

# 基于电荷流动晶体管的新型气敏传感器\*

谢 丹<sup>1</sup> 蒋亚东<sup>1</sup> 姜健壮<sup>2</sup> 吴志明<sup>1</sup> 李言荣<sup>1</sup>

(1 电子科技大学信息材料工程学院, 成都 610054)

(2 山东大学化学系, 济南 250100)

**摘要:** 在通常的 MOSFET 基础上, 根据电荷流动电容器原理, 设计了一种新型的栅区开槽的电荷流动场效应管(CFT), 并以一种新型有机半导体材料——三明治型稀土金属元素镨双酞菁配合物( $\text{Pr}[\text{Pc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_8]_2$ )为气敏材料, 取代栅极中的间隙位置。利用 LB 超分子薄膜技术, 将  $\text{Pr}[\text{Pc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_8]_2$  以 1:3 的配比与十八烷醇(OA)混合的 LB 多层膜( $\text{Pr}[\text{Pc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_8]_2\text{-OA}$ )拉制在 CFT 上, 形成了一种新型的具有 CFT 结构的 LB 膜  $\text{NO}_2$  气敏传感器。当对该器件加一栅压  $V_{GS}$  时(大于阈值电压), 由于高阻敏感膜充电达  $V_{GS}$  需要一段时间, 因而漏电流出现延迟现象。这种弛豫与  $\text{NO}_2$  气体浓度有关, 室温下探测灵敏度可达 5ppm  $\text{NO}_2$ 。

**关键词:** 气体传感器; 电荷流动晶体管(CFT); MOSFET; LB 膜; 二氧化氮( $\text{NO}_2$ ); 镨双酞菁配合物

**EEACC:** 1130; 7230; 2560R

中图分类号: TP212.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)07-0933-05

## 1 引言

电荷流动晶体管(CFT)是一种栅区开槽分成两部分, 并将有机膜覆盖于间隙上的特殊金属-氧化物-半导体场效应管(MOSFET)。CFT 器件最早由 Senturia 提出<sup>[1]</sup>。当对 CFT 器件加一大于阈值电压的栅压  $V_{GS}$  时, 由于有机材料一般电阻率很高, 因而有机膜充电完成, 电压达到  $V_{GS}$  需要一段时间, 因此漏电流出现延迟现象。这种延迟的快慢可由周围的气体环境及不同的气体浓度来改变, 因而 CFT 器件可以用做气体探测器。在气敏传感器的制作中, 通常采用平面叉指电极结构, 但由于高阻有机膜的影响, 电流太小( $n\text{A}-\mu\text{A}$ ), 不易测量, 同时需要良好的屏蔽以避免噪声的干扰。利用场效应管将信号检出, 可在一定程度上克服上述困难<sup>[2]</sup>, 但基于 CFT 的传感器还未见有文章报道。将 CFT 用于传感器方面的主要优点是电流可与通常的 MOSFET 相比( $\mu\text{A}-\text{mA}$ ), 测量较方便, 并且极大地减小了噪声的影响。基于 CFT 器件的气敏传感器还可以明显减小器件

尺寸, 并可利用 IC 工艺将传感器集成到探测电路中, 便于向微型化、集成化方向发展<sup>[3]</sup>。

Langmuir-Blodgett(LB)膜作为有机分子高度有序排列的超薄分子膜, 具有无序排列所不具备的特殊功能。近年来, 随着 LB 技术的发展, 它在气体传感器方面的应用引起了人们的极大关注。由于 LB 膜层薄且分子排列的高度有序性, 使得用 LB 膜制作的气敏元件, 吸附气体的速度快, 选择性强, 能在常温下工作, 且元件的重复一致性好。由于酞菁是一类对气体具有敏感特性的有机半导体材料, 具有良好的热稳定性和化学稳定性, 铕 LB 膜在高灵敏度气体探测方面有着极好的应用前景<sup>[4,5]</sup>。

