

Микроэлектронный газовый резистивный сенсор на основе нанокристаллических плёнок диоксида олова с аддитивами тербия и сурьмы

С. М. КАЛУГИН¹, А. М. ГУЛЯЕВ², Д. А. СТРОГАНОВ¹, О. Б. САРАЧ², А. А. ТЕВЯШОВ¹, В. А. КОТОВ²

¹АО «Российские космические системы», Москва, Россия

²Национальный исследовательский институт «МЭИ», Москва, Россия, e-mail: guljaev@mpei.ru

Рассмотрена технология изготовления микроэлектронного кремниевого резистивного газового сенсора. Формирование контактов нагревателя и терморезистора на пластине окисленного кремния осуществляется напылением плёнки нихрома и последующей фотолитографией в сочетании с реактивным магнетронным напылением нанокристаллической плёнки диоксида олова с аддитивами тербия и сурьмы. Для чипа сенсора размером 1,5×1,5 мм оптимальная рабочая температура 250–280 °С обеспечивается при мощности нагрева 90 мВт. Сенсор обладает высокой чувствительностью к группе спиртов и малой чувствительностью к бензолу и ацетону.

Ключевые слова: резистивный газовый сенсор, кремний, микроэлектронная технология, диоксид олова, аддитивы, тербий, сурьма, высокая чувствительность к спиртам, избирательность.

The description of the microelectronic resistive gas sensors technology was done. It includes the standard silicon devices technology and thin nanocrystal films SnO₂ with additives Tb and Sb reactive magnetron deposition. The sensor has sizes 1,5x1,5x0,3 mm³ and needs 90 mW for heating to optimal working temperature 250–280 °C. Sensor has very high sensitivity to spirits and small sensitivity to benzyl and acetone.

Key words: resistive gas sensor, silicon, microelectronic technology, tin dioxide, additives, terbium, antimony, high sensitivity to alcohol, selectivity

Анализ газовой атмосферы и контроль утечки рабочих реагентов являются важной задачей как при работе космических аппаратов в космосе, так и во время их подготовки на земле. Для указанного анализа используются газовые сенсоры. При этом существенными являются размеры сенсоров, потребляемая ими мощность и оптимизация метода измерений. Среди газовых сенсоров разных типов широко распространены резистивные сенсоры на основе оксидных полупроводниковых плёнок. Эти сенсоры относительно просты в изготовлении и имеют малые массогабаритные размеры [1]. Целесообразность и эффективность применения в качестве резистивных сенсоров ряда полупроводниковых оксидов, включая SnO_{2-x}, ZnO, In₂O₃, WO₃, изучены в работах [2, 3]. Принцип работы такого сенсора заключается в том, что при повышенных рабочих температурах происходит адсорбция молекул и атомов кислорода, которые захватывают электроны из зоны проводимости оксида. Затем электроны попадают на поверхность сенсора и в силу эффекта поля уменьшают его сопротивление. В процессе дальнейших измерений исследуемые реагенты также адсорбируются на поверхности сенсоров и вступают в реакцию с кислородом. Продукты реакции десорбируются, при этом уменьшается сопротивление сенсора, что и является его выходным сигналом.

Три основных параметра сенсора – чувствительность, избирательность, стабильность – в значительной мере определяются аддитивами (добавками – химическими веществами или соединениями, отличными от основного вещества), вводимыми в матрицу основного вещества. Концентрация адди-

