

文章编号:1007-4252(2008)02-0389-05

使用三氧化钨薄膜之苯气体传感器

李佳言¹, 张金龙², 林秋丰², 曾全佑², 傅龙明³(1. 大叶大学机械与自动化工程学系, 彰化 515; 2. 屏东科技大学车辆工程系, 屏东 912;
3. 屏东科技大学材料工程系, 屏东 912)

摘要:本文利用微机电(Micro-Electro-Mechanical Systems, MEMS)制程制作成三氧化钨薄膜苯气体传感器,其结构包含三氧化钨(WO₃)感测层、白金(Pt)指叉式电极(包括加热及感测两部分)。利用RF溅镀方式沉积出三氧化钨薄膜,再由退火处理来得到较多的孔洞结构来提升传感器的灵敏度,并使用蒸镀(E-beam)方式制作白金指叉式电极。再将微型传感器置于气体检测箱在200℃、250℃及300℃不同操作温度下观察苯浓度与感测层电阻值间的变化关系。

关键词:苯;三氧化钨;磁控溅镀;微机电制程;气体传感器

中图分类号:TN305 **文献标识码:**A

MEMS - based benzene gas sensor with WO₃ thin film

LEE Chia-yen¹, CHANG Chin-lung², LIN Chiu-feng², TSENG Chyuan-yow², FU Lung-ming³

(1. Department of Mechanical and Automation Engineering, Da - Yeh University, Chung - hua 515, China; 2. Department of Vehicle Engineering, Pingtung University of Science and Technology, Pingtung 912, China; 3. Department of Materials Engineering, Pingtung University of Science and Technology, Pingtung 912, China)

Abstract: This study presents a micro - electro - mechanical systems (MEMS) - based benzene gas sensor with WO₃ thin film, which incorporates WO₃ sensing layer and Pt electrodes (for heating and sensing). The WO₃ is deposited by sputtering process and then annealed to increase the cavity to enhance its sensitivity. The Pt electrodes are electron - beam evaporated on the sensing layer. The proposed gas sensor is tested at different temperatures (200℃, 250℃ and 300℃) to investigate the relation between the benzene concentration and resistivity of the sensing layer.

Key words: benzene; tungsten trioxide; sputter; MEMS; gas sensor

0 引言

氧化钨薄膜是个多功能性的材料,可用于制作气体传感器以侦测空气污染程度,也可用于侦测?

自于汽机?所排放的废气以及科技厂或是化工厂使用之毒性化学气体、氮氧化物及苯等气体^[1-4]。当环境中污染源逐渐增加,因此存在更多潜在的危害

收稿日期:2007-07-31; 修订日期:2007-09-22

作者简介:李佳言(1967-),男,博士,副教授(E-mail:cy@mail.dyu.edu.tw).

通讯作者:傅龙明,男,博士,副教授(E-mail:loudfu@mail.npust.edu.tw).

当气体污染事故发生时,严重时会造成人体健康的危害,如人员中毒、伤亡及区域环境遭受污染,如果不慎气体大量外泄,更会造成附近居民生命财产的损失^[4]。

本实验主要利用微机电制程制作微型苯气体传感器,将三氧化钨薄膜作为气体感测材料,借着待测气体和金属氧化物薄膜之间的吸附作用而导致感测组件电阻的变化来作为感测基础。

1 实验方法

本研究所设计加热电极部分,目的就是将气体传感器加热至所需的操作温度下,三氧化钨薄膜升温后,可提升传感器对苯气体之感测反应,并产生电性上的改变。薄膜传感器接触空气后,三氧化钨薄膜会和氧气产生反应,形成氧离子,最后氧离子吸附在薄膜表面形成肖特基能障,由于空间电荷不易移动,因而形成空间电荷层,因此薄膜表面能障提高,形成高电阻状态。但是当环境中存在苯气体并接触薄膜传感器时,此时三氧化钨薄膜表面因吸附这些气体而造成氧化反应,使得肖特基能障降低,而形成低电阻状态。利用此气体感测机制,以及电阻变化量可进行传感器之灵敏度测试。

