

# 室温工作双敏感膜 HSGFET 型 O<sub>3</sub> 传感器的研究

牛文成<sup>1</sup>, 孙学珠<sup>2</sup>, 吴小晔<sup>1</sup>, 李华伟<sup>1</sup>, 那兴波<sup>1</sup>, 俞梅<sup>1</sup>, 陈兴梧<sup>2</sup>, 张福海<sup>1</sup>, 谢建湘<sup>1</sup>

(1. 南开大学信息技术科学学院, 天津 300071; 2. 天津大学精密仪器与光电子工程学院, 天津 300072)

**摘要:** 本文研究室温下工作, 具有双敏感膜, 检测 ppb 范围内 O<sub>3</sub> 浓度的复合悬浮栅 FET (Hybrid Suspended Gate Field Effect Transistor 即 HSGFET) 型臭氧传感器。文中给出了四种固态 HSGFET 型臭氧传感器的实验结果, 发现具有 [KI/LaF<sub>3</sub>] 结构的传感器对 O<sub>3</sub> 有很好的响应特性; 实验结果与由开尔芬 (Kelvin) 探针得到的结果进行了比较。

**关键词:** 复合悬浮栅场效应管; 功函数; 双敏感膜; 臭氧传感器

**中图分类号:** TN379 **文献标识码:** A **文章编号:** 0372-2112 (2001) 05-0604-03

## HSGFET Ozone Sensor with Dual Sensitive Layer Operating at Room Temperature

NIU Wen-cheng<sup>1</sup>, SUN Xue-zhu<sup>2</sup>, WU Xiao-ye<sup>1</sup>, LI Hua-wei<sup>1</sup>, NA Xing-bo<sup>1</sup>,  
YU Mei<sup>1</sup>, CHEN Xing-wu<sup>2</sup>, ZHANG Fu-hai<sup>1</sup>, XIE Jian-xiang<sup>1</sup>

(1. Science Institute of Information technology Nankai University, Tianjin 300071, China;

2. Institute of Precision Instrument optoelectronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** This paper studies hybrid suspended gate FET (HSGFET) ozone sensor with dual sensitive layer for detecting ozone in ppb range at room temperature. From the results of our experiments for the four solid HSGFET ozone sensors, we found the sensor with [KI/LaF<sub>3</sub>] structure has excellent response to ozone. Results obtained by the HSGFET correspond to those obtained by the Kevin probe.

**Key words:** hybrid suspended gate FET; work-function; dual sensitive layer; ozone sensor

### 1 引言

随着 O<sub>3</sub> 使用范围的扩大, 特别是在生物医学和新兴家电中的广泛应用, 对 O<sub>3</sub> 的检测和控制已提到日程上来。由于国际上规定, 劳动环境中的 O<sub>3</sub> 浓度不得超过 100ppb<sup>[1]</sup>, 因此必须使用高灵敏度和高选择性的 O<sub>3</sub> 传感器对 O<sub>3</sub> 浓度进行监控, 以避免其他气体的交叉干扰。到目前为止, 可用于对大气中 O<sub>3</sub> 检测的 O<sub>3</sub> 传感器十分缺乏, 近来基于 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 电导型 O<sub>3</sub> 传感器的研制得到迅速的发展<sup>[2~4]</sup>, 特别是 AET 型 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> O<sub>3</sub> 传感器的研制成功<sup>[5,6]</sup>, 为 ppb 范围内的 O<sub>3</sub> 检测提供了有利的手段。但是由于其属于电导测量型, 传感器必须在高温 (300 以上) 下才能响应, 因此传感器均需要携带加热器, 不仅功耗大, 寿命短, 而且不便在生物医学和家电中使用以及室外携带测量。最近, 实验发现<sup>[7]</sup>, 有些 O<sub>3</sub> 敏感材料, 如碱性卤化物、贵金属和金属氧化物等, 这些材料吸附 O<sub>3</sub> 后, 不仅能引起材料的电导发生变化, 而且能使材料的功函数也发生相应的变化, 这种变化不象电导变化必须在高温下才能发生, 而在低温乃至室温下就会引起函数的可逆变化。本文正是根据这一实验结果, 提出并研制了基于敏感材料功函数变化的 FET

