

α - Al_2O_3 电容薄膜湿度传感器*

史青** 张晓卫 金懋昌

(电子科技大学材料分析中心, 光电中心 成都 610054)

【摘要】 论述了氧化铝薄膜电容湿度传感器的性能, 提出了采用 α - Al_2O_3 薄膜作湿敏层的新型氧化铝薄膜湿度传感器, 简述了该湿敏元件的制备方法和基本特性。最后讨论了目前尚存在的问题。

关键词 湿度; 薄膜; 氧化铝; 湿敏; 阳极火花沉积

中图分类号 TN304.52; TN379

自从以孔型氧化铝薄膜作湿敏层的湿度传感器问世以来, 立即得到了世人广泛的关注。其响应时间短、灵敏度高等优点是其他湿度传感器无法比拟的。但是该种湿度传感器长期以来仍存在着稳定度较差的问题, 其湿敏特性将随使用时间有不可逆的漂移。许多学者都研究了改进措施, 如文献 [1] 建议用蒸馏水煮的封孔措施; 采用在某些离子溶液中浸渍的措施 [2] 等。但这种漂移尚未得到完全消除, 以致目前国内外在该种产品说明书中规定: 每隔半年必须拿到生产厂家重新进行校正; 敏感元件在平时不用时必须置于特殊的干燥容器内盛放。即使满足了这些要求, 在使用中湿敏元件的稳定度仍显不够。我们观察了这种湿敏元件的微观结构为 γ 相或无定形相的 Al_2O_3 。这样, 在大气湿度环境下, 特别在较高湿度时, 吸湿后将会出现不可逆的相变, 使原有的 γ - Al_2O_3 相变为 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 逐步减小了湿敏层的表面积和孔度 [2], 这是该种传感器存在着特性漂移的根本原因。本文提出了一种新型的, 即 α - Al_2O_3 电容薄膜湿度传感器。

1 制备方法

改进一般氧化铝薄膜湿度传感器上述缺点的关键是采用一种既有湿敏效应, 微观结构又十分稳定的介质作湿敏层。而在氧化铝材料中, α 相是最为稳定的相态。文献 [3, 4] 介绍了用阳极火花沉积方法在铝板上沉积孔型氧化铝薄膜的报道, 但这种薄膜存在着小量的透底的针孔, 不能满足测量湿度的要求。为此我们研制了以 α - Al_2O_3 薄膜作湿敏层的湿敏元件 [5], 收到了良好的效果。具体制备方法如下: 湿敏元件采用三层结构, 如图 1 所示, 底电极用超纯铝片, 纯度为 99.99%, 经抛光、清洗后用丙酮在超声波下清洗后吹干; 中间的 α - Al_2O_3 湿敏层用阳极火花沉积法沉积获得。阳极火花法沉积在绝缘的电解池内进行, 阴极采用钛棒或钛板, 阳极接已清洗过的铝基片, 溶液由硫酸氢钾和硫酸氢钠组成, 沉积温度为 200°C 左右。采用恒流法, 电流密度为 $20 \text{ mA}/\text{cm}^2 \sim 30 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 氧化时间约 10 min 后, 即可在铝基片上获得白色的 α - Al_2O_3 生成物。经 x 衍射分析, 其主要成分是 α -

