

PACS numbers: 07.07.Df, 68.37.Hk, 68.55.at, 78.67.Rb, 81.16.Pr, 82.45.Cc, 87.85.fk

Покриття из нанопористого анодного оксида алюминия для сенсорных применений

И. Д. Войтович, Т. С. Лебедева, П. Б. Шпилевой, Н. В. Беднов

*Институт кибернетики им. В. М. Глушкова НАН Украины,
просп. Академика Глушкова, 40,
03680, ГСП, Киев-187, Украина*

Описана разработка технологии тонкопленочных сенсорных покрытий из пористого анодного оксида алюминия (ПАОА), выращенного на пленках алюминия на стеклянных подложках, включающей контроль кривых отражения волноводных сенсорных структур на металлическом подслое (ВСМП) ПАОА–Al в процессе анодного окисления и травли пор. Приведены результаты моделирования оптических характеристик ВСМП в процессе их изготовления. Представлены также результаты исследований полученных нанопористых покрытий методом СЭМ и данные тестовых иммунохимических исследований на ВСМП ПАОА–Al. Описанная разработка выполнена для развития оптических биосенсоров на ВСМП, но может быть применена для создания нанопористых покрытий из ПАОА для других видов высокочувствительных сенсоров.

Описано розробку технології тонкоплівкових сенсорних покриттів з пористого анодного оксиду алюмінію (ПАОА), вирощеного на плівках алюмінію на скляних підложках, яка включає контроль кривих відбивання хвилевідних сенсорних структур на металевому підшарі (ХСМП) ПАОА–Al в процесі анодного окиснення і розтравлення пор. Наведено результати моделювання оптичних характеристик ХСМП у процесі їх виготовлення. Представлено також результати досліджень одержаних нанопористих покриттів методом СЕМ і дані тестових імунохімічних досліджень на ХСМП ПАОА–Al. Описану розробку виконано для розвитку оптичних біосенсорів на ХСМП, але її може бути застосовано для створення нанопористих покриттів з ПАОА для інших видів високочутливих сенсорів.

The development of technology of thin-film sensor coatings of porous anodic aluminium oxide (PAAO) grown on aluminium films on glass substrates is described and includes control of the reflection curves of metal-clad waveguide (MCWG) sensory structures on the PAAO–Al, during the process of anodic oxidation and subsequent wet etching of pores. The results of the MCWG optical characteristics modelling in the process of their fabrication

are given. The analysis of the nanoporous coatings by SEM and results of immunochemical studies on MCWG based on the PAAO–Al are presented. Designed technology is performed for the development of optical MCWG biosensors, but it may be applied to fabricate the nanoporous PAAO coatings for other kinds of high-sensitive sensors.

Ключевые слова: сенсоры, биосенсоры, нанопористые покрытия, анодное окисление, пористый оксид алюминия.

(Получено 26 ноября 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы происходит интенсивное развитие сенсорики, которая выходит на новый уровень чувствительности. Разработка биосенсоров в настоящее время является важной областью исследований для медицины, мониторинга окружающей среды, изучения биомолекулярных взаимодействий. Разрабатываются электрохимические, акустические, оптические сенсоры и биосенсоры. Среди оптических сенсоров — устройства на поверхностном плазмонном резонансе (ППР) [1], сенсоры рефлектометрической спектроскопии [2], волноводные сенсоры, в том числе, волноводные сенсоры на металлическом подслое (ВСМП) [3–5]. ВСМП на подслое из алюминия с волноводным слоем из пористого анодного оксида алюминия являются предметом данной работы.

Одним из путей увеличения чувствительности является применение нанопористых материалов для сенсорных покрытий. Основные достоинства таких покрытий — высокоразвитая поверхность, обеспечивающая большую площадь взаимодействия рецептора и аналита, что даёт возможность увеличения чувствительности сенсоров. Новые возможности для этого, в связи с их уникальными физическими и химическими характеристиками, открывают нанопористые плёнки, в том числе пористые анодные оксиды, формируемые путём электрохимического окисления ряда металлов. Уникальная структура вертикальных упорядоченных наноразмерных пор и формируемых в них нанопроволок и наноточек может также служить базой для развития сенсоров на не применяемых ранее физических явлениях. Особое внимание привлекает пористый анодный оксид алюминия (ПАОА). Достоинствами ПАОА для практических применений являются простота и дешевизна его получения, возможность формирования массивов однородных пор в широком диапазоне размеров — от единиц до сотен нанометров (рис. 1), возможность контроля размеров пор посредством управления режимами анодного окисления. Кроме того, ПАОА имеет ряд уникальных химических, механических, электрических и оптических ха-

рактических, важных для сенсорных применений, включая высокую твёрдость, термическую стабильность, химическую устойчивость в средах с биологической совместимостью, что особенно существенно для биосенсорики.

