

УДК 621.317.39.084.2

**ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ И СЕНСОРНЫЕ МИКРОСИСТЕМЫ
НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛООКСИДНЫХ ПЛЕНКАХ****А.И. Захлебаева¹, О.Г. Реутская², Г.Г. Горох¹**¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск²Белорусский национальный технический университет, г. Минск

Разработана технология формирования газового сенсора и двухсенсорной газовой микросистемы на диэлектрических подложках из анодного оксида алюминия. Исследованы отклики изготовленной микросистемы к газам CO, C₃H₈ и NO₂. Использование подложек из наноструктурированного оксида алюминия позволяет формировать газовые микросистемы на одном кристалле, сохраняя размеры одиночного сенсора, а также снизить потребляемую мощность и обеспечить долговременную работоспособность микросистем.

Ключевые слова: анодный оксид алюминия, наноструктурированные подложки, полупроводниковые химические сенсоры, сенсорные микросистемы.

Для контроля состава окружающей среды широко используются полупроводниковые хеморезистивные сенсоры и сенсорные микросистемы, принцип действия которых основан на способности нагретых металлооксидных пленок изменять свои электрофизические характеристики в результате процессов адсорбции-десорбции, протекающих при их взаимодействии с газовой средой. В зависимости от типа используемого газочувствительного слоя полупроводниковые сенсоры реагируют на большую номенклатуру агрессивных газов. Одним из актуальных вопросов разработки газовых сенсоров является повышение их чувствительности и избирательности, а также снижение потребляемой мощности при «нагреве» чувствительных элементов до рабочих температур.

В зависимости от типа регистрируемого газа рабочие температуры металлооксидных слоев могут составлять от 250 до 500°C, поэтому при изготовлении сенсоров необходимо учитывать потери тепла, обусловленные теплопроводностью чувствительных элементов и проволочных контактов. В сенсорах, изготовленных на кремниевых подложках по толсто пленочной технологии, теплопотери и, как следствие, потребляемая мощность могут достигать нескольких сотен милливольт [1]. Одним из способов снижения потребляемой мощности сенсоров является изготовление их нагревателей и газочувствительных элементов на тонких диэлектрических оксид-нитридных кремниевых мембранах, которые формируют в кремниевых подложках по технологии микроэлектромеханических систем (МЭМС) [2]. Существенным недостатком такой технологии является плохое согласование адгезионных, термических и механических свойств используемых материалов, что приводит к снижению надежности сенсоров [1]. Одним из вариантов решения данной проблемы является использование в качестве подложек для формирования сенсоров нанопористого анодного оксида алюминия (АОА). Технология формирования АОА методом электрохимического анодирования позволяет изготавливать матрицы с однородными высокоупорядоченными порами, параметрами ячеисто-пористой структуры которых можно управлять в широком диапазоне размеров [3]. Благодаря хорошим электрофизическим свойствам, стабильным химическим и механическим параметрам нанопористые матрицы АОА толщиной 50–150 мкм могут быть использованы в качестве свободных диэлектрических подложек, на поверхности которых можно формировать конструктивные элементы и активные слои газовых сенсоров. Высокая механическая прочность и технологичность АОА подложек при обработке методами планарной технологии позволяет изготавливать на их основе многокристальные газовые микросистемы с различными газочувствительными слоями, обеспечивая тем самым распознавание состава многокомпонентных газовых сред.

В работе представлены результаты разработки технологии формирования газового сенсора и двухсенсорной микросистемы на диэлектрической АОА подложке, апробации двухсенсорной микросистемы и исследования ее электрофизических характеристик.

