

基于 MEMS 技术的氧气微传感器机理研究与设计

颜黄苹¹,冯勇建¹,陈曦²,卞剑涛¹

(1. 厦门大学机电工程系,福建 厦门 361005;

2. 厦门大学现代分析科学教育部重点实验室,福建 厦门 361005)

摘要:采用溶胶-凝胶(Sol-gel)法制备氧敏感膜,并对其不同的药品配比进行成膜质量与响应时间的测试与比较。设计一系列实验对该传感器的氧敏感机理进行研究。结合 MEMS 技术,设计 MOSFET 氧气微传感器结构,在器件中集成了加热元件和测温元件。实验结果表明:该传感器响应时间快,有较高的灵敏度,较好的重复性、选择性和稳定性。该传感器的机理研究与设计为基于 MEMS 技术的氧气微传感器的深入研究提供一定的参考。

关键词:氧气;MEMS;微传感器

中图分类号:TP212 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-1841(2003)08-0006-03

Study of Mechanism and Design of Oxygen Micro-sensor Based on MEMS

YAN Huang-ping¹, FENG Yong-jian¹, CHEN Xi², BIAN Jian-tao¹

(1. Dept. of Mechanical and Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Key Laboratory of Analytical Science on Ministry of Education, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Based on the theory of Sol-gel, YSZ sensitive membrane was made. And the quality and response time of sol-gel membranes with the different zirconia concentration were tested and compared. A series of experiments were designed to study the mechanism of oxygen sensitivity. Based on MEMS fabrication processing, the structure of MOSFET oxygen micro-sensor was presented. The heater and temperature sensor are integrated into the device. The experimental results indicate that the sensor possesses quick response time, relatively higher sensitivity, better repetition, selectivity and stability. The study of mechanism and the design of this sensor provides some reference for the in-depth study on the oxygen micro-sensor based on MEMS in the future.

Key Words: Oxygen; MEMS; Micro-sensor

1 引言

氧气传感器广泛地应用于环境监测、生命科学、工业控制和日常生活等各个领域。传统的氧检测方法成本高、装置复杂、耗时长、使用和维修麻烦,不能满足实时监控或原位、在线测量的要求。因此,研制性能优良、能方便可靠地对混合气中的氧气进行在线、原位检测的微型氧气传感器成为未来发展的趋势。基于 MEMS 技术的氧气微传感器具有体积小、功耗低、灵敏度高、重复性好、易批量生产、成本低、加工工艺稳定等特点,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、可靠性和稳定性都有重要的意义。许多气体传感器的敏感性能和工作温度密切相关, MEMS 技术很容易将气敏元件和加热元件、测温元件制作在一起,保证了气体传感器的优良性能。

2 原理与实验

2.1 氧敏感膜制备

氧气微传感器以 ZrO_2 (二氧化锆) 和 Y_2O_3 (二氧化钇) 混合 (YSZ: Yttria-Stabilized Zirconia) 的溶胶-凝胶膜作为氧敏感膜。将 9% Y_2O_3 加入 ZrO_2 中(即 YSZ 粉体),用玛瑙研钵研磨数小时。将二甲基-二甲氧基硅烷(Dime-DMOS) 0.6 ml、四甲氧基硅烷(TMOS) 0.5 ml、浓度为 1m mol/L 的盐酸(HCl) 0.6 ml 和乙醇(CH_3CH_2OH) 0.6 ml 等 4 种溶液混合后,加入研磨后的 YSZ 粉体 8 mg,形成混合液。将混合液倒入试管,加入磁力搅拌石后,对混合液进行水浴加热,控制水解温度为 60,使用 ML-902 定时恒温磁力搅拌器进行搅拌。加热搅拌过程进行 6 h。此水解及缩聚过程结束后,混合液呈现黏稠状液体。取该水

解缩聚后的溶液 50 μ L,滴于 Pt 圆片上铺膜。铺膜后,放入烘箱内于 60 进行热处理,5 h 后备用。

2.2 平板电容式模型基本结构及制作

平板电容的电容表达式为

$$C = A/d$$

式中: ϵ 为两极板之间介质的介电常数; d 为两极板之间的距离; A 为两极板相互覆盖的有效面积。

当 ϵ 、 d 或 A 变化时,都会引起电容量的变化。

氧气微传感器的电容式结构为平板电容。用两片薄的 Pt 小圆片,直径为 6 mm,经过浓硝酸清洗后烘干,作为两个极板。从 Pt 两个极板上引出引线。YSZ 作为两个极板间的介质。采用匀胶法用匀胶机将经过水解及缩聚的 YSZ 的混合液涂在 Pt 片上,匀胶时间 t 为 30~60 s,匀胶转速 v 为 3000~5000 r/min,薄膜厚度约为 1 μ m。湿凝胶在空气中干燥一段时间很快形成干凝胶膜。将另一 Pt 片压在薄膜上,放入烘箱内进行热处理,大约需 5 h。适当地控制热处理温度和升降温的速率,可得到质量较好的薄膜。为制备较厚的薄膜,可多次重复匀胶过程。至此,氧气传感器的电容式简单模型即可制成。

