

# 敏感材料和固态传感器的发展

关定华

(中国科学院声学研究所)

## 摘 要

本文介绍当前敏感材料和固态传感器发展的情况。新型敏感材料和新工艺的出现,使传感器不断趋向于微型化、智能化,而且性能也愈来愈好。固态传感器是当前主要发展方向。文中介绍了半导体传感器、固体陶瓷传感器、功能有机薄膜传感器、光纤传感器、表面波传感器和复合敏感材料传感器等方面的发展。在半导体传感器中着重介绍当前新兴的微机械加工技术和利用微机械加工技术及大规模集成电路技术发展出的智能传感器。

传感技术是信息社会的技术基础之一。传感器能将各种需要测量的物理量、化学量、生物量等转变为易于放大、传输、处理、运算、记录的电信号或其他信号。传感技术是当前发展最快、新兴科学技术之一。传感器在开始发展时主要是结构型,后来逐步向物性型发展。就传感器的制造来说,从利用材料的体效应,发展到利用表面和界面效应;从块状材料到薄膜;从单层薄膜到多层薄膜;从单一材料到多种复合材料;从单一敏感功能向集成化、多功能化和智能化发展。固态传感器是当前发展的主要方向。

各种高纯的和特殊的敏感材料的发展和新工艺的应用,特别是微机械加工技术和各种薄膜技术的发展,使传感器不断微型化,而且有更高的性能。

固态传感器包括半导体传感器、陶瓷传感器、光纤传感器、功能有机薄膜传感器、表面声波(SAW)传感器、复合材料传感器等。

## 一、半导体传感器

半导体传感材料在固态传感器中应用最广,发展最快。使用的材料主要是单晶硅、锗、砷化镓、SOI材料、SOS材料、非晶敏感材料、超薄层材料等。

单晶硅是目前最重要的半导体敏感材料,

它不但有良好的电学性能,而且有良好的机械性能,可用来做各种传感器。例如,利用光电、光导和光-磁-电效应可测量辐射信号,从 $\gamma$ 射线到红外辐射。用金属-绝缘体-硅的结构还可以做成图象敏感元件,目前CCD摄像管已得到广泛的应用。利用压阻和侧向光电效应可以测量力、压力、加速度、角位移和气体的速度和流量。利用电导率的温度依赖关系可以测量温度。利用霍尔效应和磁阻效应可以测量磁矢量。

III-V族化合物半导体材料如砷化镓及其相关化合物是重要的传感器材料。用它可制成光敏、磁敏等传感器(如霍尔传感器、光检测传感器等)。

SOI(绝缘衬底上生长多晶硅)材料是制造三维器件的关键之一。

SOS(蓝宝石上硅外延)材料,可以制造耐酸、耐高温、抗辐射的压力传感器。

非晶敏感材料发展比较快,是一个新的动向,因为它在可见光范围内的吸收系数比单晶硅的大,有较大的机械强度和粘附性,制造简单,成本低,而且对光波长的敏感范围与人眼相差不多,更适于制造光敏传感器。

半导体超薄层和超晶格敏感材料的兴起是一个重大的进展。超薄层是指只有几十个至几个原子层厚度的薄层。目前还可以生长单原子

层、亚原子层,这使得我们可以人为地做出各种各样特性的敏感材料。用这种技术可以发展超晶格材料,做法是两种材料交替生长,每层几十个原子层,这就在原来的晶格周期性上加上周期性。

传感器的重要发展方向是集成化和智能化。所谓集成化,一方面是把多个或多种传感器做在一起,另一方面是把传感器和信号处理电路做在一起。硅单晶可以做传感器,又可以做大规模集成电路,所以很适合用来制造带信号处理电路的传感器,这种传感器又称为智能传感器。这种传感器可以节省仪表,改进传感器的性能如非线性、交叉灵敏度、零点漂移、频率特性等。由于传感器和电路做在一起,不容易受外界干扰。这种传感器体积小,用和大规模集成电路类似的工艺,可以大批量生产,造价低,是一个重要的发展方向。

为了在硅片上制造智能传感器,最近发展了一种工艺,叫做微机械加工。使用微机械加工技术,可以在硅片上做出极其细微的沟、槽、孔、膜、悬臂梁、共振腔等,构成微形传感器。微机械加工的第一步是在硅片表面上生长一薄层氧化硅,再加一层感光胶,然后盖上掩膜,通过紫外线曝光,定影后去掉曝光或非曝光部分,放入氟氢酸溶液中腐蚀掉没有感光胶覆盖的氧化硅,以形成氧化硅的掩膜。第二步是用掩膜进行腐蚀。在微机械加工中使用各向异性的腐蚀液,在晶格上各个方向由于腐蚀速度不同,可以形成有棱有角的形状。这样可以把没有掩膜覆盖的硅片腐蚀成三维的沟、槽、悬臂梁等,然后再把氧化硅去掉。如果要制膜片,则可在硅片的一面制成一个不受腐蚀的掺硼层,从另一面腐蚀这个晶片达掺硼层,形成膜片。如果在背面有二氧化硅的凸形掩膜,则形成下面是掺硼层构成的膜片,上面是二氧化硅的悬臂梁。这种加工方法真是鬼斧神工,比在米粒上刻字还要巧,既快,又便宜。在一个硅片上一次可以做成几百个这样的结构。