Подложки из АОА толщиной 60 ± 1 мкм и пористостью 25–55% формировали путем двухстадийного электрохимического анодирования алюминиевых заготовок (99,95%) толщиной 100 мкм [4]. Заготовки предварительно подвергали термомеханической обработке при 350°C под давлением около 10^7 Па и электрохимической полировке в растворе хлорной и уксусной кислоты, после чего проводили первую стадию электрохимического анодирования. Полированные алюминиевые заготовки анодировали на глубину 5 мкм в 0,5 М водном растворе щавелевой кислоты при напряжении анодирования 50 В и температуре электролита $14 \pm 1^\circ\text{C}$. Сформированный первичный слой АОА удаляли в водном селективном фосфорно-хромовом растворе, нагретом до температуры 80°C , в результате чего на поверхности алюминия оставался упорядоченный микрорельеф отпечатков оксидных ячеек. Данная операция позволяет формировать на последующих стадиях анодирования АОА с высокой степенью упорядоченности. Далее одну из сторон полученной заготовки маскировали слоем химически стойкого лака (ХСЛ), после чего осуществляли вторую (одностороннюю) стадию анодирования, в электрохимических условиях, аналогичных первой стадии. Повторное одностороннее анодирование алюминиевой подложки проводили до формирования слоя анодного оксида толщиной 60 ± 1 мкм. Затем с подложки удаляли слой ХСЛ и селективно растворяли оставшийся после анодирования слой алюминия в водном растворе хлорида меди и соляной кислоты при температуре $18\text{--}22^\circ\text{C}$. На заключительном этапе сформированные подложки выдерживали 15 минут в 2 М растворе серной кислоты, нагретом до 50°C , для увеличения диаметра пор до 50 нм.

Для изготовления кристалла газового сенсора на сформированную подложку из АОА методом магнетронного распыления осаждали слой платины, после чего проводили фотолитографию и ионно-лучевое травление для формирования нагревателя и электродов, а также сквозных окон для минимизации тепловых потерь в конструкции сенсора. За счет шероховатости пористой поверхности, а также частичного проникновения платины в открытые верхние части пор, пленка приобретала структурированную поверхность и высокую адгезию к подложке, которая сохранялась при многократных температурных перепадах. Газочувствительный слой наносили капельным методом из раствора с помощью микродозатора на соответствующую область нагревателя таким образом, чтобы пленка замыкала собой концы информационных электродов.

Сформированный кристалл газового сенсора представлял собой подложку из пористого АОА размером $1,35 \times 1,35$ мм. Вдоль центральной области подложки площадью 330×330 мкм² были сформированы сквозные окна. В центре подложки размещен полосковый платиновый нагреватель размером 70×20 мкм, перпендикулярно которому с зазором 10 мкм расположены информационные электроды к чувствительному слою шириной 50 мкм, на расстоянии 1,3 мм друг от друга были сформированы контактные площадки размером 300×300 мкм. Исследования влияния пористости АОА на потребляемую мощность сенсора, которая тратится для поддержания газочувствительного слоя в диапазоне температур $250\text{--}500^\circ\text{C}$, показали, что с увеличением пористости снижается электрический ток на нагрев сенсора, при этом наиболее резкое снижение наблюдается при изменении пористости АОА от 35% до 75%. При значениях пористости, превышающей 75%, подложка теряет свою механическую прочность.

Последовательность технологического маршрута изготовления кристалла газового сенсора на подложке из АОА схематически показана на рис. 1.