型 O<sub>3</sub> 传感器, 并且利用悬浮栅双敏感膜结构, 一层敏感膜制作在悬浮栅上, 利用功函数变化改变  $V_T$ , 另一层敏感膜制作在 FET 的绝缘栅上, 利用离子电荷的迁移改变  $V_T$  以使传感器  $V_T$  的变化量  $V_T = V_{T1} + V_{T2} = V_{MS} + Q_i/C_i$ , 以达到提高传感器灵敏度和稳定性的目的。由于双敏感膜均能在室温下对 O<sub>3</sub> 敏感, 因此研制出可在室温下工作的双敏感膜 HSGFET 型 O<sub>3</sub> 传感器, 并实现传感器的小型化、固态化和有源化。

### 2 传感器结构和原理

与 MISFET 结构相比, HSGFET 可以表示为 MAISFET (Metal - Air gap - Insulator - Semiconductor FET), 在绝缘栅与悬浮栅之间加了一层空气隙 (Air gap), 金属栅和敏感膜分别制作在悬浮栅的上下表面, 以使待测气体能直接与敏感膜接触, 并且实现了敏感膜和转换器分别制作, 而后复合的工艺过程, 克服了因工艺不相容而产生的不良影响。本文中转换器 FET 的绝缘栅上也制作了一层工艺相容的敏感膜, 实现了双敏感膜 HSGFET 结构。根据 MISFET 理论, 我们可以得到 n 沟 MAISFET

收稿日期: 2000-05-18; 修回日期: 2000-11-10

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 69876023); 天津市重点自然科学基金 (No. 993800611)

传感器的沟道电流  $I_{DS}$  的表达式. 当传感器工作在饱和区, 即  $V_{DS} \gg (V_{GS} - V_T)$  时, 则:

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu_e C_i (V_{GS} - V_T) V_{DS} \quad (1)$$

其中

$$V_T = V_{FB} + \frac{1}{C_i} [qN_{A0} (2\phi_{FP} + V_{SB})]^{1/2} + 2\phi_{FP} \quad (2)$$

当传感器的工作条件确定后, 式(2)中的第 2, 3 两项可以认为是不变的, 只有第 1 项平带电压  $V_{FB}$  中的敏感膜特性可随着环境气氛中的 O<sub>3</sub> 浓度而变化. 因:

$$V_{FB} = \frac{\phi_{MS}}{q} - \frac{Q_{SS} + Q_i}{C_i} \quad (3)$$

式(3)中的  $\phi_{MS}$  是由悬浮栅上的敏感膜与半导体的功函数差决定,  $Q_{SS}$ 、 $Q_i$  分别是半导体的界面态密度和绝缘体中电荷的等效面密度. 本文通过双敏感膜与 O<sub>3</sub> 起作用, 使  $\phi_{MS}$  和  $Q_i$  分别改变  $\phi_{MS}$  和  $Q_i$ , 则通过对  $V_T$  的测量实现了对 O<sub>3</sub> 浓度的检测.

$$V_T = V_{FB} = \frac{\phi_{MS}}{q} - \frac{Q_i}{C_i} \quad (4)$$

### 3 实验

#### 3.1 传感器的构成和制作

如图 1 所示, 传感器由悬浮栅和绝缘栅 FET 两部分组成. 两种敏感膜分别制作在悬浮栅的下表面和 FET 绝缘栅的上表面, 两种敏感膜之间的间隙厚度为 500 ~ 1000nm. 悬浮栅晶片选用电阻率为  $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  的 n 型单晶硅片; 在硅片的上下表面, 分别用热蒸发和射频溅射方法制作 Al 膜和 Pt 膜, 以用作传感器的栅电极和敏感膜.

