भारतीय वैज्ञानिक एवं औद्योगिक अनुसंधान पत्रिका
वर्ष 18 अंक 2 दिसम्बर 2010 पृ. 123-127

पर्यावरणीय मॉनीटरन तथा नियंत्रण के लिए मेम्स व नेम्स आधारित संवेदक

बी डी पंत, एस एन मिश्र* एवं रमेश बौरा*
मेम्स प्रयोगशाला, *राजभाषा प्रकोष्ठ
केन्द्रीय इलेक्ट्रॉनिकी अभियांत्रिकी अनुसंधान संस्थान (सीरी), पिलानी - 333 031(राजस्थान)
(वैज्ञानिक तथा औद्योगिक अनुसंधान परिषद, नई दिल्ली)

सारांश : आधुनिक विज्ञान एवं उद्योगों ने जहां एक ओर हमारा जीवन अत्यंत सुविधा-संपन्न, सरल तथा उत्पादनशील बना दिया है वहीं दूसरी ओर इनसे हमारा पर्यावरण भी काफी प्रदूषित हुआ है। हमें कार्यकुशल एवं सुवाह्य सूक्ष्म संवेदक प्रणालियों द्वारा पर्यावरण के प्रदूषण स्तर के निरंतर मॉनीटरन की आवश्यकता है। इस प्रकार के संवेदकों का विकास करने के लिए मेम्स व नेम्स अत्यंत उपयुक्त प्रौद्योगिकियां हैं। 10वीं पंचवर्षीय योजना में सीरी में आरंभ किए गए मेम्स शोध कार्य में पर्यावरणीय मॉनीटरन के लिए गैस संवेदकों का विकास भी सम्मिलित है। पर्यावरण में कार्बन मोनोऑक्साइड, नाइट्रोजन के विभिन्न ऑक्साइड जैसी खतरनाक गैसों के संवेदन के लिए मुख्य रूप से दो विधियां अपनाई गई हैं - अकार्बनिक (धातु ऑक्साइड आधारित) एवं कार्बनिक (पॉलीमर आधारित)। इस शोध पत्र में पॉलीमर सम्मिश्रों का उपयोग करते हुए दूसरे प्रकार की पद्धति पर आधारित मेम्स गैस संवेदकों के विकास कार्य का वर्णन किया गया है। यह गैस संवेदक संवेदनशील पैरामीटर के रूप में पॉलीमर सम्मिश्रों के विद्युत भौतिकीय गुणों का उपयोग करता है। UV-LIGA प्रक्रिया द्वारा SU-8 नेगेटिव टोन फोटो रेज़िस्ट से 40 माइक्रॉन गहराई तथा 250 × 250, 300 × 300, 500 × 500, तथा 500 × 600 आकार वाले 8 संवेदनशील कोष्ठों की श्रृंखला का निर्माण किया गया है। विभिन्न पॉलीमर सम्मिश्रों से भरी ये कोटरिकाएं कई गैसों के संसूचन के लिए आधारभूत संवेदनशील कोष्ठों का कार्य करती हैं। शोध पत्र में निर्माण प्रक्रिया की प्रमुख विशेषताओं तथा पी एम एम ए में स्टाइरीन व पॉलिएनीलीन मिश्रित पॉलीमर सम्मिश्र का इथेनॉल व मीथेनॉल के परिवेश में किए गए प्रयोगों के परिणामों का विस्तृत उल्लेख किया गया है। कार्बन मोनोऑक्साइड के संसूचन हेतु कोटरिकाओं को भरने के लिए विभिन्न प्रकार के पॉलीपाइरोल (पी पी वाई) सम्मिश्रों का उपयोग कर कार्बन मोनोऑक्साइड संवेदकों के विकास के लिए विस्तृत अध्ययन किया गया है।

MEMS and NEMS based sensors for environmental monitoring and control

B D Pant, S N Mishra* & Ramesh Baura*
MEMS Laboratory, *Hindi Cell
Central Electronics Engineering Research Institute (CEERI), Pilani - 333 031 (Rajasthan)
(Council of Scientific and Industrial Research, New Delhi)