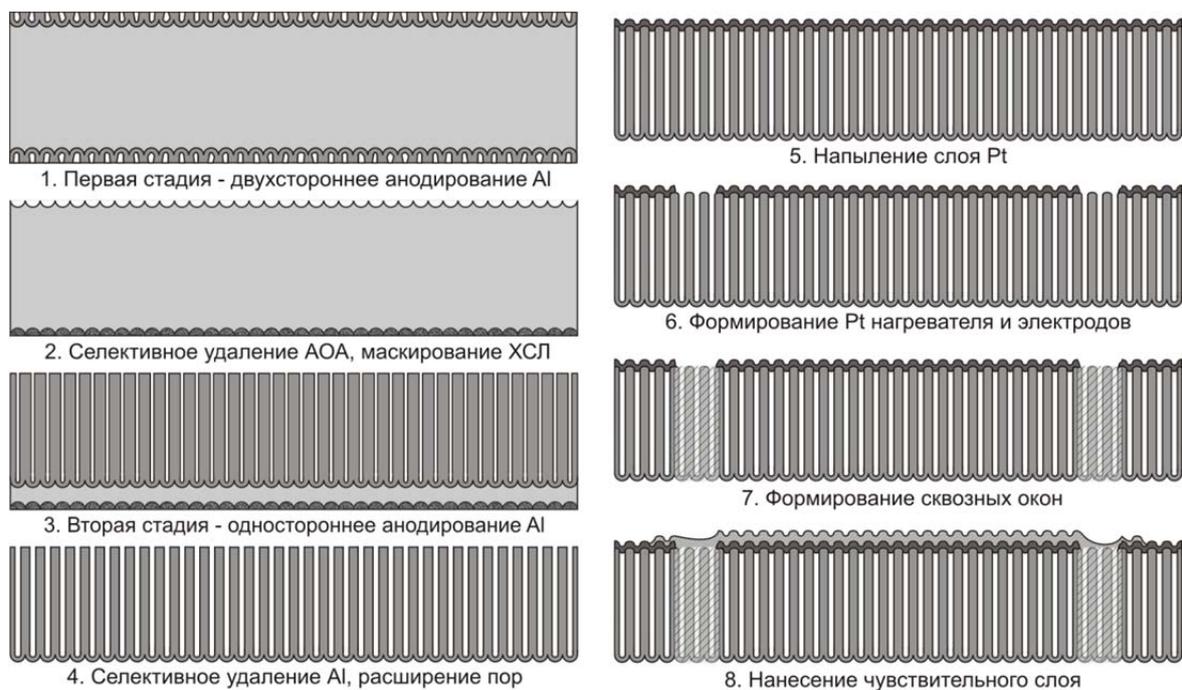


Рис. 1. Технологический процесс изготовления кристалла газового сенсора на АОА подложке

Двухсенсорную микросистему на АОА подложке изготавливали по маршруту, схожему с маршрутом изготовления одиночного газового сенсора. При изготовлении двухсенсорной микросистемы использовалась инновационная технология микромеханической обработки (micro-machining) нанопористого анодного оксида алюминия [5]. Сформированная микросистема представляла собой подложку из АОА размером $1,25 \times 1,25 \text{ мм}^2$, толщиной 60 мкм и пористостью около 35%, на планарной стороне которой сформированы две пары платиновых информационных электродов на расстоянии 10 мкм друг от друга с нанесенными чувствительными слоями, на обратной стороне – два нагревательных элемента шириной 30 мкм в форме меандра. Использование в топологии микросистемы сквозных отверстий, как и использование самой нанопористой диэлектрической подложки, позволило снизить потребляемую мощность микросистемы за счет уменьшения объема контактирующего с нагревателем материала подложки и уменьшения коэффициента теплопроводности АОА, зависящего от его пористости [5]. Изготовленные кристаллы микросистемы были разварены в шестивыводной металлический корпус для проведения электрофизических измерений. Фотографии микросистемы представлены на рис. 2.

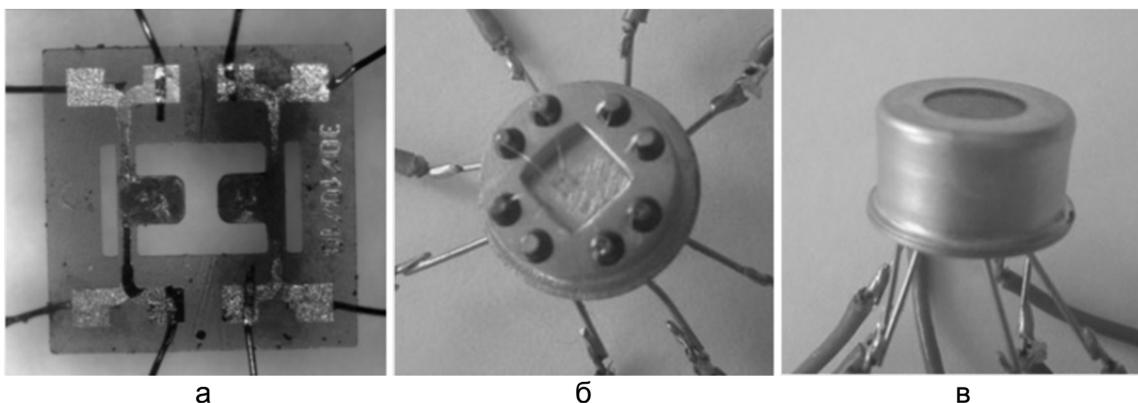


Рис. 2. Фотографии кристалла микросистемы (а) и микросистемы в корпусе (б, в)

