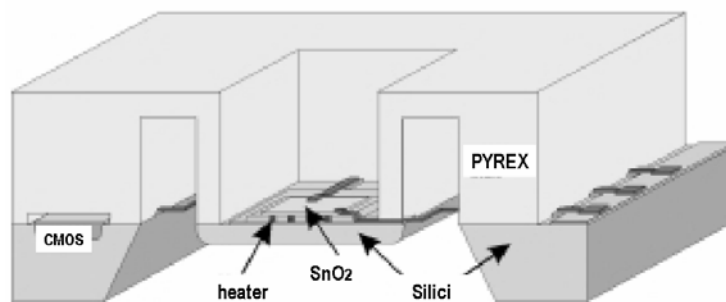
**Figura 2.4:** Diferents configuracions de membranes suspeses. Esquerre: 4 braços de suspensió [Yan01] Dreta: 2 braços de suspensió [Frie03].

Les dimensions típiques de les membranes suspeses presenten una major dispersió en comparació amb les membranes tancades. Les dimensions depenen del disseny concret de l'estructura i la tècnica de fabricació. En el cas de membranes suspeses fabricades mitjançant micromecanitzat superficial, sovint les dimensions laterals estan entre 300 i

500 $\mu\text{m}$  [Sueh93, Lee96, Yan01, Tsam03]. En canvi, microponts, microvigues o altres tipus poden presentar longituds majors, al voltant de 1mm [Cerd03, Frie03]. Una mostra d'ambdós casos es pot veure en la [Figura 2.4](#).

També es poden trobar altres tipus de substrats micromecanitzats del tipus suspès però que inclouen altres elements estructurals. Així per exemple, al CNM de Barcelona, s'està desenvolupant un nou tipus de membrana suspesa que combina el micromecanitzat de silici amb la soldadura anòdica amb vidre [Götz01, GlassGas]. S'ha dissenyat l'àrea activa amb dimensions laterals al voltant de 2mm per tal d'incloure en un mateix sensor diferents materials sensibles. La rigidesa i la sustentació de la membrana s'aconsegueixen mitjançant pilars verticals de vidre amb baixa conductivitat tèrmica. L'esquema d'aquest nou tipus de substrat es pot veure a la [Figura 2.5](#).

Una idea similar consisteix en un àrea activa també en substrat de silici amb gruixos de 150 i 600 $\mu\text{m}$  i dimensions laterals de 2mm, totalment suspesa només per fils de connexió de Pt o Al [Lee03].

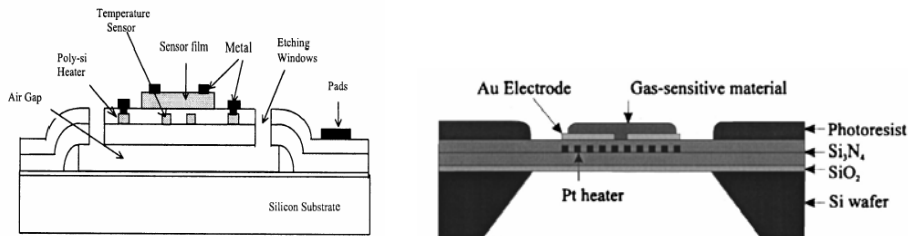


**Figura 2.5:** Membrana micromecanitzada subjectada per columnes de vidre Pyrex [Götz01, GlassGas]

Finalment caldria destacar les estructures micromecanitzades fabricades íntegrament amb processos CMOS. Alguns dels dissenys implementats inclouen Al per tal de millorar la distribució de temperatures en la membrana [Sueh93], la qual cosa limita la temperatura de treball. Una altra tècnica per tal de fabricar membranes micromecanitzades totalment compatibles amb els processos CMOS és a partir de substrats SOI [Udre01]. Els dissenys proposats per Udrea et al. utilitzen transistors MOSFET com a resistències escalfadores implementades en una membrana micromecanitzada. Les bones característiques aconseguides, sensibilitat, consum, fiabilitat, queden però limitades a temperatures per sota els 350°C.

### 2.2.2 Membrana

Els materials que componen la membrana han de tenir conductivitats tèrmiques baixes així com suficient rigidesa per tal d'assegurar l'estabilitat mecànica de l'estructura. El problema dels materials dielèctrics utilitzats, es que presenten un estrès intern important que indueix la deformació del substrat ( $40\mu\text{m}$  per una membrana de  $\text{SiO}_2$  amb  $1\mu\text{m}$  de gruix [Ross98]) i el seu trencament. En la Figura 2.6 es pot veure un tall en secció de diferents configuracions.



**Figura 2.6:** Esquema de la secció de membranes tancades (esquerre) [Yan01] i suspeses (dreta) [Pike97].

El mètode més emprat per a la fabricació de les membranes micromecanitzades es basa en l'apilament (combinació) de capes primes de  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

L'estrès intrínsec del  $\text{SiO}_2$  tèrmic o dipositat és generalment compressiu amb valors al voltant els  $-200\text{MPa}$ , mentre que pel  $\text{Si}_3\text{N}_4$  és tensil amb valors per sobre  $1\text{GPa}$  [Ross97,Yang01]. Una correcta combinació d'aquests dos materials amb gruixos diferents permet la fabricació de membranes dielèctriques [Ross98,Grac01]. Ara bé, l'alt nivell d'estrès residual del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  introdueix problemes d'adherència amb el  $\text{SiO}_2$ , la qual cosa fa que les membranes no tinguin prou bona rigidesa mecànica. En aquests casos, el valor líndar de fabricació està per sota el 80% [Grac01]. La solució passa per la implantació d'ions de Bor en la capa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  durant el procés de fabricació, la qual cosa permet reduir l'alt nivell d'estrès tensil a valors propers als  $300\text{-}600\text{MPa}$  [Geor95] i augmentar així el tant per cent de membranes fabricades sense trencar fins valors per sobre el 90% [Grac01].

Altres alternatives passen per substituir el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  per  $\text{SiN}_{1,2}$  el qual presenta estressos també tensils al voltant dels  $600\text{MPa}$  [Ross98]. El problema es que la conductivitat tèrmica del  $\text{SiN}_{1,2}$  ( $49\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) és aproximadament el doble que la del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $22\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), per la qual cosa s'augmenta la conducció tèrmica al llarg de la membrana amb el conseqüent augment en el consum en potència.

Un altre material amb bones característiques tèrmiques i mecàniques per a formar membranes micromecanitzades és el silici porós. El silici porós es pot obtenir fàcilment a través de la dissolució electroquímica del silici en una solució de HF [Düsc97,Macc99a,Macc99b,Tsam03]. Canviant les condicions d'anodització es poden obtenir capes amb diferents morfologies (capas nano, meso o macro-poroses) que fan que tinguin conductivitats tèrmiques i mecàniques diferents. El gruix d'aquestes capes pot anar des les 4µm fins gruixos entre 20 o 30µm. Depenent del tant per cent de porositat s'obtenen capes amb conductivitats tèrmiques entre 0.7 i 4 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> [Macc99b]. La reducció del gruix de la capa de silici porós combinat amb dissenys de membranes suspeses permeten obtenir uns consums en potència molt bons ( eficiència tèrmica 20°C/mW [Tsam03]).

Finalment, l'alternativa més interessant passa per la utilització d'oxinitrurs de silici (SiO<sub>0.89</sub>N<sub>0.73</sub>) [Asti00]. Aquesta alternativa és la utilitzada per Motorola en el seu sensor de gas MGS [Bosc97,Asti00]. L'estrès residual d'aquesta capa està entre els -50 i els 50MPa i té una conductivitat tèrmica molt baixa, propera a 5 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. Ambdós aspectes fan d'aquest material un candidat molt bo per a la fabricació de membranes micromecanitzades.

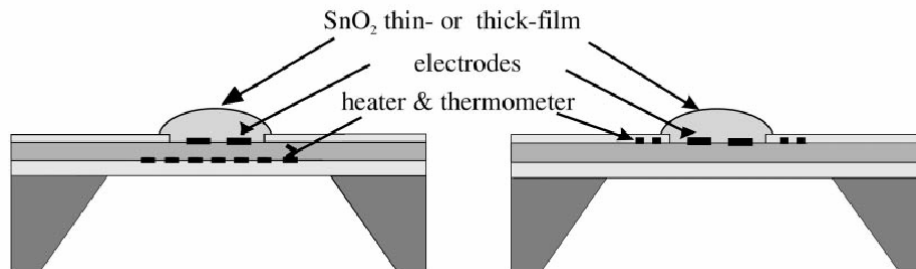
### 2.2.3 Microresistència

La integració de la microresistència i del element termòmetre en el substrat micromecanitzat es pot dur a terme seguint dos configuracions diferents.

Per una banda, l'anomenat mètode horitzontal es basa en dipositar la microresistència i el termòmetre en la superfície de la membrana, al mateix nivell que els electrodes [Ceit00,Chun00]. Aquesta configuració permet reduir els passos de fabricació. Ara bé, cal tenir cura amb l'aïllament dels elements a la superfície així com buscar geometries i formes de la microresistència que permetin obtenir una bona distribució de temperatures en l'àrea activa.

Emprant el mètode vertical, la microresistència i el termòmetre es dipositen en nivells diferents dins la membrana [Asti98,Ross98,Yan01]. Aquesta configuració proporciona més llibertat en quan al a la forma de la microresistència i permet posicionar-la directament sota el material sensor. Ambdues configuracions es poden veure en la [Figura 2.7](#).





**Figura 2.7:** Esquema de les diferents estratègies per l'integració de la microresistència. (a) mètode vertical. (b) mètode horitzontal [Simo01].

En la majoria dels dissenys la microresistència, i el termòmetre són un mateix element format per una pista de polisilici o bé de platí. Les alternatives passen per integrar elements que actuen com a termòmetres, típicament resistències [Sueh93]. Altres dissenys inclouen diodes degudament posicionats en la membrana per al control de la temperatura [Sarr94,Saul98].

Menys usuals són els dissenys que inclouen Alumini ja sigui com a termòmetre o element calefactor. Tot i que aquest material es totalment compatible amb els processos CMOS, limita l'operativitat del substrat fins temperatures per sota els 350-400°C [Sueh93]. Per temperatures majors apareixen problemes de difusió i oxidació combinats amb el comportament elasto-plàstic del material que fan inviable la seva utilització. Sovint es combina amb altres materials (Ti, Au, W, Pt, Cr) per tal de millorar el seu comportament a altes temperatures. Tot i això, en aquests casos s'ha observat la degradació d'aquestes metalitzacions per temperatures entre 400 i 500°C [Yan01]

### 2.2.3.1 Polisilici

Per al dipòsit del polisilici s'utilitza generalment el dipòsit químic en fase vapor (CVD) i se li dona la geometria mitjançant les corresponents màscares o bé emprant feix d'ions reactius (RIE). La resistència quadre del polisilici s'ajusta mitjançant el dopat tipus n amb POCl<sub>3</sub>. Generalment els gruixos dipositats estan al voltant de 0.5µm .

La integració de les pistes de polisilici com a microresistència escalfadora es pot realitzar fàcilment dins dels processos estàndards CMOS. Ara bé, aquest material sovint presenta problemes d'inestabilitat per a temperatures per sobre 550°C associats a la recristalització

del material. Més en concret, en substrats micromecanitzats amb microresistències de polisilici s'han observat processos de degradació d'aquest material, com són la formació de microfisures i delaminacions, per temps de funcionament per sota 1h a 400°C [Shen01].

### 2.2.3.2 Platí

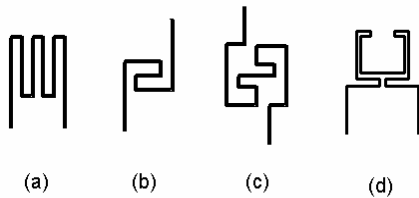
El platí pot ser dipositat per evaporació o bé per pulverització catòdica i es configura la forma de les pistes mitjançant tècniques de litografia o bé mitjançant feix d'ions reactius. Els gruixos típics estan al voltant de 0.25µm.

Utilitzar platí implica la introducció de passos addicionals ja que no és un material estàndard en els processos CMOS. Aquest material no presenta una bona fixació amb els òxids i nitrurs de silici, per la qual cosa cal dipositar prèviament una capa prima de Ti [Lee96,Esch00,Mo01], Ta [Pike97,Bria00], TaSi [Götz01], o bé Cr [Ceit00,Heul03] per tal de millorar l'adherència. Les configuracions Pt-Ti presenten greus problemes en aplicacions a altes temperatures. D'aquests en destaquen la difusió del Ti, que provoca la delaminació dels electrodes i la formació de protuberàncies, la qual cosa modifica les propietats de la capa [Esch00,Puig03b].

