

微结构气体传感器的研究现状及展望

徐 涛 武国英 (北京大学)

[摘要] 对微结构气体传感器现有的各种结构形式和研究现状进行了综述,并对它的发展趋势进行了展望。

关键词: 气体传感器 微电子机械系统 微型传感器 微机械结构

1 引言

随着人们生活水平的提高,对各种有毒、有害、可燃性气体的探测,对大气污染、工业废气的监控,以及对食品的质量检测、伪劣产品的鉴别都提出了更高的要求。气体传感器能够实时地对各种气体进行检测及分析,并实现反馈控制,有效地解决了气相色谱分析等仪器分析方法所带来的仪器体积庞大,不宜连续、实时、实地监测及反馈控制的缺点,因此广泛应用于军事、医学、交通、机器人、化工、环保、质检、防伪等领域。目前世界各国都投入大量人力物力进行这一领域的研究。

微电子机械技术由于得到集成电路工业的支持,其发展速度异常迅猛,这对传感器行业(包括化学传感器)产生了极大的冲击。用该技术制作的微结构气体传感器具有体积小、功耗低、灵敏度高、重复性好、易批量生产、成本低、加工工艺稳定等优点,并且对于气体传感器的集成化、智能化、多功能化,以及提高其选择性和可靠性都有着重要的意义。目前,微结构气体传感器已逐渐成为气体传感器领域的一种主要结构形式。

2 微结构气体传感器的研究现状

现在已经研制开发出的微结构气体传感器的种类很多,从它与气体分子作用的机理来看,我们可以大致将它分为三种类型。

2.1 电量型器件

电量型器件是利用敏感元件接触被测气体

后所发生的电学量的变化来实现对气体检测的。这些电学量包括敏感膜的电导、二极管的反向电流、场效应管的阈值电压等等。这是研究时间最早、范围最广的一类结构形式,是目前微结构气体传感器的主流结构。

(1)薄膜电导型气体传感器 这类气体传感器是利用敏感膜吸附气体后敏感膜电导率的变化来实现对气体检测的,其典型结构如图 1 所示^[1]。它由加热元件、温度传感器、叉指电极、气体敏感膜和硅衬底几部分组成。加热元件可以用扩散电阻、多晶硅或金属铂等制作,温度传感器可用 pn 结或金属铂制成,叉指电极一般选择金电极,气体敏感膜根据被测气体的不同可以选用金属氧化物半导体敏感膜或有机高分子敏感膜。为了进一步减少功耗,可以用硅的各向异性腐蚀技术从背面将硅衬底减薄,减少热耗散。

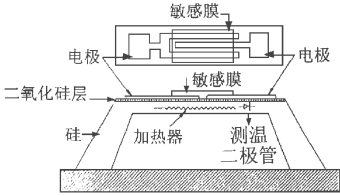


图 1 薄膜电导型气体传感器结构示意图

台湾的 Jyh-Jier Ho 等人用这种结构制作的乙醇气体传感器,就是用 SnO_2 薄膜作为气体敏感膜,工作温度在 300°C 时对乙醇气体有良好的选择性,响应时间 10s ,恢复时间 2min ^[2]。韩国的 Tae-Ha Kwon 等人用这种结构制作了三甲胺气体传感器,气体敏感膜为掺

杂的 ZnO 薄膜,在 300℃ 时对三甲胺气体有良好的选择性,可不受丙酮、NH₃、CO 等气体的干扰,三甲胺气体浓度为 2ppm 时灵敏度为 13(空气中的膜电阻与被测气体中的膜电阻之比),浓度为 160ppm 时为 350^[3]。

这类传感器的特点是结构简单、制作方便,可以根据被测气体选择敏感膜,理论上可以适用于任何一种气体的检测,是目前应用最广的一种微结构气体传感器结构形式。

(2)场效应管型气体传感器 普通的场效应管是在 p 型硅衬底上制作两个 n 型区域以形成源极和漏极,并在其表面制作几千埃的绝缘层,最后在绝缘层上蒸镀金属形成栅极。用对气体有敏感性的金属(如 Pd)代替常用的金属铝作为栅电极材料就可制成场效应管型气体传感器,其结构如图 2 所示。当氢气与 Pd 发生作用时,将引起场效应管的阈值电压发生变化,从而达到检测氢气的目的。