Abstract

Environmental monitoring and control is a global issue of our modern-day living. The science and technology, on one hand has created marvels to make our lives far more comfortable and productive than it used to be in earlier times, but on the other hand it has contaminated our environment. The air, water and soil are polluted with several kinds of pollutions emanating from our transport, communication and industrial system. The quality of the air we breathe in, the water we drink, the food we eat have to be monitored against contaminations. We need to monitor and control all such kinds of polluting agents. Additionally, we need to detect the harmful physical, chemical and biological materials present in the environment for a good health and longevity of human life. An efficient, portable and low power-powered system is the need of the day. The evolution of MEMS and NEMS technologies have demonstrated this kind of potentiality. With the development of these technologies, an entirely new kind of miniature chemical and gas sensors, useful for environmental application, have come up utilizing a variety of sensing materials and approaches. MEMS research at CEERI has been initiated in the tenth five year plan including the development of gas sensors for environmental monitoring. For the sensing of hazardous gases in the environment e. g. carbon mono oxide and oxides of nitrogen, mainly two approaches have been followed i.e. inorganic (metal oxide based) and organic (polymer-based sensing) . Present paper is the work carried out for the development of MEMS gas sensors based on composite polymers, utilizing electro-physical properties of the polymer composites as sensing parameter. An array of eight sensing cells in four sizes 250×250, 300×300, 500×500 and 500×600 micron with a depth

of 40 micron have been fabricated using SU-8 negative tone resist through UV-LIGA process. These cavities filled with different polymer composites comprise the basic sensing cells for a variety of gases. The current paper presents the salient features of the fabrication process in detail and the results obtained in ethanol and methanol ambient using a polymer composite comprised of Styrene and Polyaniline in PMMA.

