

基于微加热器平台的高性能甲烷传感器

郭联峰^{1,2}, 许宗珂³, 段国韬³, 李 铁^{1,2}

(1. 中国科学院 上海微系统与信息技术研究所,上海 200050; 2. 微系统技术国家实验室,上海 200050;
3. 中国科学院 固体物理研究所,安徽 合肥 230031)

摘 要:设计制造了基于微型加热器平台(MHP)的甲烷气体传感器.微加热器平台因其功耗低、体积小等特点可广泛应用于半导体气体传感器中.微加热器平台的制作是基于 IC 兼容的 MEMS 工艺完成的,利用模板法在 MHP 上原位制备二氧化锡(SnO₂)有序多孔薄膜得到微纳融合气体传感器.利用这种方法制造的传感器功耗仅 39 mW,响应时间 2 s,对 714 mg/m³ 甲烷的响应可达到 1.19,对甲烷的探测下限可达 18 mg/m³.此高性能、低成本的传感器有望在生产生活、安全监控等方面得到广泛应用.

关键词:甲烷传感器;微加热器平台;原位制备二氧化锡;模板法;微纳融合

中图分类号: TP212.2 **文献标志码:** A doi:10.13705/j.issn.1671-6833.2016.03.009

0 引言

随着工业现代化的发展和人们生活水平的不断提高,易燃、易爆、有毒有害气体的检测对于日常生活、安全监控、环境保护和系统过程控制等方面显得越来越重要.甲烷(CH₄)是天然气、沼气和多种液体燃料的主要成份,在工业领域和日常生活中广泛应用,是典型的易燃易爆气体,使得对于甲烷的检测和监控愈发得到社会的关注.高性能、低成本的甲烷传感器研究也一直是气体传感器领域的热点.

在众多的甲烷检测装置中,金属氧化物半导体(MOS)式的传感器具有体积小、结构简单、价格低廉等优点,常规 MOS 气体传感器基于陶瓷管和厚膜工艺,功耗在百毫瓦量级,响应时间为几十秒甚至更长,且探测下限一般为几百到几千毫克每立方米,很难满足对更低浓度目标气体的快速检测.

近年来,基于微机电系统(MEMS)技术制造的微型气体传感器有望实现低成本的 MOS 气体传感器^[1-3],其中微加热器平台的设计与制造成为气体传感器的重要环节之一.Ehmann 等^[4]用多晶硅作为加热材料得到封闭膜式微加热器,但热稳定性较差,功耗较大;Belmonte 等^[5]设计的四

悬梁微加热器平台功率可降低到 50 mW 左右,但这对于手持设备等应用功耗依然很高;近年来,上海微系统所李铁课题组通过优化设计制造了二悬梁二维和三维微加热器,大大降低了功耗,其中二维加热器加热到 400 ℃ 仅需 18 mW^[6],三维加热器由于独特的结构加热效率更是远高于二维平面加热器^[7],为研制基于微加热器的气体传感器提供了良好的平台.

笔者设计制作了以铂作为加热电阻丝的微加热器平台(MHP),并利用模板法在 MHP 上原位制备二氧化锡(SnO₂)敏感材料.此种将微加热器平台与纳米敏感材料融合的方法同时结合了 MEMS 微加热器平台小型化、低功耗等特点和纳米材料高比表面积、高灵敏性的特性,使得制备的传感器功耗低、体积小、灵敏度高、响应时间快,并且显示了大规模生产潜力,为设计与研制下一代小型化、集成化的高性能气体传感器提供了新的途径.

1 传感器设计与制备

笔者提出了基于微加热器平台的微纳融合传感器,将纳米级的敏感材料 SnO₂ 原位制备于微加热器平台上,如图 1 所示.

1.1 微加热器平台制造

微加热器平台的制作是基于 MEMS 工艺完

收稿日期:2016-01-10;修订日期:2016-02-25
基金项目:国家科技支撑计划课题(2012BAJ11B01);国家自然科学基金创新群体项目(61321492);国家自然科学基金金重大研究计划集成项目(91323304)
作者简介:郭联峰(1989—),男,山西晋中人,中国科学院博士研究生,主要从事 MEMS 的气体传感器研究,E-mail: glfre@mail.sim.ac.cn.

成的. 选用(100)晶面的硅片作为衬底,通过热氧化和低压化学气相沉积制备二氧化硅和氮化硅复合膜作为支撑膜;利用剥离工艺(lift-off)制作铂加热丝,厚度为200~300 nm,在铂之前先沉积20 nm的钛作为粘附层,增加加热丝和衬底的粘附性;利用等离子增强化学气相沉积制作氮化硅作为绝缘层,绝缘层厚度为400 nm;然后通过反应离子刻蚀将绝缘层刻蚀,露出下面的加热丝电极;同样利用剥离工艺(lift-off)制作叉指电极;最后利用反应离子刻蚀彻底刻蚀氧化硅和氮化硅复合膜得到腐蚀窗口,然后用各向异性湿法腐蚀液,如四甲基氢氧化铵或氢氧化钾等,对结构进行释放,释放所需时间为5~8 h. 工艺流程图如图2所示.