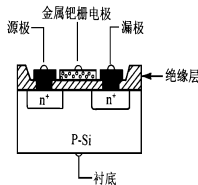


图 2 场效应管型气体传感器结构示意图

这种结构的气体传感器对氢气很敏感,灵敏度可以达到 ppm 级,而且选择性非常好。如果用 Ir、Pt 等金属作为栅极材料,则可实现 NH₃、H₂S、乙醇等气体的检测。A. Fuchs 等人研制的带有碘化钾敏感薄膜的场效应管气体传感器可以实现臭氧的检测^[6],其最低检测限为 20ppb,在 0~80ppb 浓度范围内有很好的分辨率,当浓度在 80ppb 以上时器件趋于饱和。

(3)二极管型气体传感器 这一类气体传感器的工作原理是利用二极管的整流特性随环境气氛变化而变化的效应。这类传感器在正向偏压下,电流随气氛浓度的增加而变大。其原因是空气中氧的吸附使 Pd 的功函数变大,从而使肖特基势垒增高,当遇到氢气时,吸附的氧消失,Pd 的功函数降低,从而使肖特基势垒降

低,正向电流变大。

这类传感器常常采用图 3 所示的 MIS 结构,其超薄氧化层的作用是防止 Pd 形成硅化钯和减少表面态对势垒高度的影响。由于二极管电流与肖特基势垒高度呈指数关系,因此对氢气的灵敏度很高。室温下检测 154ppm 的氢气,反向饱和电流有两个数量级的变化^[7]。

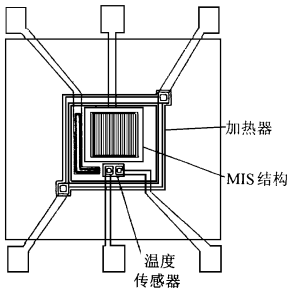


图 3 二极管型气体传感器的结构示意图

(4)晶体管型气体传感器 图 4 所示为晶体管型气体传感器的一种典型结构,其发射极-基极-集电极结表面直接与环境接触。Abdalla 等人制成的这种晶体管型气体传感器,其窗口面积为 30μm×70μm,表面有 2~3nm 超薄氧化层,晶体管用共发射极连接,基极悬空。当有 NH₃ 和 NO_x 气体时,击穿电压 V_{CE} 有显著变化,变化量与气体浓度有关。这种传感器对 NO_x 和 NH₃ 具有较高的灵敏度,且响应时间短。但是该类传感器容易受到光电效应的干扰,为了避免其影响,测量应避免光进行。

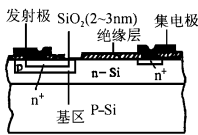


图 4 晶体管型气体传感器结构示意图

(5)平面热线型气体传感器 平面热线型气体传感器实际上是一种高温电阻温度计。可燃性气体在催化氧化过程中所放热量会引起温度的变化,该温度的变化量与气体种类和浓度有关。平面热线型气体传感器正是通过测量该温度的变化量来实现对气体的检测。这种气体

传感器的选择性可由不同的催化剂来控制。为得到高的气体灵敏度,元件应有高的温度灵敏度,而且元件的敏感面应足够地热,以激活被测气体的催化反应。此外,还应增加元件与环境间的热阻,以减小元件的加热功率。这类传感器适用于各种可燃性气体的检测,但是其选择性不太好。

图 5 是 Gall 等人制作的平面热线型气体传感器的结构图^[8]。在 Si 衬底上用 LPCVD 的方法生长 150nm 厚的 Si_3N_4 , 再在 Si_3N_4 上淀积一层钯金属膜作为加热器、测温器和催化剂。由于 Si_3N_4 具有很好的绝缘性能,且其下部用硅各向异性腐蚀技术减薄,因此该传感器的热容量仅为 10^{-8}J/K ,这使得其响应速度很快,小于 1ms,并能感知 0.1mJ 以下的能量变化或 1mW 以下的功率变化,而且 200℃ 时功耗小于 20mW。另外,该传感器对 H_2 和 CO 有很好的线性关系。

