

УДК 621.315

**ПРИНЦИПЫ КОНСТРУКТИВНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО
ФОРМИРОВАНИЯ ЕМКОСТНЫХ ВЛАГОСЕНСОРНЫХ
 Al_2O_3 -НАНОСТРУКТУР И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ
ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ**

Д.Л. Шиманович

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
220013, Республика Беларусь, Минск, П. Бровки, 6
ShDL@tut.by

Аннотация: Разработаны объемно-планарные варианты емкостных МДМ (металл-диэлектрик-металл) структур вертикальной направленности, основанных на высокоорганизованных матрицах свободных мембран пористого оксида алюминия для применения во влажочувствительных элементах. Улучшение чувствительности к влаге, снижение времени отклика и времени восстановления в широком диапазоне измерения относительной влажности были получены благодаря формированию алюмооксидных мембран без барьерного слоя со сквозными и расширенными порами. Такой технологический подход позволил исключить влияние анионов электролита анодирования, встроенных на внешней стороне стенок пор, на механизм адсорбционных и десорбционных процессов влажочувствительных элементов.

Ключевые слова: алюминий, электрохимическое анодирование, пористый оксид алюминия, барьерный слой, мембрана, наноструктурированный материал, влажочувствительный элемент, адсорбция, время отклика, время восстановления, чувствительность.

Наноструктурированный анодный пористый оксид алюминия (НАПОА) позволяет использовать его в качестве активных чувствительных к влаге элементов при формировании сенсоров влажности (СВ) благодаря возможности с использованием электрохимического процесса анодирования получать капиллярные наноканалы и изменять их геометрические параметры (диаметр и длину) [1-4].

Для разработки конструктивно-технологических вариантов получения СВ на основе влажочувствительного наноструктурированного пористого Al_2O_3 возможно использование слоев как с наличием барьерного слоя (БС) Al_2O_3 на дне нанопор, так и без него, когда поры являются сквозными по всей длине. Варианты формирования токопроводящих электродов на одной или на двух сторонах наноструктурированных Al_2O_3 -пленок или мембран позволяют изготавливать вертикальные или горизонтальные (встречно-штыревые) емкостные RH -сенсорные структуры. На структурно-геометрические параметры НАПОА оказывают влияние такие факторы, как состав электролита, электрические и температурные режимы анодирования при формировании Al_2O_3 . А структурно-геометрические параметры НАПОА, в свою очередь, влияют

на степень чувствительности диэлектрических характеристик Al_2O_3 к изменению влажности.

Как известно, важными вопросами, возникающими при эксплуатации влагосенсорных структур, являются вопросы увеличения чувствительности и быстродействия, т.е. снижения времени отклика (t_{res}) и проблемы низкой инерционности, т.е. сокращения времени восстановления (t_{rec}) первоначальных емкостных параметров при изменении относительной влажности (RH) в сторону ее уменьшения после использования сенсоров влажности в режимах, близких к насыщению при высокой концентрации водяных паров.

Результатом конструктивно-топологических разработок стали тестовые структуры, представляющие собой вертикальные емкостные МДМ-системы, включающие в себя, в качестве активного диэлектрического слоя и одновременно несущего основания, влагочувствительные свободные мембраны на основе высокоупорядоченной матрицы НАПОА толщиной $\sim 30-70$ мкм без БС со сквозными каналами модифицированных пор диаметром $\sim 40-100$ нм и проницаемые для паров воды металлические (Al , Ti , V , Mo) противозлектроды, напыленные с двух сторон таких Al_2O_3 -мембран, толщиной $\sim 50-200$ нм, в качестве обкладок с размерами активной площади их перекрытия 3×3 ; 4×4 ; 5×5 мм². Площадь тестовых чувствительных чипов составляла 7×7 ; 8×8 ; 9×9 мм² соответственно (см. рис. 1).