2. СТРУКТУРА ПАОА И ТЕХНОЛОГИЯ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ

Выполненные при помощи современных электронных и атомно-силовых микроскопов исследования показывают, что ПАОА можно представить в виде плотно упакованных гексагональных ячеек, каждая из которых имеет в центре пору (рис. 1).

Структуру ПАОА описывают следующими параметрами — размером пор d , размером элементарной ячейки (расстоянием между центрами пор) D , толщиной барьерного слоя d_b и длиной поры L (рис. 2). В зависимости от режимов формирования ПАОА размеры пор ПАОА могут варьироваться от единиц до сотен нанометров, а толщина пористого слоя — от десятков нанометров до десятков микрон.

Технология формирования покрытий из ПАОА для сенсорных применений включает два основных технологических процесса — электрохимическое окисление и химическое травление полученного пористого оксида для расширения пор. Конечно, на практике

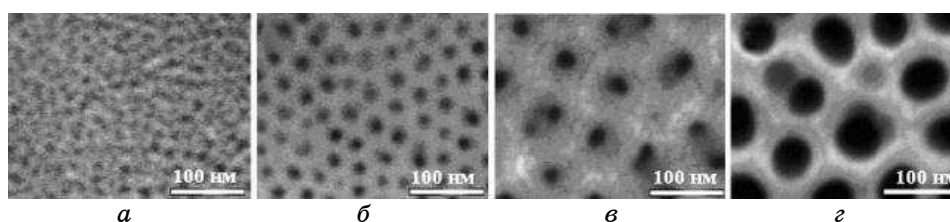


Рис. 1.

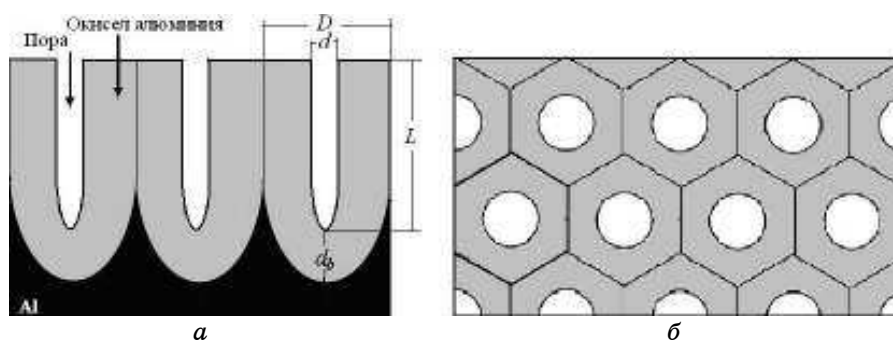


Рис. 2.

технологические циклы изготовления более сложны и включают тщательную очистку поверхности перед анодированием, полировку недостаточно гладкой поверхности алюминия и предварительный отжиг алюминия. В случае формирования плёночных сенсорных покрытий на подложке — вакуумное осаждение плёнок алюминия.

Формирование ПАОА производят, как правило, в двухэлектродной электрохимической ячейке со стабилизацией температуры и перемешиванием электролита. Традиционными электролитами для формирования ПАОА с регулярной пористой структурой являются водные растворы двухосновных и трёхосновных кислот (серной, щавелевой, малоновой и др.). Формовку можно выполнять как в режиме постоянного тока, так и в режиме постоянного напряжения.

ПАОА с высокой самоупорядоченностью обычно получают путём двухстадийного анодирования. Стравив первый «жертвенный» пористый слой до поверхности алюминия, наноструктурированной первым анодированием (рис. 2), выполняют повторное анодное окисление, при котором формируется высокоупорядоченная матрица ПАОА. Для расширения пор ПАОА и травления барьерного слоя, как и для стравливания «жертвенного» слоя при двухстадийном анодировании, применяют химическое травление, как правило, в растворах на основе ортофосфорной кислоты.