本实验在溅镀的过程中通入氧气及氩气。使用靶材为圆饼状,直径 3 英寸,厚度 3.2mm。RF 来源由一最大输出功率 600 瓦之 RF Generator 产生,操作频率为 13.56 MHz,经过匹配系统将电磁场送至溅镀腔输出。本实验过程全部以 200W 的功率镀膜。制作完成的三氧化钨薄膜传感器至于气体检测箱接着再使用 LCR 量测其在不同浓度下的电阻变化值。而在气体传感器结构:由下而上依序为,以石英玻璃为底材、蒸镀上一层指叉式白金电极层、最后溅镀 WO_3 感测层(如图 1)。



Fig. 1 Structure of the Sensor element

图 1 传感器结构图

2 结果与讨论

本实验以三氧化钨薄膜做为感测材料,并结合白金电极制成气体传感器用来侦测苯气体。本文藉由微机电制程制作芯片上的指叉式图案,利用 RF 溅镀的方式沉积出三氧化钨薄膜感测层,以此方式进行镀膜,其参数条件可较易控制,且可以镀出均匀的薄膜。再藉由真空蒸镀机蒸镀出白金电极层。本文以溅镀时间的长短当作参数条件,再藉由扫描式电子显微镜(SEM)去观察其薄膜晶粒结构,用 X-Ray 绕射仪(XRD)去判定其晶体结构,使用原子力式电子显微镜(AFM)去扫描出薄膜 3-D 结构及表面粗糙度。实验以改变各种不同参数条件,如在感测的工作温度 200 ~ 300℃,对其感测性做测试,以下为本实验的分析结果。

2.1 三氧化钨薄膜之 SEM 图

图 2 为溅镀时间为 240min,比较热处理前后之三氧化钨状态,其 SEM 图如下,由图 2(a)与 2(b)两张 SEM 图的比较,可知退火后的晶体结构会有较多的裂缝的产生,而未退火的晶体结构裂缝并不多。

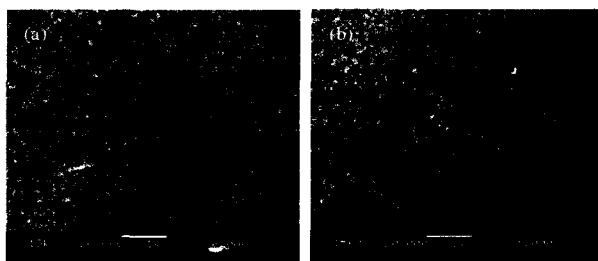


Fig. 2 SEM picture of sputtering 240min (a) not annealing and (b) annealing temperature 500℃ - 90 min

图 2 溅镀时间 240min 之 SEM 图 (a) 未退火 (b) 退火温度 500℃ - 90min

而在图 2(b)若利用较低倍数去看退火后的薄膜结构,可以很明显看出裂缝数目的增加,而退火 500℃ 恒温 90min 就是为了提高薄膜裂缝产生进而提升气体和感测层反应的机率,其传感器的灵敏度才会提升。

2.2 气体传感器之 AFM 图

本研究利用 AFM 接触式扫描 WO_3 薄膜试片,试片所扫描面积为 $20 \times 20 \mu\text{m}^2$,由图 3 可看出 WO_3 薄膜的 3-D 结构,可看出 RF 溅镀方式镀出的薄膜

非常均匀,在此研究中的 WO_3 薄膜的平均粗糙度为 11.4229nm 、均方根平均粗糙度为 22.2442nm 。



Fig. 3 AFM picture of sputtering 240min

图3 溅镀时间 240min 之 AFM 图

2.3 WO_3 之 X-Ray 绕射图

在 X-Ray 的绕射图中由图 4 所示,在 $2-\theta$ 角为 22.9 度时有一明显的波峰值,而在 33.5 度时有第二波峰值,由此可以确定薄膜为三氧化钨,所以三氧化钨薄膜镀 240min 会有较明显 WO_3 晶体结构。

