

MEMS微型气体富集器的研究进展

杜晓松, 肖 华, 蒋亚东

(电子科技大学光电信息学院; 电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室 成都 610054)

【摘要】 气体富集器是为了改善分析仪器的探测极限而设置在探头之前的一个采样和富集装置, 采用MEMS技术制作的微型气体富集器与传统的富集器相比, 由于热容量小, 因而能在更小的功耗下获得更快的升温速率, 从而显著地提高富集效率。该文对MEMS微型气体富集器的研究现状进行了综述, 重点从吸附面积、气流大小、温升快慢、流场设计等方面对富集器的各种结构进行了综合分析比较, 并介绍了相控加热以及微阀集成两种技术提高富集率的基本原理。

关键词 富集率; 气体传感器; 微机电系统; 富集器

中图分类号 O652.6

文献标识码 A

doi:10.3969/j.issn.1001-0548.2009.05.015

Development of MEMS Gas-Phase Preconcentrators

DU Xiao-song, XIAO Hua, and JIANG Ya-dong

(School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China;

State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054)

Abstract The preconcentrator is a front-end sampling and concentrating device that can significantly improve the detection limit of a microanalytical system. The micromachined preconcentrators with reduced thermal mass can raise the temperature much faster at lower power compared with the conventional desorption tubes, thus realizing a much higher concentration factor. In this paper, the state-of-the-art of the microfabricated preconcentrators are systematically summarized, with especial emphasise on the structure of the micro-preconcentrators from the point of view of adsorption area, gas flux, temperature rising, fluid channel design, and so on. The principles of phased heater array and preconcentrator with integrated micro-valves are also introduced.

Key words concentrator factor; gas sensor; microelectromechanical system; preconcentrator

对极低浓度气氛的检测一直是各种分析仪器面临的巨大挑战, 在气相色谱(GC)、质谱(MS)、离子迁移谱(IMS)、声表面波传感器(SAW)、火焰离子探测器(FID)等分析系统的前端设置富集器可以使系统的探测能力提升1~3个数量级, 富集器业已成为高灵敏测试系统一个不可或缺的重要组成部分。

1 富集器

富集器主要由吸附材料和加热器构成, 其工作原理是首先使待测气氛通过吸附材料产生富集, 一段时间后加热吸附材料使吸附的气体在短时间内解吸, 从而得到更高的气体浓度。富集后与富集前气体浓度的比值 f 称为富集率, 它是表征富集器性能优劣的最重要指标。传统的富集器是管状结构, 内充吸附材料, 外缠加热丝或利用不锈钢外壳加热。这种富集器热容大、热效率低, 因而升温慢, 气体

解吸峰宽。如美国海军实验室早期的化学战剂SAW探测器系统的富集器^[1], 由室温升至200 ℃需12 s, 而降温至100 ℃需75 s, 分别需要20 s、30 s和45 s。而利用微加工技术制备的新型富集器有效地克服了这些缺点, 升温时间可缩短至数十~数百毫秒, 因此获得的瞬态浓度远远高于传统的管式富集器。图1所示是密歇根大学的单级格栅型微富集器在不同升温速率下的解吸曲线, 解吸峰下的谱峰面积代表了富集器所吸附气体的总量, 因此温升越快, 曲线的半高宽越窄峰值越高。MEMS富集器(以CASPAR为例)与管式富集器的性能对比如表1所示^[3]。

影响富集率的因素除吸附总量与温升快慢之外, 还与流速及时间等因素有关。尽管气体吸附的相对比例与流速成反比, 但由于通气量大(当时间一定时), 吸附在富集膜上的气体绝对量还是大为增

收稿日期: 2009-04-22

基金项目: 国家自然科学基金(60736005, 60871050)

