



文章编号:1671-251X(2016)03-0016-05 DOI:10.13272/j.issn.1671-251x.2016.03.004
丁恩杰,马洪宇.微纳甲烷传感技术的研究[J].工矿自动化,2016,42(3):16-20.

微纳甲烷传感技术的研究

丁恩杰^{1,2}, 马洪宇^{1,2}

(1. 中国矿业大学 物联网(感知矿山)研究中心, 江苏 徐州 221008;
2. 中国矿业大学 感知矿山国家地方联合工程实验室, 江苏 徐州 221008)

摘要:针对矿山物联网发展对甲烷传感器低功耗、微型化、低成本的设计要求,对一种基于微纳米技术的载体催化燃烧式甲烷传感器展开研究,着重介绍了该种甲烷传感器的微加热器及低维甲烷传感方面的研究现状及相应成果,并介绍了一种新型金属-绝缘体-金属结构的金属氧化物半导体甲烷传感器。该种甲烷传感器具有功耗低、体积小等特点,符合矿山物联网的发展需求。

关键词:甲烷传感器;微纳米技术;微加热器

中图分类号:TD672 文献标志码:A 网络出版时间:2016-03-07 15:13
网络出版地址:<http://www.cnki.net/kcms/detail/32.1627.TP.20160307.1513.004.html>

Research of mico/nano methane sensing technology

DING Enjie^{1,2}, MA Hongyu^{1,2}

(1. IoT Perception Mine Research Center, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China; 2. State and Local Joint Engineering Laboratory of Perception Mine, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

Abstract:For design requests of low power consumption, miniaturization and low cost about methane sensor because of development of mine Internet of things, a carrier catalytic combustion type methane sensor based on mico/nano meter technology was researched. Existing research status and corresponding achievements of the methane sensor were introduced in details on inspects of microheaters and low-dimensional methane sensing, and a metal oxide semiconductor methane sensor with a new metal-insulator-metal structure was introduced. The methane sensor has characteristics of low power consumption and miniaturization, which meets with development requests of mine Internet of things.

Key words: methane sensor; micro/nano meter technology; microheater

0 引言

瓦斯是煤矿生产中的重大危险源。甲烷是瓦斯气体的主要成分,占90%以上。检测煤矿瓦斯浓度通常指检测甲烷的浓度。甲烷传感器在煤矿瓦斯防

治、灾害预警、保障安全生产和事故调查中用于检测煤矿瓦斯浓度,具有重要作用。成熟的甲烷检测方法主要有催化燃烧法、半导体气敏法、光谱吸收法、气相色谱法、光栅、热导等^[1-6]。在环境恶劣的煤矿井下(表现为湿度大、空气中悬浮杂质(如煤尘等)含

收稿日期:2015-12-28;修回日期:2016-02-26;责任编辑:李明。

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划资助项目(2012BAH12B01)。

作者简介:丁恩杰(1963—),男,山东青岛人,教授,博士,博士研究生导师,研究方向为矿山物联网技术、监测监控与故障诊断, E-mail: enjied@cumt.edu.cn。

量高),目前大多采用载体催化燃烧式甲烷传感器、热导式甲烷传感器。其他类型如光干涉甲烷传感器、激光甲烷传感器、红外甲烷传感器、光纤甲烷传感器等,因成本较高、功耗大而较少应用;气相色谱分析仪检测精度高,但其结构复杂,体积大,检测过程复杂,目前主要用于实验室分析。

作为矿山物联网的核心器件,传感器尤其是甲烷传感器正朝着低功耗、微型化方向发展。微纳米技术为甲烷传感器的低功耗、微型化、低成本设计提供了可能。本文主要研究基于微纳米技术的载体催化燃烧式甲烷传感器,分析了其微加热器、低维甲烷传感以及基于微纳新结构的甲烷传感器。

1 微加热器

微型气体传感器是集物理性能、化学性能、电性能于一体的微电子器件,通常要达到相应的高温才能实现气体检测功能,且其性能依赖于微加热器的加热温度。因此微加热器是微型气体传感器中的主要研究内容。