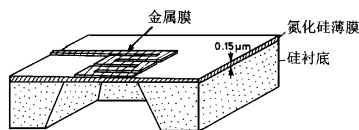
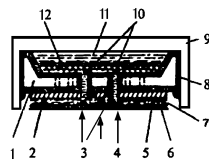


图 5 平面热线型气体传感器结构示意图

(6) 电化学气体传感器 这类传感器一般使用液体电解质,输出形式可以是气体直接氧化或还原产生的电流,也可以是离子作用于离子电极产生的电动势。由于它测量范围宽,选择性好,测量精度高,因此传统的高精度气体传感器常常采用这一结构形式。随着 MEMS 技术的发展,开发研究微结构形式的电化学传感器的工作已逐步开展起来^[9]。微结构电化学气体传感器中的微电极由于具有较短的分布电场,因而较好地克服了传统电化学气体传感器中由于采用大电极所带来的输出信号易受流速影响的问题^[10]。另外,微电极还具有响应速度快、信噪比高、电流密度大等优点^[11]。

图 6 是微结构的微电流型电化学气体传感器的结构示意图^[12]。由于采用了微小尺寸的敏感电极,因此电极时间常数很小,稳态响应时

间很短。与传统的电流法检测相比,其精度和灵敏度都有较大的提高。常温下对 CO_2 气体进行检测,在 0~100% 浓度范围内线性度良好,零浓度的残余电流小于 2nA,检测浓度下限为 0.4%,响应时间小于 30s。



- 1 器件芯片 2 Pt 对电极 3 Pt 薄膜微电极 4 样气
5 Ag/AgCl 参比电极 6 透气膜 7 液膜 8 硅树脂
9 陶瓷壳体 10 参液小孔 11 电解液 12 多孔支持芯

图 6 电化学气体传感器结构示意图

香港科技大学研制的一种电化学氧气传感器采用了凹槽电极阵列的新结构^[13]。这种凹槽电极阵列具有特殊的电场分布特性,大大减少了流速带来的检测误差。对比实验表明,由于流速的影响,大电极所受的干扰是微电极的 8 倍。

(7) 固态电解质气体传感器 如果将电化学气体传感器中的液体电解质换成固体电解质,则构成固态电解质气体传感器。这类传感器中最具代表性的是高温氧气传感器。高温氧气传感器可分为电压检测型和电流检测型两类。电流检测型温漂小、灵敏度高、测量范围大,而且微机械加工技术能够精确控制微电极的尺寸,因此微结构的固态电解质气体传感器中主要采用这一类型。

图 7 所示为 Case Western Reserve 大学在硅衬底上制作的微结构电流型固态电解质氧气传感器的结构图^[8]。其上集成了加热器和温度传感器,电极采用 3000Å 厚的金属 Pt 膜,稳定氧化锆薄膜中 Y_2O_3 的含量为 9%,衬底从背面用硅的各向异性腐蚀技术减薄到 6~10μm。其电流检测所需的工作电压为 0.75~0.85V,加热到 700℃ 时的功耗小于 2W。

2.2 质量型器件

质量型器件是利用气体敏感膜吸附了被测气体后敏感膜的质量发生变化来进行气体检测

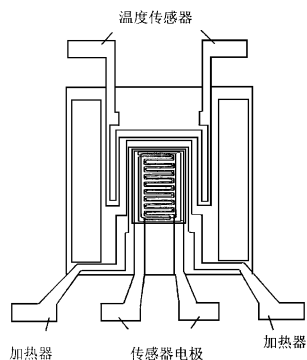


图7 固态电解质气体传感器结构示意图

的。这类传感器将被测量转换为频率输出,因此具有精度高、抗干扰能力强、易于与计算机等处理系统接口等优点。

(1)石英晶体气体传感器 在石英晶体谐振器的电极表面涂覆上一层气体敏感膜就构成了石英晶体气体传感器。当被测气体分子吸附于气体敏感膜上时,敏感膜的质量增加,从而使石英晶体的谐振频率降低。谐振频率的变化量与被测气体的浓度成正比。该传感器结构简单、灵敏度高,但只能使用在室温下工作的气体敏感膜。

