

## NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO LƯỢNG LỚN CẢM BIẾN KHÍ LOẠI MỘT MẶT TRÊN CƠ SỞ VẬT LIỆU NANO OXIT THIẾC

Trần Quang Đạt<sup>a</sup>, Nguyễn Văn Toán<sup>a</sup>, Nguyễn Văn Hiếu<sup>a,\*</sup> và Nguyễn Đức Chiến<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu (ITIMS), trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

<sup>b</sup> Viện Vật lý Kỹ thuật (IEP), trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

\*E-mail: hieu@itims.edu.vn; Phone: 84 4 38680787; Fax: 84 4 38692963

*Tóm tắt. Trong bài báo này chúng tôi báo cáo các kết quả nghiên cứu chế tạo cảm biến khí loại một mặt sử dụng công nghệ vi điện tử. Đây là loại cảm biến có lò vi nhiệt platin bao quanh lớp nhạy khí trên cùng một mặt và mặt sau được ăn mòn đi hướng bằng dung dịch KOH. Quy trình chế tạo cảm biến loại một mặt khá đơn giản, chỉ sử dụng ba mặt nạ quang học cho các quá trình quang khắc. Cảm biến chế tạo được có sự phân bố đều nhiệt cho lớp nhạy khí. Màng nhạy khí sử dụng vật liệu SnO<sub>2</sub> pha tạp platin chế tạo bằng phương pháp phun xạ trong môi trường khí oxy có cấu trúc nano. Cảm biến đáp ứng tốt với khí LPG và khí cồn. Màng nhạy khí LPG tốt nhất ở 240°C. Cảm biến được chế tạo hàng loạt trên cùng một phiến, có kích thước nhỏ gọn, công suất tiêu thụ nhỏ, tốc độ đáp ứng và hồi phục nhanh, dễ dàng đóng gói linh kiện.*

*Từ khóa: Oxit thiếc, màng mỏng, vi cảm biến khí.*

### I. GIỚI THIỆU

Lĩnh vực cảm biến khí đã và đang được nghiên cứu và ứng dụng trên toàn thế giới. Trong nhiều ngành, thiết bị cảm biến khí đã trở nên ngày càng quan trọng. Các thiết bị nhạy khí có yêu cầu phải rất nhạy cảm với khí thử. Các thiết bị này cho phép giám sát liên tục nồng độ các khí cụ thể trong môi trường một cách định lượng và chọn lọc [1]. Trong khoảng hai thập niên vừa qua, các nghiên cứu đang hướng tới cải thiện độ nhạy, thu nhỏ kích thước, tối ưu hóa về công suất tiêu thụ. Tuy nhiên, chưa có nhiều nghiên cứu đề cập đến khả năng thương mại vì các vấn đề trong các công nghệ chế tạo cảm biến. Không chính xác về kích thước, độ lặp lại thấp, tốc độ đáp ứng chậm, giá thành sản xuất cao là các đặc điểm cố hữu của các bộ cảm biến, đã gây khó khăn cho việc phát triển thương mại hóa cảm biến khí [2].

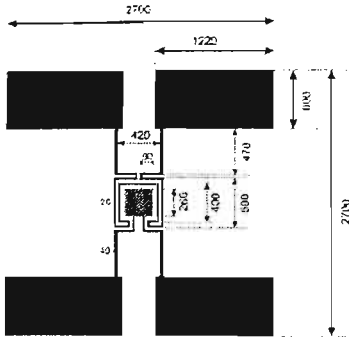
Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu chế tạo số lượng lớn cảm biến khí trên một phiến silic. Cấu trúc của lớp nhạy, tính chất điện và đặc trưng nhạy khí của cảm biến cũng đã được nghiên cứu.

### II. THỰC NGHIỆM

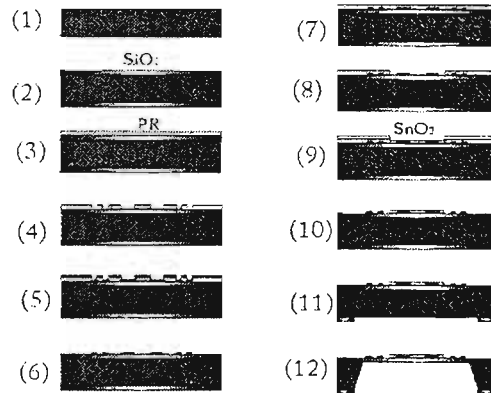
Cảm biến chế tạo trên đế Si có kích thước 4.3 x 4.3 mm<sup>2</sup> và bề dày 380 μm. Mặt sau của cảm biến được ăn mòn trong cửa sổ kích thước 1.5 x 1.5 mm<sup>2</sup>. Ở mặt trên cảm biến, có lò vi nhiệt Pt, cặp điện cực và màng nhạy oxit thiếc. Kích thước của màng nhạy là 260 x 260 μm<sup>2</sup>. Kích thước của cảm biến được chỉ ra như trên hình 1 (các đơn vị đo là micro mét).