本文以三明治型稀土金属元素镨双酞菁配合物—— $\text{Pr}(\text{Pc}^*)_2$ ( $\text{Pc}^* = \text{Pc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_8$ )作为气敏材料, 基于 CFT 原理, 设计了一种新型的  $\text{NO}_2$  气敏传感器。用  $\text{Pr}(\text{Pc}^*)_2$  以 1:3 的配比与十八烷醇(OA)混合的 LB 多层膜( $\text{Pr}(\text{Pc}^*)_2\text{-OA}$ )取代 CFT 的金属栅极中的间隙部位。利用栅区部位的 LB 膜与  $\text{NO}_2$  间的化学反应原理来改变敏感膜的电阻, 从而改变敏感膜充电所需的时间, 以实现对不同浓度

\* 教育部基金资助项目。

谢 丹 女, 1973 年出生, 博士研究生, 主要从事电子材料和器件以及传感器技术研究。

2000-08-09 收到, 2000-11-03 定稿

©2001 中国电子学会

$\text{NO}_2$  气体的检测.

## 2 CFT 气敏传感器的结构与工作原理

CFT 气敏传感器是在 MOSFET 的基础上, 将金属栅极的一部分用敏感材料代替, 其剖面结构如图 1 所示. 图 2 为 P 沟 CFT 器件的正面示意图.

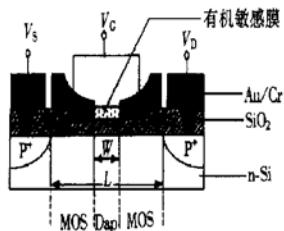


图 1 P 沟电荷流动场效应管剖面结构示意图

FIG. 1 Schematic Cross Section of a p-Channel Charge-Flow Transistor

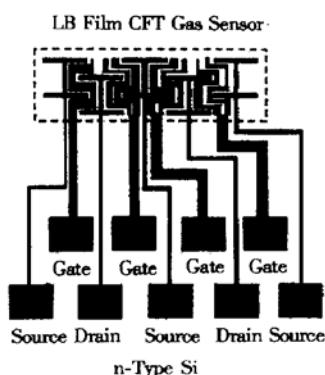


图 2 P 沟电荷流动场效应管正面结构示意图

FIG. 2 Schematic Front View of a p-Channel Charge-Flow Transistor

CFT 的工作原理可用如图 3 所示的电荷流动电容器充电过程的简化模型来描述. 硅基片和金属电极之间为绝缘  $\text{SiO}_2$  氧化层, 气敏材料填充在栅电极的间隙中. 当所加栅源电压( $V_{\text{GS}}$ )大于 FET 的阈值电压( $V_{\text{TH}}$ )时, 电荷流动电容器开始充电, 可分两步. 首先栅极的金属部分迅速充电达到  $V_{\text{GS}}$ (图 3(a)); 随后电荷将在高阻敏感膜中流动(图 3(b)), 直到敏感膜部分的电荷均匀分布, 充电达到  $V_{\text{GS}}$ (图 3(c)). 由于敏感膜电阻很高, 在膜完全充电之前存在一个延迟, 因而只有通过整个膜的电压达到  $V_{\text{GS}}$  时, 完全的漏源导通沟道才会形成. 这就导致在开始加电压

$V_{\text{GS}}$  和漏源电流( $I_{\text{DS}}$ )达到饱和之间存在一个时间弛豫, 这就是 CFT 器件的开启响应(或延迟效应)<sup>[1, 3]</sup>. 整个充电过程所需时间与敏感膜电阻、栅极间隙宽度( $W$ )、绝缘层厚度和介电常数有关. 当在不同的气体环境中, 敏感膜的电阻值将产生不同的变化, 因而电荷完全充电所需的时间也随之变化. 弛豫时间将随气体浓度和敏感材料的不同而改变.