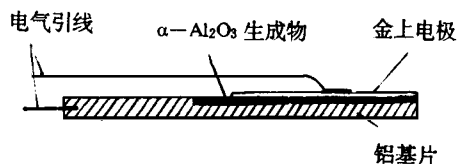


图 1 α - Al_2O_3 电容薄膜湿敏元件结构图

1997 年 1 月 3 日收稿, 1997 年 3 月 11 日修改定稿

* 电子部预研基金资助项目

** 女 32 岁 大学 工程师

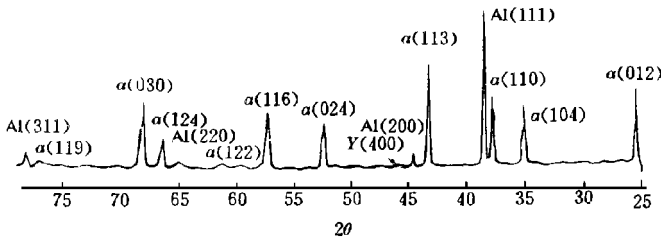


图 2 α - Al_2O_3 生成物的 x -衍射分析图

Al_2O_3 , 如图 2 所示。该生成物的厚度约为 $5\mu\text{m}$ 。经多次去离子水清洗及后期处理后,在 150°C 烘箱下烘烤 3h,待冷却后即可采用真空蒸发法镀制上金电极。蒸发台的本底压强为 10^{-4}Pa ,上金电极的厚度约为 20nm ,是一种透气的导电薄膜。靠机械接触的方法将上金电极和铝基片底电极引出,即构成一个湿敏元件。

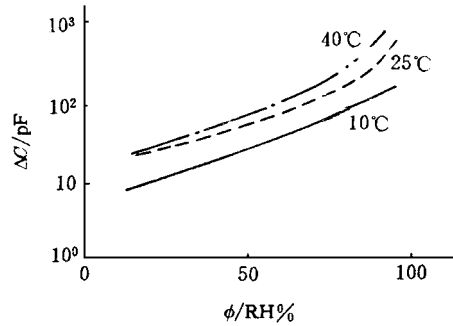


图 3 不同温度下 α - Al_2O_3 湿敏元件的湿敏特性

2 基本特性

α - Al_2O_3 电容薄膜湿度传感器的湿敏特性如图 3 所示;传感器在高温下的湿敏特性如图 4 所示;图 5 为传感器的响应特性曲线,这种传感器湿迟的最大值为 $4\% \text{RH}^{[6]}$ 。目前国内通用的高分子薄膜相对湿度传感器,不管是电阻型的还是电容型的,一般都不适合在高温或可能出现结露环境下使用,也怕有机蒸汽的侵袭,所以目前许多学者正致力于用各种化学方法改进高分子薄膜材料的研究^[7,8]。 α - Al_2O_3 湿敏元

件放置在各种环境中的结果见表 1。由表 1 可见每个传感器耐水浸、油浸的能力不完全相同,但其平均偏离尚落在 $\pm 4\% \text{RH}$ 的精度范围内。能经受住恶劣环境的考验,可以说是这种传感器具有优良稳定度的另一种体现。

表 1 湿敏元件经不同的强化试验在同一湿度下读数的变化

试验内容及过程	测试前 /pF	测试后 /pF	测试前 /pF	测试后 /pF
浸于水	104.3	101.9		
浸于变压器油	134.1	125.7		
置于 97.8% RH 下 4 整天	614.2	609.2		
4 个同批浸于水			94.6 106.6 232.2 78.8	96.6 96.6 219.2 75.5
再浸于变压器油			105.4 107.8 262.8 82.4	117.4 109.3 256.4 75.4

α - Al_2O_3 湿敏元件在稳定度测量方面的情况如下:经使用单位测定,在作低湿露点测量时,其年漂移率 $\leq 6^\circ\text{C} \sim 7^\circ\text{C} \cdot \text{D} \cdot \text{P}^\circ \cdot \text{a}^{-1}$,同时对国外 Panametric 公司产品测定结果为 $2^\circ\text{C} \cdot \text{D} \cdot \text{P}^\circ \cdot \text{a}^{-1}$;在高温使用时,经计量部门测试,在 25°C 工作温度下,湿度自 $13\% \text{RH}$ 变至 $95\% \text{RH}$ 范围内,经三年后湿敏元件在各湿度下的读数全部都略有下降,年下降率为 $< 3\% \text{RH}^\circ \cdot \text{a}^{-1}$ 。

由以上可见 α - Al_2O_3 湿度传感器能够达到的主要技术指标为:

