

摘要: 针对气象观测用湿度传感器使用的高分子湿敏电容, 通过在 $-40^{\circ}\text{C} \sim +40^{\circ}\text{C}$ 条件下测量其容值随湿度变化, 研究湿敏电容的温度特性。测试结果表明, 湿敏电容的容值随温度变化呈现负温度系数。经分析, 感湿膜结构和介电常数随温度变化是湿敏电容呈现不同温度特性的主要因素, 分析结果对湿敏电容结构改进和选择补偿算法具有参考价值。

关键词: 湿敏电容; 介电常数; 温度系数

中图分类号: TP212.2

文献标识码: A

文章编号: 1006-883X(2020)11-0011-06

收稿日期: 2020-09-11

高分子湿敏电容温度特性研究

张巍 刘智敏 许志佳 徐晓龙 郑丽

中国电子科技集团公司第四十九研究所, 哈尔滨 150001

一、引言

相对湿度作为一个重要的环境参数对工业控制、农业生产及人们的日常生活影响巨大。尤其在气象观测领域, 是地面和高空气象观测的重要要素, 也是大气环境观测中最难准确测量的参数。由于气象观测环境恶劣, 如高空探测环境温度最低达到 -90°C , 而地面观测温度最高达到 $+50^{\circ}\text{C}$, 实际使用中的湿度传感器测量准确度不能满足气象观测要求, 尤其在 0°C 以下温区, 测量误差甚至达到 $\pm 20\% \text{RH}$ 以上。产生测量误差的主要原因是传感器的湿敏电容在不同的温度下表现出不同的输出特性, 因此需要对其进行温度补偿。一直以来, 受低温湿度发生设备和测量仪器的制约, 国内对湿敏电容的研究仅限于 0°C 以上温度区间, 对于 0°C 以下湿敏电容特性随温度变化的研究则少之又少, 对湿敏电容温度特性的补偿没有相应数据支持, 只能采用曲线外延的方式, 温度补偿效果不理想。

本文选取了比较典型的国产的 MSR-4 型高分子湿敏电容及国外某公司的 180R 高分子湿敏电容进行对比分析。这两种湿敏电容广泛应用于航空、航天、船舶、气象等领域, 长期稳定性试验表明两种湿敏电容均具有较好的长期稳定性, 其中 MSR-4 型湿敏电容年漂移量小于 $\pm 1.5\% \text{RH}$, 180R 湿敏电容年漂移量小于

$\pm 1\% \text{RH}$ 。本文对两种湿敏电容的基础容值、灵敏度、温度系数进行测试, 得到了 $-40^{\circ}\text{C} \sim +40^{\circ}\text{C}$ 条件下湿敏电容的特性变化数据。通过分析指出了引起湿敏电容温度特性变化的主要因素, 为改善湿敏电容温度性能 and 对其进行温度补偿提供参考。

二、感湿原理及温度影响因素分析

1、感湿原理

高分子湿敏电容的感湿机理是基于对湿度敏感的高分子聚合物含有吸水基团, 吸附环境中的气态水分子, 使感湿材料的介电常数发生改变。目前国内外高分子湿敏电容大多采用聚酰亚胺作为敏感材料, 聚酰亚胺是大分子主链中含有酰亚胺基团的一类聚合物, 它们普遍电气性能良好, 介电常数和介质损耗均很小, 非常适合作为湿度敏感材料。聚酰亚胺在完全干燥状态下介电常数为 2~3, 水分子的介电常数 20°C 时为 $80^{[1]}$ 左右, 吸附水分子后的复合介电常数 $^{[2]}$ 为:

$$\epsilon_u = \epsilon_r + aW_u \epsilon_h \quad (1)$$

$$W_u = b \frac{p}{p_0} \quad (2)$$

其中, ϵ_u —相对湿度为 $u\% \text{RH}$ 的复合介电常数;

ϵ_r —湿度为 $0\% \text{RH}$ 时聚酰亚胺膜的介电常数;

a 、 b —结构常数;