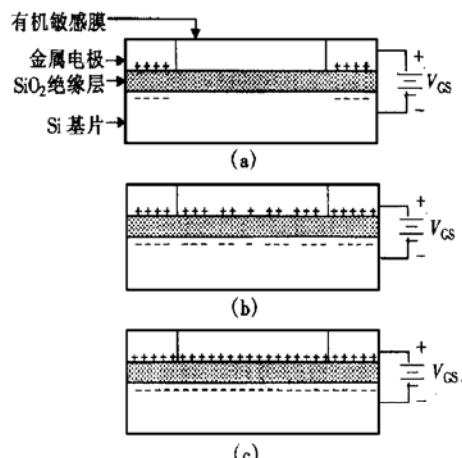


图 3 电荷流动电容器充电过程示意图 (a) 刚加电压  $V_{\text{GS}}$  后; (b) 部分充电; (c) 完全充电

FIG. 3 Charging Process of CFT Device (a) just After  $V_{\text{GS}}$  Applied; (b) Partially Charged; (c) Fully Charged

## 3 实验

为了便于成膜, 合成了一种新型有机半导体材料——三明治型稀土金属元素镨双酰菁配合物( $\text{Pr}(\text{Pc}^*)_2$ )<sup>[6]</sup>. 将其溶于氯仿中, 配成浓度为  $1.2 \mu\text{mol}/\text{ml}$  的溶液. 为了提高成膜性, 将  $\text{Pr}(\text{Pc}^*)_2$  以  $1:3$  的配比与十八烷醇(OA)的混合溶液( $\text{Pr}(\text{Pc}^*)_2\text{-OA}$ )铺展在纯水亚相上.

基于 CFT 的工作原理, 将四个 CFT 器件集成在一起(以便于比较不同结构器件的特性), 形成了一种阵列式的  $\text{Pr}(\text{Pc}^*)_2\text{-OA}$  混合 LB 膜硅基 P 沟增强型化学场效应气敏传感器( $\text{Pr}(\text{Pc}^*)_2\text{-OA/Si CFT}$ ). 其中, 四个 CFT 器件的栅极均有不同程度的开槽, 其宽度( $W$ )分别为  $0, 15, 25$  和  $35 \mu\text{m}$ , 平面结构如图 4 所示. 这种器件的基本结构如图 1 所示, 源漏沟道长为  $100 \mu\text{m}$ , 宽为  $1100 \mu\text{m}$ , 栅氧厚度为  $90 \text{ nm}$ , 栅金属是溅射的  $50 \text{ nm}$  的 Cr 膜和  $100 \text{ nm}$  的 Au 膜.

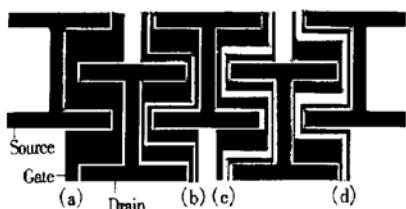


图4 四个CFT器件组成阵列的电极分布平面图 (a)  $W = 0\mu\text{m}$ ; (b)  $W = 15\mu\text{m}$ ; (c)  $W = 25\mu\text{m}$ ; (d)  $W = 35\mu\text{m}$

FIG. 4 Plan of Electrode Arrangement of Four CFT Devices (a)  $W = 0\mu\text{m}$ ; (b)  $W = 15\mu\text{m}$ ; (c)  $W = 25\mu\text{m}$ ; (d)  $W = 35\mu\text{m}$

使用WM-1型LB拉膜仪制备 $\text{Pr}(\text{Pc}^*)_2\text{-OA}$ 复合型LB多层膜,在表面张力为 $32.5\text{mN/m}$ ,亚相水温度为 $25^\circ\text{C}$ , $\text{pH}=6.8$ 的条件下, $\text{Pr}(\text{Pc}^*)_2\text{-OA}$ LB膜以Y型方式转移到CFT器件的金属栅极间的间隙部位,形成具有CFT结构的LB膜化学场效应器件。