作者简介: 杜晓松(1969-), 男, 博士, 教授, 主要从事气体传感器方面的研究。

加。此外富集时间越长富集量越大, f 越高。但时间过长存在着吸附饱和的现象, 另一方面长时间富集也不适用于有毒、爆炸物等气体的探测。在这些应用场合, 追求的是短期有效富集, Sandia实验室已经证明对50 ppb的神经毒气模拟剂DMMP仅收集4 s就可获得充分的富集效果^[4]。

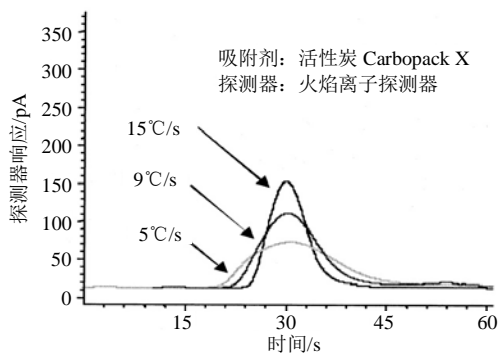


图1 MEMS富集器和传统富集器的性能对比

表1 CASPAR与常规管式富集器的性能对比

	常规管式	CASPAR
尺寸/mm	40×3	6×6×0.006
功耗/W	5~10	0.01~0.10
温升速度/m	10 000	1~300
流速/L·min ⁻¹	1	1~100

本文主要以富集器的结构为着眼点, 介绍近年来采用MEMS工艺制备的微型富集器的研究进展。富集器的结构有平面形和三维结构两种, 主要在热性能及气体流动性能两方面影响富集率, 在结构设计上需分别考虑减少热容、增强绝热措施, 以及增加气流与吸附薄膜的有效接触面积。

2 平面结构的富集器

2.1 平板形

采用微加工技术制备的微富集器最早见于美国西屋电气公司^[5]的专利, 是平板形结构, 但并没有给出性能测试结果。随后美国Sandia实验室对此进行了深入的研究, 富集器的结构如图2所示。首先在硅片的正面沉积0.5~1 μm厚的低应力SiN薄膜, 随后制备180 nm厚的Pt膜加热器, 然后采用反应离子深度刻蚀技术(DRIE)或KOH各向异性腐蚀技术在硅片的背面刻蚀出400 μm深的空腔, 形成悬空的SiN膜片, 膜片的尺寸为2.2 mm×2.2 mm。两种刻蚀技术中优选KOH腐蚀技术, 它具有更高的Si/SiN选择性刻蚀比率。由于空腔结构热容量小、绝热性能好, 仅用4 ms就能在100 mW的功率下加热到200 °C气体

解吸峰的半高宽仅有约200 ms^[6-8]。吸附薄膜采用喷涂法沉积在加热器上或沉积在SiN膜片的背面, 并设置有一个玻璃盖以使气流平行于吸附薄膜流动。吸附薄膜采用输水性的溶胶-凝胶膜, 由于它具有选择性, 因此对化学战剂实现了选择性富集。在流速为3 sccm、富集时间为1 min的情况下, 对DMMP的富集率达到了510, 而对二甲苯和MEK的富集率仅为8和18^[4]。

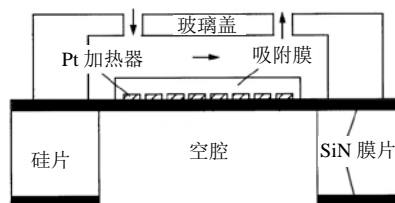


图2 平面形富集器

该实验室还采用流体动力学软件CFDRC-ACE+™对该种富集器进行了模拟^[9], 吸附剂采用炭黑Carboxen 1000, 用PDMS粘贴在微热板上。模拟表明: (1) 吸附膜上方的气体存在着浓度梯度, 等浓度线沿气流方向而距吸附膜越来越远; (2) 位于气流最前方的吸附位点优先吸附, 当其吸附饱和后, 气流下方的吸附点方产生吸附; (3) 吸附率与温度的关系满足Arrhenius方程, 吸附激活能为30.1 kJ/mol。

