

一种新型结构的 LB 膜化学场效应 晶体管的气敏特性研究

顾长志

孙良彦 张 彤 文 珂*

(吉林大学原子与分子物理研究所 长春 130023) (吉林大学电子科学系 长春 130023)

摘要 合成了新型的有机半导体 LB 膜气敏材料 (CoTDMAPP)，其 LB 多层膜拉制在场效应晶体管上，形成了具有 LB-OSFET 结构的化学场效应晶体管 (ChemFET)，该器件置于 NO_2 , NH_3 , CO 和 H_2S 等有害气体中，结果表明在 NO_2 气氛中元件漏电流 I_{DS} 发生变化，并可检测到 2ppm 的 NO_2 。这种器件的气敏特性在于 FET 的电流放大作用及 LB 膜的有序性的影响。

EEACC: 1130, 7230, 2560R

1 引言

LB 膜是有机高分子材料高度有序排列的超薄膜，由于膜内分子的有序排列，使得它具有许多特异的性质^[1]。近年来，人们对于 LB 膜作为敏感功能膜表现出了极大的兴趣，进行了广泛的研究^[2,3]。但是，由于许多用作气敏材料的有机半导体 LB 膜电导率很低，因此，精确地测量其电导随气体浓度的变化比较困难^[4]，同时有机半导体 LB 膜的低电导给制作气体传感器时二次仪表的设置也带来很大的麻烦。为克服上述的困难，我们合成了一种新型的具有对称替代结构的钴卟啉 (CoTDMAPP) LB 膜气敏材料，并设计了具有全新结构的 LB 膜化学场效应晶体管 (LB ChemFET)，它利用 FET 上的 CoTDMAPP LB 膜与 NO_2 间的化学反应原理改变 FET 的器件特性，从而实现对 NO_2 气体的检测。

2 实验

首先，我们参照文献[5]合成了一种新型的有机半导体 LB 膜材料：四对二甲胺基苯卟啉季胺盐的钴络合物(简写为：Co TDMAPP)。该材料溶于氯仿等有机溶剂，在水面上能形成稳定的单分子膜。利用梳状微电极对 CoTDMAPP LB 膜的电导率进行测试，测得其本征电导率为 $3 \times 10^{-8} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 。

其次，我们在同一单晶硅芯片上制作两种器件，一是通常 MOSFET，另一为 OSFET

* 吉林大学化学系

本文 1992 年 6 月 15 日收到，修改稿 1992 年 9 月 7 日收到

结构,即栅区无铝的 FET,它是为制作 LB ChemFET 而设计的,其结构尺寸见图 1。这种拉长的栅区结构是为了便于只将 LB 膜转移到 FET 的栅区部位,形成 LB-OSFET 结构的悬浮栅器件。在 OSFET 器件旁对称设计了一个尺寸相同的 MOSFET 器件,以便比较两种不同结构器件的特性。

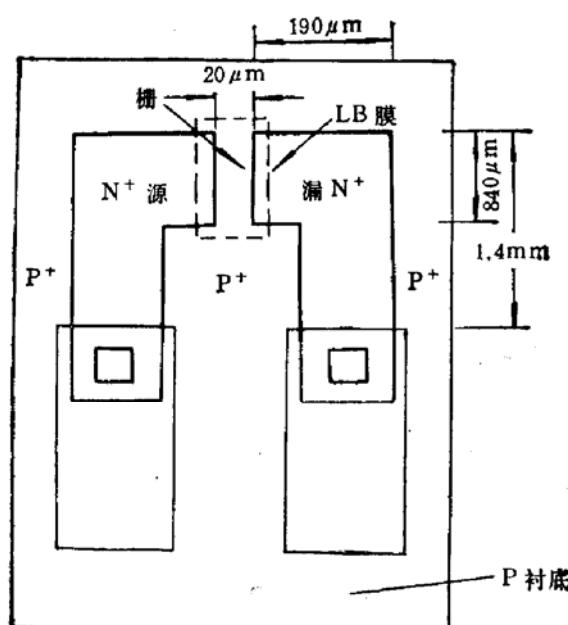


图 1 LB ChemFET 的设计结构

最后,在压力为 30 mN/m, 亚相水温度为 20°C, pH = 7.2 的条件下, Co-TDMAPP 的 LB 膜以 Z 型形式转移到 OSFET 器件的栅区部位, 形成 LB-OSFET 结构的 LB ChemFET。在实验中我们分别制备了 15 层, 25 层和 39 层的 LB 膜器件, 在进行该器件的气敏性测量时, 器件的漏源电压 V_{DS} 始终保持 3 V。