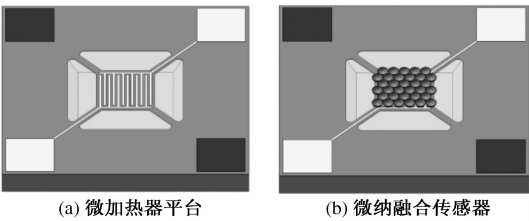
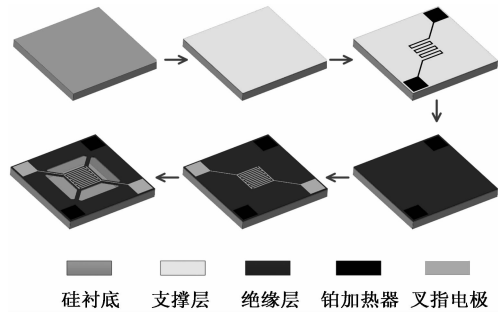


图1 微纳融合气体传感器
Fig.1 Micro-nano gas sensor



硅衬底 支撑层 绝缘层 铂加热器 叉指电极

图2 微加热器平台的工艺流程

Fig.2 Fabrication process of the MHP

1.2 在微加热器平台上原位制备 SnO₂ 薄膜

传感器的敏感材料 SnO₂ 是通过模板法在微加热器平台上原位制备的. 图3给出了敏感材料的合成流程图. 模板法以二维密排的胶体球(如聚苯乙烯微球、二氧化硅微球等)组成的单层胶体球作为模板,通过溶液提拉法、溅射等在模板上沉积所需的物质,然后加热去除模板球,得到有序多孔薄膜^[8-10]. 本次实验中采用的是直径500 nm的聚苯乙烯(PS)模板球,具体实施方法为:把载玻片上的单层膜板球转移到浓度 $c(\text{SnCl}_4)$ 为 0.1 mol/dm^3 的前驱液中;然后用微加热器平台将模板球从前驱液中提拉出来,在提拉的同时,模板球与微加热器平台之间由于毛细管力效应,会充满前驱液,正是这些溶液形成最后的 SnO₂ 多孔膜;将制备好的片子静置10 min左右,然后放入120℃的烘箱中,干燥30 min;最后把器件在空气气氛

中的退火炉中退火,在400℃下保温2 h去除模板球,最后在微加热器平台上制备得到了单层多孔的纳米敏感膜. 图4给出了制备的传感器结构和表面形貌 SEM. 由图4可以看出,制备的薄膜均匀、连续,呈六角密排,且疏松多孔,有利于目标气体的快速渗透.

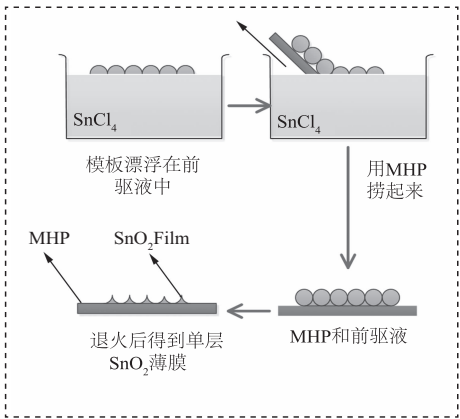


图3 在微加热器平台上原位制备敏感膜
Fig.3 In-situ fabrication process of sensing film on the MHP

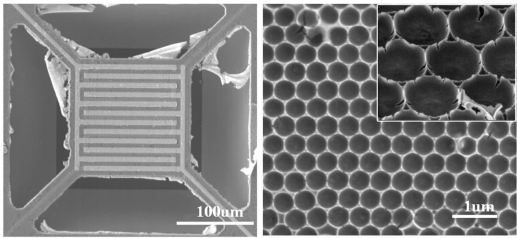


图4 制备得到的二氧化锡敏感膜的扫描电镜图片
Fig.4 SEMs of the as-fabricated tin dioxide films

2 气体传感器性能

2.1 温度功耗关系

测试传感器的温度功耗关系如图5所示. 从图5很容易得出,传感器在350℃下功耗仅为39 mW,远远小于商用传感器的功率(TGS2611,大约280 mW),这正是由于采用悬梁式的微加热器平台,大大减少了微加热器平台热量的耗散.