Большинство работ по ПАОА выполнены на достаточно толстых слоях алюминия (тонкие пластины или фольга). Формирование пористых анодных оксидов на тонких плёнках Al изучено значительно меньше, хотя именно тонкоплёночные структуры с ПАОА представляют большой интерес для микроэлектроники и сенсорных устройств.

Подчеркнём, что для ППР и ВСМП сенсоров на отражённом свете именно толщина и структура плёнки ПАОА, расположенной между сверхтонкой ($50 \div 20$ нм) плёнкой металла и средой, в которой находятся молекулы аналита, определяют чувствительность сенсора, а также вид резонансной кривой и конструктивные особенности сенсорного устройства.

Разработанная нами технология покрытий на основе ПАОА для сенсорных применений (ППР-сенсоры и ВСМП) включает следующие этапы:

- вакуумное осаждение плёнок алюминия на подложки;
- одностадийное анодное окисление для формирования ПАОА и полупрозрачной плёнки алюминия;
- химическое травление для расширения пор с контролем оптических параметров наноструктурированного покрытия.

Формирование плёнок алюминия производилось путём магнетронного распыления на постоянном токе, при предварительном вакууме $2 \cdot 10^{-6}$ мм. рт. ст., рабочем давлении аргона $4,5 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст., с применением турбомолекулярного насоса и заливных азотных

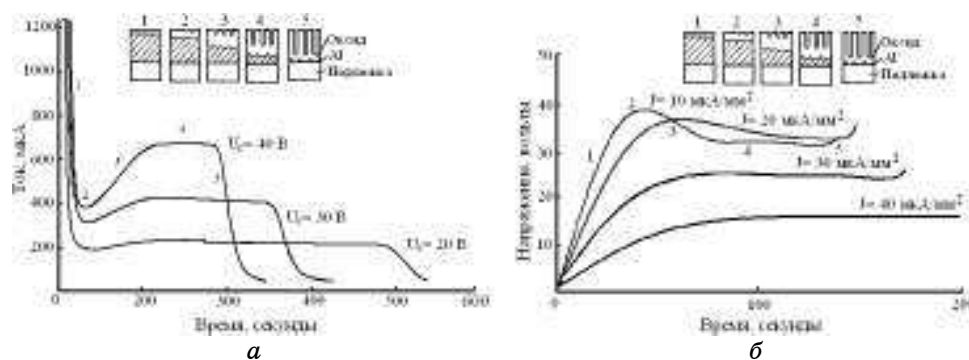


Рис. 3.

ловушек. Использовались мишени чистотой 99,999. В качестве адгезивного слоя на подложки непосредственно перед нанесением плёнок алюминия осаждали тонкий (1–2 нм) слой ниобия. Высокая скорость осаждения алюминия (2,2 нм в секунду) обеспечивала чистоту и плотную упаковку плёнок.

Режимы формовки ПАОА обрабатывались на плёнках алюминия, осаждённых на различные подложки (стекло, кремний, ситалл). Анодирование в гальваностатическом и потенциостатическом режимах, а также исследование кинетики анодирования выполняли на специально разработанном стенде для обеспечения режимов формовки и непрерывного во времени контроля электрофизических характеристик процесса анодного окисления и температуры.

ПАОА в потенциостатическом режиме формировались в 3% растворе щавелевой кислоты в электрохимической прижимной ячейке с протоком электролита при температуре 18°C. Площадь окисления составляла 50 мм². Кинетические кривые зависимости тока от времени при сквозном анодировании плёнок алюминия толщиной 250 нм на стекле приведены на рис. 3, а.

Для получения ПАОА в гальваностатическом режиме использовали капиллярную ячейку без термостабилизации и перемешивания электролита. В качестве электролита был взят 4% раствор щавелевой кислоты в воде. Тестовые площади 1 мм² были ограничены маской из фоторезиста. Результаты исследований по определению напряжения формовки пористого оксида при различной плотности тока приведены на рис. 3, б.

