

Multisensory gas microsystems with low energy consumption based on nanostructured substrates

¹Gorokh G.G., ¹Zakhlebaeva A.I., ²Khatko V.V., ²Reutskaya O.G.,
³Taratyn I.A.

¹Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics
Minsk, 220013, Belarus, gorokh@bsuir.by

²Belarusian National Technical University
Minsk, 220013, Belarus, reutskaya@gmail.com

³Public Corporation "Minsk Research Institute of Radiomaterials"
Минск, Беларусь, mems.irma@gmail.com

Abstract: The design and technology of multisensory gas microsystem manufacturing on substrate of nanoporous anodic alumina have been developed. The electrophysical characteristics of the developed microsystem have been studied, and responses to the action of active gases have been received.

Keywords: nanoporous anodic alumina, chemical sensor, multisensory system.

Мультисенсорные газовые микросистемы с низким энергопотреблением на основе наноструктурированных подложек

¹Горох Г.Г., ¹Захлебаева А.И., ²Хатько В.В., ²Реутская О.Г.,
³Таратын И.А.

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, 220013, Беларусь, gorokh@bsuir.by

²Белорусский национальный технический университет,
Минск, 220013, Беларусь, oreutskaya@gmail.com

Минский научно-исследовательский институт радиоматериалов
Минск, Беларусь, mems.irma@gmail.com

Аннотация: Разработана конструкция и технология изготовления мультисенсорной газовой микросистемы на подложке из нанопористого анодного оксида алюминия. Исследованы электрофизические характеристики разработанной микросистемы, получены отклики к воздействию активных газов.

Ключевые слова: нанопористый анодный оксид алюминия, химический сенсор, газовая микросистема

1. Введение

При разработке газовых сенсоров все более возрастают требования к характеристикам, таким как их чувствительность к предельным концентрациям, селективность, потребляемая мощность и т.д. Одним из путей повышения чувствительности и селективности сенсоров является увеличение эффективной поверхности активного слоя [1]. Наиболее перспективным для структурирования газочувствительных пленок является анодный оксид алюминия (АОА) [2], представляющий собой упорядоченное скопление гексагональных ячеек с цилиндрическими порами в центре их, геометрическими параметрами которых можно управляемо варьировать путем подбора условий их формирования. Хорошая механическая прочность АОА позволяет формировать на одном кристалле микросистемы, содержащие несколько сенсоров, сохраняя при этом размеры однокристалльной структуры [3]. Структурирование сформированных по золь-гель технологии металлооксидных газочувствительных слоев обеспечивает высокие сенсорные отклики на ряд токсичных и горючих газов [4]. Изготовление на одной подложке мультисенсорных микросистем с различными газочувствительными слоями позволяет проводить распознавание состава многокомпонентных газовых сред [5].

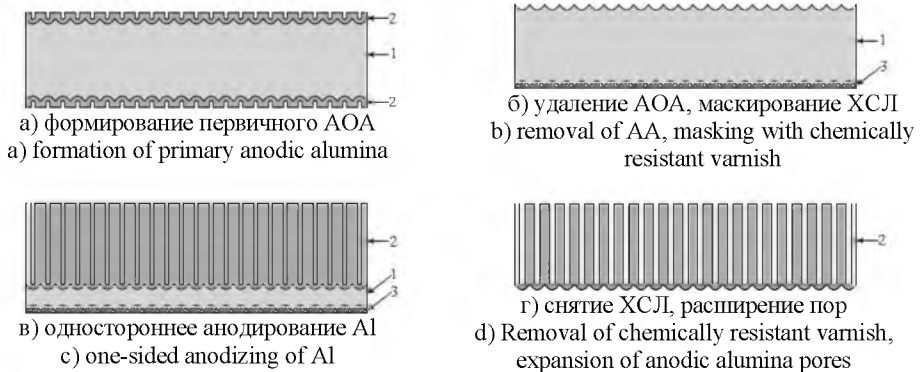
В данной работе представлены результаты разработки конструкции и технологии формирования, а также исследования электрофизических характеристик мультисенсорной микросистемы на подложке из АОА.

