

Rezystancyjne czujniki wilgotności oparte na rozwirowywanych szklivach krzemowych i stabilizowanej ceramice cyrkonowej

Streszczenie. Poniższy artykuł przedstawia badania nad zastosowaniem cienkich warstw rozwirowywanych szkliv fosforokrzemowych oraz stabilizowanej ceramiki cyrkonowej do wytwarzania rezystancyjnych czujników wilgotności. Artykuł zawiera wyniki pomiarów stałoprądowych (zależność rezystancji struktury od wilgotności oraz odpowiedź czujnika na skok wilgotności) wytworzonych struktur. Pomiarzy miały na celu stwierdzenie, czy użyte w badaniach materiały można zastosować w czujnikach wilgotności.

Abstract. The article below shows the investigation on application of thin films spin-on phosphorosilicate glass and stabilized zirconium ceramics in construction of humidity sensors. The paper presents the results of DC measurements (dependence of the resistance of the structure from humidity and response of the sensor to increase humidity) of manufactured structures. The measurements were designed to determine whether the materials used in the study can be used in humidity sensor. (**Resistive humidity sensors based on spin-on silicate glasses and stabilized zirconia ceramics**)

Słowa kluczowe: struktury warstwowe, czujniki wilgotności, szkliva fosforokrzemowe, ceramika cyrkonowa.

Keywords: layered structures, humidity sensors, phosphosilicate glasses, zirconia ceramics.

doi:10.12915/pe.2014.09.27

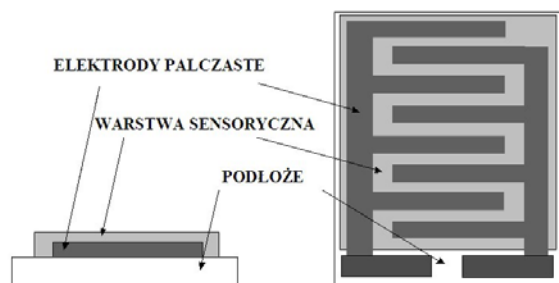
Wprowadzenie

Wilgotność jest jednym z ważniejszych parametrów technologicznych, zarówno podczas przygotowania surowców, wytwarzania produktów, ich składowania, a niejednokrotnie ich późniejszego używania. Dlatego coraz większą uwagę zwraca się na kontrolę i regulację temperatury oraz wilgotności. Wzrasta więc zapotrzebowanie na czujniki wilgotności, które zmieniają swoje parametry elektryczne w zależności od zmian wilgotności otoczenia.

Przy doborze materiału na czujniki wilgotności istotne jest, aby taki czujnik charakteryzował się liniowością charakterystyki i jednocześnie reagował na cały zakres wilgotności. Rozwój materiałów stosowanych w czujnikach wilgotności postępuje w trzech kierunkach:

- ceramiki porowate (w szczególności tlenki metali),
- elektrolity (pod wpływem wilgoci przewodzą prąd proporcjonalnie do zawartości wilgoci – najczęściej są to sole),
- membrany polimerowe odkształcające się pod wpływem wilgoci (najczęściej to związki organiczne).

Przeprowadzono badania nad możliwością zastosowania szkliv fosforokrzemowych jako warstwy polimerowej oraz stabilizowanej ceramiki cyrkonowej jako warstw wrażliwych na wilgoć w czujnikach wilgotności. Na rysunku 1 przedstawiono strukturę badanych czujników.



Rys.1. Struktura badanych czujników wilgotności

Eksperyment

W Instytucie Elektroniki Politechniki Śląskiej od wielu lat prowadzone są badania nad rozwirowywanymi szklivami domieszkowo-krzemowymi, które mają zastosowanie jako źródła domieszek, a także jako warstwy pasywujące i planaryzujące [1]. W trakcie badań zauważono, że szkliva

krzemowe, a w szczególności te zawierające domieszkę fosforu, w otoczeniu wilgotnego powietrza krystalizują i pokrywają się drobnymi kropelkami wody. Dlatego też podczas nanoszenia szkliv szczególną uwagę zwraca się na wilgotność otaczającego powietrza. Fosfor i jego związki, takie jak tlenek fosforu P_2O_5 , są mocno higroskopijne. Tendencja tlenków fosforu do uwadniania powoduje, że zmieniają się one w kwas ortofosforowy, który z kolei jest dobrym elektrolitem. Te właściwości skłoniły do przeprowadzenia badań pod kątem przydatności rozwirowywanych szkliv krzemowo-fosforowych w zastosowaniu jako warstwy sensoryczne czujników wilgotności. Dla porównania wykonano również strukturę sensoryczną, w której warstwa czuła wykonana jest z pasty na bazie dwutlenku cyrkonu.

Eksperyment

Obydwa typy czujników zostały wykonane jako struktury warstwowe na alundowym podłożu ceramicznym (Al_2O_3), o wymiarach 20 mm × 30 mm × 0,55 mm.