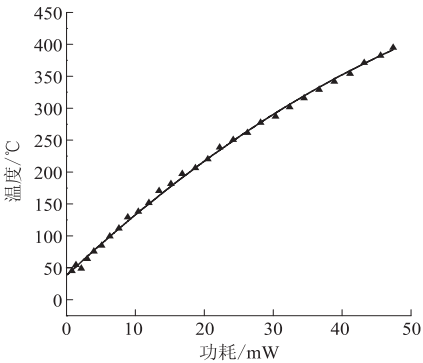


图5 传感器温度功耗关系

Fig.5 Power versus temperature relationship of the sensor

2.2 气体传感器对甲烷的响应

传感器的灵敏度定义为敏感膜在空气中的电阻和在甲烷中电阻的比值. 图 6 给出了传感器在 350 ℃ 下对不同浓度 (714、1 428、2 142、2 856、3 570、7 140、14 280、21 420 mg/m³) 的甲烷的灵敏度, 并且给出了响应随时间变化的关系. 可以看出, 传感器对甲烷的响应和恢复都很快, 响应-恢复时间约为 2 s, 这个可以从两个方面进行解释: ①微加热器平台提供了稳定的工作温度; ②有序多孔的纳米材料使得气体能够快速地渗透敏感膜, 达到平衡, 使输出信号趋于稳定.

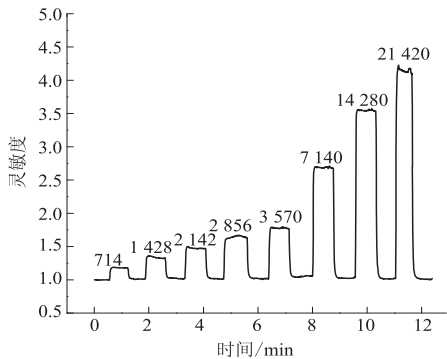


图 6 350 ℃ 下不同浓度的响应随时间的变化

Fig. 6 Response versus time relationship for different concentration at 350 °C

笔者测试了传感器在不同温度下对不同浓度甲烷的响应, 结果如图 7 所示. 可以看出, 250 ℃ 时传感器对甲烷的响应很小, 随着温度的增大, 传感器灵敏度不断增大; 在 250 ~ 350 ℃ 内, 350 ℃ 时灵敏度达到最大. 将 350 ℃ 时灵敏度与浓度的关系进行了线性拟合, 如图 8 所示. 根据信号检测的要求, 信号 (S) 至少是噪声 (N) 的 3 倍, 由图 6 可以看出, 噪声很小. 通过实验观测可知, 噪声仅为 0.004, 通过线性拟合可推测此微纳融合气体传感器的探测下限可达到 18 mg/m³.

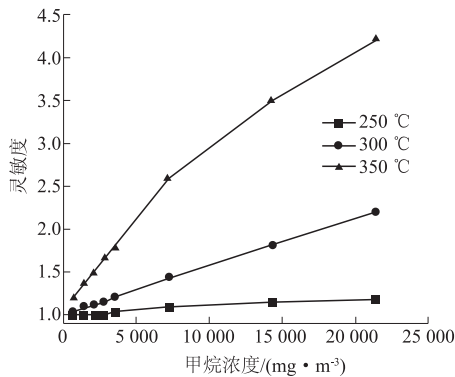


图 7 传感器在不同温度下对不同浓度的甲烷的灵敏度

Fig. 7 Sensitivity versus concentration relationship at different temperatures

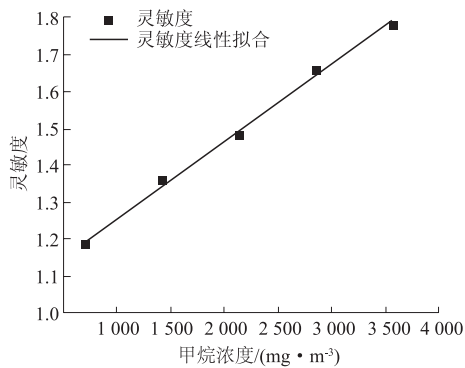


图 8 350 ℃ 下传感器探测下限的线性拟合

Fig. 8 Liner fit for detection limit of the sensor at 350 °C

3 结论

基于微型加热器平台设计制作了微纳融合气体传感器. 利用模板法在 MHP 上原位制备二氧化锡 (SnO₂) 有序多孔薄膜得到高性能的甲烷传感器. 此传感器功耗仅 39 mW, 响应时间仅需 2 s, 对浓度为 714 mg/m³ 甲烷的灵敏度可达到 1.19, 探测下限可低至 18 mg/m³. 此高性能传感器有望在安全监控、环境保护等方面得到广泛应用.