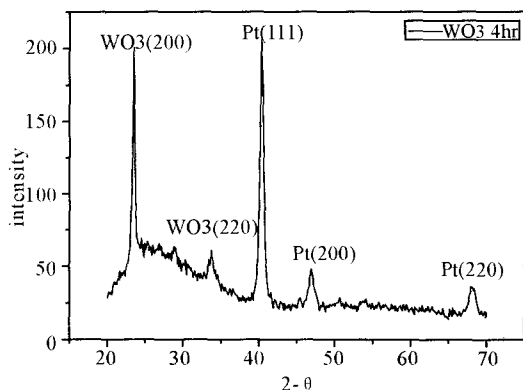


Fig. 4 X-Ray picture of sputtering 240 min

图4 溅镀时间 240min 之 X-Ray 图

2.4 气体感测试验

将传感器的工作温度设定在 200°C 、 250°C 及 300°C 下,分别对苯气体在特定浓度的情形下对其感测性作测试。在传感器的感测性上,定义灵敏度以方便表示。由于为液体苯,待其挥发成为气体始可感测,故可利用理想气体方程式 $PV = nRT$ 先求出苯气体体积,再除以气体检测箱体积 0.294m^3 可求得 ppm 之值。

试验中温度为 25°C ,苯分子量为 78.11 ,比重为

0.879 ,带入 $PV = nRT$ 式中。如此即可计算出苯气体浓度压力,将此压力换算于大气压力中,即可得到相对应之气体浓度值。因气体理想方程式 V 为体积,因此要取得实际苯液体质量时则需除上苯之比重。若要使测试空间内产生 1ppm 浓度的苯气体,则需加入 $1.14\text{ }\mu\text{g}$ 的苯液体。

本文和文献[2]比较:皆以微机电制程制作三氧化钨薄膜苯气体传感器之研发与感测性质研究,相异点在于感测层顺序不同,本文是在石英玻璃基材表面先蒸镀一层白金电极层接着再溅镀一层三氧化钨薄膜;本实验所制作的微型苯气体传感器已从侦测高浓度苯气体(根据文献[2]所描述,其最低侦测浓度是 200ppm),进而提升其感测性质,使传感器最低侦测浓度可达到 0.2ppm 。

在传感器加热功率与温度之关系可由图 5 可知,消耗功率与温度呈线性关系。当功率加至 5W 时,即可得到 300°C 的工作温度;而气体传感器在不同工作温度下和电阻值的变化关系如图 6 可知,传