3. ФОРМИРОВАНИЕ СЕНСОРНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ ВСМП С КОНТРОЛЕМ КРИВЫХ ОТРАЖЕНИЯ

Для выполнения этих исследований мы использовали прижимную

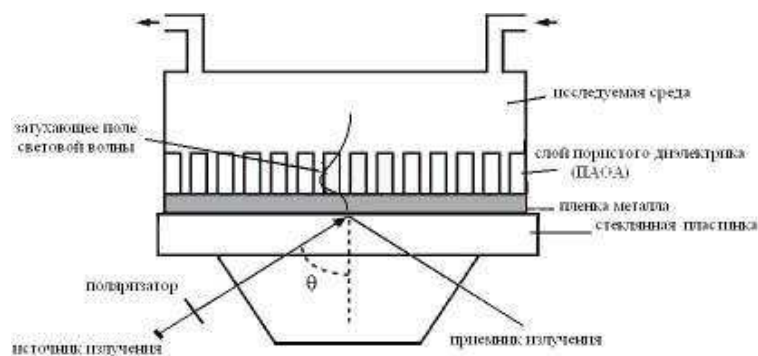


Рис. 4.

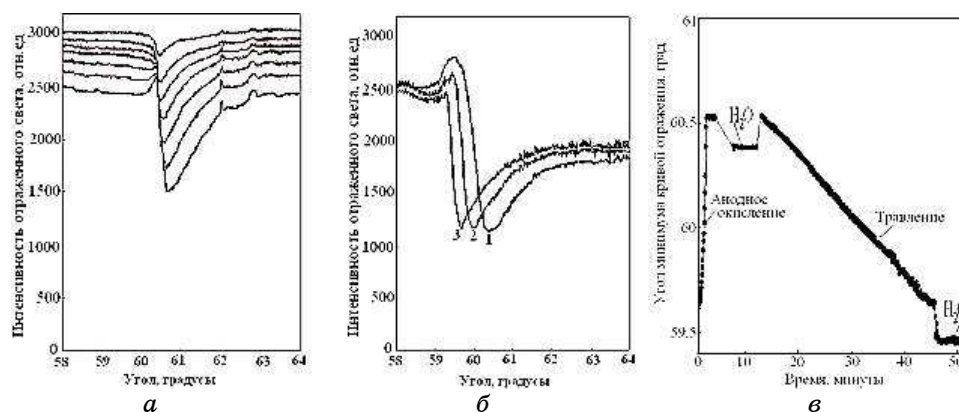


Рис. 5.

электрохимическую ячейку, установленную на образец, размещённый непосредственно на призме прибора «Плазмонтест» [6], который обеспечивает наблюдение углового распределения интенсивности отражённого света (рис. 4).

Анодное окисление выполняли в 3% растворе щавелевой кислоты при температуре 15°C. Напряжение формовки ПАОА составляло 40 В. Растваривание пор выполняли в 5% водном растворе ортофосфорной кислоты при комнатной температуре с постоянным перемешиванием травителя. Результаты исследований приведены на рис. 5.

4. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для расчёта эффективного показателя преломления слоя, который состоит из пористого анодного оксида алюминия и среды, мы ис-

пользовали модель Бруггемана, которая позволяет рассчитать диэлектрическую проницаемость смеси разных материалов по известным диэлектрическим проницаемостям компонент и их объёмным частям. Уравнение для расчётов:

$$(1-f) \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_{\text{eff}}} + f \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_{\text{eff}}} = 0, \quad (1)$$

где ε_1 и ε_2 диэлектрические проницаемости Al_2O_3 и среды соответственно; ε_{eff} — эффективная диэлектрическая проницаемость композита; f — объёмная часть среды в смеси.

Для моделирования процессов анодного окисления и травления плёнок алюминия нужно рассчитать зависимость пористости плёнки оксида от времени травления, а также зависимость значений эффективного показателя преломления плёнки ПАОА от пористости.

При расчёте зависимости пористости от времени травления для простоты мы считали, что поверхность плёнки ПАОА можно разбить на одинаковые части площадью S_0 , каждая из которых содержит пору с начальным диаметром d_0 . Тогда пористость можно рассчитать как

$$p(t) = \pi d_0^2 / (4S_0) = \frac{\pi (d_0 + 2vt)^2}{4S_0},$$

где v (нм/мин) — скорость травления оксида.

Типичная толщина напылённой плёнки металла составляла 320 нм, толщина барьерного слоя оксида определяется напряжением анодирования и для исследованных образцов составляла 40 нм. Фактор объёмного расширения — 1,3, начальный диаметр пор — 15 нм, а также скорость травления были определены из СЭМ-снимков. При моделировании процесса анодирования мы считали, что толщина барьерного слоя и пористость остаются неизменными. Толщина алюминия уменьшается, а толщина шара пористого оксида увеличивается на соответствующую величину.