ϵ_h —聚酰亚胺膜中吸附的水的介电常数;

W_u —湿度 $u\%RH$ 时高分子单位质量所吸附的水的质量;

$\frac{P}{P_0}$ —水蒸气平衡相对压力。

将上述聚合物制作成电容器形式, 就可通过介电常数改变导致的容值变化测定出环境相对湿度^[3]。

2、结构特点

高分子湿敏电容结构主要以插指型和平板型为主, 其中平板型电容器制作工艺简单, 可兼容 CMOS 工艺^[4], 可通过控制膜厚提高湿敏电容的灵敏度和动态响应速度, 被湿敏电容厂家广泛采用, 本文测试及分析的两种湿敏电容均为平板电容器结构^[5]。

平板电容器结构的湿敏电容主要由玻璃衬底基片、下电极、高分子感湿膜、上电极等几部分组成, 其结构如图 1 所示。

根据平板电容器的计算公式, 高分子湿敏电容容量与相对湿度的对应关系可表示为:

$$C_h = \epsilon_0 \epsilon_u \frac{S}{D} \quad (3)$$

其中, C_h —湿敏电容容值;

ϵ_0 —真空介电常数;

S —湿敏电容电极面积;

D —湿敏电容电极间距离, 同时也是感湿膜厚度。

由式(1)~式(3)可以看出, 理想湿敏电容的水分子吸附量与水蒸气平衡相对压力的关系应符合 Herry 型吸附等温线, 即湿敏电容容值与相对湿度之间成线性关系。现实中由于水分子之间的凝聚现象及高分子材料中的极性基与水分子之间形成氢键等因素, 导致实际的电容-湿度曲线成非线性, 理想曲线与实际曲线对比如图 2 所示。

3、温度影响因素分析

从式(3)可以看出, 湿敏电容的容值取决于感湿膜的复合介电常数、电极板面积和极板间距离等结构参数。因此本文从这两方面分析温度对湿敏电容容值影响。

(1) 复合介电常数影响

感湿膜的复合介电常数是由聚酰亚胺的介电常数和水的介电常数确定。聚酰亚胺的介电常数为 2~3, 具有良好的耐热性, 随温度变化极小, 在计算中可以忽略不计。水的介电常数常温下为 80 左右, 且随着温度变化较明显, 变化趋势如图 3 所示。

从图 3 中可以看出, 温度从 0℃ 变化到 50℃, 水的介电常数将

从 88 减小到 70 左右, 变化量较大。0℃ 以下, 由于水分子仍然以气态存在感湿膜中, 其介电常数随温度变化趋势与 0℃ 以上相同。因此, 当湿敏电容的感湿膜吸附水分子后, 由于水分子介电常数随温度变化的原因, 其复合介电常数将随温度升高而降低, 使湿敏电容呈现负温度系数。复合介电常数的变化量与所吸附水分子的数量有关, 低湿段变化量较小, 高湿段变化量较大, 使湿敏电容表现为灵敏度温度系数。