2.3 对比实验

制作两个电容。电容 的两极板间的介质为氧气敏感薄膜 YSZ。电容 的两极板间的介质没有掺入 YSZ 粉体。采用 Sol-gel 法制备成膜。利用这两个电容设计一个对比实验。实验电路如图 1 所示。图中有 3 个参考电容 C_1 、 C_2 和 C_3 , C_x 为所制作的测量电容。 C_1 、 C_2 和 C_3 的电容大小与 C_x 匹配。信号发生器产生的正弦波作为输入信号 V_{in} ,频率为 10 kHz,均值为 1 V。

第一次实验, C_x 为有氧气敏感薄膜 YSZ 的电容。将 C_x 置于不同气体中,测得数据如表 1 所示。实验中,由于 3 个参考

收稿日期:2002-12-01 收修改稿日期:2003-05-15

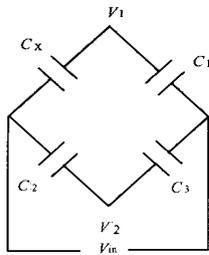


图 1 对比实验电路

电容是固定不变的， V 的变化反映了电容 C_x 的变化。当 C_x 置于氧气中， V 的变化较大。 C_x 的电容发生了变化，而两极板之间的距离 d ，两极板相互覆盖的有效面积 A 都没有变化，说明两极板之间介质 YSZ 的介电常数 发生了变化，从而引起了 C_x 电容的变化。也就是说，在氧气中，YSZ 对氧气的敏感特性导致了电容 C_x 的变化。

表 1 第一次实验数据 mV

气氛	V_1	V_2	$V = V_1 - V_2$
氮气	72.1	79.3	7.1
氧气	64.2	79.5	15.3
氦气	71.9	79.1	7.2

表 2 第二次实验数据 mV

气氛	V_1	V_2	$V = V_1 - V_2$
氮气	68.2	79.3	11.1
氧气	68.2	79.3	11.1
氮气	68.2	79.3	11.1

第二次实验， C_x 为没有掺入 YSZ 的电容。将 C_x 置于不同气氛中，测量得数据如表 2 所示。由于 3 个参考电容是固定不变的，当 C_x 置于不同的气氛中， V 没有发生变化，说明电容 C_x 没有发生变化。可见，没有掺入 YSZ 的电容对 O_2 不具有敏感性。

通过两次的对比实验可以得到，掺有 YSZ 的薄膜对氧气敏感，而没有掺 YSZ 的薄膜对氧气没有反应。

2.4 气体选择性、重复性及组分实验

氧气传感器的电容式模型的测试系统如图 2 所示。反应

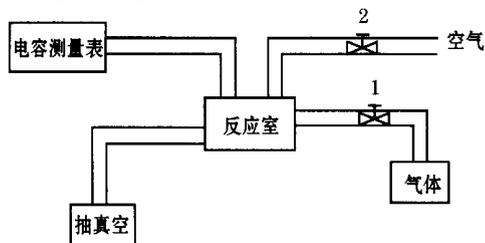


图 2 电容响应测试系统

室是一个密闭的系统，初始实验时，里面是空气。将两极板间的介质为氧气敏感薄膜 YSZ 的电容放入反应室，先利用数字电容表测得在空气中的电容值 C_1 ，然后利用抽真空系统对反应室抽真空，再测得电容值 C_2 ，停止抽真空后打开阀门 1 通气体，测得电容值 C_3 。当气体充满反应室，停止通气体，打开阀门 2 让其在空气中恢复，测得电容值 C_4 。

2.4.1 选择性实验

利用图 2 所示的测试系统进行气体选择性实验。实验做 3 次，每次通入不同的气体，依次为氧气、氮气和氦气，所得数据如表 3 所示。

表 3 气体选择性实验数据

所通气体	C_1	C_2	C_3	C_4
氧气	35.5	35.1	34.5	35.5
氮气	35.4	35.1	35.1	35.4
氦气	35.5	35.0	35.3	35.6