Мембранные структуры Al_2O_3 были получены методом двухстадийного электрохимического анодирования в потенциостатическом режиме при напряжении ~ 45 ; 50 ; 55 В в 5 % растворе щавелевой ($H_2C_2O_4$) кислоты. Далее применялись следующие технологические приемы: методика утонения БС медленным понижением напряжения (до 5 В со скоростью 0,1 В/с) на заключительной стадии анодирования; методика удаления БС комбинированным сочетанием процесса катодной поляризации (при -4 В либо в том же электролите, либо в 0,5 М нейтральном растворе KCl в течение ~ 24 ; 27 ; 30 ; 35 мин для НАПОА толщиной ~ 40 ; 50 ; 60 ; 70 мкм) и процесса химического травления Al_2O_3 (в 5 % растворе H_3PO_4 в течение $\sim 20-70$ мин при температуре $\sim 25-30$ °С) с одновременным расширением (модификацией) диаметра нанопор. Такой выбор основывался на необходимости получения высокой однородности пор Al_2O_3 по размеру и исключения влияния на механизм адсорбционных процессов присутствующих и встроенных на внешней стороне стенок пор

примесных анионов электролита анодирования (O^{2-} , OH^- , $C_2O_4^{2-}$) за счет снижения их концентрации при химическом травлении.