利用MF-2型标准气体稀释装置配制不同浓度的 $\text{NO}_2$ 气体,将敏感器件放入图5所示的气体测试系统中,对 $\text{Pr}(\text{Pc}^*)_2\text{-OA}$ LB膜CFT器件的气敏特性进行测试。

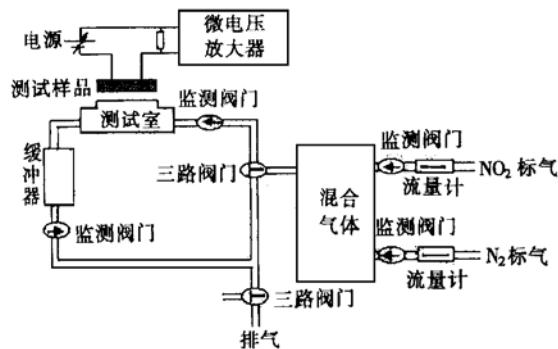


图5 气体测试系统

FIG. 5 Gas-Sensing Testing Apparatus

## 4 结果与讨论

$\text{Pr}(\text{Pc}^*)_2\text{-OA}$ 复合LB膜CFT器件的气敏特性是在常温下测量的,图6给出了60层LB膜CFT气敏传感器( $W = 35\mu\text{m}$ )在不同 $\text{NO}_2$ 气体浓度下的开启响应(由于是P沟FET,因而所加偏压和漏源电流都为负)。基线响应为通入 $\text{NO}_2$ 气体前,在纯氮中测得的。随着气体浓度的增加,漏源电流( $I_{DS}$ )的开启速率也增加,这主要是由于栅极中的敏感膜在 $\text{NO}_2$ 气体中其电导增加而导致电荷充电时间的缩

短。由于酞菁类物质是一种p型有机半导体,当吸附了氧化性气体后,被吸附的气体分子接受酞菁环上的 $\pi$ 电子,两者之间发生如下的电荷转移过程:



使得LB膜内形成电子空穴对。栅区部位的 $\text{Pr}(\text{Pc}^*)_2\text{-OA}$ LB膜吸附了 $\text{NO}_2$ 气体而引起空穴浓度的增加,在膜层内形成电偶极子,同时由于LB膜的高度有序性而使电偶极子排列的有序程度增加,这必将导致栅区部位敏感膜电阻的减小和流动电荷的增加,电荷流动电容器充电加速,从而导致漏源沟道导通,漏电流产生的时间缩短。当气体浓度和栅区间隙宽度变化时,栅区部位的电荷积累将产生不同的变化,即漏源输出电流将发生相应的改变,因而可以由此检测其气敏特性<sup>[7]</sup>。这种CFT气敏传感器可探测的 $\text{NO}_2$ 最低浓度为5ppm。多次实验证明,漏源电流( $I_{DS}$ )随时间的变化对同一种膜而言,具有较好的重复性。

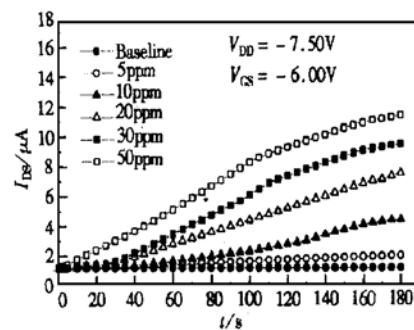


图6 不同 $\text{NO}_2$ 气体浓度下CFT器件( $W = 35\mu\text{m}$ )的漏源电流( $I_{DS}$ )与时间的关系曲线

FIG. 6 Plot of  $I_{DS}$  vs Time for CFT Device ( $W = 35\mu\text{m}$ ) with Various  $\text{NO}_2$  Concentrations