平板形富集器的缺点是富集面积小, 由于采用很薄的SiN膜片, 其机械强度难以支撑更大尺寸的悬空结构。此外, 玻璃盖上的微孔不利于大的气流通过, 流量通常小于5 sccm。

2.2 穿孔形

与平板形富集器相比, 穿孔形富集器能极大地提高气体流量, 其典型代表是美国海军实验室等单位研制的CASPAR^[10]。如图3a所示, 该富集器采用厚度为5.6 μm的聚酰亚胺悬空薄膜(PI)做膜片, 膜片上溅射Pt/Cr加热器。与低应力SiN膜片相比, 制备工艺简单, 而且由于PI薄膜的韧性好, 微热板的面积可以更大(7.5 mm×7.5 mm)以利于吸附更多的气体。微热板由4条腿悬支在四周的硅框架上, 二者之间有空气隙进行隔热。测试表明微热板的瞬态温度可由指数函数描述, 其时间常数为121 ms。PI膜一半的面积采用氧等离子体刻蚀形成350 μm×120 μm的穿孔阵列, 使气流垂直于膜片表面流过, 由于气流通道的截面积大, 流量可达100 L/min。吸附薄膜采用喷墨打印法沉积在微热板上, 材料是对神经毒气具有很强选择性的氢键酸性聚合物。在10~120 s的富集时间内, 对DMMP的富集率可达数十~数百。在流速400 mL/min, 富集时间15 min的条件下, 对TNT

蒸气的富集富集率为数十。

上述穿孔形富集器相当于一个筛子, 气流垂直于筛面流过, 减少了与筛面上吸附薄膜的接触。为此, 海军实验室将多片筛状富集器平行放置, 如图3b所示, 并使得相邻两片的筛孔彼此错开, 迫使气流更多地沿筛面流动, 增加了气体吸附的几率^[11]。

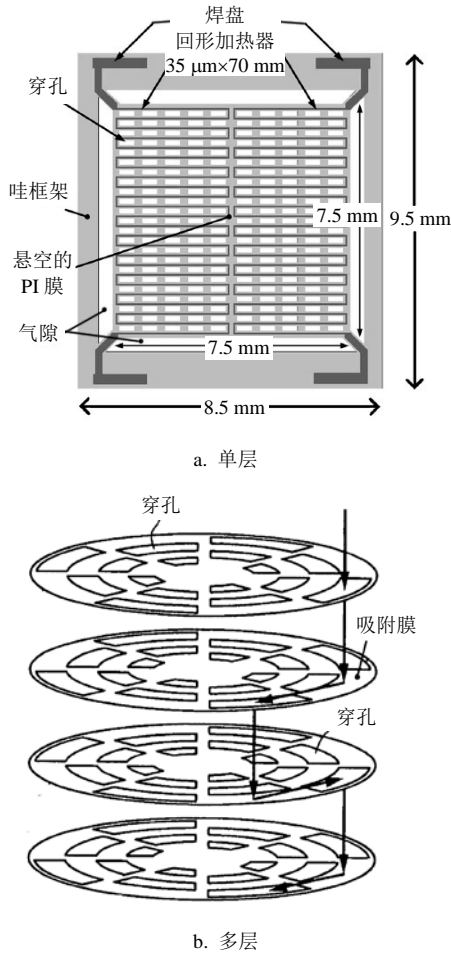


图3 穿孔形富集器

海军实验室等单位还联合研制了一种以多晶硅作加热器^[12], 氧化硅为膜片的穿孔形富集器, 由于不用贵金属, 降低了成本。但由于氧化硅膜片的尺寸(4.7 mm)同样不能做得很大, 富集率仅为6。

3 三维结构的富集器

3.1 格栅形

密歇根大学研制的单级富集器^[2]如图4a所示, 系采用DRIE工艺在p-Si基板上形成格栅, 单个格栅的尺寸为高520 μm、宽50 μm、长3 mm。格栅的间隔为220 μm, 内充吸附剂, 而格栅自身形成加热器。多条格栅构成阵列, 并与最外面的硅框间用500 μm宽的空气隙隔开。硅微热板的上下两面设有玻璃板并形成气流通道。由于格栅加热器的热容量大, 采