प्रस्तावना

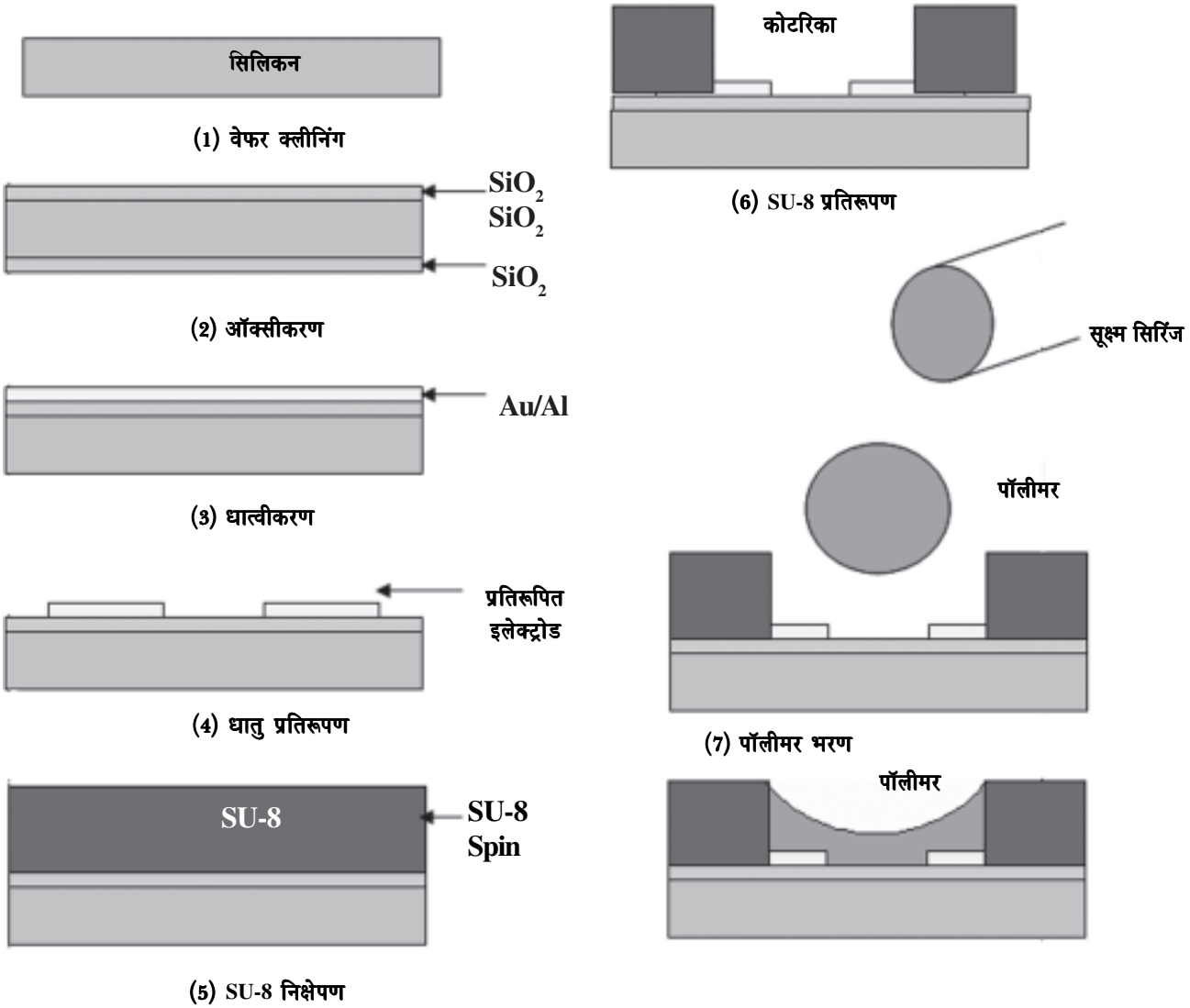
आधुनिक जीवन में पर्यावरणी मॉनीटरन एवं नियंत्रण एक वैश्विक समस्या है। विज्ञान एवं प्रौद्योगिकी ने अपने चमत्कारों द्वारा जहां एक ओर हमारे जीवन को पहले की अपेक्षा कहीं अधिक सुविधा संपन्न और उत्पादनशील बना दिया है, वहीं दूसरी ओर इसने हमारे वातावरण एवं पर्यावरण को दूषित भी किया है। यातायात एवं संचार साधनों तथा औद्योगिक इकाइयों से निकलने वाले अनेक प्रकार के प्रदूषकों से वायु, जल तथा मृदा जैसे प्राकृतिक संसाधन दूषित होते हैं। मेम्स व नेम्स के क्रमविकास से अत्यंत दक्षता वाली तथा सुवाह्य लघु संवेदक प्रणालियां निर्मित करना संभव हो सका है। इन प्रौद्योगिकियों के विकास से अनेक प्रकार के संवेदनशील पदार्थों तथा अवधारणाओं का उपयोग करते हुए पर्यावरणीय अनुप्रयोग के लिए उपयोगी पूर्णतया नया लघु रासायनिक तथा गैस संवेदक विकसित किया गया है[1]। मेम्स प्रौद्योगिकी का सबसे बड़ा लाभ यह है कि इससे ऐसे संवेदक निर्मित किए जा सकते हैं जिन्हें आसानी से छोटा किया जा सकता है तथा उन्हें संबंधित इलेक्ट्रॉनिक परिपथ के साथ एक ही चिप में अथवा चिप से बाहर एकीकृत किया जा सकता है[2]। इसके अतिरिक्त इन्हें एक साथ बड़ी संख्या में निर्मित किया जा सकता है, जिससे निर्माण लागत बहुत कम हो जाती है। इस प्रौद्योगिकी ने अलग-अलग प्रयुक्त पदार्थों द्वारा विभिन्न गैसों के संवेदन के लिए अनेक आधार-तंत्र उपलब्ध कराए हैं। इन आधार-तंत्रों में सूक्ष्म तप्त प्लेट[4], कैन्टीलीवर्स तथा सूक्ष्म-कोटरिका आधारित संवेदक सम्मिलित हैं तथा प्रयुक्त पदार्थों में धातु ऑक्साइड, ठोस इलेक्ट्रोलाइट व पॉलीमर शामिल हैं[3]। पहले दो प्रकार के पदार्थों (धातु ऑक्साइड तथा ठोस इलेक्ट्रोलाइट) को गैस संवेदन के लिए सामान्यतया स्थिर तापमान पर गर्म करने की आवश्यकता होती है जिससे युक्तियां अधिक ऊर्जा की खपत करती हैं। इनकी निर्माण प्रक्रिया जटिल होने के साथ-साथ महंगी भी है। तीसरे प्रकार के पदार्थ अर्थात् पॉलीमर, गहन शोध के उपरान्त इस कार्य में सफल सिद्ध हुए हैं। विद्युत चालक कार्बनिक पॉलीमर तीन विशिष्ट लाभों के कारण प्रमुख रूप से प्रयुक्त होते हैं ये हैं : 1. उपलब्ध पॉलीमरों की व्यापक श्रृंखला, जो अनेक गैसों व वाष्पों के प्रति संवेदनशील है, को अनेक संयुग्मों में मिश्रित किया जा सकता है; 2. निक्षेपण में सुविधा; 3. कमरे के सामान्य तापमान में कार्य करने की क्षमता जिससे युक्ति में कम ऊर्जा खर्च होती है[2,5,6]।