Elektrody oraz pola kontaktowe zostały wykonane metodą bezprądowej metalizacji. Metalizacji dokonano po uprzednim selektywnym aktywowaniu wybranego fragmentu powierzchni krzemu. Rolę aktywatora w pierwszej fazie spełniał chlorek cyny, zaś właściwym aktywatorem był chlorek palladu. Procesy aktywacji prowadzone były w roztworach wodnych w temperaturze pokojowej z dokładnym płukaniem międzyoperacyjnym. Proces chemicznego niklowania prowadzono w obrotowym kulistym reaktorze przy stałym dozowaniu podstawowych substratów – soli niklu i podfosforynu sodowego. Stężenie substratów było stałe. Odczyn roztworu stabilizowano cytrynianem oraz bursztynianem sodowym tak aby pH zawierało się w zakresie 2,0 – 2,5. Proces prowadzono przez 30 minut w temperaturze 60°C. Badania wykazały, że uzyskana w ten sposób warstwa metaliczna charakteryzuje się dobrą lutownością, co umożliwia dołączenie wyprowadzeń [2, 3].

Warstwy sensoryczne zostały wytworzone w następujący sposób:

- cyrkonową warstwę sensoryczną wykonano z pasty opartej na dwutlenku cyrkonu wykonanej w ITME w Warszawie, wykorzystując technologię grubowarstwową [4]. W celu określenia najlepszych warunków technologicznych autorzy przeprowadzili szereg

eksperymentów, takich jak proces drukowania, suszenia i wypalania,

- szklivo fosforokrzemowe pełniące rolę warstwy sensorycznej wykonano metodą rozwirowania spin-on. Technologia ta opiera się na specjalnych emulsjach z domieszką fosforu, które rozwirowuje się na podłożu z określoną prędkością, a następnie poddaje procesowi suszenia. Dodatkowo oprócz podstawowego składnika domieszki w postaci kwasu ortofosforowego H_3PO_4 użyto niewielkiej ilości kwasu siarkowego H_2SO_4 w celu poprawy stabilności starzeniowej.

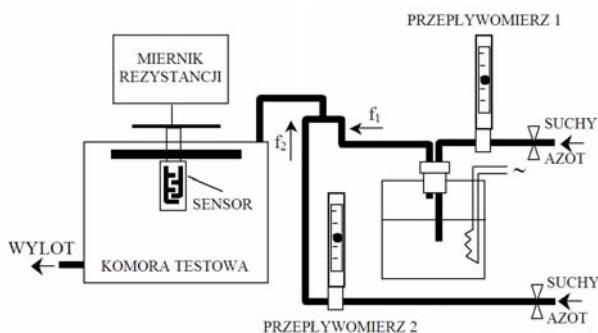
Przy wykorzystaniu szkliva fosforowo-krzemowego wykonano dwie struktury sensoryczne:

- struktura pokryta jedną warstwą emulsji. W trakcie badań ustalono optymalną prędkość i czas wirowania potrzebne do wytworzenia jednorodnej warstwy sensorycznej: prędkość – 3000 obr/min, w czasie 20 sekund,

- struktura pokryta pięcioma warstwami emulsji. Celowym okazało się naniesienie kilku warstw szkliva, żeby wyeliminować wpływ wilgoci na alundowe podłoże ceramiczne.

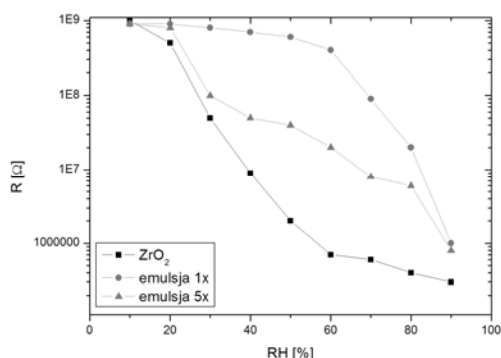
Pomiary elektryczne

Pomiary dokonywano w specjalnej komorze o regulowanej, wstępnie zadawanej wilgotności. Układ przedstawiony na rysunku 2 cechuje się prostotą zadawania konkretnej wilgotności panującej wewnątrz komory testowej.



Rys.2. Schemat układu regulacji wilgotności w komorze testowej

Wykonano wstępne pomiary stałoprądowe w celu określenia przydatności zastosowanych materiałów na warstwy sensoryczne. Wyniki pomiarów przedstawiono na rysunku 3.