### 2.2.3.3 Topologia de la microresistència

La sensibilitat i la selectivitat dels sensors micromecanitzats depèn de la temperatura de treball i també de la homogeneïtat d'aquesta en la capa sensora. Per tal de uniformitzar la distribució de temperatura en l'àrea activa hi ha diferents estratègies. En la primera d'elles es poden englobar tots aquells dissenys que inclouen una capa tèrmicament molt conductiva per tal d'uniformitzar la temperatura. Aquests dissipadors de calor poden ser illes de silici just per sota la membrana [Sarr94,Götz97b,Bria01,Grac01] o bé plaques metàl·liques [Sueh93,Mitz03]. Aquesta estratègia millora considerablement la distribució de la temperatura, per la qual cosa treu importància al disseny geomètric de la microresistència. Ara bé, es complica el disseny sovint afegint passos de fabricació i s'incrementa el consum en potència.

En el segon grup d'estratègies es modifica la forma i/o el disseny de la microresistència per obtenir un perfil de temperatures en l'àrea activa el més pla possible. Els primers dissenys tenien microresistències en formes de meandre simple. La distribució de temperatures es pot millorar emprant dissenys del tipus espiral o bé amb formes més complexes com les que es poden veure en la [Figura 2.8](#) [Götz93,Udre96,Asti98,Bria00,Ceit00,Ping00,Yan01,Chan02].



**Figura 2.8:** Diferents formes de la microresistència (a) tipus meandre. (b) tipus doble espiral. (c) tipus complexe. (d) compensada amb una capa de silici o metàl·lica que actua com dissipador tèrmic.

Alternativament al disseny més o menys complexe de la resistència, una altre possibilitat passa per variar la distància entre les pistes o bé la seva amplada [Götz93,Guid98]. D'ambdues maneres es pot aconseguir una distribució de temperatures millor, ara bé, la reducció de l'amplada pot donar lloc a zones d'alta densitat de current que introdueixen problemes de degradació per electromigració [Dibb90].

Finalment, per tal de millorar la distribució de temperatures també es pot compensar la calor generada per la microresistència localitzada al centre de la membrana amb una resistència addicional situada en la part externa de l'àrea activa. Un dels desavantatges d'aquesta solució es que cal ajustar la potència en cada resistència per tal d'obtenir el perfil pla de temperatures [Simo01].

## 2.2.4 Electrodes

Els electrodes metàl·lics presents en la superfície de la membrana connecten elèctricament amb la capa sensora permetent així la mesura els canvis de resistivitat quan el sensor es sotmès a diferents gasos. Generalment els electrodes estan situats a sota del material sensor, tot i que en certs dissenys van per sobre [Haus97]. Els materials més emprats són el platí i l'or. En menys ocasions s'utilitza l'alumini i el wolframi [Simo01].

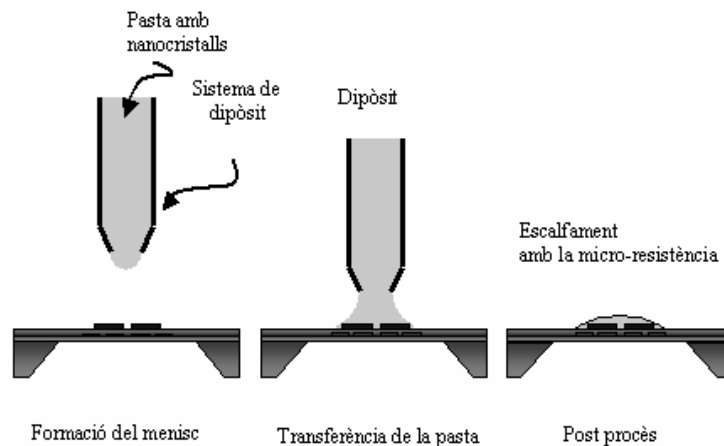
La configuració dels electrodes permet variar el comportament del sensor. Per a distribucions d'electrodes d'igual amplada i gruix, s'ha comprovat que la resposta del sensor augmenta si la distància entre els electrodes es redueix [Gard90, Jime02, Llob03].

Una major presència d'electrodes en l'àrea activa uniformitza el perfil de temperatures amb el corresponent augment de les pèrdues per conducció. Per altra banda, la influència mecànica dels electrodes en el comportament de la membrana és bastant local degut a les dimensions d'aquests.

## 2.2.5 Dipòsit del material sensor

Des dels anys 90 s'han desenvolupat i millorat tot tipus de tècniques per la preparació i/o dipòsit dels materials sensors al damunt dels substrats. Alguns dels mètodes més emprats ja han estat exposats en el capítol 1. Hom pot trobar informació més detallada en les referències [Sber92,Göpe95,Sber95, Bârs99,Cire00,Simo01].

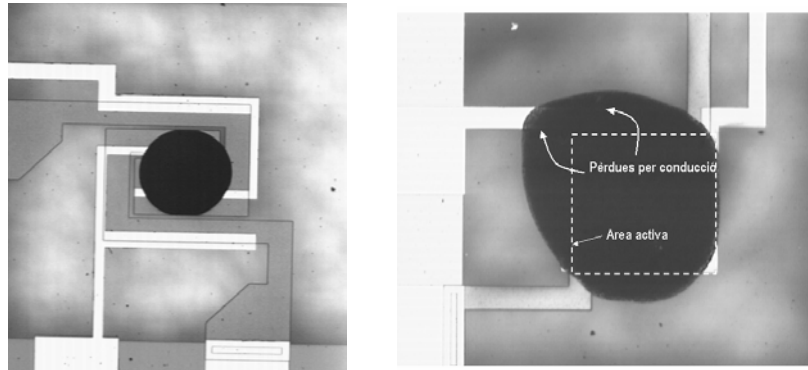
Ara bé, algunes d'aquestes tècniques, com el dipòsit físic, químic, la pulverització catòdica i la tècnica RGTO, presenten problemes relacionats amb l'estabilització del material i amb la seva estequiometria, que per ser resolta requereixen altes temperatures. Aquestes altes temperatures fan difícil compatibilitzar aquestes tècniques amb l'ús de substrats micromecanitzats. A més, aquests tipus de capes sensores presenten dificultats a l'hora d'introduir i activar additius catalítics. Recentment, noves tècniques com el dipòsit de microgotes (microgoteig) [Bria00,Cerd03], la pulverització [Jime02] o *spin-coating* [Ruiz03] han permès superar aquests problemes amb èxit.



**Figura 2.9:** Esquema del procés de dipòsit de microgotes de SnO<sub>2</sub> [Cerd03]

En aquestes tècniques es prepara una pasta que conté nanocristalls de l'òxid metàl·lic i a continuació es diposita directament, ja sigui en forma de microgota [Cerd03], per pulverització [Jime02] o bé a través de centrifugació (*spin-coating*) [Ruiz03], al damunt del substrat, tal i com es pot veure en la [Figura 2.9](#). Aquesta estratègia presenta l'avantatge de que la pasta conté ja en si nanocristalls de l'òxid metàl·lic que prèviament ha sigut estabilitzat i en el que s'ha incorporat additius catalítics per millorar la sensibilitat. Per tant,

després del dipòsit del material sensor només cal realitzar un procés d'escalfament a temperatures moderades per tal d'alliberar el material orgànic i deixar només la capa sensora. Aquest recuit es pot realitzar amb la pròpia resistència del substrat [Bria00,Cire00,Cerd03].



**Figura 2.10:** Gotes de SnO<sub>2</sub> dipositades mitjançant la tècnica de microgoteig. Esquerra: la gota està ben confinada dins l'àrea activa. Dreta: el fet de que la gota sobrepassi l'àrea activa introdueix pèrdues de calor per conducció a través de la membrana.

Cal remarcar, que les capes obtingudes amb aquest tipus de tècniques tenen gruixos entre 1 i 30µm i presenten un nivell de porositat molt alt, per la qual cosa ofereixen una superfície activa als gasos major que no pas les capes compactes obtingudes amb la resta de tècniques [Bârs99,Simo01].

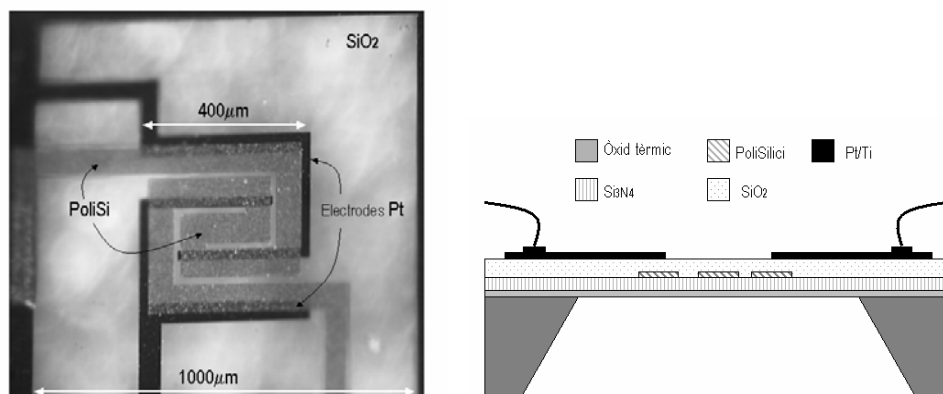
En general aquestes tècniques permeten combinar les bones característiques dels substrats micromecanitzats amb els avantatges de les tècniques químiques de preparació d'òxids metàl·lics en forma de capa porosa.

Ara bé, també presenten algunes dificultats ja que sovint es difícil controlar les dimensions de la capa dipositada. La [Figura 2.10](#) mostra diferents gotes de SnO<sub>2</sub> dipositades al damunt de substrats micromecanitzats. Una manca de control en aquest aspecte pot influir negativament en el comportament tèrmic del sensor ja que pot fer augmentar considerablement el consum en potència al introduir pèrdues de calor per conducció addicionals a través de la membrana [Puig02a].

A més, com es veurà en el capítol 3, durant el funcionament del sensor, l'alt nivell de porositat de la capa sensora facilita la formació d'esquerdes i delaminacions provocades per l'estrès i la deformació tèrmica induïdes en la membrana.

## 2.3 Descripció dels substrats micromecanitzats analitzats.

En aquest treball s'han analitzat substrats micromecanitzats per a sensors de gas de tipus membrana tancada i suspesa. Tots ells han estat fabricats al Centre Nacional de Microelectrònica (CNM) de Barcelona. En estreta col·laboració amb el CNM i en base a treballs previs [Götz95,Götz97a] s'han dissenyat i testejat diferents configuracions de membranes, microresistències i configuracions d'electrodes que es recullen en diferents treballs [Cire00,Puig02a,Cerd03]. Del conjunt de prototips fabricats, degut a les seves millors prestacions en quan a consum, comportament tèrmic i dimensions, en destaquen els dissenys que seran objecte d'estudi en aquest treball.



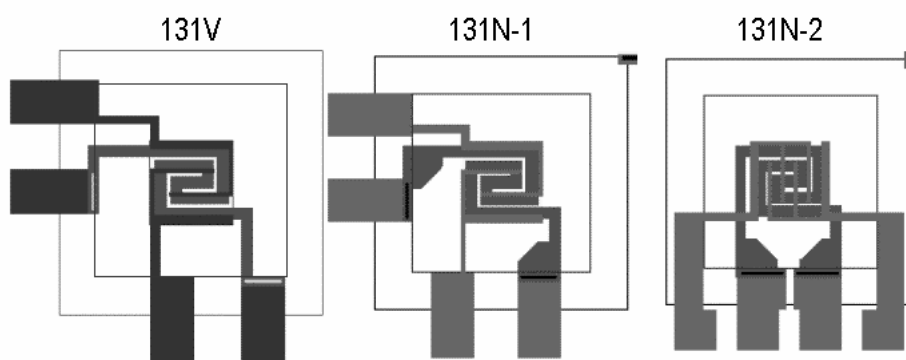
**Figura 2.11:** Esquerra: Vista en alçada de la membrana tancada. Correspon al disseny 131V. Dreta: Secció de la membrana (no a escala)

El primer substrat analitzat és una membrana del tipus tancada, amb una microresistència en forma doble-espiral de polisilici. La base mecànica de la membrana és una capa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de  $0.3\mu\text{m}$  de gruix. L'aïllament elèctric entre la microresistència i els electrodes i la capa sensible es realitza mitjançant una capa de  $0.8\mu\text{m}$  de  $\text{SiO}_2$ . Finalment els electrodes són de Pt dipositat per pulverització catòdica. La [Figura 2.11](#) mostra una vista en alçada i en secció d'aquesta estructura.

D'aquest disseny, anomenat 131, es van fer dues sèries, que anomenarem 131V (vell) i 131N (nou). La diferència entre ambdues està en que els dissenys 131N tenen la part final

de les pistes de polisilici eixamplades per tal de disminuir la resistència elèctrica. A més, el disseny 131N inclou dos sub-dissenys el 131N-1 i el 131N-2. Tal com es pot veure en al [Figura 2.12](#), la diferència entre ells recau en la diferent configuració dels electrodes de Pt i en que el disseny 131N-2 presenta una pista més de polisilici.