2. Изготовление подложек

Подложки из АОА получали методом двухстадийного электрохимического анодирования алюминиевых заготовок (99,95%) толщиной 100 мкм, которые предварительно подвергали термомеханической обработке при 350°C под давлением около 10^7 Па и электрохимической полировке в растворе хлорной и уксусной кислот [3]. На первой стадии алюминиевые заготовки анодировали на глубину 5 мкм в 0,5 М водном растворе щавелевой кислоты при постоянном напряжении 50 В. Регистрацию и мониторинг *in situ* электрических параметров процесса анодирования проводили с помощью интерфейсной шины общего назначения (general purpose interface bus GPIB, IEEE 488), соединенной с персональным компьютером, имеющим программное обеспечение HP Vee 6.01.

Сформированный первичный слой АОА селективно удаляли в водном растворе ортофосфорной кислоты и хромового ангидрида, в результате чего на поверхности алюминия оставался упорядоченный микрорельеф

отпечатков оксидных ячеек. Затем одну из сторон полученной заготовки маскировали слоем химически стойкого лака (ХСЛ) и проводили повторное одностороннее анодирование алюминиевой подложки в электрохимических условиях, аналогичных первому анодированию. После чего с подложки удаляли слой ХСЛ и селективно растворяли оставшийся после анодирования слой алюминия в растворе хлорида меди и соляной кислоты. Далее сформированные подложки выдерживали 15 минут в 2 М растворе серной кислоты, нагретом до 50 °С, для увеличения размера пор до 50 нм. Последовательность технологического маршрута изготовления подложек из АОА схематически показана на рисунке 1.



1 - Al; 2 – АОА (anodic alumina); 3 – ХСЛ (chemically resistant varnish)

Рис. 1. Маршрут изготовления подложек из АОА

Fig. 1. Route for manufacturing of anodic alumina substrates

Электронно-микроскопические изображения поверхности, сечения и обратной стороны изготовленных подложек АОА, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-806, показаны на рисунке 2. На сформированных подложках была изготовлена газовая микросистема из четырех сенсоров, размеры конструктивных элементов которых были определены таким образом, чтобы обеспечить минимальные тепловые потери при работе.

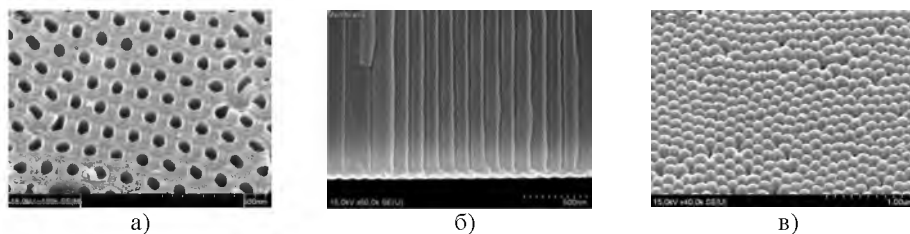


Рис. 2. Фотографии поверхности (а), поперечного сечения (б) и обратной стороны (в) сформированной нанопористой подложки

Fig. 2. SEM of the surface (a), the cross section (b) and the reverse side (c) of the formed nanoporous alumina substrate

3. Конструкция и технология изготовления микросистемы

На рисунке 3 представлена топология газовой микросистемы. Ее отличие по сравнению с разработанной ранее микросистемой [3] заключается в усовершенствовании конструкции матричного сенсора: ширина платиновых выводов увеличена до 50 мкм с 25 мкм, окна перфорации уменьшены на 100 мкм. Данные изменения были проведены с целью снижения тепловых потерь и уменьшения сопротивлений элементов кристалла. Нагреватель микросистемы толщиной 0,5 мкм выполнен в виде меандра. Платиновые электроды для снятия сигнала с полупроводникового чувствительного слоя, осаждаемого на систему из нагревателя и электродов, расположены перпендикулярно к нагревателю и образуют с ним зазор в 5-10 мкм. Толщина платиновых электродов к чувствительному слою составляет 0,5 мкм. Кристалл микросистемы, изготовленный на подложке нанопористого АОА (толщина – 50 мкм, пористость ~ 25 %), имеет размер - 3,7×3,7 мм. Для системы с нагревателем в виде меандра размер площадки под системой из нагревателя и электродов составляет 400×400 мкм. Большой размер площадки для нагревателя в виде меандра позволяет увеличить общую площадь чувствительного слоя. Использование в топологии микросистемы сквозных отверстий, как и использование самой нанопористой диэлектрической подложки, призвано снизить потребляемую мощность газовой микросистемы за счет уменьшения объема контактирующего с нагревателем материала подложки и уменьшения коэффициента теплопроводности алюмооксидной подложки зависящего от ее пористости [4]. Технология изготовления газовой микросистемы состоит из нескольких основных блоков технологических операций [3].