用2.25 W的最大功率, 获得的最大升温速率仅为15 °C/s, 加热到250 °C需15 s, 与传统的管式富集器相比没有优势。尽管如此, 由于格栅结构的表面积巨大, 仍可获得1 000以上的富集率。利用FID对该富集器的富集效果进行系统的研究, 发现富集后先停止通气一段时间然后再加热后吸可提高富集率。这是由于停气后, 富集膜上的气体将自然缓慢解吸而积累在气流通道中, 并被随后的加热气流带走。在停气间隔时间为25 s时, 富集率可达5 600, 而没有时间间隔的情况下f 仅为1 200。此外还发现解吸时高的气体流量有利于提高富集率, 当流量为3.3 mL/min时, FID的响应信号及信噪比与0.5 mL/min时相比都提高了约2.5倍, 表明在解吸时宜采用大的流量, 但是很多探测器并不支持大的流量。

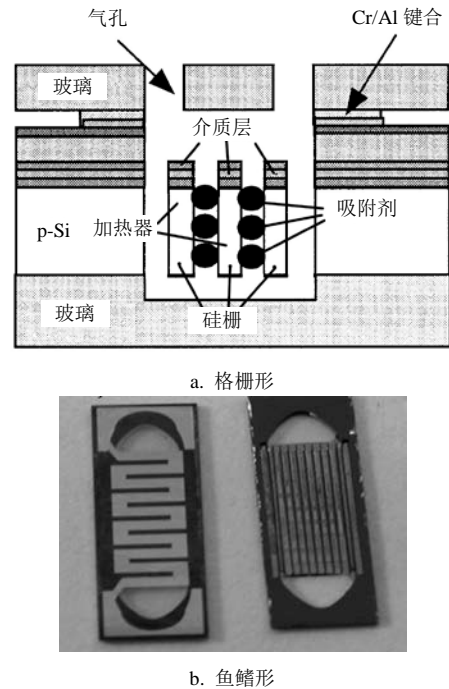


图4 格栅型富集器

密歇根大学^[13]还设计了3段格栅结构的富集器, 沿气流方向分别填充低、中、高3种比表面积的活性炭, 以补偿单一的活性炭材料仅能吸附一定气压范围的有机蒸气的不足, 并与后端的气相色谱连用, 从而实现了气体成分的全谱分析。该3段富集器将硅栅的高度减少为380 μm, 并采用MEMS加工的薄硅片作上盖等措施减少了微热板的热容, 极大地改善了微热板的热性能。0.8 W的加热功率可加热到250 °C, 升温速率为100 °C/s, 死体积也由8.16 μL减少到2.62 μL。格栅形微热板由于电热元件的面积大, 整个器件的温度分布非常均匀, 而CASPAR在红外热像仪上温场呈现明显的同心圆分布^[14]。

密歇根大学还采用三维有限元分析对格栅结构富集器的功耗进行了模拟分析^[15]。结果表明真空密封可减少51%的功耗是最重要的因素；减少微热板的热容仅能减少15.3%的功耗；微热板与玻璃盖之间焊盘的大小及位置对功耗几乎没有影响；富集后停止气体流动然后再解吸的策略也仅能节能2%。

西班牙的一个研究团队也研制了结构类似的单级格栅形富集器^[16]，采用多晶硅薄膜作加热器，沉积在硅格栅的上方，在0.6 W的功率可加热到250°C，达到235°C需8.2 s。同样采用活性炭Carbopack X作吸附剂，在300 sccm的流量，1 h后对苯的富集达到饱和，但富集率也仅为40。