实验还发现,该器件具有较好的恢复特性,对于 $W = 35\mu\text{m}$ 的CFT器件,在初始的40min里恢复程度达90%,但完全恢复还需要近1h的时间。在恢复的初期,吸附在敏感膜表面上的 $\text{NO}_2$ 气体分子将发生较快的脱附;而在随后直至完全恢复的这段较长的时间里,扩散进敏感膜体内的 $\text{NO}_2$ 分子将发生非常复杂的脱附过程。当然,以有机半导体材料做敏感膜,其完全恢复时间较长,这与材料本身的特性及器件制备工艺条件等因素有关。

通过对开启响应曲线中最陡直线部分的斜率进行计算,获得了该器件对 $\text{NO}_2$ 气体的敏感性(见图7)。随着 $\text{NO}_2$ 气体浓度的增加,漏电流的增加速率

基本成线性关系。

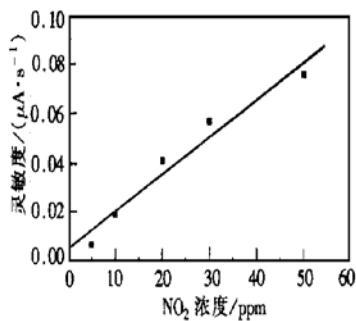


图 7 LB 膜 CFT 器件 ( $W = 35\mu\text{m}$ ) 对  $\text{NO}_2$  气体的敏感特性与气体浓度的关系

FIG. 7 Plot of Sensitivity vs  $\text{NO}_2$  Concentration of CFT Device ( $W = 35\mu\text{m}$ )

对  $W = 25\mu\text{m}$  和  $W = 15\mu\text{m}$  的 CFT 器件在不同  $\text{NO}_2$  气体浓度下的气敏响应特性也进行了测试, 实验表明  $W = 25\mu\text{m}$  的 CFT 器件探测阈值可达 5ppm, 同时由于金属对  $\text{Pr}(\text{Pc}^*)_2\text{-OA}$  复合 LB 膜的比例较  $W = 35\mu\text{m}$  大, 因而最快的响应时间缩短了将近 5min。然而, 对于  $W = 15\mu\text{m}$  的 CFT 器件对  $\text{NO}_2$  的探测灵敏度却极大地降低, 50min 以后对 20ppm 的  $\text{NO}_2$  气体才有响应。这可能是由于栅极间隙宽度的减小使得敏感膜的有效面积减小(即填充的敏感材料减少), 导致气体能够吸附的敏感位减少, 因此对  $\text{NO}_2$  气体的敏感程度相对降低, 响应特性变差。可见, 在设计参数范围内, 栅极间隙越宽, 器件的探测灵敏度越好。

基于 CFT 器件的气敏传感器, 其灵敏度、响应-恢复特性及稳定性与所用敏感膜材料(如材料的电导率、敏感特性等)、器件结构的优化设计(如沟道长宽、栅极间隙宽度等)以及器件加工工艺条件(如绝缘层厚度的控制)等因素有关。要提高器件的敏感特性, 实现传感器的实用化, 必须从上述等几方面来加以改善。

## 5 结论

设计研制了一种新型的基于电荷流动晶体管的 LB 膜化学场效应气敏传感器, 并在不同  $\text{NO}_2$  气体浓度的情况下, 对不同栅区间隙宽度的  $\text{Pr}(\text{Pc}^*)_2\text{-OA}$  LB 膜 CFT 器件的气敏特性进行了研究。 $\text{Pr}(\text{Pc}^*)_2\text{-OA/Si}$  混合 LB 多层膜 CFT 器件很容易探测到几 ppm 到几十 ppm 量级的  $\text{NO}_2$  气体浓度的变化。该器件在常温下可检测到 5ppm 的  $\text{NO}_2$  气体, 因而利用这种 CFT 器件的开启响应可对低浓度气体进行监测。该 CFT 器件具有较好的恢复特性, 初始恢复迅速(40min 恢复 90%), 完全恢复将近 100min。漏源电流( $I_{DS}$ )随时间的变化对同一种膜具有较好的重复性。这种基于 CFT 的化学场效应气敏传感器输出电流信号较强, 在测量上解决了电阻元件测量困难的问题, 为进一步提高探测灵敏度提供了可能性。同时, 还可结合微电子制备工艺, 实现具有不同有机敏感材料的 FET 器件的微型化、集成化和阵列化, 为各种微结构传感器的实现提供了可行性。