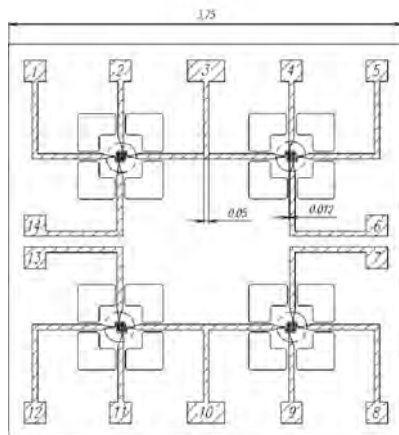


Рис. 3. Топология кристалла газовой микросистемы

Fig. 3. Topology of gas microsystem crystal

Первый блок, связанный с созданием системы платиновых нагревателя и электродов с контактными площадками, включает осаждение многослойной системы металлических пленок (Pt, V и Al) на планарную сторону диэлектрической подложки, где двухслойная система V – Al выступает в дальнейшем в качестве маски при формировании топологии нагревателя и электродов. Затем, после проведения фотолитографической операции, травление алюминия и ванадия соответствующими химическими травителями и платины - ионно-лучевым травлением. После химического удаления фоторезиста, Al и V формирование топологии нагревателя и электродов с контактными площадками.

При создании сквозных отверстий в диэлектрической подложке (второй блок технологических операций) использовалась, разработанная в ОАО Минский НИИ радиоматериалов инновационная технология микро-механической обработки (micro-machining) нанопористого анодного оксида алюминия. Данный блок включает осаждение двухслойной системы металлических пленок V-Al на планарную и обратную сторону подложки со сформированными нагревателем и электродам. Нанесение на поверхность алюминия фоторезиста и формирование в нем и затем в маске топологии сквозных отверстий, жидкостное химическое травление Al_2O_3 через маску V – Al и химическое удаление фоторезиста и маски.

Третий блок технологических операций, включает нанесение полупроводникового чувствительного слоя $SnO_2+Pt\ 1,5\%+Pd\ 1,5\%$ и его термо-

обработку для создания хорошего контакта к платиновым электродам и формирования необходимой структуры слоя. Изготовленные кристаллы микросистемы разваривались в металлический корпус, для проведения измерений сенсорного отклика к активным газам (Рис. 4).

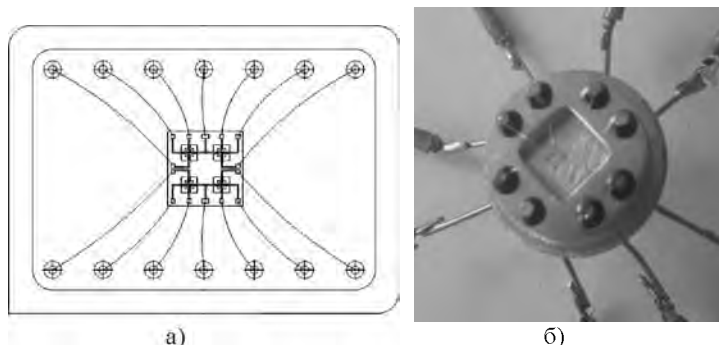


Рис. 4. Схема распайки (а) и внешний вид микросистемы (б)
Fig. 4. Desoldering scheme (a), and image of gas microsystem (b)

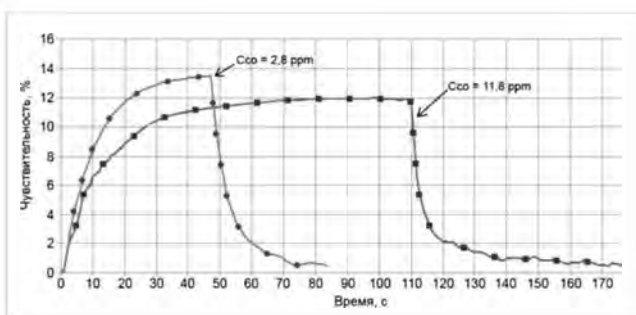
4. Измерение характеристик микросистемы

Исследование откликов 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. В качестве поверочных газовых смесей использовали газовые смеси с содержанием 2,8 ppm CO, 11,8 ppm CO, 4 ppm NO₂ и 100 ppm C₃H₈. Величину сенсорного отклика определяли как разность между сопротивлением сенсоров при воздействии активного газа (R_{gas}) и сопротивлением сенсоров в воздухе (R_{air}). Чувствительность микросистемы определяли как процентное отношение R_{gas} и R_{air} : $S = [(R_{air} - R_{gas}) / R_{gas}] \times 100\%$. Результаты измерений чувствительности микросистемы к C₃H₈, NO₂ и CO приведены в таблице 1.