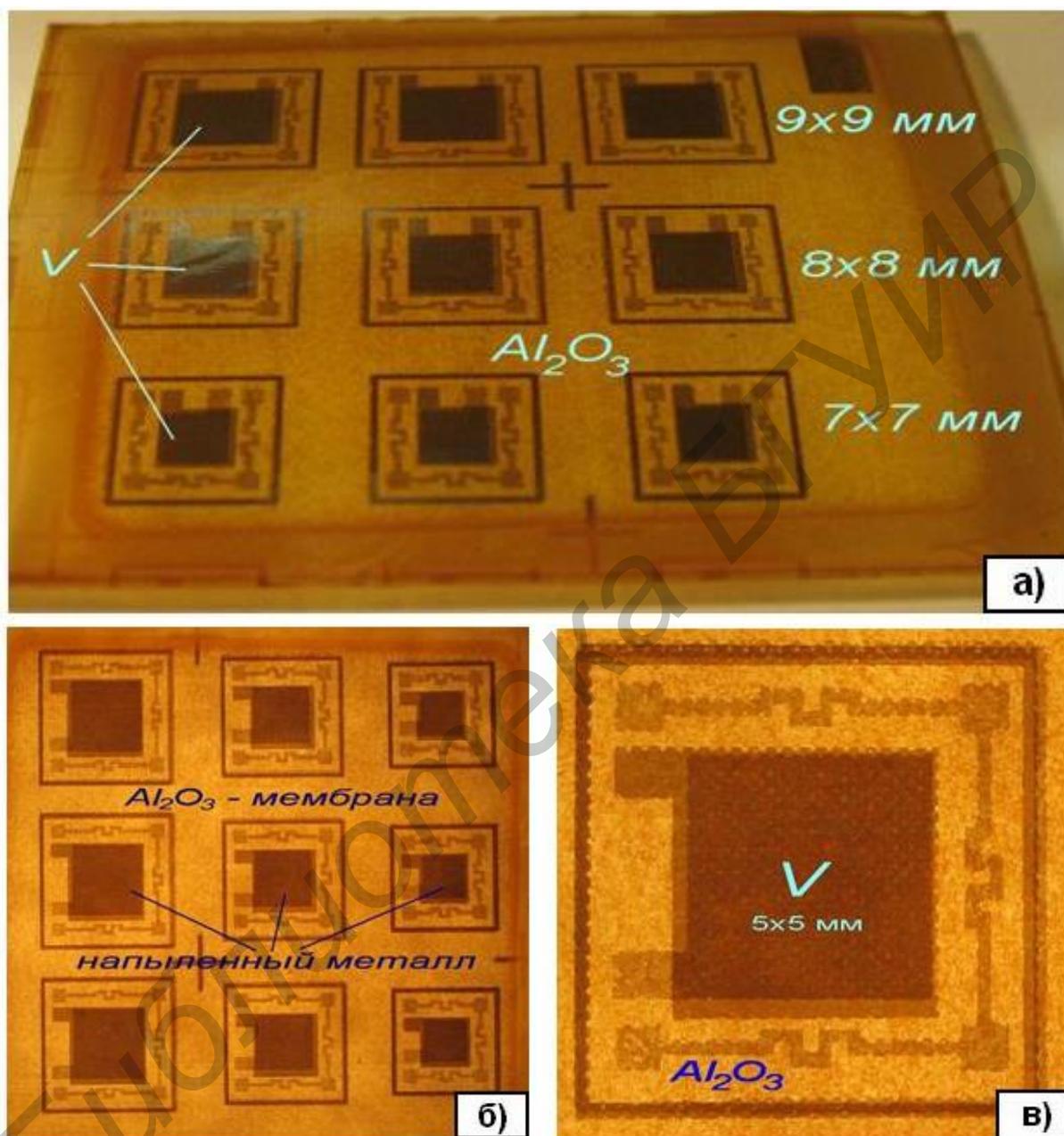


Рис. 1. Фото изготовленных емкостных тестовых структур влагочувствительных элементов на основе Al_2O_3 -мембраны толщиной ~ 50 мкм со сквозными каналами пор диаметром ~ 70 нм с проницаемыми проводящими противоэлектродами из ванадия (V) толщиной ~ 100 нм: (а) – групповой метод изготовления вариантов тестовых чипов на мембране размером 50×50 мм; (б) – структуры на просвет; (в) – чип размером 9×9 мм с обкладками 5×5 мм.

В результате моделирования было показано, что выбор толщины токопроводящих электродов МДМ-структур СВ должен быть не более

3–4 d_p , что продиктовано необходимостью наличия матрицы открытых нанопор Al_2O_3 , а их диаметр после напыления металлических пленок d_f не должен быть уменьшен более чем на 20–30 % в их устье.

На рис. 2 и рис. 3 представлено влияние относительной влажности (RH) на изменение емкости чувствительных элементов СВ на основе НАПОА при увеличении RH от 10 % до 90 % и при обратном ее уменьшении до восстановления первоначальных значений и сравнительный анализ влияния структурно-морфологических параметров НАПОА, отличающихся толщиной и диаметром пор, на зависимость емкости СВ при изменении RH . Показано, что минимальные величины емкости МДМ-наноструктур составляют $\sim 22–35$ пФ при $RH \sim 10$ % и достигают $\sim 370–390$ пФ при ее максимальном значении, т.е. чувствительность СВ при увеличении RH – более 4 пФ/%, что говорит о высоком показателе чувствительности, позволяющем осуществлять преобразование аналогового сигнала в цифровой при формировании электронной схемы преобразования. Кроме того, видно (см. рис. 2), что величина гистерезиса при уменьшении RH не превышает ~ 20 пФ.

На рис. 4 показана сравнительная оценка влияния толщины мембран влаговосчувствительных тестовых структур из НАПОА с одинаковым диаметром пор ~ 70 нм с площадью чипов 9×9 мм² с металлическими противоэлектродами из молибдена (Mo) толщиной ~ 120 нм на динамику изменения емкости при адсорбции (отклике с RH 10 % до RH 90 %) и десорбции (восстановлении с RH 90 % до RH 10 %) в течение двух циклов процессов адсорбции – десорбции. Для тестовых МДМ-структур с разной длиной капиллярных каналов ~ 60 ; 50; 40 мкм отклик длится соответственно 41; 37; 32 сек с увеличением величины емкости в результате адсорбции от ~ 21 ; 25; 27 пФ при RH 10 % до ~ 377 ; 380; 381 пФ при RH 90 %. Время восстановительного процесса составляет соответственно 11; 8; 7 сек при десорбции в результате уменьшения относительной влажности с RH 90 % до RH 10 %. С уменьшением толщины мембран из НАПОА наблюдается увеличение быстродействия и сокращение инерционности восстановления первоначальных емкостных характеристик тестовых чувствительных элементов. Однако значительное уменьшение толщины используемых мембранных структур ограничено условиями их механической прочности.