用4N TEDA作为敏感膜制作的石英晶体 SO_2 气体传感器,在 $1\sim 60\text{ppm}$ 的浓度范围内有良好的线性,灵敏度为 1ppm ,测量精度高、准确性好、仪器结构简单^[5]。日本的K·Ema等人用石英晶体气体传感器制作的酒类鉴别系统对11种品牌的酒识别率达 $88\%\text{[10]}$ 。

(2)硅梁谐振器气体传感器 这是北京大学微电子所提出的一种微结构气体传感器结构形式^[11],图8是它的结构示意图。它主要由硅梁、激振元件、测振元件和气体敏感膜4个部分组成。在洁净空气中硅梁以固有谐振频率保持谐振,被置于被测气体中后,其上的气体敏感膜将吸附气体分子而使硅梁的质量增加,则硅梁的谐振频率将减小。通过测量硅梁谐振频率的变化量,就可得到气体分子的吸附量,从而得到被测气体的浓度值。 NO_2 气体浓度检测实验表明,在 $0\sim 100\text{ppm}$ 的范围内有较好的线性,浓度检测极限达到 1ppm ,当工作频率是 19kHz

时,灵敏度为 1.3Hz/ppm 。

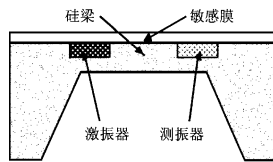


图8 硅梁谐振器气体传感器结构示意图

2.3 质量电量双参数器件

在化学分析中,利用元素荷质比的不同可以区分各种元素。如果将这一原理应用到气体检测中,分别测出被测气体分子的质量和电荷量,以其荷质比的不同来区分各种气体分子,这必将大大提高气体传感器的选择性,而质量电量双参数器件为这一设想的实现提供了物质保证。质量电量双参数器件综合了质量型器件和电量型器件各自的优点,只用一个传感器就可同时得到被测气体分子的质量和电荷量。

(1)声表面波气体传感器

这一类气体传感器主要有延迟线型和振子型两种,图9为基于延迟线型的声表面波气体传感器的结构图。它由一个传播途径上涂有气体敏感膜的声表面波延迟线和一个放大器组成的振荡器构成。当气体敏感膜吸附气体后,引起声表面波传播速度的变化,进而引起振荡频率的变化。声表面波的传播速度受很多因素的影响,如固体介质的质量、弹性系数、电导率、介质常数以及环境温度、压力等。根据气体敏感膜特性的不同,这些影响因素中会有一项起主要作用。当质量因素起主要作用时,声表面波的振荡频率与气体敏感膜的密度成正比;当电导率因素起主要作用时,声表面波的振荡频率与气体敏感膜的方块电导率成反比。由于温度、压力等外部因素的影响不能忽视,一般的声表面波器件大多采用双通道结构来抵消这些共模信号。

由于气体敏感膜的引入将增大声表面波振荡器的插损,插损过大会降低器件的稳定度,因此这类传感器一般选用有机膜作为气体敏感膜,并且采用LB成膜技术拉制成超薄膜。

Rapp 等人把 PbPc 的 LB 膜制作在工作频率为 600MHz 的声表面波器件上,得到了 ppb 级的 NO_2 气体传感器^[12], NO_2 浓度在 1ppm 以下时线性度非常好,检测极限为 2ppb,灵敏度为 5.7kHz/ppm。浙江大学用 CuTsPc 的 LB 膜制作的声表面波 NO_2 气体传感器^[13],测量范围是 0~25ppm,在 12ppm 浓度以下有良好的线性度,灵敏度为 128Hz/ppm。