在这种结构上用微电子学方法加上“导线”、“电阻”,就可以形成传感器。为了制造微

型的器件,除通常使用的二维光刻技术之外,还发展了三维的光刻技术。可以做一个直径小于 $10\mu\text{m}$ 的小型硅探头,并在这个探头上做出微型的诸如 ISFET 之类传感器。用这种传感器可以探测细胞内的离子浓度或 MOS 电路的内部电压。现在举几个例子说明用微机械加工方法制成的传感器。

### 1. 加速度计

用微机械加工方法制成平底槽和悬臂梁,在悬臂梁上镀一层金属膜,这个膜和下面掺硼的槽底形成电容器的两个极板。在悬臂梁的自由端镀上一小块金作为重物。当硅片突然运动时,金块的惯性使梁弯曲,改变空气隙的厚度,也就改变了电容量。这种传感器的输出是与加速度成正比的电压,灵敏度为  $2\text{mV/g}$ 。这样就需要有放大器。这放大器可用微电子学方法做在同一硅片上,否则电容很小,电容变化也很小,这种变化就会淹没在电缆的分布电容的随机变化之中。

### 2. 振动传感器

用微机械加工制成一系列长短不同的悬臂梁,每个悬臂梁有自己的固有频率。振动传感器即由这些悬臂梁构成。

### 3. 压力传感器

有电容式和压阻式两种。压阻式传感器薄膜上的电阻值随薄膜弯曲发生变化。膜的厚度约  $10\text{--}50\mu\text{m}$ ,也可以更薄。电阻可以通过在膜上某些部分掺杂造成。通常在方形膜的边上做四个电阻,构成惠斯通电桥,灵敏度可以增加一倍。这种传感器的硅片上还做有集成电路,把惠斯通电桥输出的电压变成调频信号。电容式压力传感器的一个电极是用微机械加工做出的厚度为  $5\mu\text{m}$  的膜片,另一极是玻璃板上的金属膜。当压力变化时,气隙变化电容也随之变化。这种传感器比压阻式的更为灵敏。若在硅片上做成集成电路,则可把输出变为脉冲串,脉冲之间的时间间隔与所测压力成正比,这样就不易受干扰。

### 4. 色谱仪

这种色谱仪做在一块硅片上。它的分离柱

是刻蚀在硅片上的盘旋的毛细管,总长为1.5m,盘的直径为30mm。另外还在硅片上用微机械加工法制成阀门、热导池等部件。一块50mm直径的硅片就可以做成一个完整的色谱仪。

### 5. 三维 IC 技术

大规模集成技术发展很快,但在进入亚微米后如欲再进一步减小线宽,提高集成度,就会受到热电子及穿通效应的限制。进一步提高集成度要靠多层结构式三维 IC 技术,也叫 3DIC。智能传感器也要用三维技术。

日本的 3DIC 计划中设想的视觉传感器实际上就是多层二维传感器和集成电路,其结构与动物的视网膜很接近。3DIC 的基本过程是,先在硅衬底上制成二维集成电路,然后在它上面依次用 CVD 法沉积氧化硅,腐蚀氧化硅和再用 CVD 沉积多晶硅,然后用激光束退火重结晶形成第二层硅片,在第二层硅片上制成二维集成电路。这样一层一层地做成 3DIC。目前,用这种技术已制成二层 10bit 线性图象传感器。上面一层是 p-n 结光敏二极管,下面一层是信号处理电路。这种传感器的光谱响应为 400—700nm。未来的三维 IC 传感器的结构和视网

膜的结构很类似,如图 1 所示。

## 二、固体陶瓷传感器

固体陶瓷材料是指由氧化物、碳化物、氮化物、硫化物以及它们的复合化合物的多晶烧体,也包括厚膜和薄膜材料。按其制造工艺和形态不同,大致可分为烧结体、厚膜和薄膜材料。

陶瓷可以做成湿敏、温敏、气敏、红外敏、压力、振动、声敏等传感器,陶瓷材料有一些特有的优点。气、湿、热敏的传感器大多由半导体氧化物陶瓷制成,如气敏用  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  等,热敏用  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  等。声、力、加速度及红外敏感传感器主要用铁电、压电陶瓷材料制作。红外敏和声敏传感器用锆钛酸铅材料制作。

陶瓷功能薄膜用 CVD 和 PVD 法制成,其灵敏度高,可以和其它材料组合成为传感器件,也可以与半导体集成电路组合成为传感器件,使传感和信号处理结合在一起。陶瓷材料最近还有新的发展,就是使用  $10\text{ \AA}$  的超微粉末材料来制成超微陶瓷,有一系列特别的性能,这是一个值得重视的课题。