Les dimensions i les característiques d'aquests dissenys es detallen a la [Taula 2.1](#).

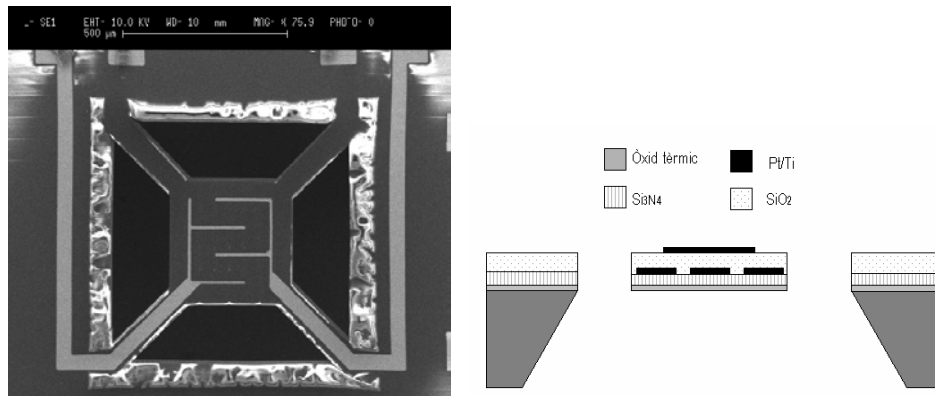


**Figura 2.12:** Membrana tancada. Vista dels diferents dissenys analitzats.

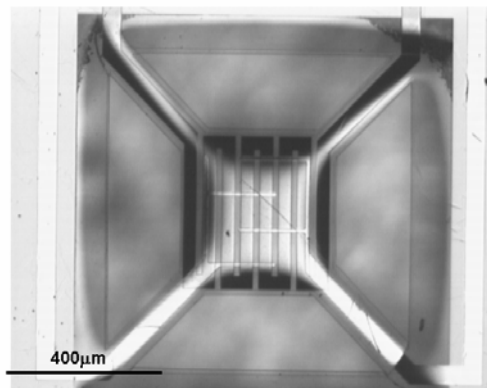
**Taula 2.1:** Característiques de les membranes analitzades.

	<b>Membrana tancada</b>	<b>Membrana Suspesa</b>
<i>Membrana</i>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>
Dimensions	1000 x 1000µm	800 x 800µm
<i>Àrea activa</i>	400 x 400µm	400 x 400µm
<i>Microresistència</i>	PoliSilici	Platí 200nm / Titani 20nm
Forma	Doble espiral	Meandre (8 pistes)
Amplada	65µm	30µm
Separació entre pistes	15µm	15µm
Resistència quadre	16Ω/□	1.6Ω/□
<i>Electrodes</i>	Platí 200nm / Titani 20nm	Platí 200nm / Titani 20nm
Amplada	15µm	10µm
Separació	120 i 50 µm	100 µm

El segon substrat és del tipus membrana suspesa. En aquest cas, la microresistència és de Pt-Ti amb gruixos 200nm i 20nm, respectivament. La configuració de capes dielectriques i els gruixos és la mateixa que en les membranes tancades. També s'han tingut en compte dos dissenys amb configuracions d'electrodes diferents. Finalment, cal remarcar que les dimensions laterals es mantenen en quan a l'àrea activa ( $400 \times 400\mu\text{m}$ ) però no per la membrana total, que en aquest cas s'ha vist reduït fins les  $800\mu\text{m}$ . Una imatge frontal i en secció d'aquest disseny es pot veure a la [Figura 2.13](#). La forma de meandre de la microresistència es pot veure a la [Figura 2.14](#).



**Figura 2.13:** Imatge de la membrana suspesa i esquema de la configuració de capes al llarg de la meitat de la estructura (no a escala)

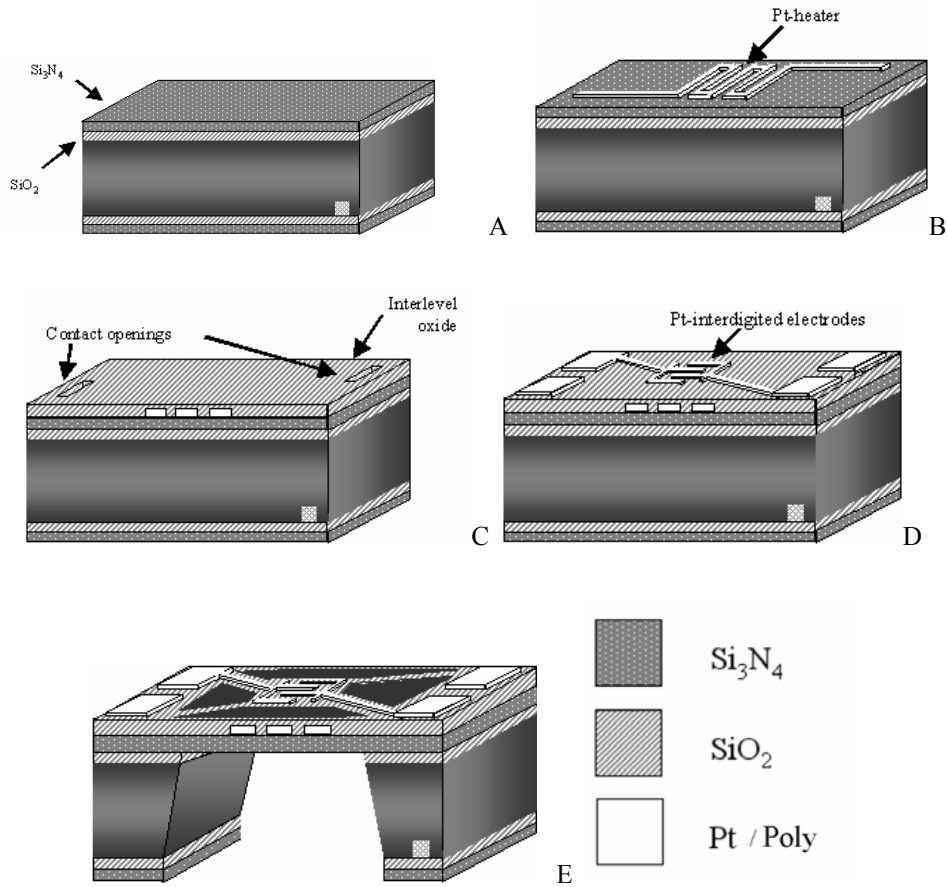


**Figura 2.14:** Imatge òptica de la membrana amb la microresistència amb forma de meandre.



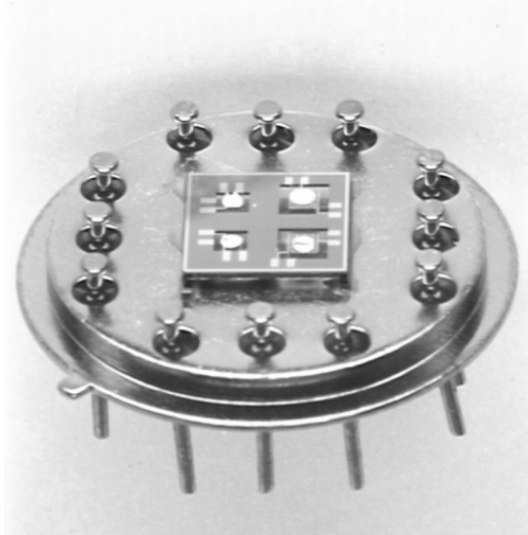
A continuació es detallen esquemàticament els passos de fabricació per ambdós substrats. La [Figura 2.15](#) aclareix el procés gràficament.

- Substrat de silici tipus-p  $\langle 100 \rangle$  polit per les dues cares de  $300\mu\text{m}$ .
- Oxidació tèrmica del silici a  $1100^\circ\text{C}$  fins obtenir una capa de  $\text{SiO}_2$  de  $100\text{nm}$ .  $40\text{min}$ .
- Mitjançant LPCVD, dipòsit d'una capa de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de  $300\text{nm}$  de gruix a  $800^\circ\text{C}$  ( $3\text{h}20\text{min}$ ). Material de membrana.  
Implantació de ions de Bor per tal de reduir l'estrès intrínsec en el nitrur. (Dosis  $4\text{E}15\text{ cm}^{-2}$ , Energia  $100\text{KeV}$ ). [Figura 2.15.A](#)
- Dipòsit de  $\text{SiO}_2$  PECVD de  $50\text{nm}$  de gruix a  $380^\circ\text{C}$  ( $3\text{min}$ ).
- Membrana tancada:  
Dipòsit de  $480\text{nm}$  de polisilici ( $630^\circ\text{C}$ ,  $34\text{min}$ ). Dopat tipus-n del polisilici mitjançant  $\text{POCl}_3$  per tal d'ajustar el valor de la resistivitat al estàndard CMOS. Recuit a  $950^\circ\text{C}$  durant  $20\text{min}$ .
- Membrana suspesa:  
Dipòsit amb pulverització catòdica (sputtering) de  $20\text{nm}$  de Ti i  $200\text{nm}$  de Pt. Mitjançant la tècnica de lift-off es defineix la forma de la microresistència. [Figura 2.15.B](#)
- Dipòsit PECVD de  $\text{SiO}_2$  de  $800\text{nm}$  de gruix ( $380^\circ\text{C}$ ,  $45\text{min}$ ) com aïllant entre la micro resistència i els electrodes. Formació de les obertures de contacte. [Figura 2.15.C](#)
- Dipòsit amb pulverització catòdica (sputtering) de  $20\text{nm}$  de Ti i  $200\text{nm}$  de Pt que configuraran els electrodes. [Figura 2.15. D](#)
- Atac anisotròpic amb KOH a  $70^\circ\text{C}$  del substrat de silici.
- Membrana suspesa: Definició de la membrana suspesa mitjançant l'atac amb ions reactius (RIE). [Figura 2.15.E](#)



**Figura 2.15:** Procés de fabricació dels substrats micromecanitzats.

A partir d'aquí es tallen les oblees micromecanitzades i els daus es munten en un encapsulat tipus TO. Per a cada substrat es solden 4 fils de connexió, dos per la microresistència i dos pels electrodes. En la [Figura 2.16](#) es pot veure l'encapsulat final que conté 4 sensors.



**Figura 2.16:** Dau amb 4 membranes finalment encapsulat.

## 2.4 Comportament tèrmic de membranes micromecanitzades

Els sensors de gas micromecanitzats basen la seva operativitat en efectes tèrmics. El seu funcionament i fallida està directament determinat per les propietats tèrmiques i mecàniques dels materials que el componen. Així doncs, un correcte coneixement de les propietats tèrmiques i mecàniques dels materials típicament emprats en la tecnologia de fabricació de micro sistemes és essencial per tal de conèixer i millorar llur funcionament.

### 2.4.1 Revisió de les propietats tèrmiques dels materials emprats

Treballant en mode continu, el comportament tèrmic dels sensors de gas vindrà determinat per les conductivitats tèrmiques ( $K$ ) dels materials que componen la membrana i del fluid que envolta l'estructura. Per altra banda, en règims modulats en temperatura, a més de la conductivitat tèrmica, caldrà conèixer i controlar la capacitat calorífica ( $C$ ) i la densitat ( $\rho$ ) dels materials ja que aquestes propietats controlen el comportament tèrmic dinàmic del sensor.

Existeixen diferents mètodes per a la mesura de la conductivitat i la capacitat tèrmica [Arx98]. La dificultat recau en el fet de que els materials emprats en la tecnologia CMOS, ho són en forma de capes primes amb gruixos per sota de la micra. Ara bé, en els recents anys el desenvolupament i la posterior utilització d'estructures micromecanitzades ha permès noves maneres de caracteritzar tèrmicament aquests materials [Paul93,Arx95, Arx98, Call99, Hafí02].

Bàsicament, per a l'obtenció de la conductivitat tèrmica dels materials es compara el comportament tèrmic (corba potència-temperatura) d'estructures idèntiques en geometria i amb diferents configuracions de materials [Balt98]. Emprant aquestes tècniques s'han obtingut conductivitats d'entre  $1.08$  i  $1.28\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  per a l'òxid tèrmic i entre  $0.9$  i  $1.5\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  per al òxid de silici dipositat. La conductivitat tèrmica del polisilici varia entre el  $17$  i el  $34\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  segons tipus i dopatge, en comparació amb els  $156\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  del silici. Pel que fa al nitrur de silici, els valors oscil·len entre els  $17$  i els  $35\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

L'obtenció de la capacitat calorífica requereix mesures bastant acurades emprant microcalorimetres amb dissenys més o menys complexes. En tots ells hi ha una microresistència per la que es fa passar un corrent altern. La mesura de l'evolució de la temperatura en funció de la freqüència emprant el mètode  $3\omega$  [Arx98 ], ja sigui emprant la mateixa microresistència com a termòmetre o bé incloent en el disseny elements per al control de la temperatura (resistències, termoparells), permet calcular la capacitat calorífica dels materials presents en la microestructura.