Quy trình chế tạo cảm biến chỉ ra ở hình 2. Phiến Si sử dụng để chế tạo cảm biến là loại p (100) có kích thước 4 inch, bóng hai mặt, có điện trở suất 1-5 Ωcm. Quá trình rửa phiến theo quy trình chuẩn SC (standard cleaning). Sau đó phủ lớp SiO<sub>2</sub> dày cỡ 1 μm lên bề mặt phiến bằng quá trình oxi hóa ẩm (Hình 2(2)). Phủ cảm quang dương (Hình 2(3)), quang khắc sử dụng mặt nạ quang học I để tạo cấu trúc lò vi nhiệt và điện cực (Hình 2(4)). Sau đó phủ lớp kết dính Cr (5nm) và Pt lên mặt trên của phiến bằng phương pháp phun xạ rf (Hình 2(5)). Sau quá trình tẩy bỏ lớp cảm quang, sẽ thu được cấu trúc lò vi nhiệt và điện cực (Hình 2(6)). Để mở cửa sổ phủ lớp nhạy khí, chúng tôi tiếp tục phủ cảm quang, quang khắc sử dụng mặt nạ quang học II. Màng mỏng nhạy khí SnO<sub>2</sub> có xúc tác Pt được phủ bằng phương pháp phun xạ rf sử dụng bia kim loại Sn (99.99%) và bia Pt (99.9%) trong điều kiện có khí oxy (50% O<sub>2</sub> - 50% Ar) [3]. Sau quá trình phủ, tẩy bỏ lớp cảm quang để thu được cấu trúc màng nhạy. Màng

nhạy sẽ được xử lý nhiệt ở 400°C trong 2h với tốc độ nâng nhiệt 2° C/phút để cải thiện tính nhạy khí. Tiếp tục thực hiện quá trình quang khắc sử dụng mặt nạ quang học III, ăn mòn SiO<sub>2</sub> để tạo cửa sổ ăn mòn Si. Quá trình ăn mòn dị hướng Si bằng dung dịch KOH 30% ở nhiệt độ 80°C trong 7h. Chỉ với ba mặt nạ quang học, cảm biến được chế tạo dễ dàng với số lượng lớn. Cảm biến sau đó được tách rời khá đơn giản và được hàn vào mạch bằng phương pháp hàn bề mặt.



**Hình 1.** Thông số cấu trúc cảm biến.



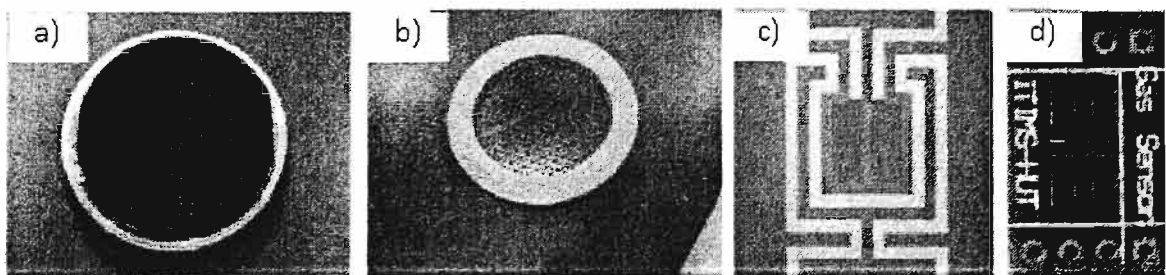
**Hình 2.** Các bước công nghệ chế tạo cảm biến.