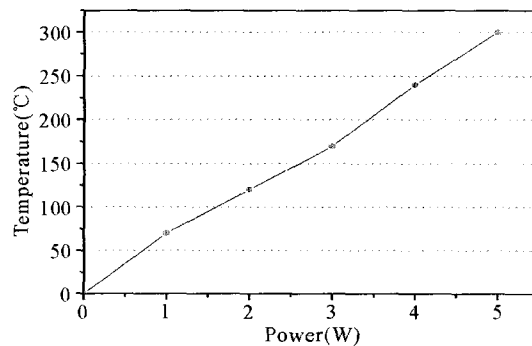


Fig. 5 Relational picture of heating power and temperature

图5 传感器加热功率与温度关系图

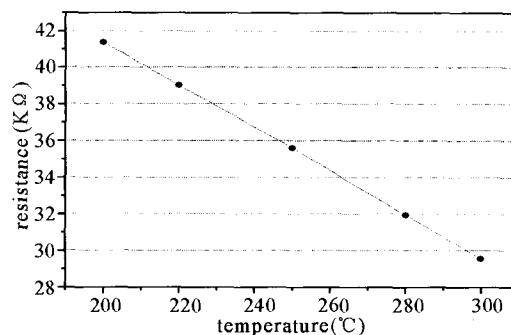


Fig. 6 Initial resistance value of the sensor under 200°C , 250°C 与 300°C

图6 传感器在 200°C 、 250°C 与 300°C 工作温度下之起始电阻值

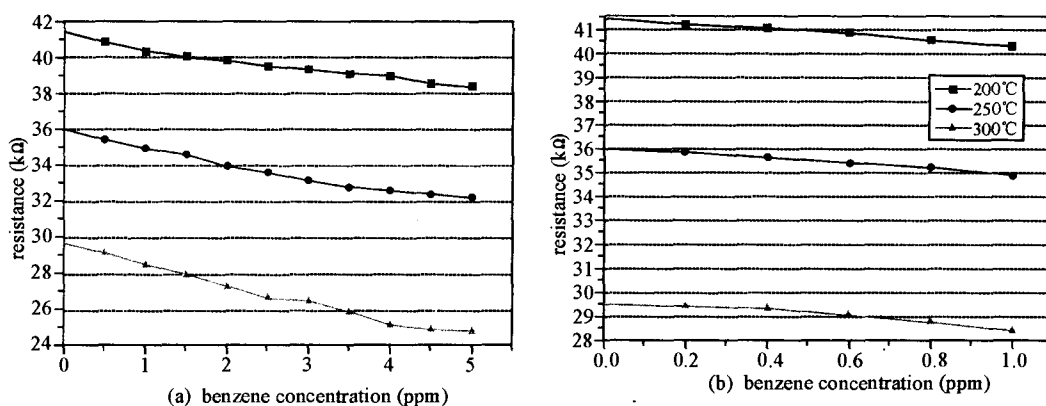


Fig. 7 Relational picture of benzene concentration and resistance value (a) 1-5 ppm and (b) 0.1-1 ppm under different work temperature

图 7 传感器在不同工作温度下对苯气体浓度与传感器电阻关系(a) 1-5 ppm (b) 0.1-1 ppm

感器在 200℃、250℃、300℃ 下其起始电阻值分别是 41.36KΩ、35.92 KΩ、29.56 KΩ，所以较高的工作温度下，其起始的电阻值会越低。

在气体浓度与传感器电阻之关系，文献上 [4] 利用微机电制程制作之三氧化钨薄膜苯气体传感器结构的侦测级极限值为 2 ppm，而本分析所制作之苯气体传感器其由侦测值可从 1000 ppm 至 0.2 ppm，由图 7 可知，本文已经将苯气体感测浓度降低至 1-5ppm 甚至最低侦测浓度到 0.2ppm。

在图 7 中，当三氧化钨感测层接触到苯气体时，电阻值会下降。三氧化钨薄膜属于 n-type 型半导体传感器，当感测气体存时，此时三氧化钨薄膜表面因吸附这些气体而造成氧化反应，使得能障电压降低，而呈低电阻输出。由图 7(a) 与 7(b) 可知苯浓度和电阻值呈线性关系，而图 7(a) 苯浓度及电阻值之间的斜率比图 7(b) 的斜率来的高，由此可知 1-5ppm 的气体感测比 0-1ppm 感测来的好。

在温度与传感器灵敏度之关系中，电阻变化量的定义 $\Delta R = R_{air} - R_i$ ， R_{air} 是在空气中所侦测到的电阻值； R_i 则是在感测气体中所侦测出的电阻值，而 ΔR 正比于 S (灵敏度)，所以 ΔR 越大灵敏度越好。由图 8、9，可观察到越高的工作温度其电阻值变化量越高，显出有较高的灵敏度，而且随着浓度增加电阻值变化量越高则灵敏度越高，由图可知 300℃ 是较佳的操作温度。