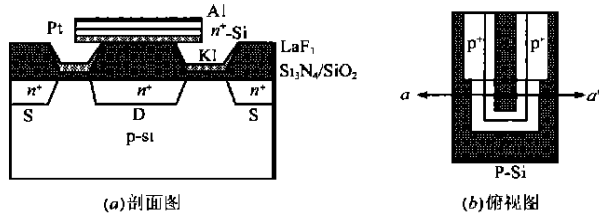


图 1 传感器芯片的剖面与俯视图

由于 I<sup>-</sup> 的极化率 (6.43) 大于 Br<sup>-</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 的极化率 (4.16 和 2.96)<sup>[8]</sup>, 因此选择 KI 作敏感膜比选择 KBr、KCl 等作敏感膜, 会产生更大的电子亲和势和功函数的变化, 文献 [7] 也证实了这一点. 为此, 在部分悬浮栅 Pt 膜上再涂覆 KI 作敏感膜, 以便与 Pt 敏感膜进行比较. 这样, 制作出 Al/n<sup>+</sup>-Si/Pt 和 Al/n<sup>+</sup>-Si/Pt/KI 两种结构的悬浮栅, 以备使用. 用平面工艺制作绝缘栅 FET, 绝缘栅采用 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 和 LaF<sub>3</sub> (表面掺入 Pt)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 两种结构. LaF<sub>3</sub> 膜用热蒸发法制作, 并通过工艺控制, 在 LaF<sub>3</sub> 膜的表面掺入适量的 Pt, 以作为敏感膜使用. 将两种悬浮栅和两种绝缘栅 FET 进行复合, 就得到了 Al/n<sup>+</sup>-Si/Pt/A/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/p-Si、Al/n<sup>+</sup>-Si/Pt/KI/A/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/p-Si、Al/n<sup>+</sup>-Si/Pt/A/LaF<sub>3</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/p-Si、Al/n<sup>+</sup>-Si/Pt/KI/A/LaF<sub>3</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/p-Si 四种 MAISFET 型 O<sub>3</sub> 传感器, 分别用 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、

3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup> 表示, 以供实验使用.

#### 3.2 测试电路的考虑

为了用传感器输出电压的变化量  $\Delta V$  来表示 O<sub>3</sub> 对  $V_T$  的影响, 传感器被设计在反馈模式下工作比较理想. 当  $V_{DS}$  不变时, 通过自动调节栅源电压  $V_{GS}$ , 以使沟道电流  $I_{DS}$  保持不变. 这时,  $V = V_{GS} = V_T$ , 由  $\phi_{MS}$  和  $Q_i$  决定. 测试中所用 O<sub>3</sub> 的产生与标定, 以及气体与温度测控系统参照文献 [6].

### 4 结果与分析

#### 4.1 传感器输出与 O<sub>3</sub> 浓度的关系

四种 MAISFET 型 O<sub>3</sub> 传感器在温度为 28 ℃、相对湿度为 45%RH 的 O<sub>3</sub> 气氛中, 输出电压  $V$  与 O<sub>3</sub> 浓度的关系如图 2 所示. 由图可见, 在 0 ~ 103ppb O<sub>3</sub> 浓度范围内,  $V$  随 O<sub>3</sub> 浓度的增加而增加, 在此范围内未见输出有饱和现象出现. 说明传感器可检测 O<sub>3</sub> 浓度的范围超过 100ppb.

由图 2 中的 3、4 曲线可以得到, 双敏感膜 3<sup>#</sup> 和 4<sup>#</sup> 传感器的灵敏度分别为 14.56mV/ppb 和 16.04mV/ppb, 均高于同一图中 1、2 曲线所给出的单敏感膜 1<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup> 传感器的灵敏度 2.31mV/ppb 和 8.29mV/ppb. 由于双敏感膜输出电压的变化量  $\Delta V$ , 是由 Pt 或 KI 膜功函数变化量  $\phi_{MS}$  与 LaF<sub>3</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 界面等效面电荷密度变化量  $Q_i$  迭加的结果. 当 O<sub>3</sub> 浓度变化相同时, KI 膜功函数的变化量大于 Pt 膜功函数的变化量<sup>[7]</sup>, 因此 4<sup>#</sup> 传感器大于 3<sup>#</sup> 传感器的灵敏度, 这与用开尔芬探针法得到的结果<sup>[7]</sup>相符.

#### 4.2 传感器对 O<sub>3</sub> 的响应特性

当待测气氛中 O<sub>3</sub> 浓度由一种状态变化到另一种状态时, 四种结构传感器对 O<sub>3</sub> 浓度变化的响应过程如图 3 所示. 可见, 双敏感膜的响应快于单敏感膜的响应. O<sub>3</sub> 浓度由 14ppb 变化到 80ppb 时, 传感器达到稳定输出所需的时间分别是 7min (1<sup>#</sup>)、4min (2<sup>#</sup>)、3min (3<sup>#</sup>) 和 2.5min (4<sup>#</sup>). 由高浓度变化到低浓度也有类似的结果.