La [Taula 2.2](#) recull les propietats tèrmiques dels materials CMOS emprats en la fabricació de sensors de gas així com del  $\text{SnO}_2$  (capa compacte) i de l'aire.

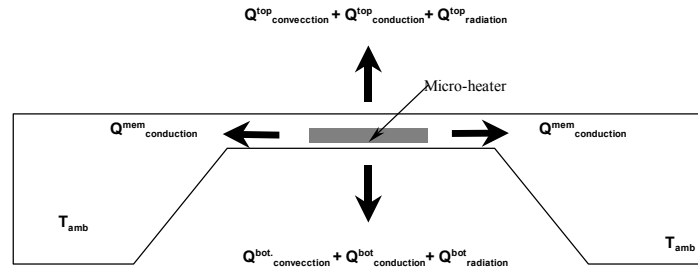
**Taula 2.2:** Propietats tèrmiques dels materials presents en sensors de gas.

Material	Descripció	K (W·m/K)	C (J/Kg·K)	$\rho$ (Kg/m <sup>3</sup> )	Referència
Si	--	150	700	2320	[Sze81]
	sense dopar	150	712	2330	[Niel88]
	dopat 10 <sup>19</sup> atoms /cm <sup>3</sup>	50-70	--	--	[Asti98]
PoliSilici	--	28	--	--	[Arx95]
	--	37	--	--	[Arx98]
	n-poly 10 <sup>20</sup> atoms /cm <sup>3</sup>	29-34	--	--	[Asti98]
	p-poly 10 <sup>20</sup> atoms /cm <sup>3</sup>	16-24	--	--	[Asti98]
	--	17-20	--	--	[Asti98]
	--	32	754	--	[Götz97b]
	--	18	--	--	[Ross98]
	--	28	750	2330	[Udre01]
SiO <sub>2</sub>	--	1.4	780	2200	[Sze81]
	CVD	1.15	--	--	[Paul93]
	Tèrmic	1.13	744	2200-2650	[Arx98]
	LPCVD	1.3	--	--	[Arx98]
	--	1.2-1.4	--	--	[Asti98]
	PECVD	1.4	--	--	[Götz97b]
	Tèrmic	1.4	--	--	[Ross98]
	PECVD	1.3	--	--	[Call99]
	--	1.2	730	2270	[Udre01]
	Tèrmic	1.5	--	--	[Hafi02]
	PECVD	0.93	744-753	2200-2650	[Hafi02]
--	1.3	--	--	[Mems03]	
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	--	25-35	691	3100	[Sze81]
	--	--	715	3440	[Arx98]
	--	25-30	691	3140	[Kova98]
	--	17-28	--	--	[Asti98]
	LPCVD	18-28	--	--	[Götz97b]
	LPCVD	22.7	--	--	[Ross98]
	--	19	750	3440	[Udre01]
	CVD	30.1	690	2500	[Mems03]
Pt	--	69	133	21400	[Savi90]
	--	70	--	--	[Simo01]
SnO <sub>2</sub>	--	28.5-30.6	--	--	[Simo01]
	--	35	--	7267	[Udre01]
	--	31.3	343	5560	[Mems03]

## 2.4.2 Transferència de calor en sensors de gas micromecanitzats

De forma general, la transferència de calor es pot produir per conducció, convecció i radiació. La [Figura 2.17](#) mostra els diferents modes de transferència de calor esmentats per al cas concret d'una estructura micromecanitzada tipus membrana.

Al llarg de la membrana la calor es transfereix per conducció a través dels materials sòlids que la componen. Per sobre i per sota d'aquesta, la calor es transferida per conducció i convecció a través dels gasos que envolten l'estructura. Finalment, quan es generin altes temperatures caldrà tenir en compte les pèrdues degudes a la radiació.



**Figura 2.17:** Pèrdues de calor en una estructura micromecanitzada.

La determinació de la pèrdua total de calor i la distribució de temperatura en la membrana no és una tasca senzilla sobretot si es vol tenir en compte les diferents formes de transferència de calor.

Si tenim en compte que les diferents components del flux de calor són additives, podem expressar el flux total de calor com:

$$Q_{Tot} = G_m k_m (T_{hot} - T_{amb}) + G_{air} k_{air} (T_{hot} - T_{air}) + G_{rad} \sigma \varepsilon (T_{hot}^4 - T_{amb}^4) + \Delta x \quad (2.1)$$

El primer terme fa referència a la calor conduïda a través de la membrana. El segon la conducció a través de l'aire ambient, el tercer terme a les pèrdues de calor per radiació i finalment l'últim inclou les pèrdues no conegudes incloent-hi les pèrdues per convecció lliure. En aquesta expressió,  $G_m$ ,  $G_{air}$ , i  $G_{rad}$  són factors geomètrics que tenen valors

empírics. Contenen informació de la geometria de l'estructura a considerar, ja sigui membrana tancada o suspesa.  $T_{hot}$  i  $T_{amb}$  denoten la temperatura màxima generada al centre de la membrana i la temperatura ambient, respectivament. Les conductivitats tèrmiques de la membrana i de l'aire venen expressades com  $k_m$  i  $k_{air}$ , respectivament. Finalment,  $\epsilon$  és l'emissivitat i  $\sigma$  la constant de Stefan-Boltzmann. En les següents seccions es discutiran amb més detall cada terme així com s'obtidran valors per als factors geomètrics.

### 2.4.2.1 Conducció de calor a través de la membrana.

Per tal de calcular la quantitat de calor conduïda a través de la membrana cal tenir en compte que estem treballant en una geometria 3D. Així, per simplificar, podem dir que la calor conduïda perpendicularment a la membrana es pot menysprear generalment. Aquesta simplificació be avalada per les dimensions típiques de les membranes, es a dir, gruixos de l'ordre de micres o poques micres i longituds al voltant del mil·límetre.

En el cas de membranes suspeses, es pot simplificar encara més el problema considerant-lo uni-dimensional degut a que la conducció de calor es bàsicament a través dels braços amb longituds  $l$  i secció  $A_{beam}$ . A més, en comparació, podem dir que la conducció en l'àrea activa és menyspreable. Així doncs, per el cas d'una membrana suspesa per quatre braços es té:

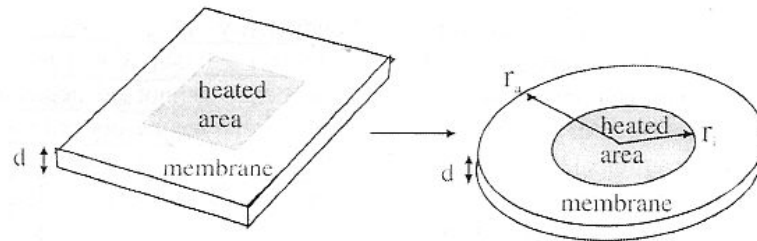
$$Q_{membrane} = \frac{4(k_m A_{beam})(T_{hot} - T_{amb})}{l} \quad on \quad G_m = \frac{4A_{beam}}{l} \quad (2.2)$$

Per a membranes tancades, es pot tenir un model simple substituint la membrana quadrada per una amb simetria axi-simètrica, tal i com es mostra a la [Figura 2.18](#). D'aquesta manera el problema esdevé uni-dimensional, i en coordenades cilíndriques es resol com:

$$Q_{mem} = \frac{2\pi k_m d (T_{hot} - T_{amb})}{\ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right)} \quad on \quad G_m = \frac{2\pi d}{\ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right)} \quad (2.3)$$

on  $d$  és el gruix de la membrana,  $r_i$  i  $r_a$  el radi de l'àrea activa i de la membrana, respectivament.





**Figura 2.18:** Reducció a un problema de conducció uni-dimensional [Simo01].

En una estructura multi-capa la conductivitat tèrmica equivalent es pot obtenir segons:

$$K_m = \frac{\sum_{i=1}^n k_i d_i}{\sum_{i=1}^n d_i} \quad (2.4)$$

Per altra banda, tractant membranes suspeses, convé triar la relació longitud dels braços respecte la seva amplada el més gran possible per tal de minimitzar les pèrdues de calor.

De la mateixa manera ens interessarà una relació entre  $r_a/r_i$  gran. Ara bé, mentre les pèrdues per conducció depenen linealment amb la relació longitud/àrea dels braços, la dependència amb  $r_a/r_i$  és logarítmica i ha estat corroborada/validada per simulacions FEM i per dades experimentals [Götz97a].

Així, simulacions dutes a terme per Götz et al.[Götz97a] per al cas d'una microresistència que cobreix una àrea de  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ , mostren que el consum en potència és funció de la distància entre l'àrea activa i la vora de silici. Ara bé, el consum es redueix al augmentant la distància, però per a valors de  $r_a/r_i > 2.6$ , l'aïllament tèrmic es manté pràcticament constant i no es millora. Es a dir, per unes determinades dimensions de la microresistència existeix un límit en la minimització del consum en potència.

Resultats similars obtinguts mitjançant mesures i simulacions han estat presentats per Astiè et al. [Asti98] també utilitzant unes dimensions de la microresistència de  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ . Aquests resultats mostren que es pot aconseguir reduir les pèrdues per conducció al llarg de la membrana des de el 67 al 31% de la potència total dissipada, augmentant el tamany total de la membrana quadrada de  $0.8 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm}$  a  $1.8 \text{ mm} \times 1.8 \text{ mm}$ .

La importància d'un correcte escalat entre les dimensions de la microresistència i de la membrana també ha estat prèviament presentat/discutit per Dibbern [Dibb90]. En concret, per tal de minimitzar les pèrdues de calor cal dimensionar el nostre disseny de manera que la relació entre les dimensions (quadrades) de la microresistència i de la membrana (quadrada) sigui de 1 a 3.

### 2.4.2.2 Pèrdues de calor a través de l'aire. Convecció.

Les pèrdues de calor a través del fluid (aire o altres gasos) que envolta la nostra estructura micromecanitzada poden ser per conducció a través del fluid o pel propi moviment d'aquest. Les pèrdues pel moviment del fluid que envolta la membrana podem ser causades bé per forces externes, en aquest cas parlariem de convecció forçada, o com a resultat de diferències de densitat degudes a canvis locals en la temperatura provocant així l'anomenada convecció natural.

Primer anem a considerar el cas en que no hi ha forces externes aplicades al fluid, per tant doncs, només tindrem transferència per convecció natural i per conducció a través de l'aire. Hi ha, en la literatura dues maneres d'abordar el problema a partir d'aquest punt. La primera aproximació es basa en menysprear el moviment del fluid i per tant les pèrdues associades. Una segona aproximació consisteix en descriure la transferència de calor a través del fluid a través d'uns coeficients de transferència de calor obtinguts de manera empírica.

La primera aproximació assumeix que la contribució de pèrdues associades al moviment del fluid (natural) es menyspreable degut bàsicament a que les dimensions de les estructures que estem considerant són molt petites. Per tant doncs, només es considera en aquesta aproximació les pèrdues per conducció a través de l'aire.

Aquesta aproximació ha estat validada per simulacions MEF per part de Sberveglieri et al. [Sber97] i Götz et al. [Gotz95]. Aquestes simulacions mostren que la diferència entre descartar les pèrdues per convecció natural o bé tenir-les en compte és només del 5% aproximadament. Per tant doncs, a la vista d'aquests resultats, sembla raonable solucionar el problema tèrmic descartant l'efecte de convecció natural.

Sota aquestes consideracions es pot utilitzar altre cop un model aproximat per determinar les pèrdues a través del fluid. Aquest model [Sber97] simplifica la part calenta de la membrana i el fluid fred que la envolta en esferes concèntriques de radi  $r_i$  i  $r_a$ , respectivament. D'aquesta manera s'obté la següent expressió per les pèrdues per conducció a través del fluid.

$$Q_{conduction-fluid} = \frac{4\pi k_{fluid}(T_{hot} - T_{amb})}{1/r_i - 1/r_a} \approx 4\pi r_i k_{fluid}(T_{hot} - T_{amb}) \quad (2.5)$$

$$G_{fluid} \approx 4\pi r_i$$

La diferència entre  $r_i$  i  $r_a$  és comparable amb la distància mínima entre la part calenta de la membrana i els elements freds que l'envolten. En el cas comú en que el radi exterior  $r_a$  és molt més gran que  $r_i$ , podem utilitzar la part dreta de l'equació 2.5. Així doncs, cal minimitzar les dimensions de l'àrea calenta en la membrana, que ve representada pel radi  $r_i$  per tal de reduir el consum en potència.

Es clar que aquest model només és aproximat, la simplificació de dir que els elements freds que envolten la part calenta o activa del sensor estan situats tots a la mateixa distància està molt lluny de la realitat.

Per tant doncs, si volem resoldre el problema de transferència de calor a través de l'aire d'una manera més exacta caldrà utilitzar models numèrics més complexos. Es a dir, models que tinguin en compte la diferent posició dels tots els elements que componen de la estructura i resolguin el problema en 2 o 3 dimensions tenint en compte les condicions de contorn donades.