3 结果与讨论

Co TDMAPP LB ChemFET 的气敏性测试是在常温下进行的,结果表明只有 NO₂ 气体对该器件的漏电流 I_{DS} 有明显的影响。利用该器件至少可检测到 2 ppm 的 NO₂, 而其它有害气体如 H₂S, NH₃, CO 等即使在 1000 ppm 的高浓度下对 I_{DS} 也没有明显的影响,表明该器件对 NO₂ 的选择性很强。图 2 是不同层数的 LB ChemFET 器件的漏电流与 NO₂ 浓度的变化关系,对于 39 层 LB 膜器件,它表明在 NO₂ 浓度低于 0.5 ppm 时, I_{DS} 没有变化,而当 NO₂ 浓度为 2 ppm 时, I_{DS} 已明显发生变化,此时 I_{DS} 为 5×10^{-8} A。图 2 所给出的曲线十分类似 MOSFET 的转移特性,所以我们将它称为 LB

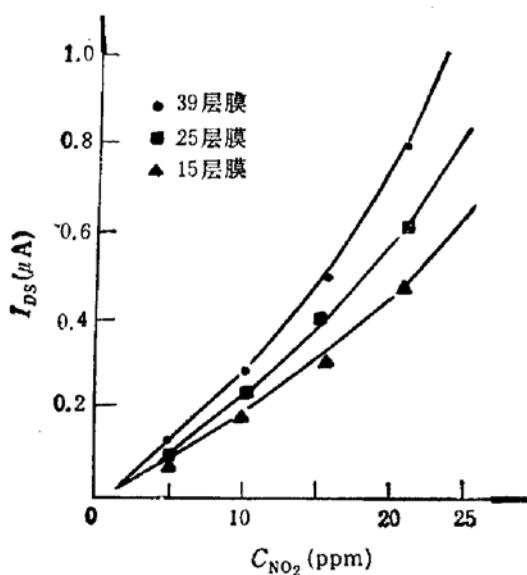


图 2 LB ChemFET 的转移特性曲线

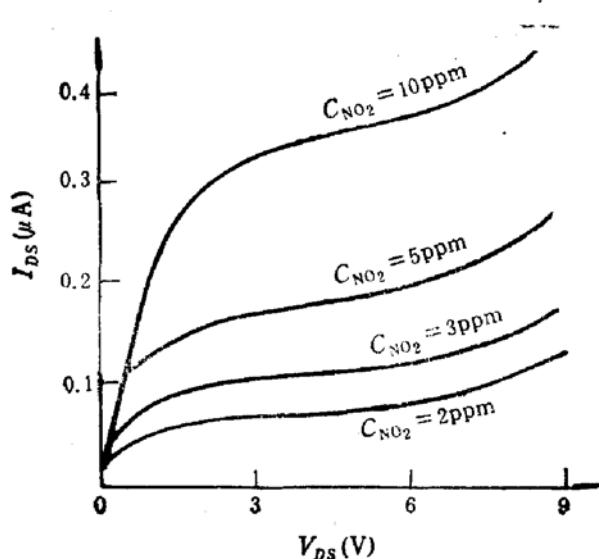


图 3 LB ChemFET 的输出特性曲线

ChemFET 的转移特性曲线。从图 2 的曲线中我们还可以看出, 同一浓度的 NO_2 气氛中, 膜越薄则 I_{DS} 的变化越小; 同一厚度的 LB 膜器件, NO_2 的浓度越大则 I_{DS} 的变化越大。当保持 NO_2 浓度不变时, 改变漏源电压 V_{DS} , 图 3 给出了 LB ChemFET 的输出特性曲线, 它类似于 MOSFET 的输出特性曲线。

图 4 是 39 层 LB 膜元件在 200 ppm NO_2 中及 15 层 LB 膜元件在 15 ppm NO_2 中的响应与恢复特性, 它表明该器件的恢复时间较长, 这可能与 NO_2 同 Co TDMAPP LB 膜间较强的化学吸附过程有关。进一步的实验表明: 薄膜及高浓度 NO_2 对器件的响应与恢复时间的缩短是有利的, 而在 1.3 Pa 的真空系统中, 吸附了 NO_2 的该器件能迅速恢复(恢复时间小于 10 秒), 适当地加热该器件(加热功率小于 0.1 W)也能有效地减少响应与恢复时间, 使其接近实用的水平。