Hình thái bề mặt, cấu trúc tinh thể và bề dày của lớp màng SnO<sub>2</sub> được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM, HITACHI S4800) và máy nhiễu xạ tia X (Philips Xpert Pro với bức xạ CuK<sub>α1</sub> λ = 1.54056 Å). Đặc trưng điện và nhạy khí của cảm biến khảo sát bằng máy đo Keithley 2700. Cảm biến được đo tại các điện áp 5, 6, 7, 8 V cấp cho lò vi nhiệt.

### III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### **Kết quả chế tạo cảm biến**

Hình 3 chỉ ra các kết quả chế tạo cảm biến. Với quy trình gồm 12 bước công nghệ như trên, chúng tôi có thể chế tạo được hàng trăm cảm biến trên cùng 1 phiến. Số lượng cảm biến chế tạo trên phiến 4 inch là 362 (Hình 3(a,b)). Hình 3(c) là kết quả cảm biến chế tạo với kích thước chính xác, có sự tách biệt giữa lò vi nhiệt và màng nhạy khí. Bề mặt cảm biến sạch là yếu tố quan trọng để khảo sát đặc trưng điện và đặc trưng nhạy khí. Hình 3(d) cho thấy hình ảnh của cảm biến sau khi đã hàn vào mạch in.



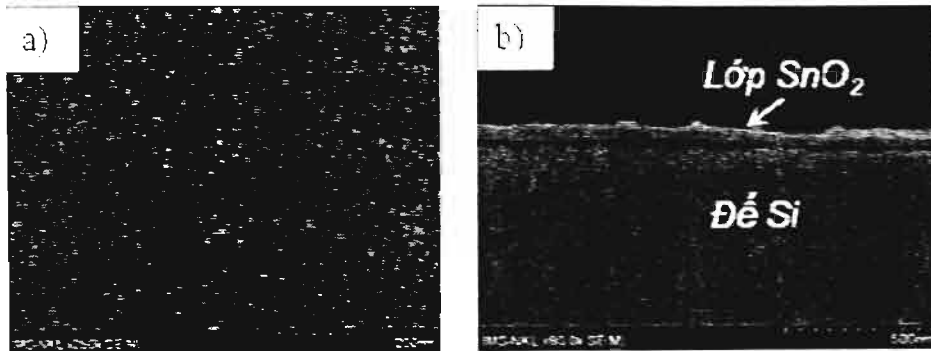
**Hình 3.** Các kết quả chế tạo cảm biến

(a) Mặt trên của phiến; (b) Mặt sau của phiến; (c) Bề mặt của cảm biến; (d) Cảm biến hàn trên đế.

#### **Bề mặt và cấu trúc của màng nhạy khí**

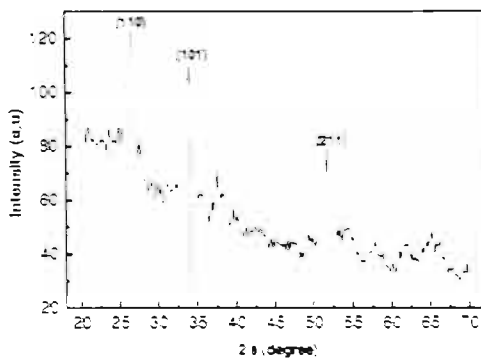
Ảnh SEM bề mặt của màng SnO<sub>2</sub> ủ tại 400°C được chỉ ra trên hình 4(a). Màng khá đồng đều, liên tục, các hạt nhỏ mịn có kích thước cỡ 15 nm. Ảnh SEM chụp mặt cắt cho thấy bề dày lớp nhạy khí cỡ 70-100nm (Hình 4(b)).

Phổ nhiễu xạ tia X của màng được xử lý ở 400°C (Hình 5) xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ lớn nhất tại  $2\theta = 26.65^\circ$ ,  $33.7^\circ$  và  $51.7^\circ$  ứng với các mặt (110), (101) và (211). Điều đó cho thấy cấu trúc pha tinh thể thu được là rutile [4]. Các hằng số mạng tương ứng là  $a = b = 4.737 \text{ \AA}$  và  $c = 3.186 \text{ \AA}$ , phù hợp với các kết quả của cấu trúc khối [4]. Tính toán theo công thức thực nghiệm Scherrer tại đỉnh nhiễu xạ (110) cho thấy kích thước tinh thể cỡ 12 nm.