Исследование отклика сенсоров микросистемы на активные газы проводили на экспериментальном стенде, состоящем из измерительной ячейки, системы создания и поддержания заданной газовой среды в ячейке и приборов измерения электрических сигналов. Контроль над ходом эксперимента осуществляли при помощи информации, фиксируемой измерительными приборами, микроконтроллерами потока газа газогенератора, передаваемой на персональный компьютер. Величину сенсорного отклика микросистемы определяли как разность между ее сопротивлением при воздействии активного газа (R_{gas}) и на воздухе (R_{air}) в зависимости от типа детектируемого газа. Чувствительность микросистемы определяли как процентное отношение R_{gas} и R_{air} :

$$S = \frac{|R_{air} - R_{gas}|}{R_{gas}} \times 100\%.$$

Измерения сенсорного отклика проводились в режиме постоянного нагрева чувствительных слоев.

Результаты измерений чувствительности сформированной микросистемы приведены в таблице.

Таблица. Измерение чувствительности газовой микросистемы к C_3H_8 , NO_2 и CO

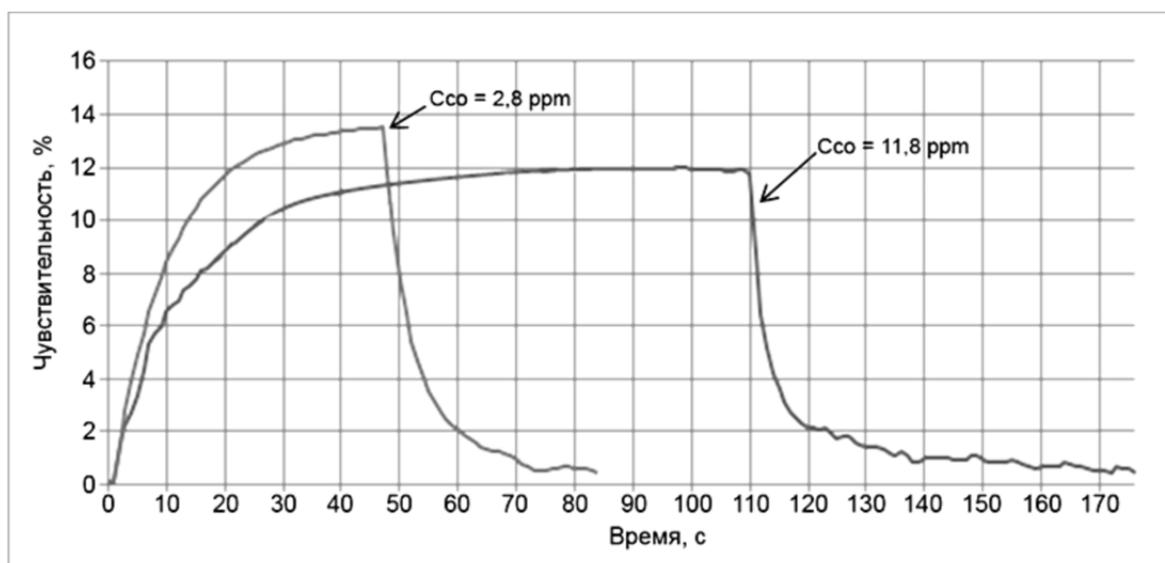
Потребляемая мощность	Детектируемый газ	Концентрация детектируемого газа, ppm	Чувствительность, %
48 мВт	C_3H_8	100	55
	NO_2	4	82
60 мВт	C_3H_8	100	73
	NO_2	4	72
85 мВт	CO	11,8	12
	CO	2,8	15
15 мкВт	CO	11,8	90
	CO	2,8	40

На рис. 3 приведены отклики двухсенсорной микросистемы на 2,8 ppm и 11,8 ppm CO . Отклики снимали в двух режимах измерения.