Наблюдается незначительное снижение емкостных параметров МДМ-структур для НАПОА с увеличением его толщины $d(Al_2O_3)$ и с увеличением диаметра пор d_p , что может быть объяснено уменьшением активной площади противоэлектродов.

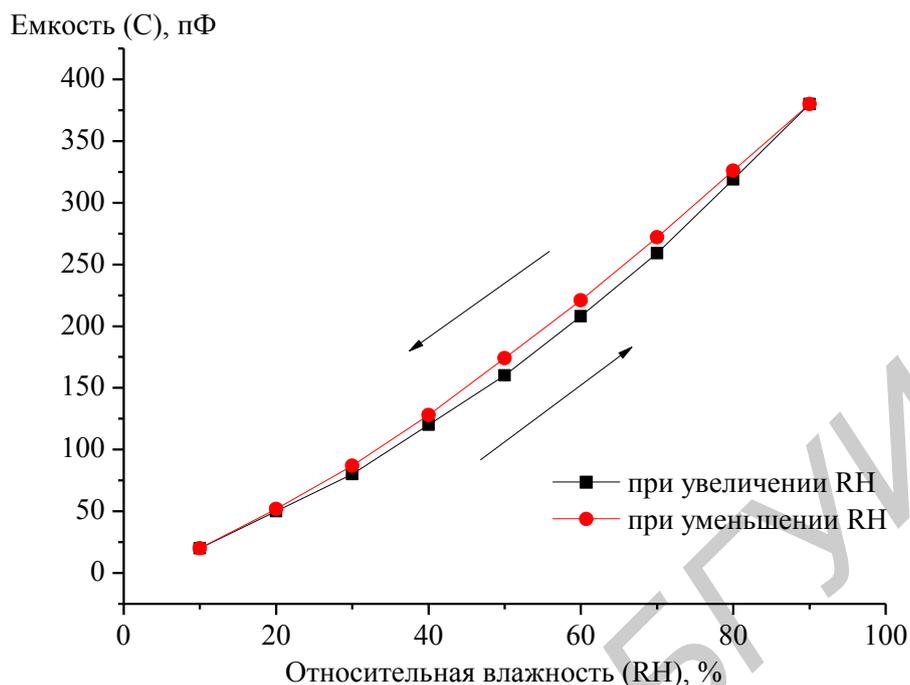


Рис. 2. Зависимость емкости чувствительного элемента СВ на основе НАПОА толщиной ~ 50 мкм и диаметром нанопор ~ 70 нм при изменении RH .