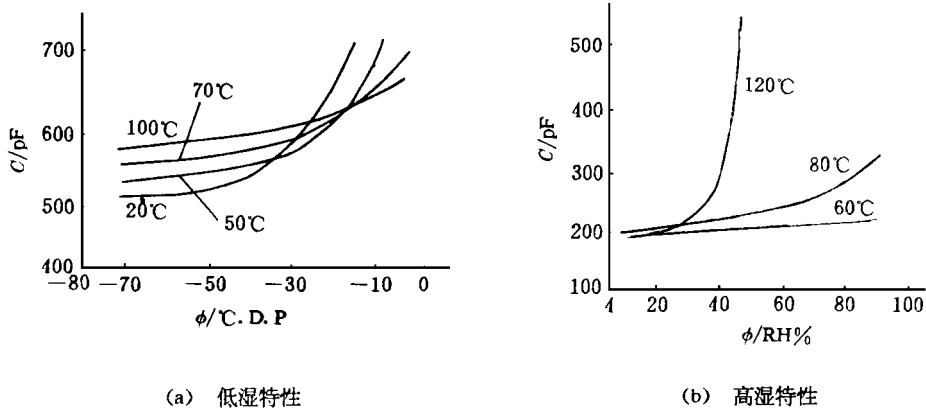


图 4 $T\text{-Al}_2\text{O}_3$ 湿敏元件在高温下的特性

量程: 低湿 $-80^\circ\text{C D.P.} \sim 20^\circ\text{C D.P.}$, $\Delta C = 0.1 \text{ pF} \sim 50 \text{ pF}$; 高湿 $0.1\% \text{ RH} \sim 95\% \text{ RH}$, $\Delta C = 1 \text{ pF} \sim 5000 \text{ pF}$; 工作温度范围: $0^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$; 精度: 低湿 $\pm 3^\circ\text{C D.P.}$, 高湿 $\pm 4\% \text{ RH}$; 响应时间: 5 s ; 稳定度: 低湿 $2^\circ\text{C D.P.}/2000 \text{ h}$, 高湿 $4\% \text{ RH}/3000 \text{ h}$; 重复性: 低湿 $\pm 1^\circ\text{C D.P.}$, 高湿 $\pm 2\% \text{ RH}$

与相应的湿度传感器比较, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 湿度传感器的主要特点是: 能在高温环境下工作, 长时间的工作温度可高至 120°C ; 具有优良的稳定度, 比国外同类产品美国 Panametric 公司生产的要稳定得多; 具有很高的湿敏效应, 除了作相对湿度测量外, 可同时用于最低露点为 -80°C 的绝对湿度测量; 能经受住较恶劣环境的考验。因此, $T\text{-Al}_2\text{O}_3$ 湿度传感器是一种适应性很强, 综合性能较好的湿度传感器

3 讨 论

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 湿敏元件具有一定的温度系数, 其吸附型湿敏元件的读数决定于湿敏层表面上水分子的平衡吸附量 N_b

$$N_b = P f_0 \exp(E_0 / RT) T / (2 C_{ms} k T)^{1/2} \quad (1)$$

式中 P 是测试室中水蒸气分压强; f_0 是与表面原子振动周期相关的系数; E_0 是被吸附的水分子与吸附表面间的结合能; T 是水气分子与碰撞表面的粘附几率; T 是湿敏层吸附表面的温度; m_s 是水分子的质量。

由式 (1) 可知, 平衡吸附量 N_b 决定于湿敏层温度的复杂函数; 系数 E_0 和 T 均决定于湿敏层表面温度和性状的函数。因此吸附型湿敏元件的读数的温度系数较为复杂, 难用一简单的数学模式表示, 但存在着温度系数是绝对的、必然的。而

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜表面又呈孔状结构, 孔径的分布是随机的, 它比高分子薄膜的有序的网络结构更为复杂, 由此也可判断其温度系数将比高分子薄膜的复杂些。根据测量的结果, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 湿敏元件在 24°C 中心温度环境下, 在相对湿度范围为 $25\% \text{ RH} \sim 90\% \text{ RH}$ 内温度系数的平均值为 $1.2\% \text{ RH} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ (在 $25\% \text{ RH}$ 时温度系数平均值为 $0.7\% \text{ RH} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)。国外 VAISALA 公司生产的高分子薄膜电容湿度传感器的模拟量输出, 在 20°C 时温度系数为 $0.5\% \text{ RH} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, 该公司的说明书中未给出具体的湿度适应范围。一般而言, 工作温度低的、相对湿度低的温度系数也将小些。其次, $\alpha\text{-}$