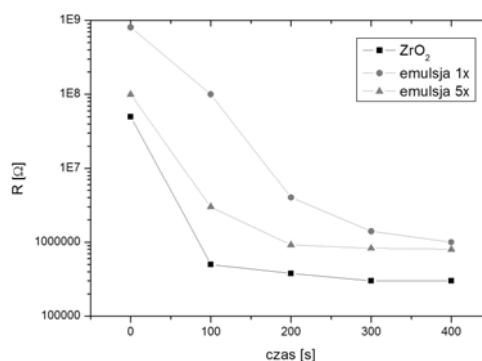
Rys.3. Wpływ wilgotności na rezystancję czujnika: - struktura z warstwą czułą na bazie ZrO_2 , - struktura z pojedynczą warstwą czułą na bazie emulsji fosforokrzemowej, - struktura z 5-krotną warstwą czułą na bazie emulsji fosforokrzemowej

Można zauważyć, że struktura z 5-krotną warstwą emulsji fosforowo-krzemowej ma większą czułość niż

struktura z pojedynczą warstwą. Najlepsze parametry spośród badanych struktur uzyskał czujnik z warstwą dwutlenku cyrkonu. Można zauważyć, że poniżej wilgotności 20% RH pomiar jest utrudniony ze względu na bardzo wysoką rezystancję.

W trakcie badań okazało się, że przy pomiarach stałoprądowych występowało zjawisko niestabilności parametrów szkliva w wysokiej wilgotności przy przepływającym prądzie stałym. Przyczyną było najprawdopodobniej destrukcyjne działanie prądu stałego. Należy przeprowadzić dalsze badania nad stabilnością szkliv stosowanych w czujnikach wilgotności. Poprawę może przynieść dodanie do emulsji kwasu siarkowego [5].

Zbadano również zachowanie czujników przy wzroście wilgotności do poziomu 98% RH. Zależności zostały przedstawione na rysunku 4. Można zauważyć, że struktura na bazie dwutlenku cyrkonu reaguje najszybciej i rezystancja czujnika stabilizuje się po czasie ok. 100 sekund. Struktura na bazie 5-krotnej emulsji fosforowo-krzemowej potrzebuje na to dwukrotnie dłuższego czasu. Czujnik z pojedynczą warstwą emulsji fosforowo-krzemowej w mierzonym czasie charakteryzował się najgorszymi parametrami.



Rys.4. Odpowiedź czujnika na skok wilgotności do poziomu 98%RH: - struktura z warstwą czułą na bazie ZrO_2 , - struktura z pojedynczą warstwą czułą na bazie emulsji fosforokrzemowej, - struktura z 5-krotną warstwą czułą na bazie emulsji fosforokrzemowej

Wnioski

Przeprowadzone badania potwierdzają zastosowanie szkliv (emulsji) fosforowo-krzemowych i ceramiki cyrkonowej jako warstw czułych w czujnikach wilgotności. Kontynuacji wymagają badania nad emulsjami fosforowo-krzemowymi, które powinny zachowywać stabilne parametry w trakcie eksploatacji czujnika. Pomiary stałoprądowe okazały się destrukcyjne dla szkliv fosforowo-krzemowych, dlatego w dalszych badaniach celowe jest użycie metody zwiększającej dokładność – pomiary zmiennoprądowe miernikiem impedancji.

Pomiary wykonane w pełnym zakresie wilgotności wykazały, że dla wilgotności poniżej 20% RH występuje bardzo wysoka rezystancja utrudniająca ten pomiar. Najkorzystniejsze wyniki uzyskano dla struktury czujnika opartej na dwutlenku cyrkonu.

Praca finansowana w ramach projektu BK-216/Rau-3/2013 realizowanego w Instytucie Elektroniki Politechniki Śląskiej.

LITERATURA

[1] Waczyński K. i inni, Sposób wytwarzania rozwirowywanego źródła arsenu i fosforu do dyfuzji planarnej w krzemie, Patent PRL Nr 151167, Warszawa 1991

- [2] Kowalik P., Wróbel E., Selektywna metalizacja ogniwa słonecznego, *Przegląd Elektrotechniczny*, 89 (2013), nr 10, 103-104
- [3] Lee E.K. et al., Self-Aligned Ni-P Ohmic Contact Scheme for Silicon Solar Cells by Electroless Deposition, *Electronic Materials Letters*, Vol. 8, No. 4 (2012), 391-395
- [4] Kończak S. i inni, Grubowarstwowe czujniki gazu oparte na stabilizowanych warstwach cyrkonowych, *Elektronika*, 2/1997
- [5] Głuszek P., Procesorowy higrometr punktu rosy o podwyższonej dokładności, *Elektronika* 4/1996.

Autorzy: dr inż. Edyta Wróbel, Politechnika Śląska, Instytut Elektroniki, ul. Akademicka 16, 44-100 Gliwice, E-mail: edyta.wrobel@polsl.pl; dr inż. Piotr Kowalik, Politechnika Śląska, Instytut Elektroniki, ul. Akademicka 16, 44-100 Gliwice, E-mail: piotr.kowalik@polsl.pl; dr inż. Krzysztof Waczyński, Politechnika Śląska, Instytut Elektroniki, ul. Akademicka 16, 44-100 Gliwice, E-mail: krzysztof.waczynski@polsl.pl.