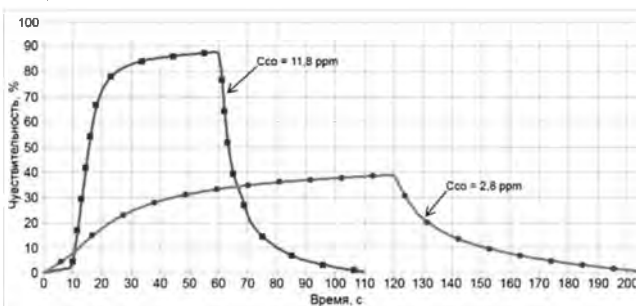
На рисунке 5 приведены изотермические отклики микросистемы с чувствительным слоем In₂O₃+Al₂O₃+Pt при воздействии CO, полученные в различных режимах измерения. При проведении измерений в первом режиме устанавливали значения рабочих токов и напряжений сенсоров равными $I = 61$ mA и $U = 1,4$ В, спустя 5–10 мин., после выхода сопротивления микросистемы на «постоянное» значение, проводили измерения сенсорного отклика на 2,8 ppm и 11,8 ppm CO при мощности $N = 85,4$ мВт. Полученные результаты представлены на рис. 5, а.

Табл. 1. Чувствительность газовой микросистемы к C_3H_8 , NO_2 , CO Table. 1. The sensitivity of the gas microsystem to C_3H_8 , NO_2 , CO

Потребляемая мощность, мВт Power Consumption, mW	Концентрация детектируемого газа, ppm The concentration of the detected gas, ppm	Чувствительность, % Sensitivity, %
48	$C(C_3H_8) = 100$	55
	$C(NO_2) = 4$	82
60	$C(C_3H_8) = 100$	73
	$C(NO_2) = 4$	72
85	$C(CO) = 11,8$	12
	$C(CO) = 2,8$	15
15	$C(CO) = 11,8$	90
	$C(CO) = 2,8$	40



а) Режим измерения: $I=61$ мА, $U=1,4$ В, $N=85,4$ мВт
 а) Measurement mode: $I = 61$ mA, $U = 1.4$ V, $N = 85.4$ mW



б) Режим измерения: $I=61$ мА, $U=1,4$ В, отжиг $t=5$ сек, переход в $I=11$ мА, $U=0,118$ В, $N=14,1$ мкВт
 б) Measuring mode: $I = 61$ mA, $U = 1.4$ V, annealing $t = 5$ sec, Transition to $I = 11$ mA, $U = 0.118$ V, $N = 14.1$ μ W

Рис. 5. Отклики микросистемы к CO при мощности 85,4 мВт (а) и 14,1 мкВт (б)

Fig. 5. The response of the microsystem to CO at a power of 85.4 mW (a) and 14.1 mW (b)

Во втором режиме измерения после кратковременной (в течение 5 сек) работы сенсоров в режиме $I = 61$ мА, $U = 1,4$ В, значения рабочего

тока и напряжения снижали до $I = 11$ мА, $U = 0,118$ В, после чего фиксировали отклики микросистемы на 2,8 ppm и 11,8 ppm CO, при этом величина потребляемой мощности снижалась до $N = 14,1$ мкВт (рис. 5, б). Данный режим позволяет получить более высокий сенсорный отклик и снизить потребляемую мощность системы в целом, как показано на рис. 5.