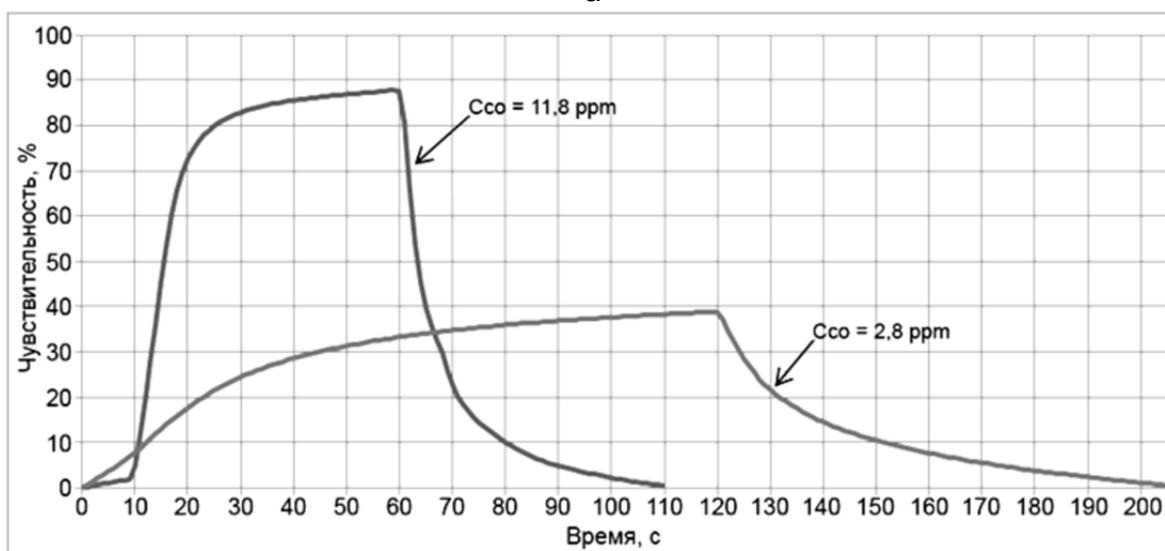
Измерения в первом режиме осуществлялись следующим образом: устанавливались для сенсора значения $I=61$ мА, $U=1,4$ В, $N=85,4$ мВт, и после выхода сопротивления сенсора на «постоянное» значение (5–10 мин) проводились измерения сенсорного отклика для разных концентраций газа CO ($C_{co}=2,8$ ppm и $C_{co}=11,8$ ppm). Полученные результаты представлены на рис. 3, а.

Во втором режиме измерения проводились с предварительным «отжигом» в течение 5 с в режиме $I=61$ мА, $U=1,4$ В. Затем осуществлялось переключение в $I=11$ мА, $U=0,118$ В, $N=14,1$ мкВт, после установки «постоянного» значения осуществлялась подача CO ($C_{co}=2,8$ ppm и $C_{co}=11,8$ ppm) и фиксировалось значение сопротивления микросистемы при воздействии газа (рис. 3, б).

Методика измерения сенсорного отклика микросистемы во втором режиме отличается от первого тем, что перед началом измерений при малых мощностях нагрева является эффективным кратковременный «отжиг» сенсора, что позволяет получить более высокий сенсорный отклик и снизить потребляемую мощность системы в целом, как показано на рис. 3. При длительных испытаниях кратковременные отжиги не показали нарушения долговременности использования сенсоров, что свидетельствует о его оптимальности при работе с газовыми полупроводниковыми сенсорами.