Un altre punt important quant es tracta les pèrdues per conducció a través de l'aire (o fluid) que cal tenir en compte és la dependència de la conductivitat tèrmica amb la temperatura. Per al cas concret de l'aire tenim que a temperatura ambient  $k_{\text{air}}(20^\circ\text{C}) = 0.026 \text{ W K}^{-1}\text{m}^{-1}$  mentre que a  $320^\circ\text{C}$  val  $0.044 \text{ W K}^{-1}\text{m}^{-1}$  [Mill94]. Aquesta dependència amb la temperatura és prou important com per no menysprear-la a l'hora de computar les pèrdues de calor. A més mostren que les pèrdues a través de l'aire (fluid) no són només funció de la diferència de temperatura entre la part freda de l'ambient i la part calenta de l'àrea activa, sinó que depenen de la temperatura absoluta (a la que s'està treballant).

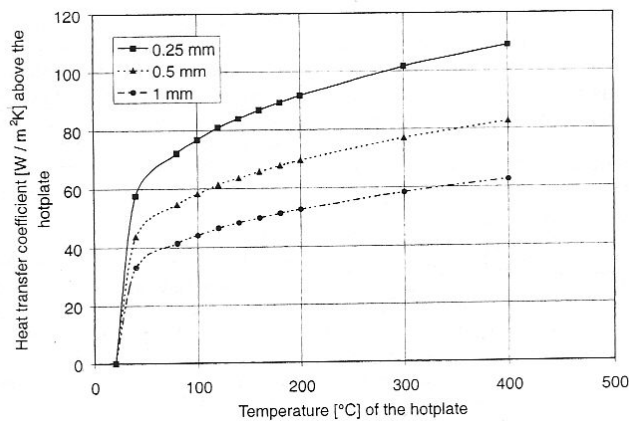
De la discussió anterior es pot concloure que les pèrdues de calor a través de l'aire poden ser minimitzades reduint les dimensions de l'àrea activa, augmentant la distància entre l'àrea activa i la part freda de la estructura i treballant a temperatures baixes.

Qualitativament, s'obtenen els mateixos resultats utilitzant la segona aproximació que té en compte les pèrdues de calor degudes al moviment del fluid. En aquest cas, s'utilitzen coeficients de transferència de calor obtinguts empíricament. Aquests coeficients inclouen tant la component de pèrdues degudes a conducció a través de l'aire com les degudes al moviment del fluid. Es defineixen com constants proporcionals entre la densitat de fluxe de calor  $j_q$  i la diferència de temperatura entre el material sòlid i el fluid. Així, el fluxe de calor des de la membrana cap al fluid que l'envolta es pot descriure com:

$$Q_{\text{air}} = h_m A (T_{\text{hot}} - T_{\text{amb}}) \quad (2.6)$$

essent  $h_m$  el coeficient de transferència de calor mig. La determinació teòrica d'aquest coeficient requereix del coneixement del camp de temperatures i del camp de velocitats i no

és una tasca senzilla. Tot i això, per certs problemes es poden trobar equacions empíriques que descriuen la transferència de calor tenint en compte el moviment del fluid. Depèn bàsicament de la temperatura de transferència, de la conductivitat tèrmica, de la longitud característica de la estructura i del nombre de Nusselt. El nombre de Nusselt representa, aproximadament, la relació entre la calor total transferida i la perduda per conducció [Mill94].



**Figura 2.19:** Coeficients de transferència de calor mitjos [Simo01].

Es mostren en al [Figura 2.19](#) diferents coeficients de transferència emprats en la literatura [Simo01] per modelitzar les pèrdues en la cara superior de la membrana. Una manera d'abordar el problema es utilitzar valors similars per modelitzar les pèrdues en la cara posterior. Ara bé, les condicions de contorn que regeixen el problema tèrmic en la part posterior de la microestructura són molt diferents que les que es tenen a la cara superior. Sovint l'aire en la cavitat està tancat per la pròpia estructura i/o l'encapsulat. D'aquí que sovint s'utilitzi un coeficient menor [Asti98].

A més, la dependència del coeficient de transferència amb la temperatura de treball i amb la distància característica del sensor expliquen els diferents valors utilitzats per altres grups [Asti98,Simo01,Udre01].

Les dues estratègies abans esmentades no són gaire satisfactòries si es vol conèixer el comportament tèrmic del sensor al llarg d'un rang de temperatures prou gran. A més cal afegir que la forta dependència de  $h$  amb la temperatura i la geometria de l'estructura fan difícil abordar el problema. La solució passa per utilitzar models MEF, en els quals es

simula l'aire que envolta l'estructura com un sòlid estàtic, de manera que s'inclouen les pèrdues per conducció a través de l'aire en funció de la temperatura de treball [Götz93].

Aquest mètode, molt més exhaustiu, permet prescindir del paràmetre  $h$  que a priori es desconegut. Es més, simulat el problema tèrmic a una certa temperatura de treball, mitjançant ajustos, el model MEF permetrà obtenir un valor d' $h$  aproximat que es pot fer servir en posteriors simulacions (a la mateixa temperatura de treball) per tal de reduir el model. Cal dir que al modelitzar l'aire o fluid que envolta l'estructura com un sòlid, s'està suposant que el fluid es estàtic i per tant es menyspreen les pèrdues per convecció natural. Per tal d'incloure els efectes de la convecció natural cal simular el problema acoplat termofluídic.

Com es veurà en els següents capítols aquesta és l'estratègia que s'ha utilitzat en aquest treball.

### 2.4.2.3 Radiació

El terme de la [equació 2.1](#) que fa referència a les pèrdues de calor per radiació s'obté assumint que la superfície de la membrana es comporta com un emissor gris, es a dir, el grau d'emissió de la superfície es igual al seu grau d'absorció. Suposant que l'àrea de la membrana irradia en totes les direccions es pot determinar que el factor  $G_{\text{rad}}$  es igual a  $2A$ . Per tant doncs, les pèrdues per radiació augmenten al augmentar les dimensions de la membrana. Generalment, aquestes pèrdues suposen un tant per cent bastant baix respecte les pèrdues totals. Ara bé, degut a que depenen de la temperatura a la quarta potencia  $T^4$ , caldrà tenir-les en compte en l'anàlisi del comportament tèrmic dels sensors en aplicacions a altes temperatures.

### 2.4.3 Aspectes a tenir en compte per a la minimització de les pèrdues de calor

De l'anterior anàlisi corresponent a les diverses pèrdues tèrmiques, podem extreure una sèrie de conclusions o aspectes a tenir en compte per al disseny d'estructures micromecanitzades per a aplicacions a sensors de gasos. Aquests aspectes són:

- Escollir materials amb baixa conductivitat tèrmica per a la construcció de la estructura micromecanitzada.
- En el cas d'estructures tipus membrana oberta; escollir les dimensions dels braços amb la màxima relació longitud-ample possible.
- Ajustar l'àrea activa respecte l'àrea total de la membrana, es a dir, l'àrea coberta per el microresistència no ha de ser superior a 1/3 de l'àrea total de la membrana.
- Sempre que sigui possible, minimitzar l'àrea activa.
- En estructures de membrana tancada: maximitzar la distància vertical entre la membrana i la base de l'encapsulat. En el cas de membranes obertes atacades per la part superior: maximitzar la profunditat de la cavitat.
- Minimitzar la presència i les dimensions dels electrodes (molt mes conductors tèrmicament que no pas els materials dielèctrics que formen la pròpia membrana).

Cal remarcar que davant de tot, el disseny construït/proposat ha de ser primerament fabricable amb un mínim de viabilitat i segon, ha de permetre la funcionalitat del sensor. Així per exemple, les dimensions de l'estructura han de ser compatibles amb la tècnica de deposició de les capes sensores així com el tamany de l'àrea activa ha de permetre la mesura de les grans resistivitats dels materials sensors. A més, caldrà mantenir en valors raonables la densitat de corrent aplicada a la microresistència i garantir l'estabilitat mecànica de l'estructura sobretot en aplicacions a altes temperatures.

## 2.5 Comportament mecànic de substrats micromecanitzats.

### 2.5.1 Propietats mecàniques dels materials emprats

Les propietats mecàniques dels materials CMOS emprats en la fabricació dels sensors de gas micromecanitzats es mostren en la [Taula 2.3](#).

#### 2.5.1.1 Òxid de Silici

Els òxids de silici, tant els tèrmics com els dipositats químicament, presenten la menor rigidesa dels materials que componen la membrana. El mòdul de Young oscil·la al voltant dels 70GPa. En general els òxids tèrmics es comporten elàsticament pràcticament fins la seva fractura [Mosk93].

Ara bé, recentment J. Thurn [Thur02] ha publicat un extens treball sobre la deformació plàstica de capes primes de SiO<sub>2</sub> (1µm) dipositades mitjançant PECVD. L'estrès residual compressiu mesurat en la capa es va reduint a mesura que la mostra és sotmesa a successius ciclats tèrmics. Així, l'estrès residual compressiu arriba a ser tensil un cop arribat als 400°C. La histeresis mesurada en el nivell d'estressos residuals suggereix la deformació plàstica del material a altes temperatures, produïda per canvis microestructurals relacionats amb les unions Si-O-Si [Thur02].

La resistència a fractura obtinguda en la bibliografia per a òxids de silici tèrmics és  $1.4\text{MPa}\sqrt{m}$  [Yosh00].

#### 2.5.1.2 Nitrur de Silici

Al considerar el nitrur de silici, hi ha una dispersió lleugerament important en el valor del mòdul de Young que depèn del procés de fabricació del material. Es pot assumir un valor mig al voltant dels 310GPa. Tot i aquesta dispersió, el nitrur de silici presenta una rigidesa molt per sobre la dels altres materials CMOS, la qual cosa fa que aquest material sigui la base mecànica del sensor de gas. La resistència a fractura obtinguda mitjançant test a tensió està al voltant dels  $14\text{MPa}\sqrt{m}$  [Fan90][Yosh00].

Taula 2.3: Propietats mecàniques\*.

Material	E (Gpa)	$\sigma_0$ (Gpa)	$\nu$	CET ( $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )	Descripció	Referència
Òxid	57-75	--	--	--	--	[Pete79]
tèrmic	66	-0.30	0.2	--	ALP2LV*	[Jaeg96]
	--	-0.27	--	--	1150°C	[Ross98]
	57	-0.18	--	--	1100°C	[Nicu99]
	74	--	--	--	1100°C SOI	[Yosh00]
	--	--	--	0.52	@20°C	[Kili02]
	--	--	--	0.73	@400°C	[Kili02]
PECVD	--	-0.35	--	0.6	480°C	[Sinh78]
SiO <sub>2</sub>	65	-0.04	0.2	--	ALP2LV**	[Jaeg96]
	76-81	-0.25	0.17	--	250°C / 900 mTorr	[Thur02]
Nitrurs	210	0.11	--	--	300°C / 500mTorr	[Taba89]
PECVD						
LPCVD	--	--	--	2.4	--	[Sinh78]
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	290-380	--	--	--	--	[Pete79]
	290	1.0	--	--	790°C / 600 mTorr	[Taba89]
	--	1.0-1.4	--	--	100-300nm	[Geor95]
	--	0.3-0.6	--	--	Impl. Bor ( $2.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ )	[Geor95]
	--	--	--	2.8	--	[Low98]
	190-366	1.2 / -0.06	--	--	--	[Zieb98]
	--	1.2	--	2.8	750°C	[Ross98]
	280	1.0	--	--	--	[Yang01]
	--	--	0.24	2.9-3.9	--	[Mems03]
Polisilici	--	--	--	2.8	--	[Sinh78]
	160	-0.18	--	--	630°C / 400mTorr	[Taba89]
	151	-0.35	0.23	--	620°C / 100mTorr	[Maie95]
	140	-0.26	--	--	ALP2LV*	[Jaeg96]
	151-166	-0.56	0.22	--	620°C / 100mTorr	[Maie96]
	152-168	-0.02	--	--	630°C	[Gree99]
	130-176	--	--	--	--	[Jaya99]
	130	--	0.22	--	LPCVD	[Serr99]
	164	--	--	--	630 °C	[Ding01]
	--	--	--	2.33	--	[Mems03]
Platí	170	--	0.35	8.9	--	[Vizv01]
	220	0.5	--	--	sputtering	[Puig03c]

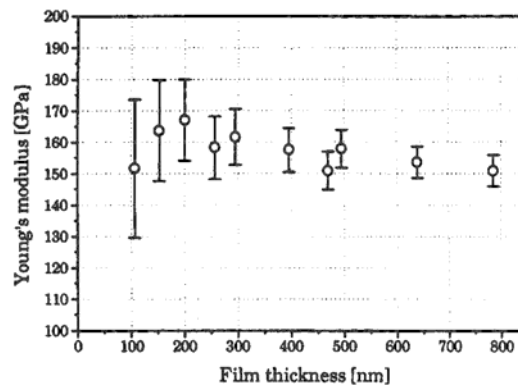
\*E : mòdul de Young,  $\sigma_0$  : estrès residual, CET : coeficient d'expansió tèrmica.