与上述几种不同，Sandia实验室研制的鱼鳍形富集器由平行排列格栅构成，如图4b所示，采用金属薄膜作加热器，沉积在硅片的背面。在0.6 W的功率下可加热到200°C，解吸峰的半高宽为2.3 s，是格栅型中热性能最好的。

3.2 开槽形

在格栅形富集器中，由于吸附剂填充在格栅中，而气流是在格栅的上方流过，二者不能充分接触。为此，新泽西理工学院设计了开槽形结构富集器^[17]，如图5a所示。采用KOH腐蚀工艺在硅片上形成54°的倒梯形刻蚀槽，槽宽50~456 μm，深35~350 μm，在<1 mm²的面积内回形刻槽的总长为6~19 cm。槽的顶部键合石英玻璃进行密封，槽的最底部是金属Al加热层。当没有玻璃层时，温度可在10 s内升高至200°C；而有玻璃层时，仅能升高到120°C。这种开槽形富集器的富集率仅有14。

西班牙团队也设计了开槽形结构的富集器，不过外形呈螺旋形^[18]，如图5b所示，系在硅片上刻蚀出300 μm宽300 μm深的垂直刻槽，槽内填充活性炭，硅片上密闭有玻璃盖使气体在螺旋形通道内流动，通道总长10cm，玻璃盖上溅射有Pt加热器。该富集器相当于盘曲的管式富集器，热效率低，需3 W的功率加热到200°C，解吸谱的半高宽在10 s左右。在气流为355 sccm时对苯富集25 min后，富集率为311。

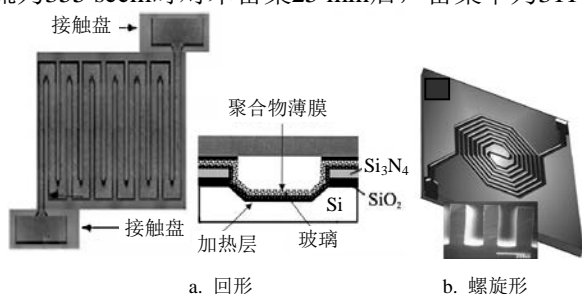


图5 开槽形富集器

3.3 圆筒形

为克服平面形富集器面积小的缺点，Sandia实验室研制了三维圆筒状的富集器^[7,19]，如图6所示。这种采用DRIE工艺将硅片刻蚀成多个同心圆筒，相邻的圆筒间保留若干个硅梁以进行支撑，薄膜加热器沉积在圆筒的顶端，而吸附薄膜制备在圆筒的侧壁上，因此吸附面积比二维平面富集器提高了20倍。该富集器仅需150 mW就能加热到200°C。

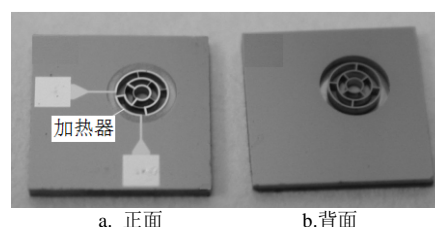


图6 三维圆筒形富集器

Sandia实验室^[7]对其研制的三种微富集器与传统的管式富集器进行了测试，吸附材料都采用Tenax TA，吸附时间300 s，富集对象是工业毒气。结果FID探测器测得的信号分别是：图2平板形富集器为26 pA，图6三维圆筒形约为32 pA，图4b三维格栅形和常规的管式富集器都约为90 pA。

3.4 柱阵形

弗吉尼亚州立工学院研制一种立柱阵列结构的微富集器^[20-21]，如图7a所示。它是利用DRIE工艺刻蚀出27 μm×115 μm×240 μm的高比斜率长方形微形立柱阵列，相邻的立柱彼此垂直，构成十字柱阵列。Pt加热器制备在硅片的背面，而正面用阳极键合玻璃进行密封。整个微富集器的外形尺寸为7 mm×7 mm，内部表面积达200 mm²，容积6.5 μL。流体动力学模拟表明当富集器设置两个进气/排气口时，气流在富集器中的分布比单口结构更均匀，富集率经测试提高了40%以上，而立柱间距为40 μm时的富集率也比80 μm间距时提高了约45%。富集器的解吸温度为250°C，温升速率可达100°C/min。吸附剂采用Tenax TA，利用喷墨打印的方法涂覆在立柱的表面，当对异丙醇的富集20 min后，富集率超过了1 000。