Из кривых отражения видно (рис. 6, а), что волноводный резонанс начинает проявляться на спектрах при толщине алюминия порядка 40 нм, когда плёнка становится частично прозрачной, а толщина металла 15 нм является оптимальной для сенсорных применений: узкий минимум с коэффициентом отражения близким к нулю. Такая толщина металла при вышеописанных параметрах соответствует структуре $\text{Al}(15 \text{ нм})/\text{Al}_2\text{O}_3(40 \text{ нм})/\text{пористый Al}_2\text{O}_3(360 \text{ нм})$.

При моделировании процесса травления мы считали, что толщина алюминия остаётся постоянной, толщина слоёв пористого и барьерного оксидов уменьшается, пористость барьерного оксида увеличивается. Показатель преломления ПАОА рассчитывался в соответ-

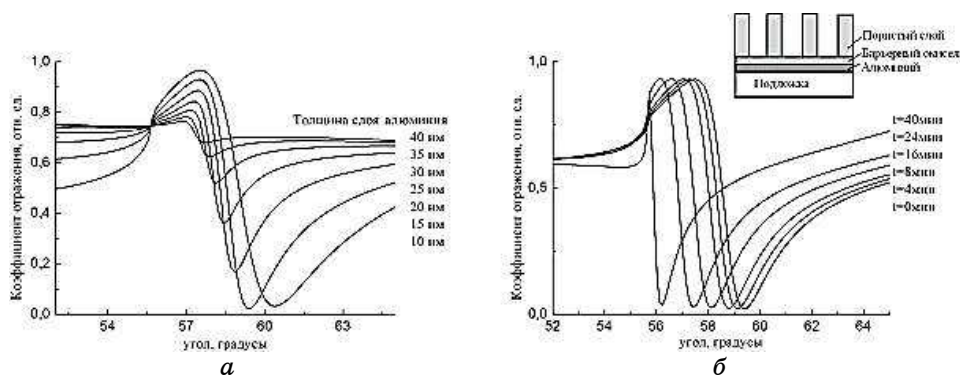


Рис. 6.

ствии со степенью пористости. В качестве исходной мы взяли структуру с оптимальной толщиной металла 15 нм, которую получили при моделировании процесса анодирования. При повышении степени пористости и уменьшении толщины слоя ПАОА волноводный минимум сужается, при этом сохраняя близкое к нулю значение коэффициента отражения в минимуме (рис. 6, б). Конечная структура с параметрами $\text{Al}(15 \text{ нм})/\text{Al}_2\text{O}_3(40 \text{ нм})/\text{пористый Al}_2\text{O}_3(350 \text{ нм})$ и степенью пористости 0,38 имеет форму кривой отражения с оптимальным соотношением полуширины к глубине минимума.

Расчёты выполнялись в созданной диалоговой программе в среде Matlab, позволяющей рассчитывать кривые отражения для семи-слойных структур при изменении параметров их слоёв (толщины, показателя преломления и поглощения).

5. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ СЭМ

Исследование образцов на стекле и на кремнии методом СЭМ выполнялось после анодирования и после анодирования с последующим травлением. Анодирование выполнялось в следующем режиме: напряжение анодирования 30 В, температура электролита 12°C, время окисления 300 с. Анодирование прекращали, когда на зависимости $I(t)$ (рис. 3, а) начинался спад тока анодирования, что, на наш взгляд, означает, приближение фронта анодирования к поверхности подложки и начало перехода части площади алюминия в непроводящее состояние.

На стеклянных подложках присутствуют следы полировки, что делает рельеф поверхности плёнки алюминия волнистым и приводит к непараллельности роста пор и отсутствию ближнего порядка на поверхности ПАОА (рис. 7).