## 三、功能有机薄膜传感器

功能有机薄膜是新发展的材料,其中以压敏、热敏和光敏发展最快。其中聚偏氟乙烯 PVDF 和共聚物系列(偏氟乙烯,三氟乙烯的共聚物)发展更快。PVDF 有较好的抗辐射性能、绝缘性能,有较高的化学稳定性和低的加工成型温度。它的压电系数高,频响宽,声阻抗低,柔性好,造价低,容易制成大面积的元件和阵列元件,可以制成很好的声敏传感器。据报道,利用 PVDF 的其它效应已研制成的传感器还有印刷传感器、假肢传感器、人造皮肤传感器等,都有很好的发展前景。

## 四、光纤传感器

光纤不但能传输信息,而且对外界各种量

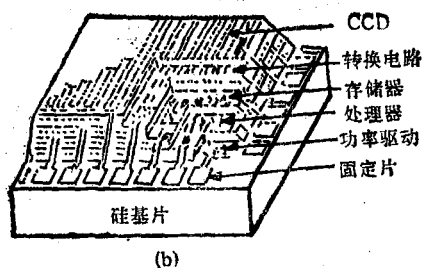
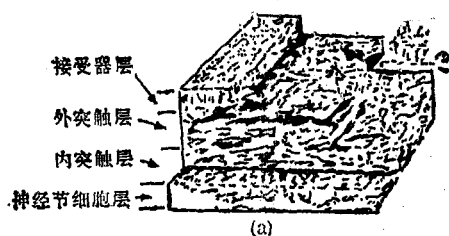


图 1 视网膜和三维 IC 传感器  
(a) 视网膜 (b) 3D 器件

具有敏感特性，可以做成传感器。这种传感器与光纤相容，不受电磁信号干扰，有很大的优越性。光纤传感器中有一类是利用光纤的敏感特性，有一类是利用光纤传输光波，在端面加装其它敏感元件构成新型传感器。利用光纤敏感特性的传感器有转速传感器、光纤水听器、干涉式温度传感器、磁场传感器、电流传感器、血液流速传感器、共振式振动传感器、放射传感器等。只用光纤做光导的传感器有高电压传感器、位移传感器、温度传感器、振动传感器、压力传感器、风速风向传感器等。目前，除石英光纤外，还发展塑料光纤，它的成本低，但损耗较大。这对长途传输不利，但对制作传感器影响不大。

### 五、生物功能薄膜传感器

生物膜材料包括酶膜、细胞膜和其他生物活性物质膜。生物传感器是由这些生物膜和电极、热敏电阻或离子敏 FET 相配合制成。酶是生物细胞进行一切反应的催化剂。不同的反应对应不同的酶，一种酶对应一种反应，有很高的选择性。固定化酶薄膜是一种功能生物膜，可以做为传感器，在临床诊断、化学和发酵过程的分析与控制中有重要的应用前景。在发展酶传感器中，酶膜的稳定性是极为重要的因素。

国外应用单分子层沉积技术将生物酶逐层沉积于固体传感器表面，制成尿素 FET 和葡萄糖固体膜微电极。最近发展很快的 LB 膜技术也用于制作生物传感器。方法是在酶的水溶液上放一单分子层的材料，将膜拉出之后，每一个单分子膜背后就带一层酶，可以做许多层。用这种方法可以做成很好的传感器。在制造生物膜的过程中，必需保证不破坏生物材料的活性，并尽可能延长活性物质的有效寿命。在国外，用上法被俘获酶能保持 3—4 星期，或可供 50—200 次测定。以化学方式结合的酶能供多达 1000 次测定之用。

### 六、声表面波 (SAW) 器件

声表面波器件是在薄的单晶或类似材料上镀上叉指结构电极构成。它的一个电极可以激发表面声波，沿晶体表面传播，另一个电极可以接收声表面波并变成电信号。这种器件在雷达与通信中使用，可以做延时器、谐振器、卷积器等。声表面波传播的速度随器件的温度、应力、电场的影响而变，因而利用这一特点可用做成温度、压力、力、位移、电场等传感器。若在声表面波器件上加上选择性的化学涂层，则当它与相应气体接触时，涂层发生变化，并改变表面声波的振幅与速度，这样就可以分辨出气体的种类。因此，声表面波器件可以构成探测和分辨气体的气敏传感器。它的体积小，灵敏度高，价格低，很有发展前途。

在硅片上溅射氧化锌层，再加叉指电极，可以构成声表面波器件如谐振器。氧化锌有多孔性，能全部吸附气体。这种声表面波的谐振频率与吸附的气体有关。利用这种原理有可能区别某些气体分子的大小和质量，如图 2 所示。

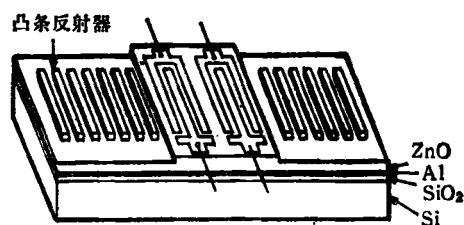


图 2

### 七、复合敏感材料传感器

将两种或几种材料结合在一起，就可构成复合敏感材料。这种材料保留了原有的敏感性能，但机械或其他性能却大有改进。发展得较快的有半导体-固体陶瓷、半导体-功能有机薄膜、固体陶瓷-功能有机薄膜、薄膜-金属等复合敏感材料。

(下转第 104 页)