5. Заключение

В результате последовательного решения технологически связанных задач были разработаны технологические процессы создания мультисенсорной микросистемы на основе микромошных химических сенсоров на подложках из АОА. Варьируя режимами измерения, а также составом чувствительных слоев можно управлять чувствительностью и избирательностью микросистемы по отношению к различным газам. Использование в конструкции микросистемы нанопористой подложки из АОА позволяет существенно повысить ее чувствительность и понизить потребляемую мощность. Высокие эксплуатационные характеристики данных газовых сенсоров, а именно: высокая чувствительность и селективность, низкое энергопотребление, позволяют использовать этот тип сенсоров в газовых микросистемах совместно с другими типами сенсоров, например – термокаталитическими, для создания электронного сенсорного устройств и методики селективного контроля токсичных и парниковых газов в окружающей среде. Создание сенсорного устройства на основе набора каталитических и полупроводниковых сенсоров, а также методик контроля позволяет осуществлять селективный контроль взрывоопасных и токсичных газов в окружающей атмосфере закрытых помещений. Его высокая селективность будет обеспечиваться выбором материала чувствительного слоя газового сенсора, например, использование WO_3 обеспечит регистрацию газов окислителей, в первую очередь оксидов азота.

Источники финансирования и выражение признательности

Доклад подготовлен по итогам исследования, проведенного в рамках гранта Белорусского фонда фундаментальных исследований и Министерства образования № Ф16МВ-021.

Список литературы

- [1] Gorokh G., Mozalev A., Solovei D., Khatko V., Llobet E., Correig X., Anodic Formation of Low-Aspect-Ratio Porous Alumina Films for Metal-Oxide Sensor Application // *Electrochim. Acta* 52 (2006) pp. 1771-1780.
- [2] Khatko V., Mozalev A., Gorokh G., Solovei D., Guirado F., Llobet E., Correig X., Evolution of Surface Morphology and Crystal Texture of WO_3 Layers Sputtered onto Si-

supported Nanoporous Alu-mina Templates // Journal of The Electro-Chemical Society. 2008. Vol. 155. № 7. P. K116-K123.

[3] Gorokh G.G., Zakhlebayeva A.I., Belahurau Ye.A., Khatko V.V., Taratyn I.A., Chemical gas sensors on the nanoporous anodic alumina substrate // Journal of Nano and Microsystem Technique. 2014. Vol. 9. P. 45-51.

[4] Пянко А.В., Жилинский В.В., Горох Г.Г., Химический синтез наноструктурированных систем с хемочувствительными свойствами // Promising materials and processes in technical electrochemistry: Monograph / KNUTD; ed.: V.Z. Barsukov [et al.]. – Kyiv, 2016. – P. 185–188.

[5] Горох Г.Г., Захлебаева А.И., Таратын И.А., Реутская О.Г., Хатько В.В., Пути снижения потребляемой мощности тонкопленочных химических сенсоров. Материалы 25-й Международной Крымской конференции «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» («КрыМиКо'2015»). Севастополь, 6–12 сентября 2015 г. Т. 1. С. 645-648.

References

[1] Gorokh G., Mozalev A., Solovei D., Khatko V., Llobet E., Correig X., Anodic Formation of Low-Aspect-Ratio Porous Alumina Films for Metal-Oxide Sensor Application // Electrochim. Acta 52 (2006) pp. 1771-1780.

[2] Khatko V., Mozalev A., Gorokh G., Solovei D., Guirado F., Llobet E., Correig X., Evolution of Surface Morphology and Crystal Texture of WO₃ Layers Sputtered onto Si-supported Nanoporous Alu-mina Templates // Journal of The Electro-Chemical Society. 2008. Vol. 155. № 7. P. K116-K123.

[3] Gorokh G.G., Zakhlebayeva A.I., Belahurau Ye.A., Khatko V.V., Taratyn I.A., Chemical gas sensors on the nanoporous anodic alumina substrate // Journal of Nano and Microsystem Technique. 2014. Vol. 9. P. 45-51. (in Russian).

[4] Pyanko A.V., Zhilinsky V.V., Gorokh G.G., Chemical synthesis of nanostructured systems with chemosensitive properties // Promising materials and processes in technical electrochemistry: Monograph / KNUTD; ed.: V.Z. Barsukov [et al.]. – Kyiv, 2016. – P. 185–188. (in Russian).

[5] Gorokh G.G., Zakhlebayeva A.I., Taratyn I.A., Reutskaya O.G., Khatko V.V., Ways to reduce the power consumption of thin-film chemical sensors // Proceedings of 25th Int. Crimean Conference “Microwave & Telecommunication Technology” (CriMiCo'2015), Sevastopol, Crimea, – P. 645-648 (in Russian).

Acknowledgements

The paper is based on the research, which was conducted in the framework of projects of the Belarusian Foundation for Basic Research and Ministry of Education No. Ф16МВ-021.