Для образцов на кремнии (рис. 8) прослеживается ближний по-

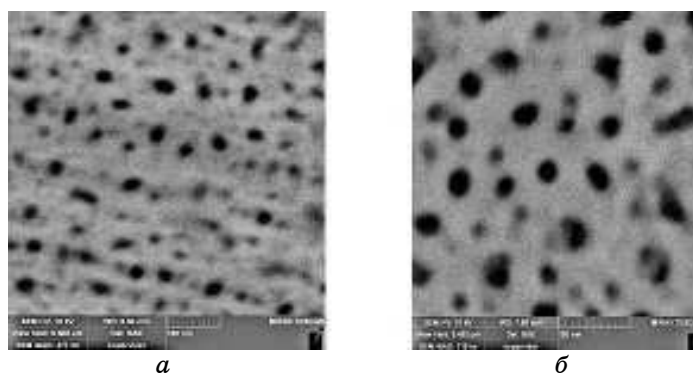


Рис. 7.

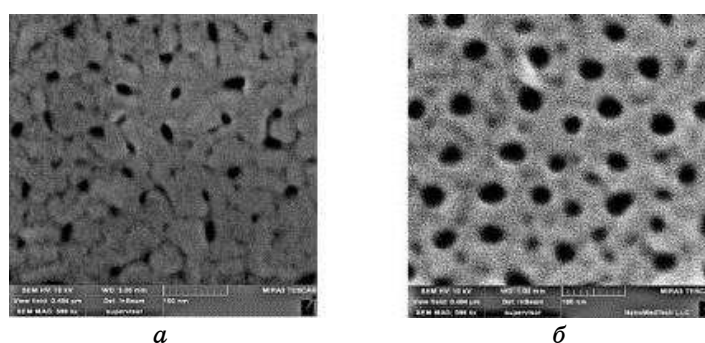


Рис. 8.

рядок расположения пор, что можно объяснить влиянием подложки, которая, в отличие от стекла, имеет высокую степень полировки, соответственно, плёнка алюминия имеет гладкую поверхность, поры окисла растут перпендикулярно плоскости подложки.

СЭМ-исследования образцов без растравливания пор (рис. 7, *a* и рис. 8, *a*) показывают малую пористость их поверхности и большой разброс диаметров пор на поверхности. ПАОА, подвергавшиеся травлению в течение 30 минут (рис. 7, *б* и рис. 8, *б*), имеют пористость около 15%, средний диаметр пор 30 нм.

Выполнены исследования образцов ПАОА с термически осаждёнными на них тонкими слоями золота (10–20 нм). На рисунке 9 представлены фотографии СЭМ образца ПАОА–Au, сформированного путём сквозного анодного окисления плёнки алюминия в 3% щавелевой кислоте с расширением пор травлением в 5% ортофосфорной кислоте и последующим осаждением золота толщиной 12 нм (эффективная толщина плёнки Au отслеживалась кварцевым измерителем толщины). Из рисунка 9, *б* видно, что плёнка золота,

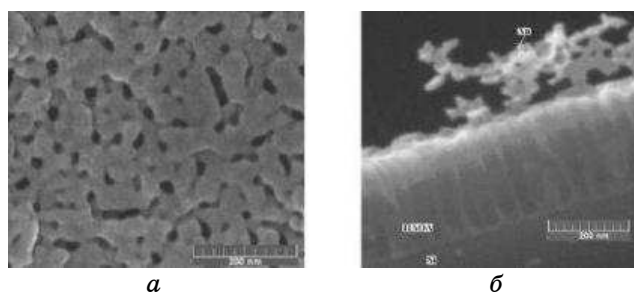


Рис. 9.

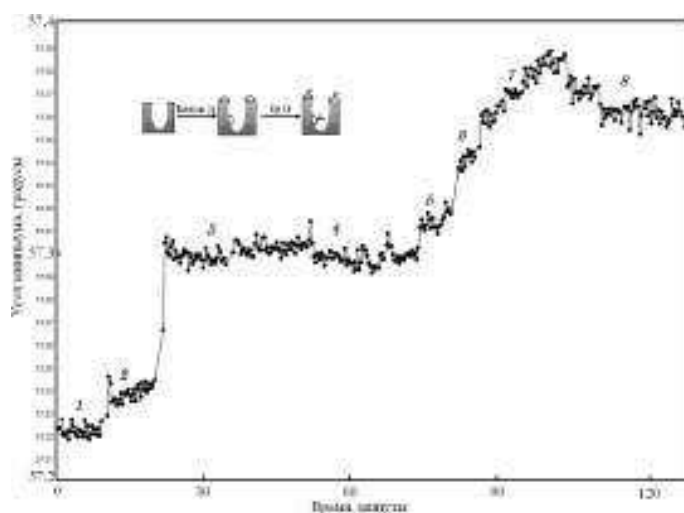


Рис. 10.