电容置于氧气中，电容值的变化量相对于置于氮气和氦气中的电容值的变化量是较大的，并且变化方向不同。通过气体选择性实验，可以看出 YSZ 对于氧气有较明显的响应。

2.4.2 重复性实验

利用图 3 所示的测试系统进行气体重复性实验。实验做两组，每组做 3 次，每组通入的气体依次为氧气、氮气，所得数据如表 4、表 5 所示。

表 4 氧气重复性实验数据

次数	C_1	C_2	C_3	C_4
1	35.5	35.1	34.5	35.5
2	35.6	35.3	34.7	35.7
3	35.6	35.2	34.5	35.7

表 5 氮气重复性实验数据

次数	C_1	C_2	C_3	C_4
1	35.4	35.1	35.1	35.4
2	35.4	35.0	35.0	35.5
3	35.3	34.9	34.9	35.2

气体重复性实验显示了具有氧敏感膜 YSZ 的电容对于不同的气体具有较好的重复性。

2.4.3 组分实验

在一定配比的二甲基 - 二甲氧基硅烷 (Dime-DMOS)、四甲氧基硅烷 (TMOS)、浓度为 1 m mol/L 的盐酸 (HCl) 和乙醇 (CH_3CH_2OH) 的混合溶液中加入不同质量的 YSZ 粉体制作溶胶 - 凝胶膜。然后对其成膜质量、响应时间进行对比。数据如表 6 所示。

表 6 实验数据对比表

YSZ 粉体 / mg	成膜质量	响应时间	电容最大变化量 / pF
10	多处出现开裂，粘附性差		
8	膜较均匀，可见细微的 YSZ 粉体微粒	上升时间约为 45 s，经过 5 ~ 8 min 达到稳定的最大值	0.7
5	均匀、致密	上升时间约为 65 s，经过 9 ~ 13 min 达到稳定的最大值	0.4
3	透明、均匀、致密	上升时间约为 200 s，经过 16 ~ 20 min 达到稳定的最大值	0.2

通过对不同质量粉体配比成膜的测试，综合考虑溶胶 - 凝胶膜的成膜质量及响应时间等因素，选用在混合溶液中加入 8 mg YSZ 粉体的方案制备氧敏感膜。

3 MOSFET 氧气微传感器

从前期实验可得，当两极板间的介质为氧气敏感薄膜 YSZ 的电容置于不同的气氛中，电容值发生了变化，在氧气中的变化最为明显。为了易于测量，减少干扰，将微小的电容变化转化为电压的变化，设计了 YSZ 栅 MOSFET 氧气微传感器结构，这是通过在场效应晶体管的绝缘栅上沉积一薄层 YSZ 膜而形成。其基本结构如图 3 所示。

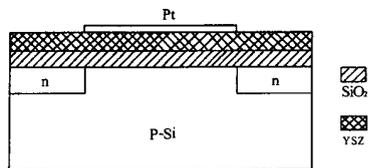


图3 MOSFET 氧气微传感器结构
由于栅极单位面积电容 C_x 表示为

$$C_x = \frac{C_{SiO_2} C_{YSZ}}{C_{SiO_2} + C_{YSZ}}$$

YSZ层单位面积电容 C_{YSZ} 的变化引起栅极单位面积电容 C_x 的变化。其中 C_{SiO_2} 为单位面积 SiO_2 层电容, C_{YSZ} 为 YSZ 层电容。MOSFET 中, 沟道中有电流产生时, 阈值电压为

$$V_T = \phi_{ms} + 2 \phi_F - Q_f / C_x + (4 \epsilon_{Si} \epsilon_0 q N_a \phi_F)^{1/2} / C_x$$

式中: ϕ_{ms} 为金属与半导体的真空功函数差; ϕ_F 为半导体的费米电势; Q_f 为单位面积固定的表面态电荷密度; ϵ_{Si} 为二氧化硅的相对介电常数; ϵ_0 为真空的介电常数; q 为电子电量; N_a 为 P 型硅中的受主杂质浓度。

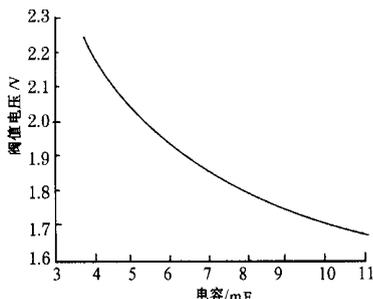


图4 栅极电容与阈值电压关系曲线

栅极单位面积电容 C_x 的变化引起阈值电压的变化, 从而实现把微小的电容变化转化为电压的变化。将具有 YSZ 氧气敏感膜的传感器放置于氧气气氛中, 当栅极的单位面积电容的变化为 $2.0 \times 10^{-7} \text{ pF}/\mu\text{m}^2$ 时, 阈值电压变化的最大值为 8 mV。图4为栅极电容与阈值电压的关系曲线。