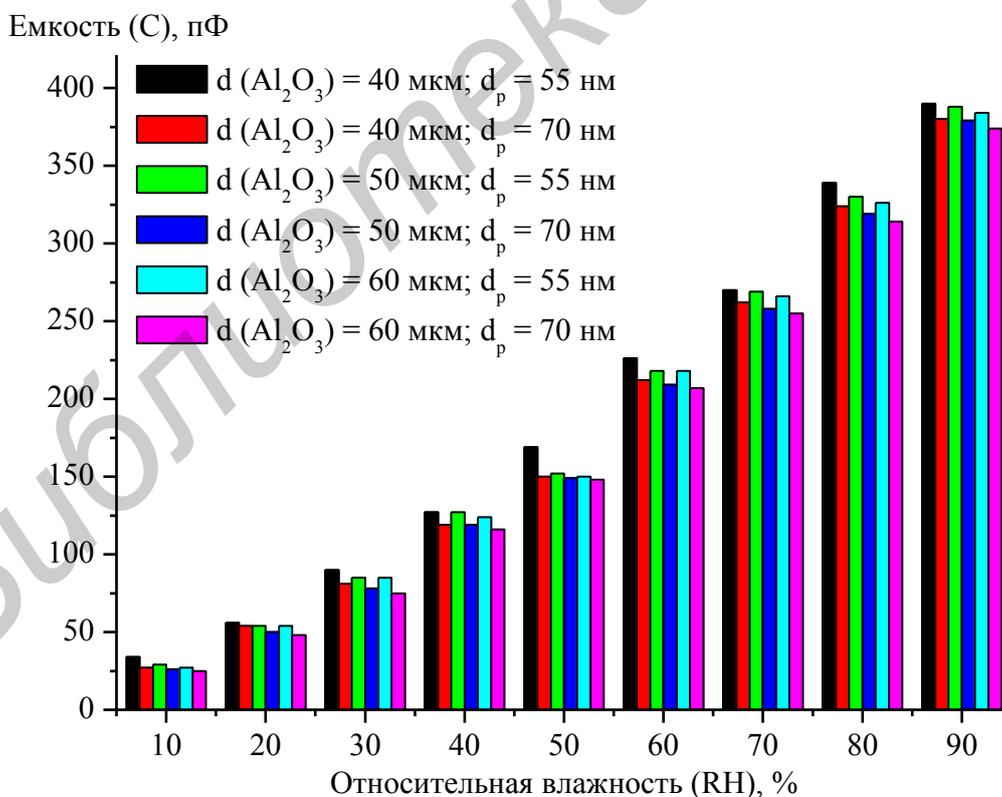


Рис. 3. Сравнительный анализ влияния структурно-морфологических параметров НАПОА, отличающихся толщиной и диаметром пор, на зависимость емкости чувствительного элемента СВ при изменении RH .

Были проведены температурные исследования, показавшие незначительные изменения параметров чувствительных элементов СВ на основе НАПОА в диапазоне от минимальных до максимальных значений RH . При нагреве от 20 °С до 50 °С изменения значений емкости чувствительных элементов СВ варьировались в пределах от 3–4 пФ (при RH 10 %) до 40–50 пФ (при RH 90 %).