微加热器也称为微加热板,其决定了微型气体传感器的功耗、灵敏度等性能指标。目前多采用铂作为微型气体传感器的加热材料,此外还可采用NiFe合金、SiC膜、多晶硅、单晶硅、钨、MOSFET等^[7]。承载加热材料的多为氧化硅、氮化硅等硅基材料,也可采用低温共烧陶瓷、氧化铝陶瓷等^[8]。目前已研究出多种结构形式的微加热器。早期的微型气体传感器加热结构为在硅刻蚀后形成的 LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition, 低压化学气相沉积)氮化硅等薄膜上制备金属加热电阻,并在其上制备催化剂载体和催化剂^[9]。该种微型气体传感器上还设计有温度传感器。因硅衬底热导率高,为降低功耗,可采用硅加工技术去除加热电阻下方的硅以形成隔热薄膜。图 1 为一种采用硅背面湿法刻蚀的微型气体传感器结构^[10]。此后逐渐研发了四支撑臂连接支撑的悬空加热器、桥式悬空加热器,如图 2 所示。2 种微加热器均采用正面湿法刻蚀加工,所需刻蚀窗口较小,硅片面积利用率高。

中国在微加热器研究方面取得了众多成果。董华霞^[11]提出并制备了用于甲烷检测的基于微电子加工工艺的平面型载体催化元件。中科院上海微系统与信息技术研究所^[12]研发了3D凹槽式微加热

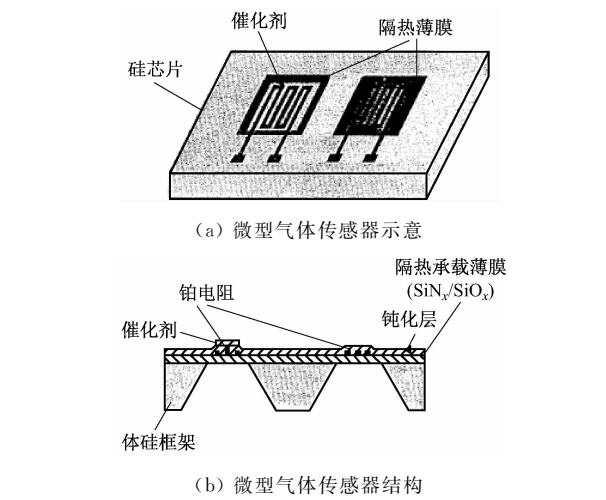


图 1 硅加工微型气体传感器

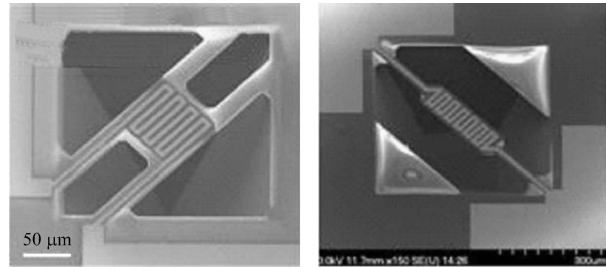


图 2 微加热器的支撑结构形式

器,如图 3 所示。该微加热器采用硅正面湿法刻蚀加工,其加热电阻制备于硅刻蚀所形成的硅凹槽中。大连理工大学提出一种采用与 CMOS 加工工艺兼容的钨为加热材料的微加热器,如图 4(a)所示。该微加热器采用硅正面湿法刻蚀加工,用于制备半导体金属氧化物气体传感器。由于金属氧化物半导体材料需要 2 个电极,所以该微加热器具有 4 个支撑臂,其工艺流程如图 4(b)所示^[13]。

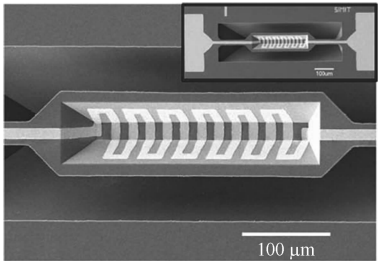
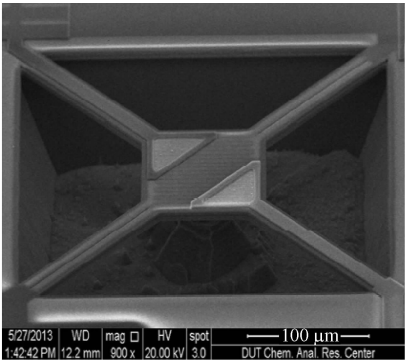
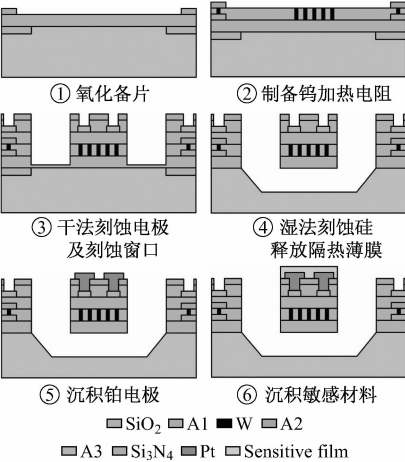