从上述 LB Chem FET 的气敏性实验中, 我们可以看出: LB ChemFET 对 NO_2 的特性十分类似于 MOSFET 对栅电压的特性。我们认为, 虽然 LB ChemFET 表现为其漏电流 I_{DS} 随 NO_2 的不同浓度而变化的特性, 但实际上这种器件仍是场致开启的晶体管。同 MOSFET 相比, LB ChemFET 具有 LB-OSFET 的结构, LB 膜代替了金属栅电极。栅区部位的 CoTDMAPP LB 膜吸附 NO_2 气体并发生如下的电子交换过程^[6]:



从而在 LB 膜内形成电子空穴对, 并导致电偶极子的形成, 由于 LB 膜的有序性, 因此电偶极子的排布也是有序的, 这必将改变栅区部位半导体的表面电位, 引起源漏沟道导通, 产生漏电流。由于 NO_2 与 CoTDMAPP LB 膜间的化学吸附较强, 使得 LB ChemFET 对 NO_2 的恢复时间较长, 但外界的影响(如将器件置于真空系统或适当加热)将有可能有利于 NO_2 从 CoTDMAPP LB 膜内的脱附。

4 结论

对一种新型的具有 LB-OSFET 结构的 ChemFET 的气敏特性作了较详细的研究。该器件在常温下可检测到 2 ppm 的 NO_2 , 具有灵敏度高, 选择性强, 便于集成化等优点, FET 的利用使该气敏元件便于二次仪表的配置, 是一种比较接近于实用水平的新型器件。

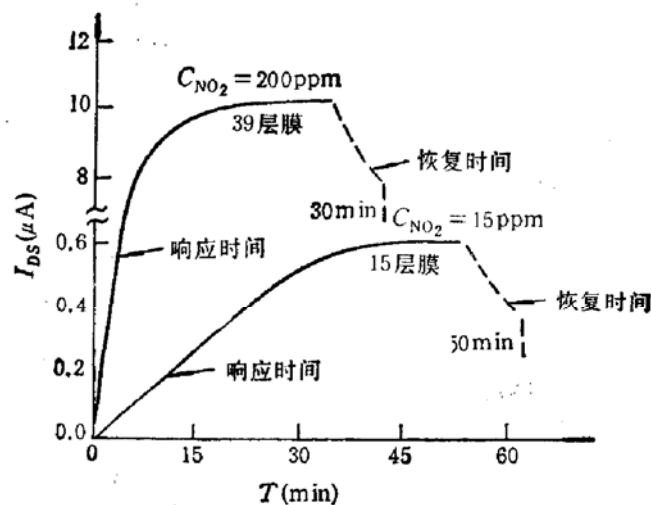


图 4 LB ChemFET 的响应与恢复特性曲线

参 考 文 献

- [1] 梁山千里, 《膜科学与技术》, 1989, 9: 41.

- [2] T. Moriizumi. Thin Solid Films, 1988, **160**:413.
- [3] L. Henrion, G. Derost and A. Barraud. 1989. Sensor and Actuator, **17**:493.
- [4] H. Wohltjen, W. Barger, A. W. Snow and L. Jarvis. IEEE Trans. Electron Devices, 1983, **7**: 1170.
- [5] A. Ruaudel-Teixier. Thin Solid Films, 1983, **99**: 33.
- [6] L. VanEwyk. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1980, **76**: 2194.

Study on Vapor-Sensitivity of LB Film ChemFET with New Structure

Gu Changzhi

(Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130023)

Sun Liangyan, Zhang Tong and Wen Ke*

(Department of Electronic Science, Jilin University, Changchun 130023)

Abstract Cobalt tetra-(N,N-dimethylhexadecyl p-aminophenyl) porphyrins (Co-TDMAPP) Langmuir-Blodgett (LB) films were deposited on field-effect transistor (FET) and forming a chemical FET (ChemFET) having the structure of LB-OSFET. The process of the interaction between the ChemFET and ambient gas was studied. Results are presented showing the extreme sensitivity of their drain current (IDs) only to ambient gas such as nitrogen dioxide (NO_2) when exposed to the toxic gases NO_2 , NH_3 , CO and H_2S . The ChemFET consisting of CoTDMAPP LB film and FET can detect NO_2 gas down to 2ppm in air; the qualities are attributed to amplification by the FET and the ordered nature of LB film.

EEACC: 1130, 7230, 2560R

* Department of Chemistry, Jilin University

Received 15 June 1992, revised manuscript received 7 September 1992