\*\*ALP2LV procés de EM Microelectronic-Marin S.A (Marin, Suïssa)



### 2.5.1.3 PoliSilici

El mòdul de Young del polisilici varia des de els 130GPa en la direcció <100> fins els 190GPa en la <111> [Kahn01]. Ara bé, el tamany de gra de les capes primes dipositades usualment en els processos CMOS és, en general molt menor que les dimensions de les capes. De manera que, utilitzar com a mòdul de Young el valor mig obtingut a través de les múltiples tècniques de caracterització mecànica és en general una bona aproximació. Una comparació de 13 treballs sobre les propietats mecàniques del polisilici realitzada per Jayaraman [Jaya99] reporta un rang de valors del mòdul de Young que van des de els 130GPa fins els 176GPa tant per a mostres dopades i sense dopar. Cal remarcar l'extens treball desenvolupat per D. Maier-Schneider [Maie96], el qual ha mesurat la variació del mòdul de Young i l'estrès residual del polisilici dipositat per LPCVD en funció del gruix de la capa i de la temperatura de recuit. Aquests resultats mostren una bona estabilitat del mòdul de Young que varia entre 151 i 166GPa. En general, el polisilici presenta valors del mòdul de Young més independents del procés de fabricació, de les condicions de deposició, i del gruix, que no pas la resta de materials CMOS. En la [Figura 2.20](#) pot veure el valor del mòdul de Young del polisilici dipositat per LPCVD en funció del gruix de la capa [Maie96]



**Figura 2.20:** Mòdul de Young del polisilici dipositat per LPCVD en funció del gruix.

La resistència a tensió varia entre els 0.7GPa i els 3.4GPa, mentre que la resistència a fractura està al voltant dels  $3.5\text{MPa}\sqrt{m}$  [Kahn01]. Al igual que els òxids i els nitrurs de silici, la resistència a tensió i a fractura és fortament dependent de la microestructura del material i de la morfologia de la superfície així com també depenen de les condicions de fabricació i processament.

## 2.5.2 Estressos residuals.

La majoria de materials CMOS es dipositen a altes temperatures. Els estressos mecànics en les capes són causats per la diferència de coeficients d'expansió tèrmica entre el substrat de silici i la capa dipositada. Ara bé, els estressos residuals mesurats a temperatura ambient no coincideixen amb els esperats degut a l'expansió tèrmica. Aquesta diferència s'anomena estrès intrínsec. Aquest estrès intrínsec es produeix al llarg del processat de les capes i depèn de la tècnica de deposició. L'origen d'aquests estressos s'ha de buscar en fenòmens associats a canvis de volum, transformació de fases, processos de recristal·lització, incorporació d'àtoms o reaccions químiques.

En el que segueix es descriu l'origen i la magnitud d'estressos residuals mesurats en capes CMOS emprades en la fabricació dels substrats micromecanitzats de sensors de gasos.

### 2.5.2.1 Òxids tèrmics

L'oxidació del silici a altes temperatures (600-1200°C) produeix capes de òxid de silici. La gran diferència entre els coeficients d'expansió tèrmica entre el silici i el òxid de silici produeix estressos compressius considerables en l'òxid a temperatura ambient. A més, la temperatura d'oxidació té una influència important en el nivell d'estressos. El valor d'estressos que hom pot trobar a la bibliografia està al voltant dels 200-300MPa compressius (Taula 2.3).

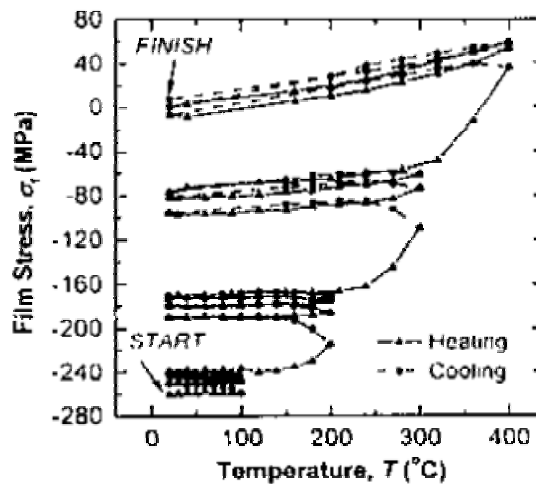
### 2.5.2.2 Òxid PECVD

El nivell d'estressos en òxids dipositats per tècniques químiques de vapor assistides per plasma (PECVD) ve determinat per la densitat d'energia del feix d'ions. Per aquest material, l'efecte d'expansió tèrmica és molt petit. Per la qual cosa, els estressos en l'òxid es poden controlar al llarg de la deposició a través dels paràmetres com poden ser: la potència rf, la pressió, la temperatura i el flux de gas. Els estressos en aquests tipus d'òxids poden arribar a ser lleugerament compressius al afegir fòsfor, com en el cas d'òxids PSG i BPSG. Aquests estressos compressius es poden incrementar quan l'òxid s'exposa a ambients humits. L'òxid BPSG sovint s'utilitza com a capa dielèctrica entre el polisilici i la primera capa de metall. Un recuit posterior d'aquesta a temperatures per sobre els 950°C permet l'eliminació de microporositats que contenen aigua. Aquests tipus de tractaments tèrmics li donen al òxid una estructura similar als òxids tèrmics. Els òxids PSG es dipositen

després de les metalitzacions a temperatures per sota els 450°C i els nivells d'estressos es mantenen lleugerament compressius.

En definitiva, els valors típicament mesurats en els òxids de silici dipositat són clarament compressius amb valors al voltant els -200MPa (Taula 2.3).

Cal destacar que al sotmetre l'òxid de silici (PECVD) a tractaments tèrmics fins els 400°C s'ha observat una relaxació important de l'estrès residual [Thur02]. Aquest comportament es pot veure en la [Figura 2.21](#).



**Figura 2.21:** Evolució de l'estrès en una capa de SiO<sub>2</sub> PECVD dipositada sobre un substrat de Silici a llarg de successius cicles tèrmics. [Thur02]

### 2.5.2.3 Nitrurs PECVD

De la mateixa manera que els òxids PECVD, el seu nivell d'estressos residuals venen determinats per la densitat d'energia del feix d'ions. Per contra, els nitrurs de silici no absorbeixen la humitat. A més actuen com a barrera del sodi. El nivell d'estressos depenen més dels paràmetres de deposició en els nitrurs que no pas en els òxids. Així, es pot variar el nivell d'estressos entre centenars de MPa tensils fins a 100MPa compressius. En producció CMOS, usualment presenten valors entre +50 MPa i -100MPa (Taula 2.3)

#### 2.5.2.4 LPCVD Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

La temperatura de deposició d'aquestes capes està al voltant dels 750-800°C. Sovint presenten estressos tensils molt més importants que no pas els PECVD. En la bibliografia es poden trobar valors entre els 1.2GPa i els 0.9GPa tensils (Taula 2.3).

Aquests estressos tensils provoquen problemes d'adherència i delaminació amb el SiO<sub>2</sub> [Ross97]. Per tal de reduir l'estrès s'afegeixen ions de Bor a la capa mitjançant implantació iònica [Geor95,Grac01]. Aquest procediment permet reduir considerablement l'estrès fins valors propers als 300-600MPa tensils [Geor95].

#### 2.5.2.5 Polisilici

El polisilici presenta també un nivell d'estressos residuals que depenen de les condicions de deposició, del dopat i dels recuits posteriors al dipòsit. Al llarg del procés CMOS de dipòsit no és possible controlar el nivell d'estressos. Els estressos residuals típicament estan compresos entre els -20MPa i els -560MPa (Taula 2.3).

Més en concret, pel polisilici dopat mitjançant POCl<sub>3</sub> amb condicions estàndards CMOS (dopat, temperatura i temps de recuit) com és el cas del polisilici estudiat en aquest treball, s'han obtingut estressos residuals compressius, independentment de la temperatura posterior de recuit [Beni96]. Per a mostres amb gruixos de 0.5 i 1µmm, l'estrès residual és de -150MPa i -110MPa respectivament [Beni96,Maie96,Elbr97].

## 2.6 Simulació a nivell físic. Comportament electro-termo-mecànic. Models MEF emprats.

La modelització d'un dispositiu consisteix en determinar les equacions diferencials i algebraiques que descriuen el seu comportament. Aquesta modelització és pot dur a terme a diferents nivells de complexitat segons s'inclouin en el model més o menys detalls o fenòmens. La simulació consisteix en calcular, mitjançant tècniques numèriques, les equacions que descriuen el model [Zien94].

Per tal de dissenyar, i posteriorment optimitzar, qualsevol tipus de dispositiu, cal en primer lloc, conèixer en detall els fenòmens físics que entren en joc. Així, cal conèixer el comportament de cada una de les parts individuals que formen el dispositiu així com entendre les possibles interaccions entre elles. Aquesta comprensió dels principis físics i la seva posterior simulació proporciona informació molt útil que sovint no és accessible experimentalment. L'estudi d'aquesta informació permet extreure regles de disseny per a la millora del dispositius actuals o per la preparació de nous.

Es per això, que les tècniques de modelització i simulació numèrica CAE (*Computer Aided Engineering*) es consideren ja indispensables en la cadena de desenvolupament del producte.

Com s'ha comentat, existeixen diferents nivells de modelització i simulació, que es distingeixen entre ells per el tipus i nivell de descripció que fan del dispositiu. Es poden distingir tres nivells que són: la simulació de processos, la simulació de sistemes i la simulació de dispositius.

En la simulació de dispositius s'estudia el comportament del dispositiu a nivell físic. Els diferents fenòmens físics com són la transferència de calor, mecànic, fluídric, etc.. es regeixen per equacions diferencials en derivades parcials que són aplicables a un cert domini. Per tal de resoldre aquestes equacions hi ha diferents mètodes numèrics com pot ser el Mètode dels Elements Frontera (*Boundary Element Method*), el Mètode de les Diferències Finites (*Finite Difference Method*) o el Mètode dels Elements Finites (*Finite Element Method*). D'aquests el, mètode més emprat per la seva versatilitat i alt desenvolupament és el Mètode dels Elements Finites. Una descripció detallada de les eines CAE desenvolupades per l'anàlisi concret de microsisntemes es pot trobar a la referència [Carm00].

Per a la modelització del comportament electro-tèrmic, tèrmic, mecànic i termomecànic dels substrats micromecanitzats s'ha fet servir el programa ANSYS [Ansys] que utilitza el Mètode dels Elements Finitos en l'etapa de resolució. Es tracta d'un programa àmpliament distribuït i utilitzat en tot tipus d'aplicacions i camps com poden ser, l'estructural, tèrmic, fluídric, electrostàtic, magnètic, etc.. A més, permet simular problemes no lineals i fenòmens acoplats.

Això ha permès simular el comportament elèctric, tèrmic i mecànic dels substrats micromecanitzats. En concret s'ha fet servir el mètode de les solucions separades o acoplament per vector de carga [Zien94], en el qual, es resol un dels fenòmens (elèctric i tèrmic) que posteriorment s'apliquen com a carga per el següent domini a resoldre (tèrmic i mecànic respectivament).

Es a dir, inicialment es resol el camp elèctro-tèrmic. La distribució de corrent provoca l'escalfament de la membrana degut a l'efecte Joule. Posteriorment, aquesta distribució de temperatures es fa servir com a carga per tal d'obtenir els estressos i deformacions tèrmiques en la simulació mecànica.

S'han construït diferents models MEF que reproduïxen les estructures micromecanitzades estudiades.

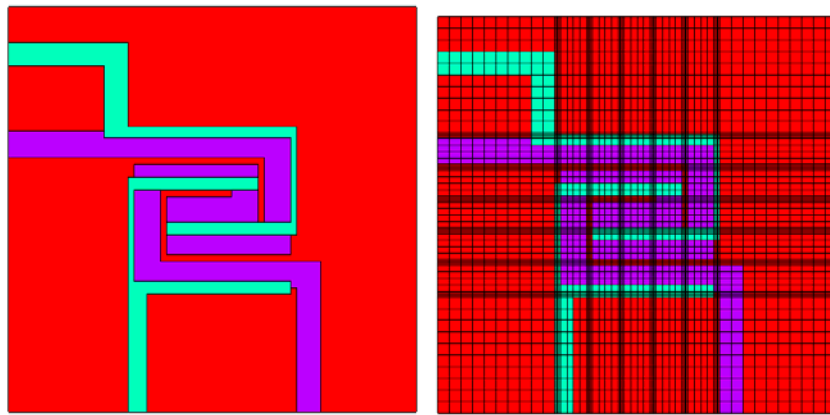
Per a la simulació elèctrica, tèrmica i mecànica de la membrana tancada s'ha construït un model 3D que es mostra en la [Figura 2.22](#). Degut a la manca de simetria s'ha hagut de modelitzar tota la membrana. Aquest fet permet simular de manera acoplada els tres fenòmens físics que actuen tal com s'ha descrit anteriorment.