тивов может варьироваться от нескольких единиц до десятков процентов, при этом основное вещество становится композитным материалом. Аддитивы изменяют адгезионную способность поверхности оксида, скорость протекания химических реакций на ней и определяют, таким образом, параметры сенсора. Одним из наиболее исследованных и перспективных оксидов является диоксид олова SnO_{2-x}, сопротивление которого определяется концентрацией вакансий кислорода, выступающего в качестве донора [3]. В настоящее время в качестве аддитивов к этому полупроводнику исследовано 38 элементов таблицы Менделеева. Каждый из этих элементов в большей или меньшей степени обуславливает реакцию сенсора на конкретный реагент, а матрица специально подобранных сенсоров позволяет реализовать анализаторы газовой атмосферы типа «Электронный нос» [4]. Выбор аддитивов является весьма сложной проблемой и связан с анализом окислительно-восстановительных реакций реагентов газовой фазы на поверхности сенсора [4]. В литературе практически отсутствуют сообщения по группе тяжёлых редкоземельных металлов в качестве аддитивов. Данная работа посвящена разработке микроэлектронного кремниевого резистивного газового сенсора на основе диоксида олова с аддитивами тербия и сурьмы. Сенсор предназначен для регистрации содержания реагентов и анализа окружающей атмосферы, необходимого как для контроля экологической обстановки, так и для решения ряда технологических проблем.

При существующем разнообразии методов получения сенсоров на основе диоксида олова представляет интерес ре-

применяемый метод реактивного магнетронного напыления в атмосфере аргона с добавкой кислорода, на котором базируется разработанная авторами технология [5, 6]. Созданный сенсор изготовлен по планарной технологии на подложках окисленного кремния (толщина оксида кремния 2 мкм). Это обстоятельство позволяет использовать при изготовлении макета фотолитографию и другие стандартные методы микроэлектроники.

Технологический процесс включает следующие операции: окисление поверхности пластин диаметром 10 см; напыление дополнительной плёнки нитрида кремния толщиной 100 нм;

напыление плёнки нихрома толщиной 100 нм;

фотолитографическое формирование рисунка (рис. 1);

нанесение на рисунок нитрида кремния для защиты от окисления его поверхности;

фотолитографическое выделение контактных площадок с напылением плёнки никеля толщиной 3 мкм, необходимой для использования термокомпрессии подводящих алюминиевых проводников;

фотолитографическое выделение центральных областей сенсоров с встречно-штырьевыми контактами.

Пластина помещается в установку реактивного магнетронного напыления. В установке при температуре подложки 200 °C в атмосфере 90 % Ar+10 % O₂ распылением Sn (чистота 99,99) из кольца диаметром 8 см, на которое наложены четыре пластины Tb шириной 1 см и четыре кристалла Sb площадью 3 мм², наносится полупроводниковая плёнка толщиной 100 нм. Затем на пластине с помощью фотолитографии выделяются структуры сенсоров размером 1,5×1,5 мм. После разделения пластины на кристаллы каждый сенсор присоединяется термокомпрессией к контактным площадкам корпуса газоанализатора.

Активная область сенсора размером 200×200 мкм представляет собой встречно-штырьевые контакты, окружённые двумя резисторами из нихрома. Внешний резистор служит для нагрева сенсора, а внутренний является терморезистором для контроля температуры. На пластине сформированы также два сопротивления, предполагающие возможность использовать сенсор в мостовой схеме измерения. Таким образом, газовый сенсор содержит набор резисторов, применяемых в качестве нагревательных элементов и элементов построения мостовых измерительных схем. С помощью нагревательного элемента можно установить требуемое значение температуры чувствительного элемента для обеспечения селективности к определённому газу в составе газовой среды.

Контроль и градуировку терморезисторов сенсора проводили с использованием зондовой станции SUMMIT 12000 (CASCADE), содержащей нагревательный столик и зонды, которые подсоединяли к контактным площадкам терморезистора. Сопротивления измеряли цифровым мультиметром 34411A (Agilent, США). На рис. 2 приведена температурная зависимость сопротивления сенсора. При комнатной температуре сопротивление сенсора достигает единиц гигаом и уменьшается на три порядка при нагреве на 100 °C вследствие ионизации донорных центров, включая атомы Sb, которые вводятся для обеспечения необходимого сопротивления