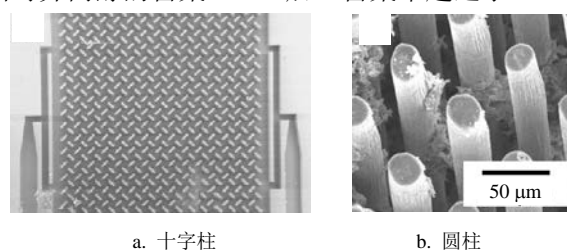


图7 柱阵形富集器

美国伊利诺伊大学制备了圆柱形阵列的富集

器,如图7b所示^[22]。但显而易见的是,圆柱形不利于提高富集器的表面积。

4 相控加热

通常情况下微热板都整体加热,美国霍尼韦尔公司^[23]提出了分段受热(相控加热)的方法以提高富集率,其原理如图8所示。该方法是将沿吸附腔设置的加热丝分为若干小段,各小段等间距排列,由外电路控制给各小段加热丝依次接通脉冲电流,每个脉冲电路产生一个局部的温度脉冲,使得其相邻的一小段富集材料解吸,产生一个气体脉冲。这样,当气流速度与脉冲供电的时间间隔相匹配时,各个小段的解吸气体将沿气流方向产生叠加,从而产生 n 倍的气体解吸浓度, n 是加热小段的数量。该方法要求各个小段具有极快的温升速率,因此采用了与图2类似的二维平板形富集器。

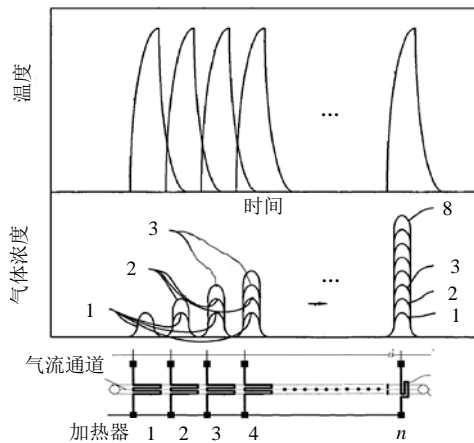


图8 相控加热原理图

5 微阀集成

富集器在工作流程上分为富集、加热解吸、注入到探测器3个时间段,通常的富集器并不能对各个时间段独立控制。美国伊利诺伊大学^[24-26]设计的富集器集成了4~5个微型阀门,以便能使加热解吸时气体被密闭在微腔中,再由开启速度 $<1\text{ ms}$ 的阀门快速注入到探测器中,从而提高富集效率。

如图9所示,微阀由关阀电极、膜片电极、开阀电极、气压平衡层构成,由静电驱动阀门的开闭。微加热器由SOI基板上埋置的 $50\text{ }\mu\text{m}$ 厚的硅层构成,能在 100 ms 的时间里加热到 300°C 。但由于整个组件的尺寸较大,尽管采用了多种绝热设计,但仍需要 12.3 W 的功耗。为增加吸附效果,富集腔的内壁加工成微型的圆柱阵列(图7b)。圆柱上涂覆上PEI薄膜时,对DMMP的富集率为320。