कम्पोज़िट-पॉलीमर आधारित मेम्स गैस संवेदक

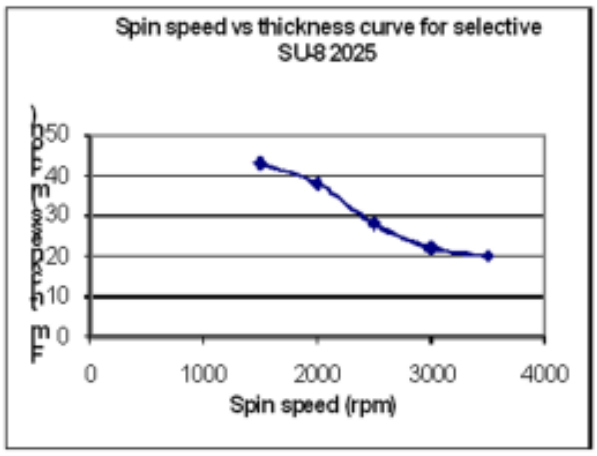
विद्युत-चालक कार्बनिक पॉलीमर अर्धचालक व संवेदक युक्तियों में प्रयुक्त होने वाले विशेष प्रकार के पदार्थों की श्रेणी का निर्माण करते हैं[3,5,7]। इन पॉलीमर पदार्थों पर गहन शोध हुआ है जिसके फलस्वरूप कई नए पॉलीमर पदार्थों का विकास हुआ है। इन पॉलीमरों में पॉलिएसिटिलीन, पॉलिपाइरोल, पॉलिएनिलीन का विकास किया गया है जिनमें ऐसे विशिष्ट गुणों की पहचान की गई है जो कि इन्हें विभिन्न प्रकार के संवेदकों जैसे रासायनिक, गैस, पीज़ो, प्रकाश-इलेक्ट्रॉनिक व जैव संवेदकों तथा ताप स्विचों आदि के लिए अत्यंत महत्वपूर्ण पदार्थ बनाते हैं[8,9]। भिन्न-भिन्न संयोजनों में थैलोसायनिन, पोरफाइरिन तथा फैरोसीनियम जैसे अन्य कार्बनिक पॉलीमरों ने चमत्कारी गैस संवेदन क्षमता प्रदर्शित की है। परिणामस्वरूप ये पॉलीमर कई प्रकार के मेम्स संवेदकों में अपनी महत्वपूर्ण भूमिका निभाने के लिए तैयार हैं।