图 3 3D 凹槽式微加热器 SEM 照片

国外研究者提出了一种以铂为加热材料、采用多孔硅湿法刻蚀而成的微加热器,图 5(a)为该微加热器 SEM 照片,图 5(b)为制备有催化剂载体的传感元件照片^[14-15]。多孔硅湿法刻蚀是从硅正面进行湿法刻蚀,属于硅正面刻蚀方法。图 6 为基于 SOI CMOS MEMS 工艺加工的微加热器,其以钨为加

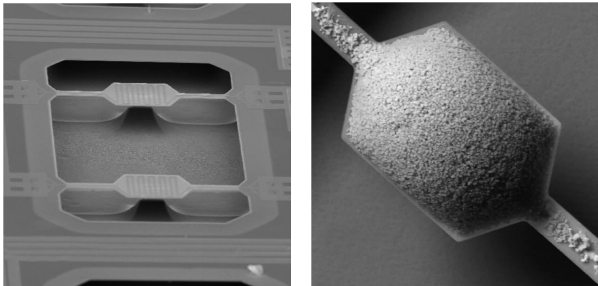


(a) SEM 照片



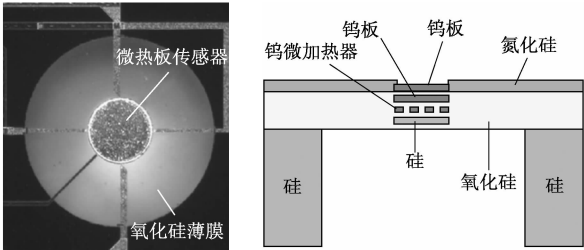
(b) 工艺流程

图 4 钨微加热器及其传感器工艺流程
热材料,从衬底背面采用干法硅深刻蚀工艺加工至埋层 SiO₂ 释放出热隔离薄膜,其结构如图 6(b) 所示^[16]。



(a) SEM 照片 (b) 传感元件照片

图 5 基于多孔硅湿法刻蚀的微加热器



(a) SEM 照片 (b) 结构

图 6 基于 SOI CMOS MEMS 工艺加工的微加热器

微加热器将电能转换为热能。对于微型气体传感器而言,其微加热器的研究尚面临很多挑战。要实现微加热器的高温低功耗,关键是限制热量的散失,一般需要较长的支撑悬梁。但支撑悬梁过长,则微加热器的机械强度将难以保证,因此必须选择一个合适的长宽比。对于相同的膜区温度,减小加热膜区的面积可直接减小气体传导的热散失,从而降低功耗。但加热膜区过小会影响微型气体传感器的探测灵敏度,因此在功耗和灵敏度之间进行平衡时,需要考虑加热膜区面积这一因素。微加热器一般具有明显的温度梯度,在负载催化剂载体前后其温度分布会发生明显改变。而微型气体传感器的催化剂或敏感材料需要较均匀的温度分布,这就要求微加热器具有合适的温度分布,以保证在负载催化剂载体及催化剂后有良好的气体传感性能。同时由于加热催化剂载体的需要,负载催化剂载体后的功耗比没有负载催化剂载体时大很多,该问题需要深入研究。应用金属作为加热材料可精确控制温度,但通常难以实现高温过程,因此对需要高温的气体检测而言,选择何种加热金属也是一个必须考虑的问题。

2 基于低维材料的甲烷传感技术

传统的金属氧化物半导体材料,如氧化锌、氧化锡等稳定性及选择性差,较难满足气体传感的需要。通常需要掺入合适的材料,如含有贵金属催化剂的 Al₂O₃、氧化硅、氧化锆,或将上述材料制成过滤层等来提高传感性能。也可应用 BaSnO₃, Ga₂O₃, CaZrO₃/MgO, MnO₂ 等来解决气体传感的选择性和稳定性问题。图 7 为采用 Ni₂O₃ 修饰 SnO₂ 颗粒薄膜的甲烷传感器工艺^[17]。该工艺采用多壁碳纳米管辅助 Ni 沉积,在 Ni 氧化过程中去除碳纳米管。