## 参考文献

- [1] S. D. Senturia, C. M. Sechen and J. A. Wishneusky, *Appl. Phys. Lett.*, 1977, **30**(2): 106.
- [2] GU Changzhi, SUN Liangyan, ZHANG Tong *et al.*, *Chinese Journal of Semiconductors*, 1994, **15** (4): 273—276 (in Chinese).
- [3] P. S. Barker, C. D. Bartolomeo, A. P. Monkman *et al.*, *Sensors and Actuators*, 1995, **24**—**25**: 451.
- [4] GU Changzhi, *Chinese Journal of Sensors*, 1994, **4**: 8—11 (in Chinese).
- [5] YE Long, LI Yan, LI Ao, *Chinese Journal of Sensors*, 1994, **4**: 1—6 (in Chinese).
- [6] J. Z. Jiang, R. C. W. Liu, T. W. Mak *et al.*, *Polyhedron*, 1997, **16**: 515.
- [7] C. D. Bartolomeo, P. S. Barker, M. C. Petty *et al.*, *Adv. Mater. Optics Electron.*, 1993, **2**: 233.

## A Novel Gas Sensor Based on Charge-Flow Transistor<sup>\*</sup>

XIE Dan<sup>1</sup>, JIANG Ya-dong<sup>1</sup>, JIANG Jian-zhuang<sup>2</sup>, WU Zhi-ming<sup>1</sup> and LI Yan-rong<sup>1</sup>

(1 Department of Materials Science and Engineering, University of Electronic Science  
and Technology of China, Chengdu 610054, China)  
(2 Department of Chemistry, Shandong University, Jinan 250100, China)

**Abstract:** A new kind of sandwich-like Praseodymium bis[2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-octakis(octyloxy) phthalocyaninato] complex  $\text{Pr}(\text{Pc}^*)_2$  ( $\text{Pc}^* = \text{Pc}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_8$ ) is used as film-forming material. Mixed ultrathin films are prepared at  $\text{Pr}(\text{Pc}^*)_2$ : octadecanol(OA) being 1:3, with Langmuir-Blodgett(LB) technique. A novel gas sensor is developed by filling the gap area of a charge-flow transistor(CFT) with the multilayer LB film. By applying a gate voltage ( $V_{\text{GS}}$ ) that is greater than the threshold voltage( $V_{\text{TH}}$ ), a delay can be observed in the response of the drain current, due to the time of the resistive gas-sensing film to be charged to  $V_{\text{GS}}$ . This delay is found to be dependent on the concentration of  $\text{NO}_2$ . Experimental results show that the CFT device is capable of detecting at the concentration of  $\text{NO}_2$  gas down to 5ppm at room temperature. The change of drain current ( $I_{\text{DS}}$ ) with time to the same sensitive film has good repeatability.

**Key words:** gas sensor; charge-flow transistor (CFT); MOSFET; nitrogen dioxide ( $\text{NO}_2$ ); LB Film; praseodymium bis [phthalocyaninato] complex

**EEACC:** 1130; 7230; 2560R

**Article ID:** 0253-4177(2001)07-0933-05

\* Project Supported by the Education Administration Foundation of China.

XIE Dan female, was born in 1973, doctor graduate, who is engaged in the research on electronic materials & devices and sensor technology.

Received 9 August 2000, revised manuscript received 3 November 2000

© 2001 The Chinese Institute of Electronics