सामग्री एवं विधि

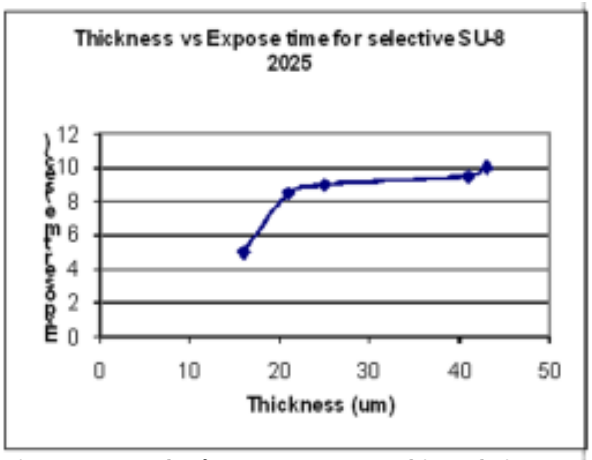
इस युक्ति का निर्माण 100mm व्यास के सिलिकन सब्स्ट्रेट पर किया गया। पूर्ण निर्माण प्रक्रिया चित्र 1 में फ्लो चार्ट के माध्यम से दर्शाई गई है। युक्ति व सब्सट्रेट के बीच में आइसोलेटिंग लेयर के रूप में 200mm मोटाई की शुष्क तापीय ऑक्साइड की परत विकसित की गई। प्रारंभिक प्रयोगों में 1 माइक्रॉन मोटाई के एल्युमिनियम को संवेदनशील इलेक्ट्रोडों के लिए स्पटरिंग प्रक्रिया द्वारा निक्षेपित एवं संवेदक इलेक्ट्रोड के रूप में प्रतिरूपित किया गया। परंतु बाद के प्रयोगों में 200mm सोने का इलेक्ट्रोड पदार्थ के रूप में चयन किया गया। इलेक्ट्रोडों के प्रतिरूपण के बाद, नेगेटिव टोन रेज़िस्ट SU-8 2025 का प्रयोग करते हुए सूक्ष्म-कोटरिकाएं बनाई गईं। इस रेजिस्ट के अभिलक्षणीकरण से संबंधित प्रयोग पहले अलग से किए गए। चित्र 2(क) में घूर्णन गति बनाम SU-8 की मोटाई का ग्राफ दिखाया गया है। तथा चित्र 2 (ख) में SU-8 2025 के अनुकूलतम विकास के लिए अनावृत्ति समय दिखाया गया है। कई प्रयोगों के आधार पर कन्वेक्शन ओवन में 65ºC डिग्री सेल्सियस तथा 90ºC तापमान पर सॉफ्ट बेकिंग समय 15 मिनट तय किया गया है। इस प्रक्रिया को बाद में वास्तविक वेफर पर क्रियान्वित किया गया। निचले इलेक्ट्रोडों पर SU-8 की 40 माइक्रॉन गहराई वाली सूक्ष्म कोटरिकाएं प्रतिरूपित की गईं। इन कोटरिकाओं को एक कन्वेक्शन ओवन में 140ºC तापमान पर हार्ड बेक किया गया जिससे वे रासायनिक प्रभावों से प्रतिरक्षित एवं स्थायी होती हैं। चित्र 3 (क) 40 माइक्रॉन गहराई वाले SU-8 नेगेटिव टोन रेज़िस्ट में अंतरआंकिक प्रतिरूपण का सूक्ष्म ग्राफ है, चित्र 3 (ख) कोटरिका की अनुप्रस्थ काट है। चित्र 4 पॉलीमर भरने



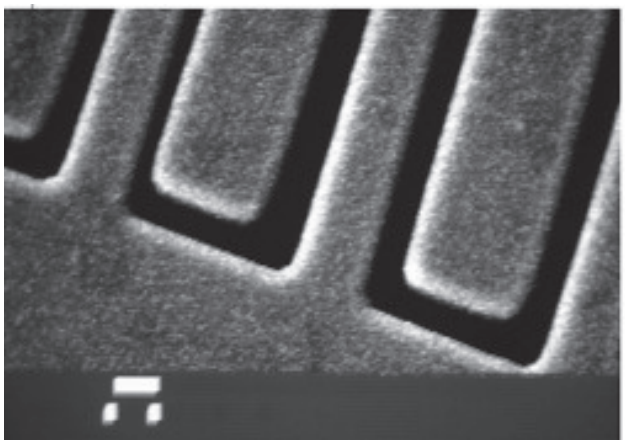
चित्र 1 — पॉलीमर गैस संवेदक के निर्माण का फ्लो चार्ट