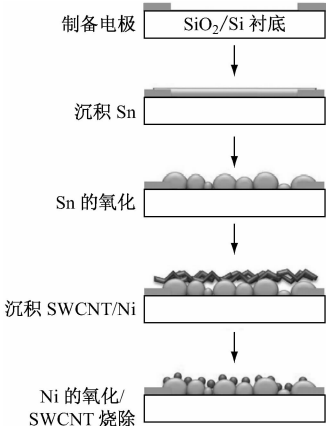


图 7 Ni₂O₃ 修饰的 SnO₂ 颗粒薄膜的甲烷传感器工艺

通常,金属氧化物半导体甲烷传感器和催化载体式甲烷传感器需要加热到 400 °C 甚至更高温度才能获得期望的传感性能,为此需要消耗较大的功率。为了降低功耗,许多新型低维材料如碳纳米管、石墨烯等引入甲烷传感研究领域^[18-19],并通过实验发现这些材料仅需较低的加热温度甚至在室温下就对甲烷具有敏感性,如水热法制备的 SnO₂ 纳米柱在相对较低的加热温度(100 °C)下对低浓度甲烷敏感且响应时间较短(13 s)^[20]。图 8 为一种单壁碳纳米管负载钯的室温甲烷传感器,负载有钯的单壁碳纳米管分散在叉指电极上,并利用叉指电极检测碳纳米管电阻的变化^[21]。负载钯的多壁碳纳米管在室温下也对甲烷具有较高的灵敏度^[22]。侯若男等^[23]研究了氧化石墨烯及热还原产物对甲烷与氢气的敏感性能,发现不同条件制备的产物对甲烷具有一定的互补敏感特性。研究发现,VO₂ 纳米薄膜在室温下也对甲烷有敏感特性^[24]。上述低维材料在甲烷传感方面显示了良好的敏感性,但响应时间普遍较长。

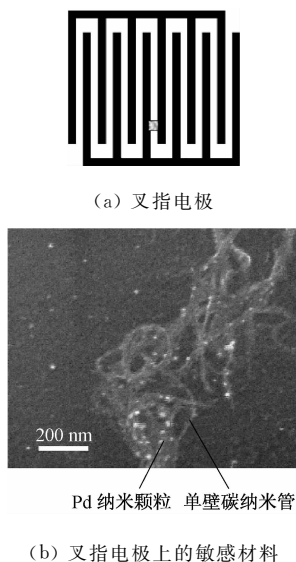


图 8 叉指电极上制备负载钯的单壁碳纳米管甲烷传感器

3 基于新结构的微型甲烷传感器

金属氧化物半导体微型甲烷传感器及催化载体微型甲烷传感器通常在微加热器上制备金属氧化物材料或催化载体与催化剂,图 5(b)即为在微加热器上制备有催化载体材料的传感元件。通常制备在微加热器上的金属氧化物半导体材料使用叉指电极进行气体敏感特性传感。与该传统结构不同,图 9 给出了一种制备在微加热器上的基于氧化锌的新型 MIM(金属-绝缘体-金属)结构的金属氧化物半导

体甲烷传感器^[25]。针对外加电场影响催化燃烧式甲烷传感器输出灵敏度特性的研究^[26]将有助于对一些易燃气体的识别。这些新结构与新效应、新原理相结合,有可能产生良好的甲烷传感特性。

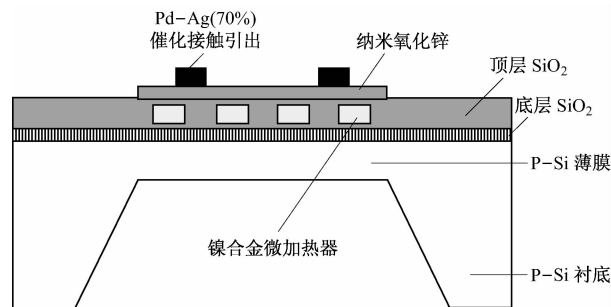


图 9 新型的 MIM 结构甲烷传感器

4 结论

(1) 甲烷等气体传感器所需的微加热器已有多种结构形式,可采用不同的工艺加工,为基于微纳技术的甲烷传感器的产品化奠定了重要基础。

(2) 低维材料的甲烷敏感新特性以及基于新结构和新原理的微型甲烷传感器值得进一步研究和挖掘。

(3) 采用微电子、微机械加工和纳米薄膜等新型材料与技术研究加工基于新原理、新结构的微型甲烷传感器具有体积小、自动化和批量化生产优势,具有良好的智能化、移动化、集成化、网络化基础,符合未来传感器发展的趋势。

参考文献:

- [1] 柴化鹏,冯锋,白云峰,等. 瓦斯传感器的研究进展[J]. 山西大同大学学报:自然科学版, 2009, 25(3): 27-31.
- [2] 李巍,黄世震,陈文哲. 甲烷气体传感元件的研究现状与发展趋势[J]. 福建工程学院学报, 2006(1): 4-8.
- [3] 李建昌,韩小波,韩娜,等. SnO₂ 复合薄膜甲烷气敏传感器研究进展[J]. 真空科学与技术学报, 2010, 30(6): 641-650.
- [4] 马金鸣,王魏男,李小伟,等. 均匀沉淀法制备高性能催化燃烧式甲烷传感器[J]. 传感技术学报, 2011, 24(11): 1522-1525.
- [5] 丁海东,赵宇龙,孙智. 氧化物半导体甲烷传感器研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2005, 33(7): 69-71.
- [6] 黄为勇,童敏明,任子晖. 采用热导传感器检测气体浓度的新方法研究[J]. 传感技术学报, 2006, 19(4): 973-975.