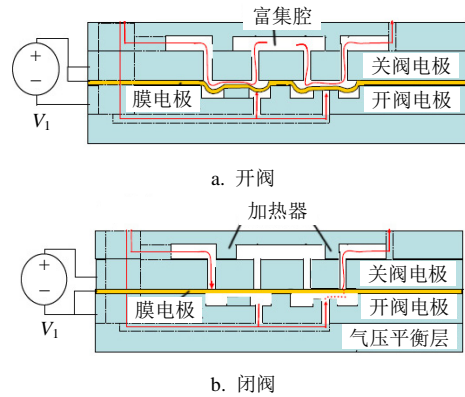


图9 集成有微型阀门的富集器

6 结论

MEMS微型气体富集器是近年来快速发展的新生事物,其主要优点是温升快、功耗小,但微型化也不可避免地带来吸附面积小的缺点,导致其富集率有的远低于传统的管式富集器。总的来说,目前MEMS微型气体富集器还难以在低功耗下实现大的富集率,还有很多问题有待解决。但可以预见,随着研究的深入和相关技术的发展,其高性能的优势将会越来越明显, MEMS微型气体富集器将会得到越来越广泛的应用。

参考文献

- [1] GRATE J W, ROSE-PEHRSSON S L, VENEZKY D L, et al. Smart sensor system for trace organophosphorus and organosulfur vapor detection employing a temperature-controlled array of surface acoustic wave sensors, automated sample preconcentration, and pattern recognition[J]. Anal Chem, 1993, 65(14): 1868-1881.
- [2] TIAN W C, PANG S W, LU C J, et al. Microfabricated preconcentrator-focuser for a microscale gas chromatograph [J]. J Microelectromech Syst, 2003, 12(3): 264-272.
- [3] MCGILL R A, MARTIN M, ROSS S, et al. A micromachined preconcentrator for enhanced trace detection of illicit materials[C]//Int Semicond Dev Res Symp. Washington, DC, USA: [s.n.], 2003: 494.
- [4] MANGINELL R P, FRYE-MASON G C, KOTTENSTETTE R J, et al. Microfabricated planar preconcentrator[C]//Solid-State Sensor and Actuator Workshop. Hilton Head Island, South Carolina, USA: [s.n.], 2000: 179-182.
- [5] KRISHNASWAMY S V, FREIDOFF C B. Thin film preconcentrator array[P]. US Patent, No. 5481110, 1996-1-2.
- [6] CASALNUOVO S A, FRYE-MASON G C, KOTTENSTETTE R J, et al. Gas phase chemical detection with an integrated chemical analysis system[C]//IEEE Int Frequency Control Symp. Besancon, France: IEEE, 1999: 991-996.
- [7] LEWIS P R, MANGINELL R P, ADKINS D R, et al. Recent