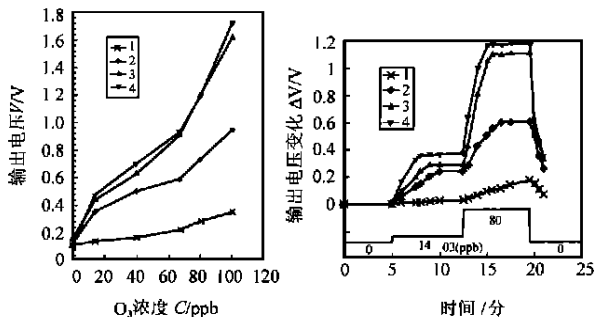


图 2 传感器输出电压与 O<sub>3</sub> 浓度的关系 (28 ℃, 45%RH). 1、2、3、4 曲线分别对应 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup> 传感器. 图 3 传感器在 25 ℃, 50%RH 的气体中对 O<sub>3</sub> 的响应特性. 1、2、3、4 曲线分别对应 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup> 传感器.

#### 4.3 传感器的稳定性及其湿度影响

将传感器置于 O<sub>3</sub> 浓度为 80ppb 的待测气体中, 连续工作 24 小时, 记录显示, 传感器输出电压基本不变. 当工作温度超过 70 ℃, 输出电压有下降趋势, 这可能是 KI 在高温下分解老

化所致.当气体湿度在 10%~50%RH 范围内时,传感器输出具有良好的稳定性;当湿度大于 50%RH 时,传感器输出有明显的下降.可见在通常的温度和湿度环境下,传感器可在较长时间内有比较稳定的输出.

## 5 结论

利用复合悬浮栅结构研究出四种不同膜构成的 FET 型  $O_3$  传感器.通过测试分析发现,双敏感膜 HSGFET 型  $O_3$  传感器,在响应灵敏度和响应时间方面均优于单敏感膜 HSGFET 型  $O_3$  传感器.实验表明,传感器在通常的温度和湿度范围内具有良好的稳定性和敏感特性.

## 参考文献:

- [ 1 ] 日本规格协会. JIS ハニトフノツド公害关系 [S]. 1985, 10:641.
- [ 2 ] T. Takada and K. Komatsu.  $O_3$  gas sensor of thin film semiconductor  $In_2O_3$  [A]. Proc. 4th. Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators [C]. Tokyo Japan, 1987: June 2-5: 693 - 696.
- [ 3 ] T. Takada, K. Suzuki and M. Wakane. Highly Sensitive Ozone Sensor [J]. Sensors and Actuators, 1993, B13-14: 404 - 407.
- [ 4 ] Y. Shimizu, T. Ibi and M. Egashira. Effect of thickness and additives on ozone sensing properties of  $In_2O_3$ -based sensors [A]. Proc. 7th. Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators [C]. Yokohama, Japan, 1993: June 7-10: 389 - 392.
- [ 5 ] W. Niu, C. Xu and L. Su. A study of highly sensitive  $In_2O_3$  thin-film  $O_3$  sensor [J]. C. J. of Electronics, 1997, 6(1): 73 - 76.
- [ 6 ] 牛文成, 徐春林, 等. 用  $In_2O_3$  薄膜制成的高灵敏度半导体  $O_3$  传感器 [J]. 传感技术学报, 1998, 1: 7 - 12.
- [ 7 ] T. Doll, J. Lechner, I. Eisede, K. Schierbaum, W. Göple. Ozone detection in the ppb range with work function sensors operating at room temperature [J]. Sensors and Actuators, 1996, B34: 506 - 510.
- [ 8 ] 温元凯, 邵俊. 离子极化导论 [M]. 合肥: 安徽教育出版社, 1988: 35 - 66.

## 作者简介:



牛文成 南开大学信息技术科学学院教授, 博士生导师. 现主要从事传感器技术与智能系统方面的研究与教学工作.