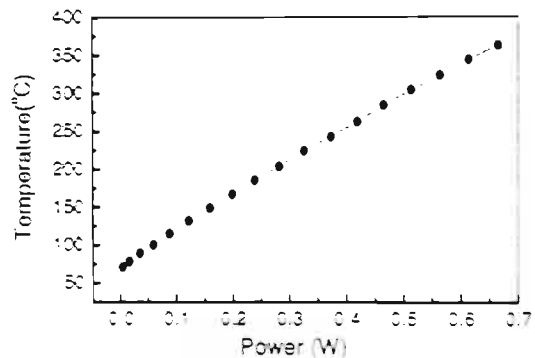


Hình 4. Ảnh SEM của màng SnO<sub>2</sub> xử lý nhiệt ở nhiệt độ 400°C: (a) Ảnh bề mặt màng; (b) Ảnh mặt cắt màng.

### Đặc trưng điện



Hình 5. Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng SnO<sub>2</sub> xử lý nhiệt tại 400°C

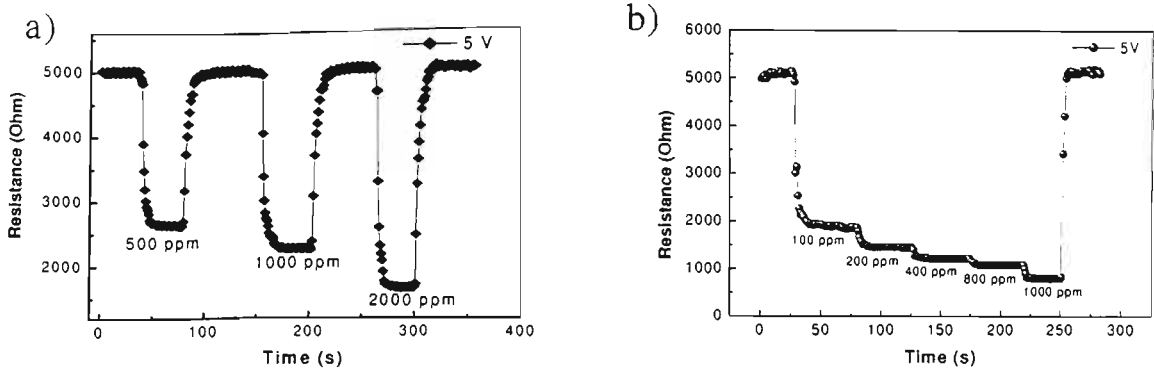


Hình 6. Nhiệt độ của lò vi nhiệt là hàm của công suất tiêu thụ

Sự phụ thuộc của nhiệt độ của lò vi nhiệt vào công suất tiêu thụ của cảm biến được mô tả trên hình 6. Tại công suất 0.28 W (tương ứng với điện áp 5 V cấp cho lò vi nhiệt), nhiệt độ là 203°C; tại công suất 0.66 W (điện áp cấp cho lò vi nhiệt là 9 V), nhiệt độ là 362°C. Vì khoảng cách từ lò vi nhiệt tới lớp nhạy khí là 40 mm nên nhiệt độ của lớp nhạy được lấy chính là nhiệt độ của lò vi nhiệt [5].