- advancements in the gas-phase microChemLab[J]. IEEE Sens J, 2006, 6(3): 784-795.
- [8] MANGINELL R P, FRYE-MASON G C. Chemical preconcentrator[P]. US Patent, No. 6171378, 2001-1-9.
- [9] MANGINELL R P, RADHAKRISHNAN S, SHARIATI M, et al. Two-dimensional modeling and simulation of mass transport in microfabricated preconcentrators[J]. IEEE Sens J, 2007, 7(7): 1032-1041.
- [10] MARTIN M, CRAIN M, WALSH K, et al. Microfabricated vapor preconcentrator for portable ion mobility spectroscopy[J]. Sens Actuators B, 2007, 126: 447-454.
- [11] HOUSER E, MCGILL R A, NAGEL D. Micro scale flow through sorbent plate collection device[P]. US Patent Application, No. 20050226778, 2005-10-13.
- [12] VOICULESCU I, MCGILL R A, ZAGHLOUL M E, et al. Micropreconcentrator for enhanced trace detection of explosives and chemical agents[J]. IEEE Sensors J, 2006, 6(5): 1094-1104.
- [13] TIAN W C, CHAN H K L, LU C J, et al. Multiple-stage microfabricated preconcentrator-focuser for micro gas chromatography system[J]. J Microelectromech Syst, 2005, 14(3): 498-507.
- [14] FURSTENBERG R, KENDZIORA C A, STEPNOWSKI S V, et al. Infrared microthermography of micrafabricated devices[J]. Rew Sci Instru, 2007, 78: 064903.
- [15] COOK K A, SASTRY A M. Influence of scaling effects on designing for power efficiency of a micropreconcentrator [J]. J Vac Sci Technol B, 2005, 23(2): 599-611.
- [16] IVANOV P, BLANCO F, GRACIA I, et al. Improvement of the gas sensor response via silicon-preconcentrator[J]. Sens Actuators B, 2007, 127: 288-294.
- [17] KIM M, MITRA S. A microfabricated microconcentrator for sensors and gas chromatography[J]. J Chromatogr A, 2003, 996: 1-11.
- [18] GRACIA I, IVANOVA P, BLANCO F, et al. Sub-ppm gas sensor detection via spiral preconcentrator[J]. Sens Actuators B, 2008, 132: 149-154.
- [19] MANGINELL R P, ADKINS D R, SOKOLOWSKI S S, et al. Non-planar chemical preconcentrator[P]. US Patent, No. 7118712, 2006-12-10.
- [20] ALFEELI B, CHOA D, ASHRAF-KHORASSANI M, et al. MEMS-based multi-inlet/outlet preconcentrator coated by inkjet printing of polymer adsorbents[J]. Sens Actuators B, 2008, 133: 24-32.
- [21] ALFEELI B, AGAH M. Micro preconcentrator with embedded 3D pillars for breath analysis applications[C]// IEEE Sensors Conf. [S.l.]: IEEE, 2008: 736-739.
- [22] YEOM J, OH I, FIELD C, et al. Enhanced toxic gas detection using a MEMS preconcentrator coated with the metal organic framework absorber[C]//IEEE MEMS Conf. Tucson, AZ, USA: IEEE, 2008, 232-235.
- [23] BONNE U, GOETZ J, DASGUPTA P K. Gas sensor with phased heaters for increased sensitivity[P]. US Patent No. 6373894, 2002-5-28.
- [24] BAE B, YEOM J, MASEL R I, et al. A five-microvalve fully integrated preconcentrator[C]//IEEE Sensors Conf. [S.l.]: IEEE, 2007: 1353-1356.
- [25] YEOM J, FIELD C R, BAE B, et al. The design, fabrication and characterization of a silicon microheater for an integrated MEMS gas preconcentrator[J]. J Micromech Microeng, 2008, 18: 125001.
- [26] BAE B, YEOM J, RADADIA A D, et al. A fully-integrated MEMS preconcentrator for rapid gas sampling[C]//Inter Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conf. Lyon, France: [s.n.], 2007: 1497-1500.

编辑 漆蓉



杜晓松, 博士, 教授。1992年于清华大学材料科学与工程系获学士学位, 1995年于四川大学材料科学系材料物理专业获硕士学位, 同年到电子科技大学信息材料工程学院(现微电子与固体电子学院)工作, 2002年获电子科技大学微电子与固体电子学博士学位。2000年9月在日本横滨市立大学进修, 2002.10~2003.08受国家出国留学基金的派遣在荷兰格罗宁根大学材料研究中心做访问学者。长期从事电子材料与元器件、传感器技术、微组装等方面的科研工作, 先后主持和参加了国家自然科学基金重点项目、973、863、预研、新品等近20余项, 已经鉴定和验收的有10余项。获得国防科技发明二等奖1项, 部省级科技进步二、三等奖2项, 获得教育部新世纪人才计划支持。在 *Sensors & Actuators B*, *Thin Solid Films*, *J Vac Sci Technol A*, *J. Crys Growth*, *Review Scientific Instrument*, *Eur Phys. J B*, *Sensors & Actuators A*, *Ferroelectric*, *物理学报* 等国内外刊物上发表论文70余篇, 被SCI检索15篇, Ei检索30篇。申请国家发明专利18项, 已经授权5项。参编专著《多芯片组件(MCM)技术及其应用》和《功能材料词典》合计约10万字。目前主要从事声表面波气体传感器等方面的工作。