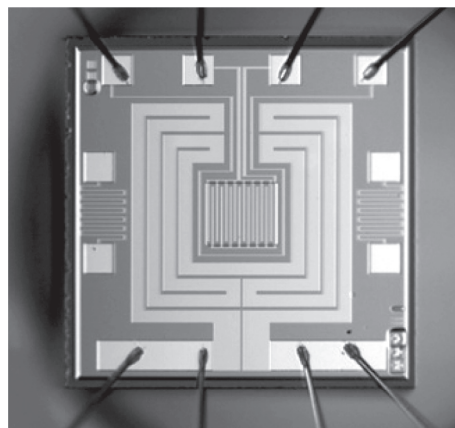


Рис. 1. Микроэлектронный резистивный газовый сенсор

сенсора при рабочей температуре. Начиная приблизительно с температуры 150 °C сопротивление возрастает из-за адсорбции на поверхности кристаллитов SnO_{2-x} молекул O₂, преобразующегося в O⁻ и O²⁻. Увеличение сопротивления продолжается до значения температуры 300 °C, после чего наблюдается небольшое уменьшение сопротивления, природа которого не совсем ясна. Таким образом, оптимальные рабочие температуры лежат в диапазоне 250–280 °C, в котором наилучшим образом сочетаются большие значения основных параметров сенсоров.

Если в атмосфере присутствуют газы с окислительными свойствами, то реагенты адсорбируются на поверхности кристаллитов SnO_{2-x} и реагируют с O₂, а продукты реакции, как правило, испаряются. При уменьшении начального сопротивления сенсора R₀ до минимального значения R относительная чувствительность сенсора определяется выражением

$$s = (R_0 - R) / R_0.$$

Абсолютная чувствительность S – отношение относительной чувствительности к дозе реагента в миллионных долях (млн⁻¹ или ppm). Для измерения чувствительности S сенсор

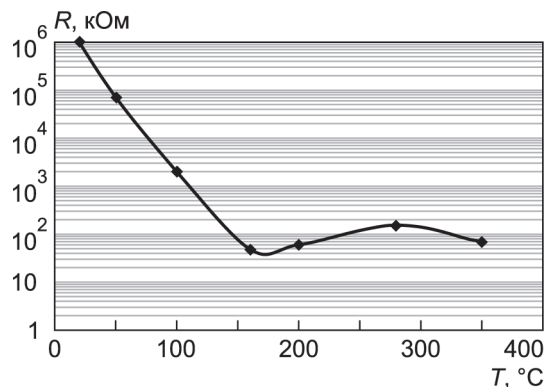


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления сенсора

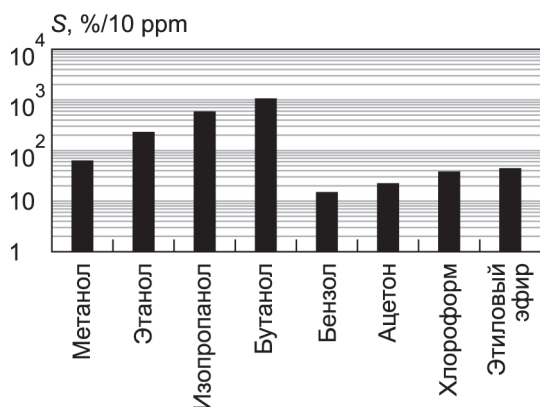


Рис. 3. Абсолютная чувствительность сенсора к реагентам при рабочей температуре 280 °С

помещали в стеклянный колпак объёмом $V=10,4$ л на металлическом основании. В колпак хроматографическими шприцами объёмами 1–50 мкл вводили реагенты (минимальная доза 0,2 мкл). Скорость реакции сенсоров определялась временем (1–2 мин) испарения микрокапли и диффузией реагента от места введения до сенсора. Сопротивление сенсора измеряли цифровым прибором ИС-20/1. Дозу реагента (паров реагента в воздухе) при $T=27$ °С (300 К) вычисляли по формуле

$$pV = mRT/M,$$

где p – давление воздуха; $m=\rho V$, V , ρ – масса, объём и плотность исследуемого вещества; $R=8,31$ Дж/(К·моль) – универсальная газовая постоянная; M – молекулярная масса реагента.