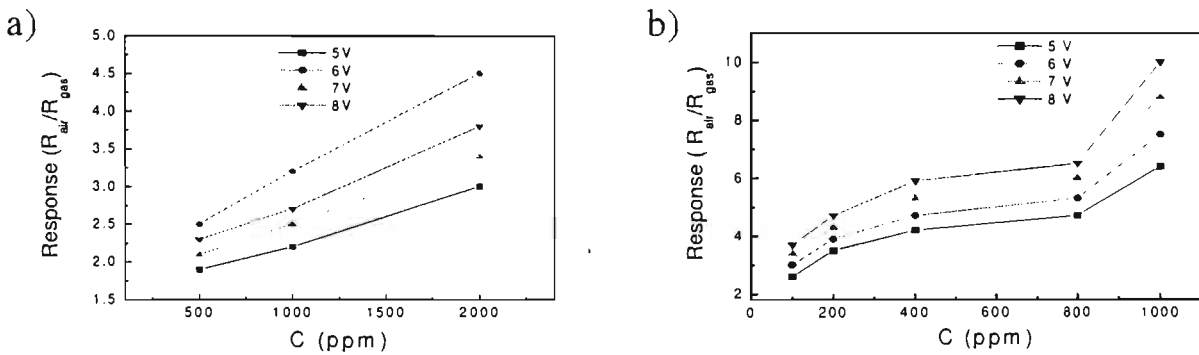
### Đặc trưng nhạy khí

Đặc trưng nhạy khí của cảm biến được nghiên cứu trong dải điện áp từ 5 V đến 8 V. Các khí khảo sát là khí ga hóa lỏng (LPG) và khí cồn. Đặc trưng nhạy khí của cảm biến tại điện áp 5 V với khí ga hóa lỏng được biểu diễn trên hình 7(a), với khí cồn trên hình 7(b). Điện trở của màng nhạy tại 5V khoảng 5000 Ω. Khi đưa khí thử vào điện trở màng giảm mạnh. Sau khi nhả khí điện trở màng hồi phục về giá trị ban đầu, cho thấy điện trở màng khá ổn định. Độ nhạy ( $R_{\text{on}}/R_{\text{off}}$ ) của cảm biến tại điện áp 5 V ứng với khí ga hóa lỏng ở các nồng độ 500, 1000 và 2000 ppm tương ứng là 1.9, 2.2 và 3.0. Độ nhạy ( $R_{\text{on}}/R_{\text{off}}$ ) của cảm biến tại điện áp 5 V ứng với khí cồn ở các nồng độ 100, 200, 400, 800 và 1000 ppm tương ứng là 2.6, 3.5, 4.2, 4.7 và 6.4. Độ nhạy của cảm biến so sánh với các kết quả công bố về vật liệu là không cao. Thời gian đáp ứng ( $t_{\text{90\%khí thử - không khí}}$ ) và thời gian hồi phục ( $t_{\text{90\%khí thử - không khí}}$ ) của cảm biến với khí ga hóa lỏng với nồng độ 500, 1000 và 2000 ppm tương ứng trong dải 5-7 s và 7-12 s.



Hình 7. Đặc trưng nhạy khí của cảm biến với điện áp 5 V cấp cho lò vi nhiệt; (a) với khí LPG; (b) với khí côn.

Sự phụ thuộc của độ nhạy của cảm biến vào nồng độ ở các điện áp khác nhau được biểu diễn trên hình 8. Khi tăng nồng độ khí thử, độ nhạy của cảm biến tăng. Với khí côn, khi tăng công suất, độ nhạy của cảm biến tăng (Hình 8(b)). Với khí ga hóa lỏng, tại nhiệt độ 240°C (tương ứng với điện áp 6 V đặt vào lò vi nhiệt), độ nhạy của cảm biến là tốt nhất (Hình 8(a)).



Hình 8. Sự phụ thuộc của độ nhạy của cảm biến vào nồng độ khí; (a) với khí LPG; (b) với khí côn.

#### IV. KẾT LUẬN

Cảm biến khí loại một mặt đã được chế tạo rất đơn giản, sử dụng ba mặt nạ cho các quá trình quang khắc. Các cảm biến nhỏ gọn, có cùng kích thước, rất dễ dàng đóng vỏ. Công suất tiêu thụ của cảm biến trong dải từ 0.28 đến 0.66 W với điện áp từ 5 đến 8 V. Màng nhạy khí dựa trên vật liệu  $SnO_2$  có cấu trúc nano khá ổn định, đáp ứng tốt với khí ga hóa lỏng và khí côn. Độ nhạy tốt nhất với khí ga hóa lỏng cỡ 240°C.

#### Lời cảm ơn

Công trình được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí từ đề tài KC02.05/06-10.

#### Tài liệu tham khảo

1. Mandeles and C. Christofides, Physics, Chemistry and Technology of Solid State Gas Sensor Devices (John Wiley & Sons, Inc., New York, (1993).
2. D. M. Wilson and S. P. DeWeerth, Signal Processing for Improving Gas Sensor Response Time, Sensors and Actuators B, 41, 63–70 (1997).

3. Divya Haridas, K.Sreenivas, Vinay Gupta. Improved response characteristics of SnO<sub>2</sub> thin film loaded with nanoscale catalysts for LPG detection. Sensors and Actuators B, 133, 270-275, (2008).
4. K. Thokura, J.Watson, The Stannic Oxide Gas Sensor Principles and Applications, CRC Press, Boca Raton, (1994).
5. Wan-Young Chung, Jun-Woo Lim, Duk-Dong Lee, Norio Miura, Noboru Yamazoe. Thermal and gas-sensing properties of planar-type micro gas sensor Sensors and Actuators B, 64, 118-123, ( 2000).