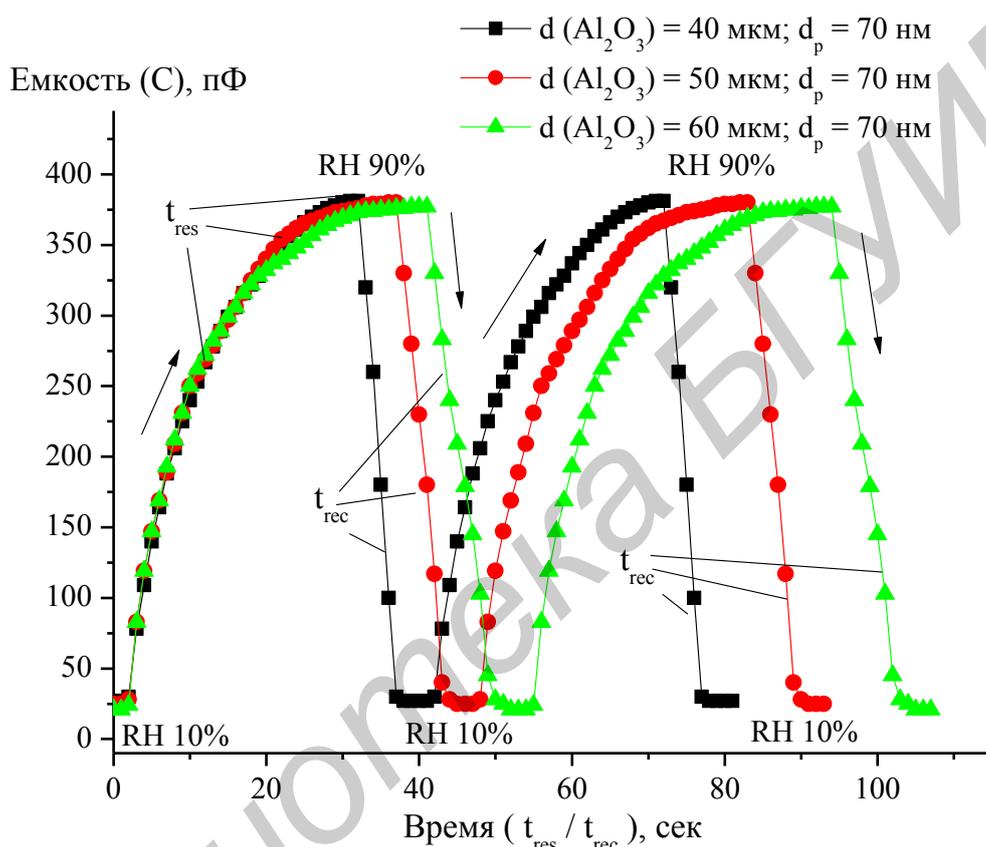


Рис. 4. Сравнительная оценка влияния толщины влагочувствительных мембран из НАПОА с одинаковым диаметром пор ($\sim 70 \text{ нм}$) на динамику изменения емкости при адсорбции (отклике с RH 10 % до RH 90 %) и десорбции (восстановлении с RH 90 % до RH 10 %).

Важным моментом при исследовании времени отклика (t_{res}) и времени восстановления (t_{rec}) тестовых чувствительных элементов является изучение этих параметров при механизмах адсорбции во время увеличения относительной влажности до промежуточных значений концентрации водяных паров, отличающихся от значения полного насыщения (RH 90–100 %). На рис. 5 представлен сравнительный анализ кинетических зависимостей емкости тестовых структур при адсорбции (отклике с RH 10 % до RH 30; 50; 60; 70; 90 %) и десорбции

(восстановлении с RH 30; 50; 60; 70; 90 % до RH 10 %) для мембран влажочувствительных элементов из НАПОА толщиной ~ 50 мкм и диаметром пор ~ 70 нм с проницаемыми противоэлектродами из титана (Ti) толщиной ~ 150 нм с площадью тестовых чипов 7×7 мм². Из графика видно, что показатели быстродействия при увеличении относительной влажности с RH 10 % до RH 30; 50; 60; 70; 90 % составляют 12; 20; 24; 28; 37 сек соответственно, а значения времени восстановления при уменьшении относительной влажности с RH 30; 50; 60; 70; 90 % до RH 10 % равны соответственно 3; 3; 4; 6; 8 сек.