3 结论

本研究借着微机电制程制作出微型苯气体传感器，白金电极的部份藉由蒸渡方式制作，三氧化钨薄

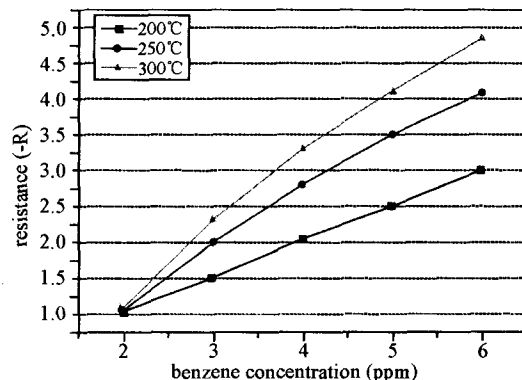


Fig. 8 Variation of resistance value under 200℃、250℃、300℃ (Benzene concentration 2-6ppm).

图 8 传感器在 200℃、250℃ 与 300℃ 工作温度下对苯气体 (2-6ppm) 下的电阻值变化量

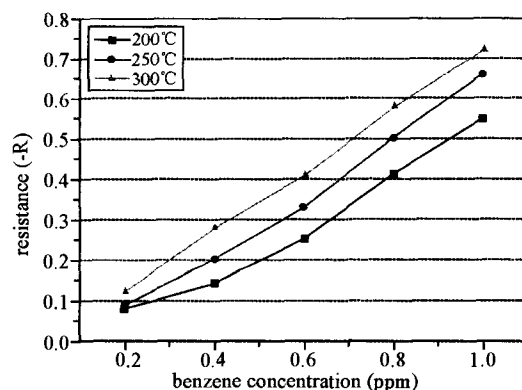


Fig. 9 Variation of resistance value under 200℃、250℃、300℃ (Benzene concentration 0-1ppm).

图 9 传感器在 200℃、250℃ 与 300℃ 工作温度下对苯气体 (0-1ppm) 下的电阻值变化量

膜则藉由 RF 溅镀法制作，最后将传感器置于气体检测箱内在不同工作温度 (200℃、250℃、300℃) 下

测量有机气体苯在不同浓度(0 - 1ppm 及 1 - 5ppm)下其电阻值变化关系,来找出最佳工作温度并定义浓度与电阻值之间关系曲线。

本文将结论整理出以下几点:

(1)传感器的结构有三层,第一层为石英玻璃底材、第二层为白金电极层、第三层为三氧化钨薄膜感测层。

(2)溅镀后之三氧化钨薄膜可发现在 240min 的溅镀时间所得到的晶体结构比较明显,且经过热处理后之薄膜表面裂缝也增加,由于经过 500℃, 90min 的退火热处理后,三氧化钨薄膜会由平坦的结构转为表面粗糙的多晶结构。

(3)当工作温度提高时,则气体传感器的初始电阻值电阻值则会降低。

(4)本研究所制作的微型苯气体传感器已从侦测高浓度苯气体,进而提升其感测性质,使传感器最低侦测浓度可达到 0.2ppm。

(5)气体传感器在对于工作温度愈高则传感器响应时间则愈短。

(6)气体传感器工作温度操作在 300℃ 时拥有较佳的灵敏性。

参考文献:

- [1] Penza M, Tagliente M A, Mirengi L, *et al.* Tungsten trioxide (WO_3) sputtered thin films for a NO_x gas sensor [J]. *Sens Actuators B Chem*, 1998, **50**(1): 9 - 18.
- [2] Lemire C, Dave B B, Al Mohammad A, *et al.* magnetron sputtering deposition of WO_3 thin films [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2002, **84**(1): 43 - 48.
- [3] Ivanov P, Hubalek J, Malysz K, *et al.* A route toward more selective and less humidity sensitive screen - printed SnO_2 and WO_3 gas sensitive layers [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2004, **100**(1 - 2): 221 - 227.
- [4] Hubálek J, Malysz K, Práek J, *et al.* Pt - loaded Al_2O_3 catalytic filters for screen - printed WO_3 sensors highly selective to benzene [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2004, **101**(3): 277 - 283.