- [7] 何秀丽,南金,戴国瑞. 气体传感器阵列中微加热器的发展现状[J]. 半导体杂志,1998,23(4):34-39.
- [8] KITA J, TETTIG F, MOOS R, *et al.* Hot plate gas sensors-are ceramics better? [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2005, 2(5): 383-389.
- [9] GALL M. The Si planar pellistor: a low-power pellistor sensor in Si thin-film technology [J]. Original Sensors and Actuators B: Chemical, 1991, 4(3/4):533-538.
- [10] ZANINI M, VISSER J H, RIMAI L, *et al.* Fabrication and properties of a Si-based high-sensitivity microcalorimetric gas sensor[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 1995, 48(3): 187-192.
- [11] 董华霞. 具本安特性的平面型载体催化甲烷传感器的研究[J]. 云南大学学报:自然科学版,1997,19(2): 143-146.
- [12] XU L, LI T, WANG Y L. A novel three-dimensional microheater [J]. IEEE Electron Device Letters, 2011, 32(9):1284-1286.
- [13] LI Y, YU J, WU H, *et al.* Design and fabrication of a CMOS-compatible MHP gas sensor [J]. AIP Advances, 2014, 4(3):501-522.
- [14] FÜRJES P, VIZVÁRY Z, ÁDÁM M, *et al.* Thermal investigation of micro-filament heaters [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2002, 99(1/2): 98-103.
- [15] BARSONY I, ADAM M, FÜRJES P, *et al.* Efficient catalytic combustion in integrated micropellistors [J]. Measurement Science and Technology, 2009, 20(12):314-317.
- [16] HANEEF I, BURZO M, ALI Z S, *et al.* Thermal characterization of SOI CMOS micro hot-plate gas sensors [C]// The 16th International Workshop on Thermal Investigations of ICs and Systems, London, 2010: 1-4.
- [17] VUONG N M, HIEU N M, HIEU H N, *et al.* Ni₂O₃-decorated SnO₂ particulate films for methane gas sensors [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 192(3): 327-333.
- [18] POONIA M, MANJULADEVI V, GUPTA R K, *et al.* Ultrathin films of single-walled carbon nanotubes: A potential methane gas sensor [J]. Science of Advanced Materials, 2015, 7(3):455-462.
- [19] WU Z, CHEN X, ZHU S, *et al.* Room temperature methane sensor based on graphene nanosheets/polyaniline nanocomposite thin film [J]. Sensors Journal IEEE, 2013, 13(13):777-782.
- [20] AMUTHA A, AMIRTHAPANDIAN S, PRASAD A K, *et al.* Methane gas sensing at relatively low operating temperature by hydrothermally prepared SnO₂ nanorods [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2015, 17(7):1-12.
- [21] LU Y, LI J, HAN J, *et al.* Room temperature methane detection using palladium loaded single-walled carbon nanotube sensors [J]. Chemical Physics Letters, 2004, 391(4/5/6):344-348.
- [22] LI Y, WANG H, CHEN Y, *et al.* A multi-walled carbon nanotube/palladium nanocomposite prepared by a facile method for the detection of methane at room temperature [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008, 132(1):155-158.
- [23] 侯若男,彭同江,孙红娟,等. 氧化石墨烯及热还原产物对 CH₄ 和 H₂ 的敏感性能研究[J]. 功能材料, 2015,46(16):16079-16085.
- [24] PRASAD A K, AMIRTHAPANDIAN S, DHARA S, *et al.* Novel single phase vanadium dioxide nanostructured films for methane sensing near room temperature[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 191:252-256.
- [25] BHATTACHARYYA P, BASU P K, BASU S. Methane detection by nano ZnO based MIM sensor devices [J]. Sensors and Transducers, 2011, 10: 121-130.
- [26] TONG Z, TONG M M, MENG W, *et al.* Inflammable gas mixture detection with a single catalytic sensor based on the electric field effect [J]. Sensors, 2014, 14(4): 6409-6418.