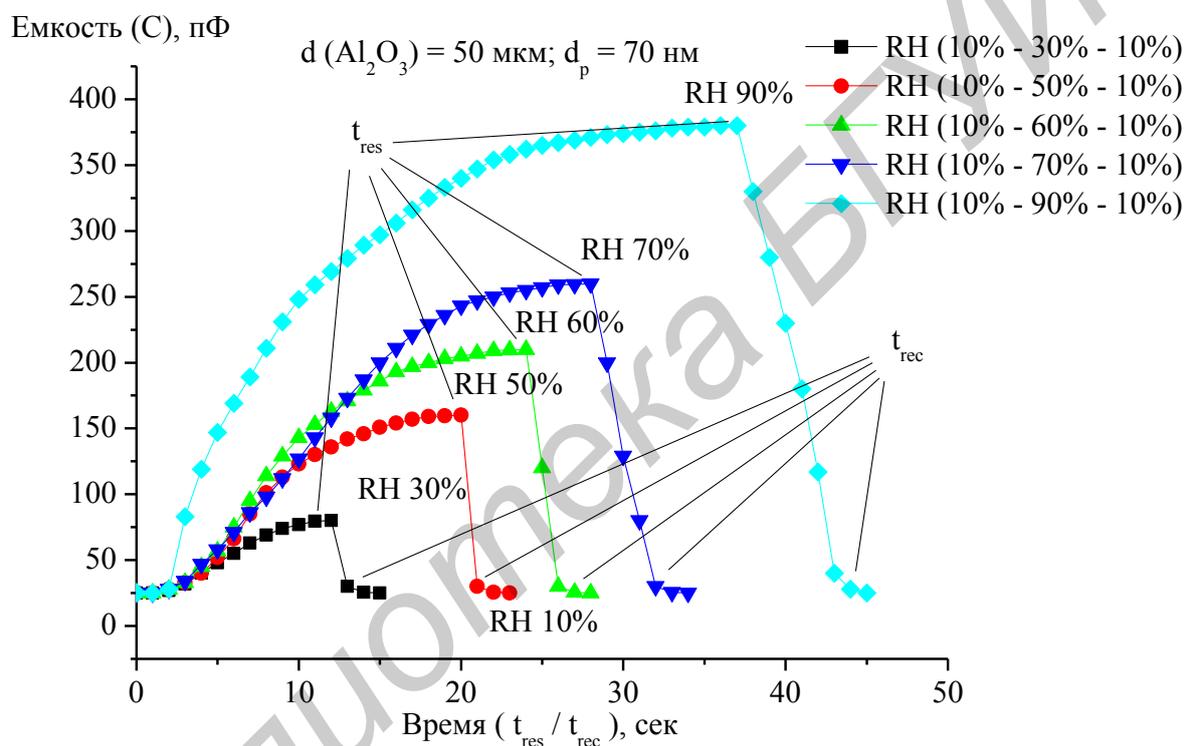


Рис. 5. Сравнительный анализ кинетических зависимостей емкости при адсорбции (отклике с RH 10 % до RH 30; 50; 60; 70; 90 %) и десорбции (восстановлении с RH 30; 50; 60; 70; 90 % до RH 10 %) для мембран из НАПОА толщиной ~ 50 мкм и диаметром пор ~ 70 нм.

Таким образом, разработаны конструктивно-технологические методы формирования влажосенсорных тестовых структур на основе свободных мембран из наноструктурированного анодного пористого оксида алюминия со сквозными модифицированными каналами пор. Исследованы чувствительные и инерционные характеристики емкостных элементов сенсоров влажности на основе мембранных нанопористых матриц Al_2O_3 .

Библиографический список:

1. **Шиманович, Д.Л.** Технологические особенности электрохимического синтеза пористых мембран на основе наноструктурированного анодного Al_2O_3 в качестве фильтров медицинского применения / Д.Л. Шиманович // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*. – 2014. – Т. 14. – № 3. – С. 166-169.
2. **Шиманович, Д.Л.** Методы электрохимического формирования однослойных и двухслойных мембранных структур на основе наноструктурированного анодного оксида алюминия / Д.Л. Шиманович, Д.И. Чушкова, В.А. Сокол // *Известия НАН Беларуси. Серия физико-технических наук*. – 2014. – № 2. – С. 19-23.
3. **Shimanovich, D.L.** Free nanostructured membranes formation of anodic Al_2O_3 with open-ended pores / D.L. Shimanovich, V.A. Sokol, V.A. Jakovceva, D.I. Chushkova // XVII Международная научно-техническая конференция «Современные средства связи»: материалы докладов, Минск, 16-18 октября 2012 года: сборник трудов. – Минск: УО ВГКС, 2012. – С. 140-141.
4. **Shimanovich, D.L.** Membrane humidity sensor based on the nanostructured porous Al_2O_3 / D.L. Shimanovich, V.A. Sokol, V.A. Jakovceva, D.I. Chushkova // XVII Международная научно-техническая конференция «Современные средства связи»: материалы докладов, Минск, 16-18 октября 2012 года: сборник трудов. – Минск: УО ВГКС, 2012. – С. 138-139.