Сенсоры с аддитивами редкоземельных металлов обладают повышенной чувствительностью к реагентам-спиртам [7]. Информацию о чувствительности таких сенсоров к другим реагентам авторы настоящей статьи в литературе не нашли. Для более полной оценки избирательности прибора изучали органические растворители. В качестве реагентов использовали бензол, ацетон, хлороформ и эфир. На рис. 3 приведена абсолютная чувствительность S исследованного сенсора к этим веществам. С повышением молекулярной массы спирта увеличивается чувствительность к спиртам. Чувствительность к бензолу, ацетону на порядок меньше, чем к спиртам. При этом пороговая чувствительность предлагаемых микроэлектронных сенсоров оказывается выше, чем сенсоров на основе кварца, что в данном случае вероятно связано с различным формированием их поверхностей. Поэтому для определения пороговых значений чувствительности к этиловому и изопропиловому спиртам применяли растворы (1:5) спиртов в воде, предварительно исследовав влияние влажности атмосферы на чувствительность сенсора [8]. Использование водного раство-

ра позволило уменьшить дозу вводимого реагента при минимальной дозе 0,2 мкл. Предлагаемые сенсоры в сочетании с разработанными ранее сенсорами с аддитивами In, W, Pt, Gd, Lu входят в матрицу из 24 сенсоров в составе устройств типа «Электронный нос» [9]. Указанное устройство используется для анализа атмосферы на кафедре в связи с работой кондиционеров, а также в лабораторных работах по технологии.

Л и т е р а т у р а

1. **Seiama T., Kato A., Fujiishi K.** A new detector for gaseous components using semiconductive thin films // *Analyt. Chem.* 1962 V. 34. P. 1502–1503.
2. **Korotcenkov G., Cho B. K.** Metal oxide composites in conductometric gas sensors achievements and challenges // *Sensors and Actuators. B.* 2017. V. 244. P. 182–210.
3. **Das Soumen, Jayaraman V.** SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors // *Progr. Mater. Sci.* 2014. V. 66. P. 112–255.
4. **Кривецкий В. В., Румянцева М. Н., Гаськов А. М.** Химическая модификация нанокристаллического диоксида олова для селективных газовых сенсоров // *Успехи химии.* 2013. Т. 82(10). С. 917–941.
5. **Гуляев А. М., Мухина О. Б., Варлашев И. Б., Сарач О. Б., Титов А. В., Бурцев М. С., Прохоров В. В.** Особенности технологии и свойства тонкопленочных сенсоров на основе SnO₂, полученных реактивным магнетронным напылением // *Сенсор АНО «ИРИСЭН».* 2001. С. 10–21.
6. **Гуляев А. М., Сарач О. Б., Котов В. А., Ванин А. А., Ануфриев Ю. В., Коновалов А. В.** Резистивные газовые сенсоры с повышенной чувствительностью к спиртам на основе нанокристаллических плёнок окислов олова с аддитивами тербия и сурьмы // *Измерительная техника.* 2017. № 7. С. 34–37.
7. **Weber I. T., Valentini A., Probst L. F. D., Longo E., Leite E. R.** Catalytic activity of nanometric pure and rare earth-doped SnO₂ samples // *Mater. Lett.* 2008. V. 62 (10–11). P. 1677–1680.
8. **Гуляев А. М., Сарач О. Б., Котов В. А., Кобзев А. И., Петров А. Д.** Влияние влажности на параметры газовых сенсоров на основе нанокристаллических плёнок оксида олова с аддитивами тербий и сурьма // *Микро- и нанотехнологии в электронике: Материалы IX Междунар. науч.-техн. конф. Нальчик, 2017.* С. 466–469.
9. **Guljaev A. M., Sarach O. B., Vanin A. A., Slepneva M. A.** «The Electronic Nose» on the base of nanocrystalline films of tin and rare earth oxides // *SPITSE-2014: Simp. Sense/Enable, Limenau, Germany, 2014.*

Дата принятия: 17.07.2018.