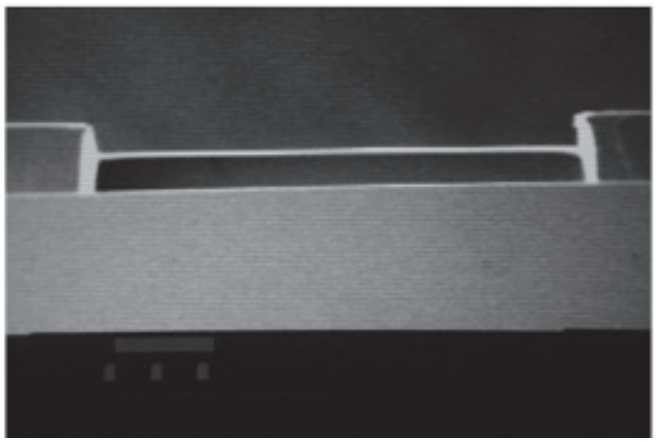
चित्र 2(क) — घूर्णन गति बनाम मोटाई



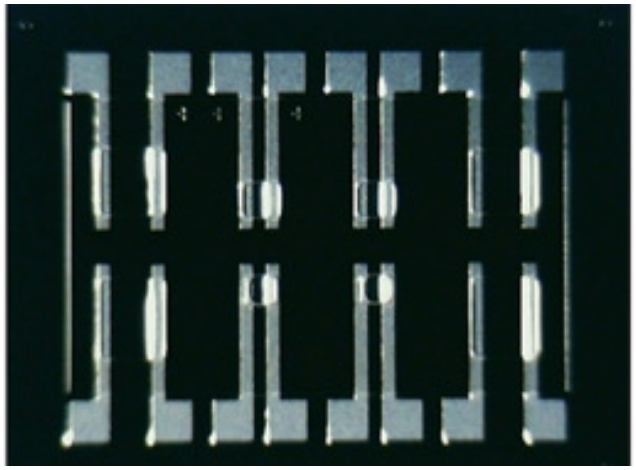
चित्र 2(ख) — मोटाई बनाम SU 8 2025 रेज़िस्ट के लिए UV एक्सपोज़र



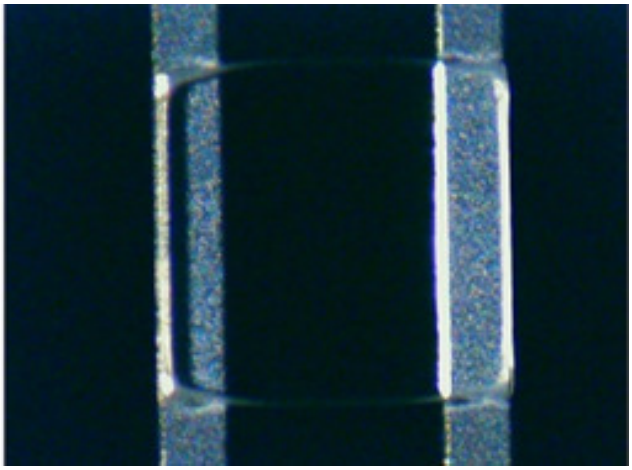
चित्र 3(क) — SU 8 2025 में 40 माइक्रॉन मोटी कॉम्ब ड्राइव संरचना