а



б

Рис. 3. Отклики газочувствительной микросистемы с $\text{In}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Pt}$ -чернь чувствительным слоем на CO после выхода сопротивления сенсора на «постоянное» значение (а) и с предварительным «отжигом» (б)

Полученные результаты подтвердили высокую эффективность работоспособности и возможность снижения энергопотребления полупроводниковых сенсоров и сенсорных микросистем. В результате проведенных экспериментов было установлено, что сенсорный отклик на детектируемые газы характеризуется выбором и комбинацией чувствительных слоев, изготовленных золь-гель методом. Выбирая разные составы чувствительного слоя можно добиваться избирательности сенсора к определенным газам в зависимости от области их применения.

Разработанная технология формирования наноструктурированных подложек из АОА позволила получить диэлектрические подложки, обладающие высокой механической прочностью для изготовления на их основе газовых микросистем.

Полупроводниковые газовые сенсоры и микросистемы на наноструктурированных подложках могут быть использованы в новейших инновационных системах обеспечения безопасности жизнедеятельности человека, мониторинга окружающей среды и контроля рабочей среды промышленных предприятий, а также в системах противопожарной безопасности и автомобильном транспорте.

Литература

1. Васильев А., Олихов И., Самотаев Н. Технология «нано-на-микро». Улучшение характеристик газовых сенсоров // Электроника НТБ. – 2011. – № 1(00107). – С. 36–44.
2. Moon S.E. et al. Semiconductor-type MEMS gas sensor for real-time environmental monitoring applications // ETRI Journal. – 2013. – V. 35. – № 4. – P. 617–624.
3. Masuda H., Nishio K. Synthesis and applications of highly ordered anodic porous alumina // Self-organized nanoscale materials. Nanostructure science and technology. – 2006. – P. 296–312.
4. Горох Г.Г. и др. Химические газовые сенсоры на подложках из нанопористого оксида алюминия // Нано- и микроэлектронная техника. – 2014. – № 9. – С. 45–51.
5. Реутская О.Г., Белогуров Е.А., Таратын И.А., Хатько В.В. Четырехсенсорная газовая микросистема на подложке из пористого анодного оксида алюминия: конструкция, технология, моделирование // Приборы и методы измерений. – 2013. – № 2(7). – С. 47–51.

УДК 621.359

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОПРОВОДОВ ИЗ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ПОЛУМЕТАЛЛОВ В ПОРИСТЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТРИЦАХ

А.А. Лозовенко¹, Г.Г. Горох¹

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск

Разработана методика формирования проницаемых пористых матриц анодного оксида алюминия для электрохимического осаждения нанопроводов из антимонида индия и висмута. Отработаны процессы равномерного электрохимического осаждения в поры InSb и Bi. Приведены результаты электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа и электронно-микроскопических исследований наноструктур.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение, анодный оксид алюминия, InSb, Bi.

Разработка методов управляемого формирования нанопроводов заданных размеров открывает перспективы для использования широкого спектра квантовых явлений в качестве основы функционирования микроэлектронных приборов, в том числе термоэлектрических устройств [1]. Перспективными материалами для создания цепочек нанопроводов являются полуметаллы (висмут (Bi) и сурьма (Sb)) и полупроводники с высокой подвижностью и концентрацией электронов, в частности, антимонид индия (InSb) [2]. Технологически привлекательным для получения наноструктур и нанопроводов из полуметаллов и полупроводников является метод электрохимического осаждения этих материалов на металлические контакты (Au, Ag, Pt, Ni, Cu) в специально приготовленные темплейты, такие, например, как матрицы анодного оксида алюминия (АОА) [3, 4]. Однако для электрохимического осаждения квантовых наноструктур в пористые матрицы необходимо осуществление ряда требований. Первое – наличие электропроводящего контакта у основания пор матрицы АОА, на который возможно электрохимическое осаждение сложных полупроводников или полуметаллов. Второе – формирование регулярной матрицы с размерами пор, соизмеримыми с длиной размерного квантования осаждаемого материала, т.е. с размерами, при которых в наноструктурах проявляются квантоворазмерные эффекты [5]. В работе представлены результаты разработки методик создания нанопористых темплейтов из АОА и электрохимического заполнения пор в них InSb и Bi, а также исследований микроструктуры и состава сформированных проводов.