Adicionalment s'ha fet servir un model axisimètric per tal d'estudiar el comportament mecànic de membranes tancades cobertes amb microgotes de SnO<sub>2</sub> ([Figura 2.23](#)).

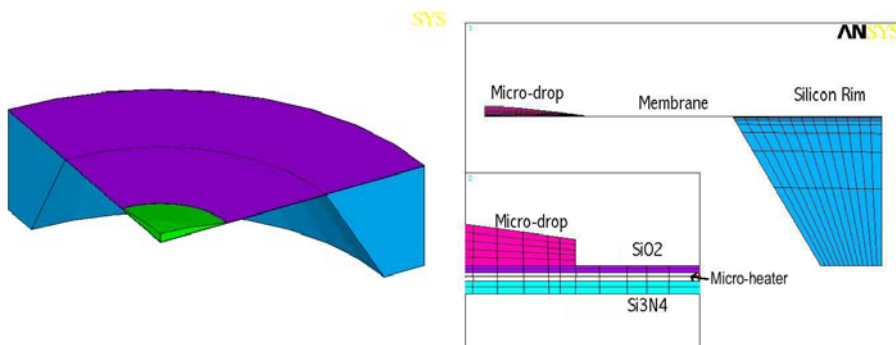
El model inclou les capes presents en la membrana, la forma de la microresistència, els electrodes, i l'aire que envolta l'estructura.

Degut a que, per membranes tancades com les analitzades en aquest treball, les pèrdues per convecció natural són menyspreables [Götz93], es pot simular les pèrdues per conducció a través de l'aire a través de la seva modelització com un sòlid amb les seves corresponents propietats tèrmiques. Per tant, el model de membrana tancada s'ha completat amb tot un volum d'aire amb elements tipus sòlid com es pot veure en la [Figura 2.24](#). Aquesta metodologia permet introduir la dependència amb la temperatura de la conductivitat tèrmica de l'aire de manera que es simula el comportament tèrmic amb un millor grau d'aproximació.

En les simulacions eletro-tèrmiques, s'aplica directament una diferència de voltatge entre els extrems de la microresistència de polisilici. Les condicions de contorn imposades són temperatura ambient en els extrems de la membrana i del volum d'aire considerat. Cal destacar que el volum d'aire simulat ha de ser suficientment gran com per que aquestes condicions de contorn no afectin la distribució de temperatures en la membrana. Això s'aconsegueix amb distàncies per sobre els 0.5mm [Götz97b].



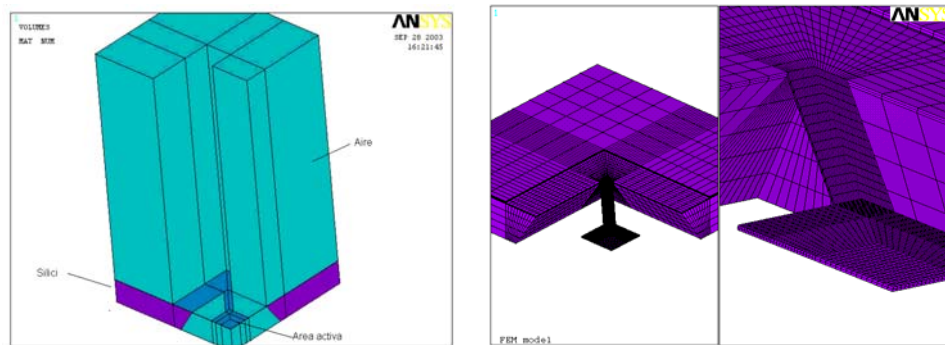
**Figura 2.22:** Model MEF 3D i malla de la membrana tancada.



**Figura 2.23:**  $\frac{1}{4}$  del model axisimètric per la simulació de la microgota al damunt de la membrana. L'aire que envolta l'estructura no es mostra.

La modelització de la membrana suspesa també s'ha dut a terme amb un model 3D que es detalla en la [Figura 2.24](#). En aquest cas però, no s'han dut a terme simulacions elèctriques ja que s'ha aprofitat la simetria de la membrana.

Adicionalment, s'ha construït un model axisimètric, aquest cop però, per estudiar quin grau d'importància té la convecció natural en aquests tipus d'estructures micromecanitzades.



**Figura 2.24:** Model 3D de la membrana suspesa.

Tant en el model 3D de la membrana suspesa, com en els models axisimètrics, la calor generada en la microresistència s'ha aplicat com una densitat de potència de calor aplicada al volum corresponent.

Totes les simulacions termomecàniques consideren empotrament en l'extrem del substrat de silici que envolta la membrana.

Els estressos residuals en els diferents materials que componen les microestructures s'han tingut en compte a través de la temperatura de referència de cada un dels materials. Així, la deformació tèrmica deguda a l'expansió o contracció de material es té en compte com:

$$\varepsilon_{total} = \varepsilon_{elastic} + \varepsilon_{tèrmic} \quad \text{i a on} \quad \varepsilon_{tèrmic} = \alpha \Delta T = \alpha (T - T_{ref}) \quad (2.7)$$

essent  $\alpha$  el coeficient d'expansió tèrmica,  $T$  la temperatura a la que es computa la deformació i  $T_{ref}$  la temperatura de referència per la qual el material es troba lliure de deformacions.



## 2.7 Referències

- [Ansys] ANSYS Engineering System, Swanson Analysis System Inc. [www.ansys.com](http://www.ansys.com)
- [Arx95] M. V. Arx, O. Paul, H. Baltes, "Determination of the heat capacity of CMOS layers for optimal CMOS sensor design" *Sens and Act. A* 6-47 (1995) 428-431.
- [Arx98] M. Arx, "Thermal properties of CMOS thin films" Tesis Doctoral, ETH Zurich (1998).
- [Asti00] S. Astié, A.M. Gué, E. Scheid, J.P. Guillemet. "Design of a low power SnO<sub>2</sub> gas sensors integrated on silicon oxynitride membrane". *Sens. Actuators A* 67 (2000) 84-88.
- [Asti98] S. Astié, A.M. Gué, E. Scheid, L. Lescouzères, A. Cassagnes. "Optimization of an integrated SnO<sub>2</sub> gas sensor using a FEM simulator". *Sens. Actuators A* 69 (1998) 205-211.
- [Balt98] H. Baltes, O. Paul, O. Brand, "Micromachined thermally based CMOS microsensors" *Proceedings of the IEEE* 86 (8) (1998) 1660-1677.
- [Bárs99] N. Bársony, M. Schweizer-Berberich, W. Göpel, "Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO<sub>2</sub> gas sensors: a status report" *Sens. Actuators A* 67 (1999) 287-304.
- [Bosc97] J. M. Bosc, J. P. Odile, "Micromachined structure reliability testing specificity. The Motorola MGS1100 gas sensor example" *Microelectron. Reliab.* 37 10/11 (1997) 1794-1794.
- [Bria00] D. Briand, a. Krauss, B. Van der Schoot, U. Weimar, N. Barsan, W. Göpel, N. F. de Rooij, "Design and fabrication of high-temperature microhotplates for drop-coated gas sensors" *Sens. Actuators B* 68 (2000) 223-233.
- [Call99] S. Callard, G. Tallarida, A. Borghesi, L. Zanotti, "Thermal conductivity of SiO<sub>2</sub> films by scanning thermal microscopy" *Journal of Non-Crystalline Solids* 245 (1999) 203-209.
- [Carm00] M. Carmona. "Modelización y test de microsistemas: aplicación a componentes de microfluídica". Tesis Doctoral. Universitat de Barcelona, 2000.
- [Ceit00] Projecte: "Microsensor cerámico basado en óxido de estaño para la detección de gas metano en sistemas de seguridad domésticos o industriales" F. J. Gracia, E. C. Carmona, S. M. Olaizola.
- [Cerd03] J. Cerdà "Integrated gas sensors for combustion control in domestic boilers" Tesis Doctoral. Universitat de Barcelona (2003).
- [Chan02] P. C. Chan, G. Yan, L. Sheng, R. K. Sharma, Z. Tang, J. K. O. Sin, I-M. Hsing, Y. Wang, "An integrated gas sensor technology using surface micromachining" *Sens. Actuators B* 82 (2002) 277-283.
- [Chun00] W-Y. Chung, J-W. Lim, D-D. Lee, N. Miura, N. Yamazoe, "Thermal and gas-sensing properties of planar-type micro gas sensor" *Sens. Actuators B* 64 (2000) 118-123.
- [Cire00] A. Cirera, "New technologies and their characterisation for nanostructured SnO<sub>2</sub> gas sensor devices" Tesis Doctoral (2000), Universitat de Barcelona.
- [Cire00] A. Cirera, "New technologies and their characterisation for nanostructured SnO<sub>2</sub> gas sensor devices" Tesis Doctoral (2000), Departament d'Electrònica, Universitat de Barcelona.
- [Dibb90] U. Dibern. "A substrate for thin-film gas sensor in microelectronic technology". *Sens. Actuators B* (1990) 63-70.
- [Ding01] J. N. Ding, Y. G. Meng, S. Z. Wen, "Size effect on the mechanical properties and reliability analysis of microfabricated polysilicon thin films" *IEEE 39 Annual International Reliability Physics Symposium*, Orlando, Florida (2001).
- [Düsc97] Cs. Düscó, E. Vázquez, M. Ádám, i. Szabó, I. Bársony, J. G. E. Gardeniers, A. Van den Berg, "Porous silicon bulk micromachining for thermally isolated membrane formation" *Sens. Actuators A* 60 (1997) 235-239.
- [Elbr97] L. Elbrecht, R. Catanescu, J. Zacheja, J. Binder, "Highly phosphorous-doped polysilicon films with low tensile stress for surface micromachining using POCl<sub>3</sub> diffusion doping" *Sens. Actuators A* 61 (1997) 374-378

- [Esch02] H. Esch “Production of thin-film tin oxide gas sensors and their sensitivity to ethene” Tesis Doctoral, IMEC (2002).
- [Fan90] L. S. Fan, R. T. Howe, R.S Muller, “Fracture toughness characterisation of brittle thin films” Sens. Actuators A21-A23 (1990) 872-874.
- [Frie03] A. Friedberger, P. Kreisl, E. Rose, G. Müller, G. Kühner, J. Wöllenstein, H. Böttner, “Micromechanical fabrication of robust low-power metal oxide gas sensors” Sens. Actuators B, en premsa.
- [Gard90] J. W. Gardner, “A non-linear diffusion-reaction model of electrical conduction in semiconductor gas sensors” Sens. Actuators B 1 (1990) 166-170.
- [Geor95] I. George, P. Cemeli, B. Bonvalot, M. Wagener, A. Girard, A. Zarudiansky, J. Suski, “Thin membranes with optimized thermomechanical properties for microsystem applications” Sens. Actuators A 46-47 (1995) 38-42.
- [GlassGas] www.cnm.es. Projecte GlassGas.
- [Göpe95] W. Göpel, K.D Schierbaum, “SnO<sub>2</sub> sensors: current status and future trends”, Sensors and Actuators B, 26-27, 1-12, (1995).
- [Götz01] A. Götz, I. Gràcia, J. A. Plaza, C. Cané, P. Roetsch, H. Böttner, K. Seibert, “A novel methodology for the manufacturability of robust CMOS semiconductor gas sensor arrays” Sens. Actuators B 787 (2001) 395-400.
- [Götz93] A. Götz, “Analysis of the heat distribution and power consumption in metal-oxide-semiconductor and catalytic gas sensors with the aim of optimisation” Diploma Tesis, Universitat Friedrich-Alexander Erlangen-Nürnberg (1993).
- [Götz95] A. Götz, C. Cané, E. Lora-Tamayo. “Specific problems of FEM thermal simulations for microsystems”. Proceedings of the first international conference on simulation and design for microsystems and microstructures microSIM 95 (1995)
- [Götz97a] A. Götz, I. Gràcia, C. Cané, E. Lora-Tamayo. “Thermal and mechanical aspects for designing micromachined low-power gas sensors”. Journal Micromechanics and Microengineering 7 (1997) 247-249.
- [Götz97b] A. Götz. “Integrated microsensors for microsystems with application in biomedicine and environmental control”. Tesis Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona, 1997.
- [Grac01] I. Gràcia, J. Santander, C. Cané, M.C. Horrillo, I. Sayago, J. Gutierrez, “Results on the reliability of silicon micromachined structures for semiconductor gas sensors” Sens. Actuators B 77 (2001) 409-415.
- [Gree99] S. Greek, F. Ericson, S. Johanson, M. Fürtsch, A. Rump, “Mechanical characterisation of thick polysilicon films: Young’s modulus and fracture strength evaluated with microstructures” J. Micromech. Microen. 9 (1999) 245-251.
- [Guid98] V. Guidi, G. Cardinali, L. Don, G. Faglia, M. Ferroni, G. Martinelli, P. Nelli, G. Sberiglieri, “Thin-film gas sensor implemented on a low power consumption micromachined silicon substrate” Sens. Actuators B 33 (1996) 151-155.
- [Hafi02] S. Hafizovic, O. Paul, “Temperature-dependent thermal conductivities of CMOS layers by micromachined thermal van der Pauw test structures” Sens and Act. A 97-98 (2002) 246-252.
- [Haus97] M. Hausner, J. Zachja, J. Binder, “Multi-electrode substrate for selectivity enhancement in air monitoring” Sens. Actuators B 43 (1997) 11-17.
- [Heul03] M. Heule, L. J. Gauckler, “Miniaturised arrays of tin oxide gas sensors on single microhotplate substrates fabricated by micromolding in capillaries” Sens. Actuators B 93 (2003) 100-106.
- [Jaeg96] D. Jaeggi, “Thermal converters by CMOS technology” Tesis Doctoral, ETH Zurich (1996).
- [Jaya99] S. Jayaraman, R. L. Edwards, K. J. Hemker, “Relating mechanical testing and microstructural features of polysilicon thin films” J. Mater. Res. 14 1999 688-697.
- [Jime02] I. Jiménez, A. Cirera, A. Cornet, J. R. Morante, I. Gràcia, C. Cané, “Pulverisation method for active layer coating on microsystems” Sens. Actuators B 84 (2002) 78-82