चित्र 3(ख) — 40 माइक्रॉन गहरी SU 8 कोटरिका की अनुप्रस्थ काट



चित्र 4 — पॉलीमर कम्पोज़िट भरने से पूर्व पॉलीमर कम्पोज़िट गैस संवेदक चिप

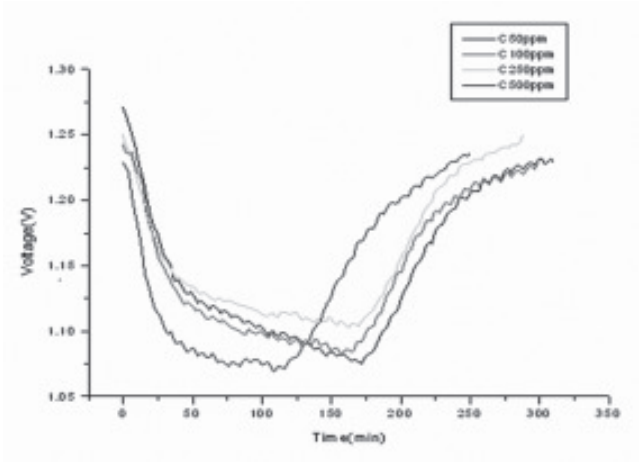


चित्र 5 — एकल कोष्ठ

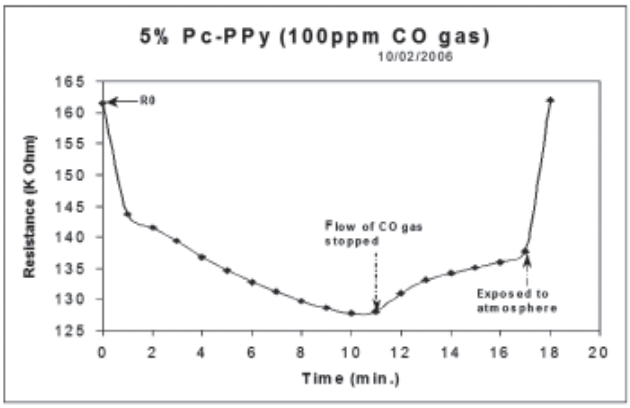
से पूर्व 8 अंकों के क्रम विन्यास के 3.5mm × 4.5mm आकार में निर्मित पॉलीमर कम्पोज़िट गैस संवेदक चिप का SEM माइक्रोग्राफ है। SU-8 कोटरिका के साथ एकल कोष्ठिका (चित्र 5) है। राष्ट्रीय रासायनिक प्रयोगशाला (एनसीएल), पुणे में कम्पोज़िट पॉलीमर का विकास अलग से किया गया। फिर इन कम्पोज़िट पॉलीमरों को सूक्ष्म सिरिंजों की सहायता से कोटरिकाओं में भरा गया। गोल धातु हेडर पर डाई-बाण्डिंग की गई। हैडर जोड़ने वाले पैडों के साथ डाई-पैडों को तारबद्ध करने के बाद युक्ति को निकटवर्ती गैस के संपर्क में लाने के लिए छिद्रित टोपी का उपयोग किया गया।

परिणाम व विवेचना

आरंभ में दो कम्पोज़िट - (I) पी एम एम ए में स्टाइरीन तथा (II) पी एम एम ए मिश्रित पॉलिएनीलीन चालक पॉलीमरों का मीथेनॉल व इथेनॉल परिवेश में उनकी चालकता में परिवर्तन के लिए परीक्षण किया गया। इन कम्पोज़िटों ने प्रक्रिया पूरी होने में अपेक्षा से अधिक समय लिया। पॉलिएनीलीन कम्पोज़िट का कार्बन मोनोऑक्साइड संवेदन के लिए भी परीक्षण किया गया। कुछ धीमी प्रतिक्रिया के साथ इसने इथेनॉल व मीथेनॉल वाष्पों के प्रति संवेदनशीलता दर्शाई है। पॉलिएनिलीन के लिए कार्बन मोनोऑक्साइड के विभिन्न सान्द्रणों सहित CO + N_2 के मिश्रण का प्रतिक्रिया-वक्र है (चित्र 6)। एनसीएल, पुणे द्वारा उपलब्ध कराए गए Pc- Ppy. Pr - Ppy. Fc + PPy. PC - Ppy. Fc^+ PPy पर आधरित अन्य अनेक प्रकार के सम्मिश्रणों को CO. NO तथा NO_2 के प्रति संवेदनशीलता के लिए जांचा गया। 5% Pc - PPy (थैलोसाइनिन पॉलिपाइरोल) सम्मिश्रण का 100 PPM, CO गैस के परिवेश में समय के साथ विद्युत प्रतिरोधकता में आए बदलाव को दर्शाया गया है (चित्र 7)। चित्र से