参考文献:

[1] SYSOEV V V, BUTTON B K, WEPSIEC K, et al. Toward the nanoscopic “electronic nose”: Hydrogen vs carbon monoxide discrimination with an array of individual metal oxide nano and mesowire sensors [J]. Nano letters, 2006, 6(8):1584 – 1588.

[2] SYSOEV V V, GOSCHNICKJ, SCHNEIDER T, et al. A gradient microarray electronic nose based on percolating SnO₂ nanowire sensing elements [J]. Nano letters, 2007, 7(10):3182 – 3188.

[3] ARONOVA M A, CHANG K S, TAKEUCHI I, et al. Combinatorial libraries of semiconductor gas sensors as inorganic electronic noses [J]. Applied physics letters, 2003, 83(6):1255 – 1257.

[4] EHAMANN M, RUTHER P, VON ARX M, et al. Operation and short-term drift of polysilicon-heated CMOS microstructures at temperatures up to 1200 K [J]. Journal of micromechanics and microengineering, 2001, 11(4):397 – 401.

[5] BELMONTE J C, PUIGCORBE J, ARBIOL J, et al. High-temperature low-power performing micromachined suspended micro-hotplate for gas sensing applications [J]. Sensors and actuators B-chemical, 2006, 114(2):826 – 835.

[6] XU Lei, LI Tie, GAO Xiuli, et al. Development of a reliable micro-hotplate with low power consumption [J]. IEEE Sensors Journal, 2011, 11(4):913 – 919.

[7] XU Lei, LI Tie, WANG Yuelin. A novel three-dimensional microheater[J]. IEEE Electron device letters, 2011, 32(9) :1284 – 1286.

[8] DUAN Guotao, CAI Weiping, LUO Yuanyuan, et al. A hierarchically structured Ni (OH) (2) monolayer hollow-sphere array and its tunable optical properties over a large region[J]. Advanced functional materials, 2007, 17(4) :644 – 650.

[9] LI Yue, CAI Weiping, DUAN Guotao. Ordered micro/nanostructured arrays based on the monolayer colloidal crystals[J]. Chemistry of materials, 2008, 20 (3) :615 – 624.

[10] DUAN G T, LV Fangjing, CAI Weiping, et al. General synthesis of 2d ordered hollow sphere arrays based on nonshadow deposition dominated colloidal lithography [J]. Langmuir, 2010, 26 (9) :6295 – 6302.

High Performance Methane Gas Sensor Based on Micro-hotplatform

GUO Lianfeng^{1,2}, XU Zongke², DUAN Guotao³, LI Tie^{1,2}

(1. Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Science and Technology on Microsystem Laboratory, Shanghai 200050, China; 3. Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China.)

Abstract: High performance methane gas sensor based on micro-hotplatform (MHP) was designed and fabricated. MHP is widely used in semiconductor gas sensor because of its low power consumption, small volume characteristics. The MHP is fabricated based on IC compatible MEMS technology. Micro-nano gas sensor was prepared through in-situ fabrication of tin dioxide using template method. The power consumption of the sensor is only 39 mW, and the response time is 2 s, and the sensitivity to 714 mg/m³ methane is as high as 1.19. Because of high signal noise ratio, the detection limit is estimated to be 18 mg/m³ through liner fit. The high performance and low cost sensor is expected to be widely used in industry and safety monitoring.

Key words: methane gas sensor; micro-hotplatform; tin dioxide in-situ fabrication; template method; micro/nano fusion

(上接第 39 页)

Preparation, Characterization, and Anticancer Evaluation of Inner Mongolia Radix Aconiti Kusnezoffii Polysaccharide Metal Complexes

ZHANG Xi¹, RUI Rui², LI Peipei¹, FENG Cuining¹, LEI Qiang¹, LONG Yue¹

(1. College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Department of Endoscopy, Xilinguole Meng Mongolian General Hospital, Xilinhaote 026000, China)

Abstract: By using water as extraction reagent, the polysaccharides in Radix Aconiti Kusnezoffii were extracted. The results showed that optimum extraction condition was 90℃, 4 h, and liquid to material ratio 1:50. Four polysaccharide complexes were prepared using four metal ions(Ca²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺) and polysaccharides from Radix Aconiti Kusnezoffii, respectively. All complexes were evaluated for biological activity against three human cancer cell lines (HepG2, MCF-7 and HT-29) by the standard MTT method, and the results showed that PRS-Cu possessed the highest growth inhibitory effects. The complex was characterized by UV, IR, CD, SEM, and TGA.

Key words: radix aconiti kusnezoffii; polysaccharide metal complex; preparation; characterization; anticancer activity