- [Kahn01] H. Kahn, A. H. Heuer. "Polysilicon: Mechanical properties" Encyclopedia of Materials: Science and Technology, pp. 7724-7728. 2001. Elsevier Science Ltd.
- [Kili02] M.S. Kilijanski, Y.-L. Shen, "Analysis of thermal stresses in metal interconnects with multilevel structures" Microelectronics Reliability 42 (2002) 259-264.
- [Kova98] G. T. Kovacs, "Micromachined Transducers Sourcebook" 1998, McGraw-Hill Companies.
- [Lee03] D-S. Lee, J-S. Huh, D-D. Lee, "Classifying combustible gases using microgas sensor array" Sens. Actuators B 93 (2003) 1-6.
- [Lee96] D. Lee, W. Chung, M. Choi, J. Back. "Low-power micro gas sensor". Sens. Actuators B 33 (1996) 147-150.
- [Llob03] E. Llobet, P. Ivanov, X. Vilanova, J. Brezmes, J. Hubalek, K. Malysz, I. Gràcia, C. Cané, X. Correig, "Screen-printed nanoparticle tin oxide films for high-yield sensor microsystems" Sens. Actuators B (2003), en premsa.
- [Low98] H. M. Low, M. S. Tse, M. M. Chiu, "Thermal induced stress on the membrane in integrated gas sensor with microheater" IEEE Hong Kong Electron Devices Meeting (1998) 140-143.
- [Macc99a] P. Maccagnani, R. Angelucci, P. Pozzi, L. Dori, A. Parisini, M. Bianconi, G. Benedetto, "Thick porous silicon thermo-insulating membranes" Sensors and Materials 11 3 (1999) 131-147.
- [Macc99b] P. Maccagnani, L. Dori, P. Negrini, "Thermo-insulated microstructures based on thick porous silicon membranes" The 13th European Conference on Solid-State Transducers, EUROSENSORS XIII (1999) 817-820.
- [Maie95] D. Maier-Schneider, J. Maibach, E. Obermeier, D. Schneider, "Variations in Young's modulus and intrinsic stress of LPCVD-polysilicon due to high-temperature annealing" J. Micromech. Microeng. 5 1995 121-124.
- [Maie96] D. Maier-Schneider, A. Köprülü, S. Ballhausen, E. Obermeier, "Elastic properties and microstructure of LPCVD polysilicon films" J. Micromech. Microeng. 6 1996 436-446.
- [Mard00] P. Mardilovich, D. Routkevitch, A. Govyadinov, "Hybrid micromachining and surface microstructuring of alumina surface" Conf. Proc. Microfabricated Systems and MEMS V, 198th ECS Meeting, (2000) 33-42.
- [Mems03] Base de dades del materials emprats en MEMS. <http://mems.isi.edu>
- [Mill94] A. F. Mills, "Transferencia de calor" McGraw-Hill / Irwin (1994).
- [Mitz03] K. D. Mitzner, J. Sternhagen, D. W. Galipeau, "Development of a micromachined hazardous gas sensor array" Sens. Actuators B 93 (2003) 92-99.
- [Mo01] Y. Mo, Y. Okawa, M. Tajima, T. Nakai. "Micromachined gas sensor array based on metal film microheater". Sens. Actuators B 79 (2001) 175-181.
- [Mosk93] M. A. Moske, P.S. Ho, D. J. Mikalsen, J. J. Cuomo, R. Rosenberg, "Measurement of thermal stress and relaxation in confined metal lines. I. Stresses during thermal cycling" J. Appl. Phys. 74 (3) (1993) 1716-1724.
- [Nicu99] L. Nicu, P.T. Boyer, C. Bergaud, E. Scheid, A. Martinez, "Energy study of buckled micromachined beams for thin-film stress measurements applied to SiO<sub>2</sub>" J. Micromech. Microeng. 9 (1999) 414-421.
- [Niel88] O. H. Nielsen, "Properties of Silicon", Ed. INSPEC, London 1988.
- [Paul93] O. Paul, H. Baltes, "Thermal conductivity of CMOS materials for the optimisation of microsensors" J. Micromech. Microeng. 3 (1983) 110-112.
- [Pete79] E. Petersen, R. Guarmen, "Young's modulus measurements of thin films using micromechanics" J. Appl. Phys. 25 (1979) 6761-6766.
- [Pike97] A. Pike, J. W. Gardner, "Thermal modelling and characterisation of micropower chemoresistive silicon sensors" Sens. Actuators B 45 (1997) 19-26.
- [Ping00] W. Ping, K. Liping, W. Xiaoxiang, L. Jianping, "The design of a new integrated gas sensor array based on FEA" Sens. Actuators B 66 (2000) 66-69.

- [Puig02a] J. Puigcorb , A. Vil , J. Cerd , A. Cirera, I. Gr cia, C. Can , J.R. Morante. "Thermo-mechanical analysis of microdrop coated gas sensors". *Sens. Actuators A* 97-98 (2002) 379-385.
- [Puig03c] J. Puigcorb , A. Vil , D. Vogel, B. Michel, I. Gr cia, C. Can , J. R. Morante, "Reliability analysis of Pt-Ti microhotplates operated at high temperature" Euroensors XVI (2003) Guimaraes, Portugal.
- [Ross97] C. Rossi, E. Scheid, D. Est ve. "Theoretical and experimental study of silicon micromachined microheater with dielectric stacked membranes". *Sens. Actuators A* 63 (1997) 183-189.
- [Ross98] C. Rossi, P. Temple-Boyer, D. Est ve, "Realization and performance of thin SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub> membrane for microheater applications" *Sens. Actuators A* 64 (1998) 241-245.
- [Ruiz03] A. M. Ruiz, G. Sakai, A. Cornet, K. Shimano, J. R. Morante, N. Yamazoe, "Cr-doped TiO<sub>2</sub> gas sensor for exhaust NO<sub>2</sub> monitoring" *Sens. Actuators B* 93 (2003) 509-518.
- [Sarr94] P. M. Sarro, A. W. Herwaarden, W. Van der Vlist, "A silicon-silicon nitride membrane fabrication process for smart thermal sensors" *Sens. Actuators A* 41-42 (1994) 666-671.
- [Saul98] C. Saul, J. Zemel, "Diode-based microfabricated hot-plate sensor" *Sens. Actuators A* 65 (1998) 128-135.
- [Savi90] E. M. Savitskii, A. Prince, "Handbook of precious metals" Hemisphere Publishing Corporation, London 1990.
- [Sber92] G. Sberveglieri, "Classical and novel techniques for the preparation of SnO<sub>2</sub> thin-film gas sensors" *Sens. Actuators B* 6 (1992) 239-247.
- [Sber95] G. Sberveglieri, "Recent developments in semiconducting thin-film gas sensors" *Sens. Actuators B* 23 (1995) 103-109.
- [Sber97] G. Sberveglieri, W. Hellmich, G. M ller. "Silicon hotplates for metal oxide gas sensor elements". *Microssyst. Technol.* 3 (1997) 183-190.
- [Serr99] C. Serre, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, P. Gorostiza, J. Esteve, "Determination of micromechanical properties of thin films by beam bending measurements with an atomic force microscope" *Sens. Actuators A* 74 (1999) 134-138.
- [Shen01] L. Y. Sheng, C. De Tandt, W. Ranson, R. Vounckx, "Reliability aspects of thermal microstructures implemented on industrial 0.8µm CMOS chips" *Microelec. Reliability* 41 (2001) 307-315.
- [Shen98] L. Sheng, Z. Tang, J. Wu, P. C. H. Chan, J. K. O. Sin "A low-power CMOS compatible integrated gas sensor using maskless tin oxide sputtering" *Sens. Actuators B* 49 (1998) 81-87.
- [Simo01] I. Simon, N. B rsan, M. Bauer, U. Weimar. "Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance". *Sens. Actuators B* 73 (2001) 1-26.
- [Sinh78] A. K. Shinha, H.J. Levinstein, T. E. Smith, "Thermal stresses and cracking resistance of dielectric films (SiN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiO<sub>2</sub>) on Si substrates" *J. Appl. Phys.* 49 (4) 1978 2423-2426.
- [Solz00] F. Solzbacher, C. Imawan, H. Steffes, E. Obermeier, H. M ller, "A modular system of SiC-based microhotplates for the application in metal oxide gas sensors" *Sens. Actuators B* 64 (2000) 95-101.
- [Sueh93] J.S. Suehle, R. E. Cavicchi, M. Gaitan, S. Semancik, "Tin oxide gas sensor fabricated using CMOS microhotplates an in situ processing" *IEEE Electron. Device Lett.* 13 (3) (1993) 118-120
- [Swar94] N.R. Swart, A. Nathan. "Design optimisation of integrated microhotplates". *Sens. Actuators A* 43 (1994) 3-10.
- [Sze81] M. S. Sze, "Physics of semiconductors devices" John Wiley & Sons, New York (1981).
- [Taba89] O. Tabata, K. Kawahata, S. Sugiyama, I. Igarashi, "Mechanical property measurements of thin films using load-deflection of composite rectangular membrane" *Sens. Actuators* 20 (1989) 135-139

- [Thur02] J. Thurn, R. F. Cook, "Stress hysteresis during thermal cycling of plasma-enhanced chemical vapor deposited silicon oxide films" *J. Appl. Phys.* 91 4 (2002) 1988-1992.
- [Tsam03] C. Tsamis, A. G. Nassiopoulou, A. Tserepi, "Thermal properties of suspended porous silicon microhotplates for sensor applications" *Sens. Actuators B.* (2003) En premsa.
- [Udre01] F. Udrea, J.W. Gardner, D. Setiadi, J.A. Covington, T. Dogaru, C. C. Lu, W. I. Milne, "Design and simulations of SOI CMOS microhotplate gas sensors" *Sens. and Actuators B* 78 (2001) 180-190.
- [Udre96] F. Udrea, J. W. Gardner "Design of a silicon microsensor array device for gas analysis" *Microelectronics Journal* 27 (1996) 449-457.
- [Vizv01] Zs. Vizváry, P. Fürjes, I. Bársony, "Thermomechanical analysis of hotplates by FEM" *Microelectronics Journal* 32 (2001) 833-837.
- [Yan01] G. Yan, Z. Tang, P. C. H. Chan, J. K. O. Sin, I-M. Hsing, Y. Wang, "An experimental study on high-temperature metallisation for microhotplate-based integrated gas sensors" *Sens. Actuators B* 86 (2002) 1-11.
- [Yang01] J. Yang, C. Peters, O. Paul, "Fracture properties of LPCVD silicon nitride thin films from the load-deflection of long membranes" *Transducers 2001-Euroensors XV*, Munich, Germany 2001.
- [Yosh00] T. Yoshioka, T. Ando, M. Shikida, K. Sato, "Tensile testing of SiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films carried out on a silicon chip" *Sens. Actuators* 82 (2000) 291-296.
- [Zieb98] V. Ziebart, O. Paul, U. Münch, J. Schwizer, H. Baltes, "Mechanical Properties of thin films from the load deflection of long clamped plates" *J. Microelectromechanical Systems.* 7 3 1998 320-328.
- [Zien94] O. C. Zienkiewicz, R. L. Taylor, "El método de los elementos finitos" Ed. M. Graw Hill volums 1 i 2 (1994) 4<sup>a</sup> edició.