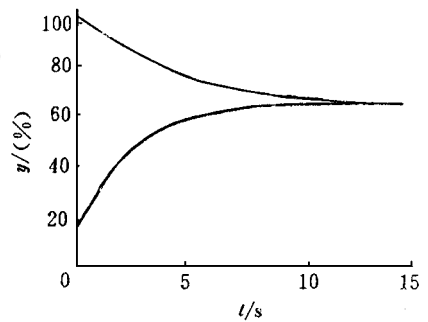


图 5 $T\text{-Al}_2\text{O}_3$ 湿敏元件的响应特性

Al_2O_3 湿敏元件尚有一定的惰性。如长期在低湿环境下,湿敏元件经 100°C 烘烤 3 h 后,立刻置于 75% RH 的饱和溶液中,其读数会迅速增加后再缓慢地变化,大约经一整天后才会达到最后的稳定值;同样长期在高湿环境下的湿敏元件,立刻用于低湿测量时,也要经过一个远比时间常数更长的时间才能达到稳定值,我们将此现象称为“惰性”。它不同于前面提到的一般氧化铝湿度传感器的特性漂移,这种漂移是不可逆的,无论经再长时间其特性仍是无法恢复的。而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 湿敏元件的“惰性”是其特性经长时间后是可以恢复的,因此称为“惰性”。对此有待于作进一步的研究。

参 考 文 献

- 1 Suzuki K, Koyama K, Inuzuka T et al. Alumina thin film humidity sensor controlling of humidity characteristics and aging. Proc 3rd Sensor Symp, Tokyo IEE of Japan, 1983: 252~ 256
- 2 Emmer I, Hajek Z, Repa P. Surface adsorption of water vapor on hydrated layers of Al_2O_3 . Surf Sci, 1985, 303~ 309
- 3 Brown S D, Kuna K J, Van T B. Anodic Spark deposition from aqueous solution of NaAlO_2 and Na_2SiO_3 . J Am Ceram Soc, 1971, 54(8): 384~ 390
- 4 Tajima S, Soda M, Mori T et al. Properties and mechanism of formation of α -Alumina (corundum) film by anodic oxidation of aluminium in Bisulphate melts. Electrochim Acta, 1959, 1(2): 205~ 216
- 5 金懋昌,陈 志.用于检测微量水分的绝对的湿度传感器.中国专利号 91107172.5,发明专利证书 24776 号,1993
- 6 Chen Zhi, Jin Maochang. An Alpha-Alumina moisture sensors for relative and absolute humidity measurement. Conference Record of the IEEE Industry Application Society Annual Meeting, New York, 1992, 1 668~ 1 675
- 7 Yoshiro Sakai. Humidity sensor durable at high humidity using simultaneously cross-linked and quaternized poly (chloromethylstyrene). Proc 5th Int Meet on Chemical Sensors, Rome, 1994, 11-14: 902~ 905
- 8 Yoshiro sakai. Humidity sensor using chemically modified polymeric materials. Sensor and Actuators, 1993, B, 13-14: 82~ 85

Humidity Sensors Using $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Capacitance Thin Films

Shi Qing Zhang Xiaowei Jin Maochang

(Center for Materials analysis, Center for Optoelectronic Records, UEST of China Chengdu 610054)

Abstract After reviewing the characteristics of the alumina film capacitance humidity sensors, a new alumina film humidity sensor employing α -Alumina film is suggested. The fabrication method and primary characteristics are described in this paper. Finally, those problems that have not been solved are discussed.

Key words humidity; films; alumina; humidity sensor; anodic spark deposition

编辑 黄 辛