отслоившаяся от поверхности ПАОА при получении скола (верхняя часть снимка на рис. 9, б), является перфорированной в местах расположения пор.

6. ВЫПОЛНЕНИЕ БИОСЕНСОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На ВСМП Al-пористый Al_2O_3 с расширенными порами совместно с сотрудниками ИМБиГ НАНУ были выполнены иммуносенсорные исследования с применением пары белок А-IgG. Реактивы были разведены в стандартном нейтральном фосфатном буфере (PBS) с $pH = 7,4$, этот же буфер использовался для промывки. Исследования выполнялись на модифицированном приборе «Плазмонтест» с расширенным углом наблюдения, в термостабилизированной ячейке при $27^\circ C$. Сенсорограмма исследований приведена на рис. 10.

Полученные данные показывают, что чувствительность иммуно-сенсорного анализа на ВСМП не ниже получаемого методом ППР. Для повышения уровня чувствительности биосенсоров на ПАОА необходима разработка методик предварительной подготовки поверхности сенсорного покрытия и выполнения анализа.

7. ВЫВОДЫ

Выполнена отработка режимов формирования тонкоплёночных покрытий из ПАОА, включающая магнетронное осаждение плёнок алюминия, формирование плёнок ПАОА путём анодного окисления и расширение пор химическим травлением. Разработана методика контроля оптических свойств сенсорных структур на ПАОА непосредственно в процессе их формирования при помощи созданного в Институте кибернетики НАН Украины прибора «Плазмонтест». Разработана модель и программа для расчёта оптических параметров структур ПАОА–Al. Выполнены исследования ПАОА методом СЭМ, а также предварительные иммунохимические исследования на ВСМП ПАОА–Al, показывающие перспективность дальнейших разработок.

Работа выполнена в рамках Государственной целевой научно-технической программы «Нанотехнологии и наноматериалы» на 2010–2014 гг.

Благодарим за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований сотрудников Университета Тарту (Эстония) и исследовательского центра компании «НАНОМЕДТЕХ» (Киев).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. O. Jessensky, F. Muller, and U. Gosele, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, No. 10: 1173 (1998).
2. H. Masuda, H. Yamada, and M. Satoh, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, No. 19: 2770 (1997).
3. A. Yamaguchi, K. Hotta, and N. Teramae, *Anal. Chem.*, **81**: 105 (2009).
4. И. Д. Войтович, Т. С. Лебедева, С. С. Курлов, П. Б. Шпилевой, *Электроника и связь*, № 2: 174 (2010).
5. Н. В. Беднов, Т. С. Лебедева, П. Б. Шпильовий, *Матеріали щорічн. наук.-техн. школи-семінару «Біологічна і медична інформатика та кібернетика»* (Київ: 2013), с. 14.
6. В. О. Багацький, І. Д. Войтович, Т. С. Лебедева, Ю. Д. Мінов, П. Г. Сутковий, Ю. О. Фролов, П. Б. Шпильовий, *Ukraine Patent 100934 Bulletin*, No. 3: (2013).

REFERENCES

1. O. Jessensky, F. Muller, and U. Gosele, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, No. 10: 1173

- (1998).
2. H. Masuda, H. Yamada, and M. Satoh, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, No. 19: 2770 (1997).
 3. A. Yamaguchi, K. Hotta, and N. Teramae, *Anal. Chem.*, **81**: 105 (2009).
 4. I. D. Vojtovych, T. S. Lebedeva, S. S. Kurlov, P. B. Shpilevoy, *Elektronika i Svyaz'*, No. 2: 174 (2010) (in Russian).
 5. N. V. Byednov, T. S. Lebyedyeva, P. B. Shpyl'ovyy, *Materialy Shchorichn. Nauk.-Tekhn. Shkoly-Seminaru 'Biologichna i Medychna Informatyka ta Kibernetyka'* (Kyiv: 2013), p. 14 (in Ukrainian).
 6. V. O. Bahats'kyi, I. D. Vojtovych, T. S. Lebyedyeva, Yu. D. Minov, P. H. Sutkovyy, Yu. O. Frolov, P. B. Shpyl'ovyy, *Ukraine Patent 100934 Bulletin*, No. 3: (2013) (in Ukrainian).