4 加热元件与测温元件的设计

4.1 加热元件

采用绝缘层 Si_3N_4 之间的金属 Pt 膜作加热元件, 可以精确控制温度。在 P 型硅衬底上, 先生长一层二氧化硅层, 然后用 CVD 沉积一层氮化硅层, 再制作加热元件。加热元件可通过溅射 Pt 膜, 用剥离的方法形成一定形状。

根据加热元件的结构, 可算出金属 Pt 膜的电阻。金属导体电阻公式可表示为

$$R = \frac{l}{s}$$

对于铂, $\rho = 10.526316 \times 10^{-6} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 。采用尺寸 $l = 4600 \mu\text{m}$, $s = 8 \mu\text{m}^2$ 。经计算 $R = 61 \text{ } \Omega$ 。

设包含 MOSFET、加热元件和测温元件的硅片面积为 A , 厚度为 D , 在绝热情况下, 硅片在时间 t 内由室温 T_0 升至工作温度 T 所需功率 W 为

$$W = \frac{ADdC_p(T - T_0)}{t}$$

式中: 硅的密度 d 为 $2.329 \text{ g}/\text{cm}^3$; 比热 C_p 为 $0.166 \text{ cal}/\text{g} \cdot ^\circ\text{C}$ 。

采用 $A = 0.15 \text{ cm} \times 0.15 \text{ cm}^2$, $D = 0.03 \text{ cm}$, $T_0 = 25 ^\circ\text{C}$, $T =$

$150 ^\circ\text{C}$, $t = 5 \text{ s}$, 则有 $W = 27.401 \times 10^{-3} \text{ W}$ 。

根据 $R = V^2/W$, 则可使用 $V = 1.5 \text{ V}$ 左右的加热电源。

借助有限元分析软件 ANSYS 的热分析功能, 对硅片的温度分布状况进行分析。对加热体在 $150 ^\circ\text{C}$ (即 423 K) 时考虑不同的对流情况下硅片的温度分布。从分析结果看, 在对流系数为 $150 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$ 时, 整个器件上温度相差不超过 $1 ^\circ\text{C}$; 在对流系数为 $14.25 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$ 时, 整个器件上温度基本是均匀一致的。所以, 无论是强迫对流或者自然对流的情况, 整个器件范围内温度的分布都是很均匀的。

4.2 测温元件

铂电阻温度传感器是根据铂膜的电阻值随温度变化而变化的原理设计的, 一般的传感器都是工作在 $t = 0$ 的情况, 某一温度下的电阻值 $R(t)$ 与温度 t 的关系符合下式:

$$t = 0, R(t) = R(0) [1 + At + Bt^2]$$

式中: $R(0)$ 为 $0 ^\circ\text{C}$ 时的电阻值; A 、 B 为常数。

若测得某一温度下铂电阻的值, 便可得出其温度值。

在温度不太高时, 由于 B 值很小, 二次项可忽略, 所以上式可简化为 $R(t) = R(0) (1 + At)$ 。

上式表明, 在温度不太高时, 在 $0 \sim 300 ^\circ\text{C}$ 范围内, 某一温度下的电阻值 $R(t)$ 与温度 t 近似成线性关系。

图5为加热元件和测温元件的模版图。

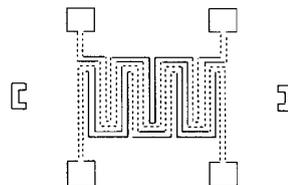


图5 MASK(加热元件与测温元件)

5 结束语

(1) 采用溶胶-凝胶法制备氧敏感膜, 并对其不同的药品配比进行成膜质量与响应时间的测试与比较。设计一系列实验对其氧敏感机理进行研究。

(2) 结合 MEMS 技术, 设计 MOSFET 氧气微传感器结构, 在器件中集成了加热元件和测温元件。

(3) 实验结果和仿真结果表明, 该传感器响应时间快, 有较高的灵敏度, 较好的重复性、选择性和稳定性。

致谢: 实验得到厦门大学萨本栋微机电研究中心和厦门大学现代分析科学教育部重点实验室的大力支持, 在此表示深深的谢意。

参考文献

- [1] 徐涛, 武国英. 微结构气体传感器的研究现状与展望. 电子科技导报, 1999(6): 23-28.
- [2] 丁星兆, 何怡贞, 董远达. 溶胶-凝胶工艺在材料科学中的应用. 材料科学与工程, 1994, 12(2): 1-8.
- [3] 亢宝位. 场效应晶体管理论基础. 北京: 科学出版社, 1985: 188-192.

欢迎访问!

[WWW.globalsensors.com](http://www.globalsensors.com)

全球传感器专业网站

六十类传感器 数千家传感器企业

超亿种传感器产品