चित्र 6 — कार्बन मोनोऑक्साइड के विभिन्न सान्द्रणों में पॉलिएनिलीन सम्मिश्र का प्रतिक्रिया वक्र



चित्र 7 — 5% थैलोसाइनिन पॉलिपाइरोल का 100ppm कार्बन मोनोऑक्साइड गैस के परिवेश में प्रतिक्रिया वक्र

स्पष्ट है कि 11वें मिनट में CO का बहाव बंद कर देने पर विद्युत प्रतिरोधकता अपने प्रारंभिक स्तर पर आ जाती है। सम्मिश्रित पॉलीमर पर आधारित गैस संवेदक की निर्माण-विधि का संपूर्ण विकास कार्य पूर्ण कर लिया गया है। यह एक कम लागत की निर्माण विधि है जिसका खर्च सिलिकॉन की जगह कांच के सब्स्ट्रेट प्रयोग में लाकर और भी कम किया जा सकता है। अलग-अलग गैसों के लिए संवेदनशीलता तथा विशिष्टता नए प्रकार के विभिन्न पॉलीमर सम्मिश्रों के विकास से संभव है।

आभार

इस शोध कार्य में प्रयुक्त किए गए पॉलीमर सम्मिश्रों को उपलब्ध कराने के लिए हम एनसीएल, पुणे के वैज्ञानिक डा. राधाकृष्णन के प्रति आभार व्यक्त करते हैं। इसके अतिरिक्त हम अपनी मेम्स प्रयोगशाला एवं उत्तरी ब्लॉक क्लीन रूम में कार्यरत साथियों के प्रति उनके निरंतर सहयोग के लिए हृदय से आभार व्यक्त करते हैं।

संदर्भ

1. Joseph R Stetter, William Z, Penrose R & Sheng Yao, Sensors, chemical sensors, electro chemical sensors and ECS, j*ournal of the electrochemical society*, **150** (2) S11-S16 (2003).
2. Dickson J A, Freund M S, Lewis N S & Goodman R M, *Presented at Computer Vision and pattern Recognition, Hilton head Island, South Carolina]* (2000).
3. Ha Seung-Chul, Yang Yoonseok, kim Yong Shin, kim Soo-Hyun, Kim Young Jun & Seong Cho Mok, Environmental temperature-independent gas sensor array based on polymer com posite, *Sensors And Actuators* B, **108** (2005) 258-264.
4. Casaletto M P, Kaciulis S, Mattogono G, Pandorfi L, Scavia G, Dori L, Nicoletti S, Severi M & Zampolli S, Surface study of thin film gas sensors on a si micro-machined substrate, *Appl. Surf. Sci*., **189** (2002) 39-52.
5. Fort A, Rocchi A, Serrano-Santos M B, Ulivieri N, Vignoli V, Pioggia G & Francesco F Di, A high-performance measurement system for simultaneous mass and resistance mea surement on gas sensing polymer films, *Sensors and Actuators* B, **111-112** (2005) 193-199.
6. Zee F & Judy J W, micromacined polymer-based chemical gas sensor array, *Sensors and Actuators* B, **72** (2001) 120-128.
7. Gallazzi M C, Tassoni L, Bertarelli C, Pioggia G, Francesco F Di & Montoneri E, Poly (alkoxy-bithiophenes) sensors for organic vapours, *Sens. Actuators* B, **88** (2003) 178-189.
8. Wanekaya Adam K, Uematsu Michiko, Breimer Marc & Omowunmi A Sadik, Multicomponent analysis of alcohol vapors using integrated gas chromatography with sensor arrays, *Sensors and Actuators* B, **110** (2005) 41-48.
9. Jain Shilpa, Samui A B, Patri M, Hande V R & Bhoraskas S V, FEP. Polyaniline based multilayered chlorine sensor, *Sensors and Actuators* B, **106** (2005) 609-61.