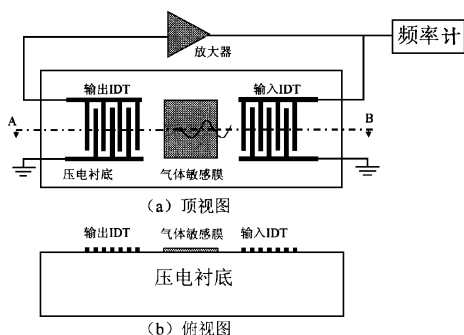


图 9 声表面波气体传感器结构示意图

(2) 双参数硅梁气体传感器 这种类型的传感器是我们在研究硅梁谐振器气体传感器的基础上进一步开发出来的,其结构是在硅梁谐振器气体传感器的敏感膜上再制作一对检测敏感膜电导的叉指电极。由于它结合了硅梁谐振器和薄膜电导型两种气体传感器的功能,因此可以同时而且分别地检测出吸附气体后气体敏感膜发生的质量变化和电导率变化。这种结构的气体传感器与声表面波气体传感器的区别在于:在声表面波气体传感器中,只有一路输出信号,气体分子吸附引起的敏感膜质量和电导率的变化将同时改变传感器的谐振频率,因此通过检测谐振频率的变化很难将二者的信息区别开;在双参数硅梁气体传感器中,有两路输出信号,气体分子吸附引起的敏感膜质量变化由硅梁的谐振频率检测,电导率的变化由叉指电极检测,因此可以同时而又分别地得到气体分子的质量信息和电荷量信息,经后续电路的处理就可得到气体分子的荷质比。初步的研究表明^[14],这类传感器可以大大提高气体敏感膜的选择性。

3 微结构气体传感器的发展趋势

微结构气体传感器的研究是一种涉及面广、难度大、多学科交叉的工作,要提高传感器的总体性能,需要依靠多学科、多领域科技人员的共同努力。长期以来,稳定性差和选择性差一直是制约气体传感器发展的两大障碍,也是今后研究工作需要解决的两大难题,为了实现这一目标必须在以下三个方面协同工作。

(1) 传感结构、系统集成方面的研究。这方面的工作主要是,在继续研制开发新颖结构的同时,对现有的结构进行优化改进,使其性能更趋完善。

另外,传感器的集成化、阵列化、智能化和多功能化也是该方向的一个研究重点。集成化的研究工作包括两个方面:一是把多个相同或不同的传感器集成在同一芯片上,构成传感器阵列,以提高气体传感器的选择性;二是把后续的信号处理电路与传感器集成在同一芯片上,构成单片全集成传感系统,实现真正的微型化。

(2) 敏感材料、制作工艺方面的研究。这方面工作主要有两个方向,一是对现有气体敏感膜材料进行掺杂、改性和表面修饰等处理,并对成膜工艺进行改进和优化,以提高现有气体敏感膜的选择性和长期稳定性。文献[3]的研究工作就体现了这一趋势。二是研制开发新的气体敏感膜材料。由于有机高分子敏感材料具有许多独特的优点,如成本低、制膜工艺简单、可在常温下工作等,目前已成为研究的热点。

(3) 模式识别、信号处理方面的研究。这方面的工作是研究如何利用阵列传感技术和模式识别技术来提高气体传感器的选择性,目前正朝着两极化的方向发展。一是以人工神经网络模式识别技术为代表,其目标是追求识别的精确度而较少考虑对系统资源的占用。从 BP 神经网络到自组织神经网络,再到模糊神经网络,识别的精确度不断提高,但也带来了系统庞大、计算时间过长等问题。二是以模板理论为代表,其目标是在保证可接受的识别精度的情况下,尽量减小系统规模、提高计算速度。

4 结束语

微结构气体传感器是用 MEMS 技术加工制作的新一代气体传感器,它具有集成化、微型化、阵列化、智能化、低功耗、低成本、高可靠性、易批量生产、可实现多点多参数检测等一系列优点,越来越受到各国研究者的重视。有理由相信,经过多学科、多领域科学工作者的不懈努力,在不久的将来必将有更多结构更新、性能更好的微结构气体传感器问世。

参 考 文 献

- 1 J. J. Ho, Y. K. Fang, et al. · High sensitivity ethanol gas sensor integrated with a solidstate heater and thermal isolation improvement structure for legal drink-drive limit detecting. *Sensors and Actuators*, B50(1998)227~233.
- 2 T. H. Kwon, S. H. Park, et al. · Zinc oxide thin film doped with Al_2O_3 , TiO_2 and V_2O_5 as sensitive sensor for trimethylamine gas. *Sensors and Actuators*, B46 (1998)75~79
- 3 A. Fuchs, M. Bogher, et al. · Room temperature α -zone sensing with KI layers integrated in HSGFET gas sensors. *Sensors and Actuators*, B 48 (1998)296~299.
- 4 P. F. Ruths, S. Ashok, et al. · A study of Pd-Si MIS Schottky barrier diode hydrogen detector. *IEEE Trans. Electron Devices*, ED28(1981)1003~1009.
- 5 M. Gall. The Si planar pellistor: a low power pellistor sensor in Si thin-film technology. *Sensors and Actuators*, B4(1991)533~538.
- 6 周仲柏,吴青海等.硅微机械结构的微电流型电化学气体传感器. *传感器技术*, 5(1996)20~23.
- 7 H. X. Zhu, T. C. Lo, et al. · Fabrication of a novel oxygen sensor with COMS compatible processes. *Sensors and Actuators*, B 46(1998)155~159.
- 8 Q. H. Wu, K. M. Lee, et al. · Development of chemical sensors using microfabrication and micromachining techniques. *Sensors and Actuators*, B 13-14 (1993)1~6.
- 9 张需芳,吴佛运等.用晶体作传感器的二氧化硫测试仪. *仪器仪表学报*, 1(1995)32~35.
- 10 Kouichi ema, et al. · Odour-sensing system using a quartz-resonator sensor array and neural-network pattern recognition. *Sensors and Actuators*, 18 (1989)291~296.
- 11 徐涛,钟先信等.一种新颖的微型硅梁谐振器气体传感器. *中国电子学会'98 敏感技术学术年会论文集*, 成都, 1998, 9.
- 12 M. Rapp, R. Slanzel, et al. · Gas detection in the ppb-range with a high frequency, high sensitivity SAW devices. *Thin Solid Films*, 210-211(1992)474.
- 13 Y. Q. Chen, W. N. Zhang, et al. · SAW gas sensor with copper tetrasulphonated phthalocyanine film. *Sensors and Actuators*, B20(1994)247.
- 14 徐涛.微机电谐振阵列嗅觉系统的基础理论及实验研究. *重庆大学博士学位论文*, 1997.

注:徐 涛,博士后。主要从事 MEMS 技术、微型传感技术 & 微型化学传感器方面的研究,作为主研人员参加了三项国家自然科学基金项目的研究,已发表论文 10 余篇。

武国英,教授,博士生导师。长期从事 VLSI 技术、MEMS 技术和半导体器件的研究开发,曾获全国科学大会奖、国家教委科技进步奖等奖励,已发表论文 50 余篇。

本文收于 1999 年 4 月

产品介绍

福禄克公司又出两款过程仪表新产品 美国福禄克公司(FLUKE)3月29日在北京发布了两款新产品 F725 多功能过程仪表校准器和 F65 红外测温仪。

F725 可满足工业现场过程参数(压力、温

度、电压、电流、频率、电阻)的校准,内置普通电池,能耗低,体积小($96 \times 200 \times 47 \text{mm}^3$),重量轻(650g),而且价格便宜,并有中文用户手册。F725 适合于既要求多功能校准,又需要节约投资的场合。F65 红外测温仪具有快速、精确、非接触测温的特点,量程为 $-40 \sim 500^\circ\text{C}$,分辨率为 0.1°C ,测量时间小于 1s ,光分辨率为 $8:1$ 。