(2) 结构参数影响

湿敏电容一般采用金作为电极材料, 其具有透气性好、性质稳定且制作工艺简单等优点。由于金具有

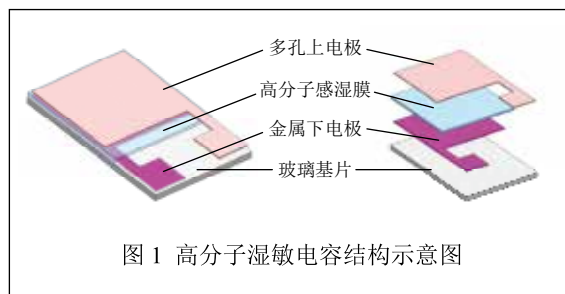


图 1 高分子湿敏电容结构示意图

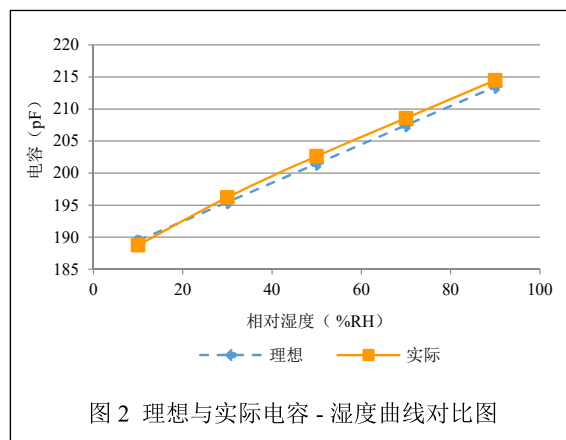


图 2 理想与实际电容-湿度曲线对比图

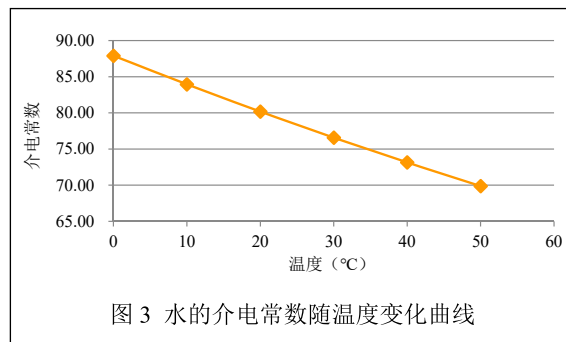


图 3 水的介电常数随温度变化曲线

很低的热膨胀系数，在气象探测所需的温度范围内，可以忽略湿敏电容的电极面积 S 随温度变化对湿敏电容的影响。

湿敏电容的电极间距离 D 即为感湿膜的厚度，通常为 $0.5\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 。当温度升高时，感湿膜膨胀，使电极板间距 D 增大，湿敏电容容值减小。目前各湿敏电容厂家均使用改性的聚酰亚胺制作感湿膜，此类材料的玻璃化温度较高，内部呈立体微孔结构^[6]，并通过加入氟元素和交联剂等提高聚合物主链结构的刚性，进一步降低了感湿材料的热膨胀系数。常温下，干燥的聚酰亚胺的热膨胀系数大约为 $5\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ ，对于 200pF 的湿敏电容， 100°C 的温度变化大致会使电容容值改变 $3\%\text{RH}\sim 5\%\text{RH}$ 。当湿敏电容吸附水分子后，由

于水的体膨胀系数较大，水分子对聚合物产生塑化和溶胀^[7]作用，使感湿膜的膨胀加剧，导致湿敏电容容值随温度升高而减小，表现为零点负温度系数。水分子对聚合物的溶胀作用同时也会导致聚合物的微孔结构发生改变，水分子将不是以单个形式存在，而是以成簇的形式通过感湿膜进行渗透，水分子之间互相作用增加，感湿膜中出现多层吸附和毛细管凝聚^[8]，导致湿敏电容的灵敏度随温度升高而增大，呈现灵敏度正温度系数。

三、测试与结果分析

1、湿敏电容测试

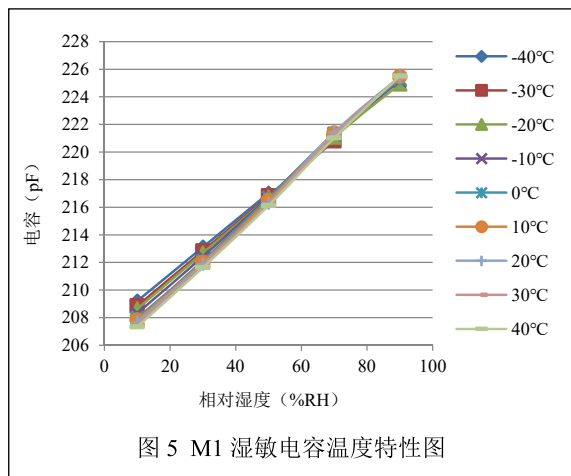
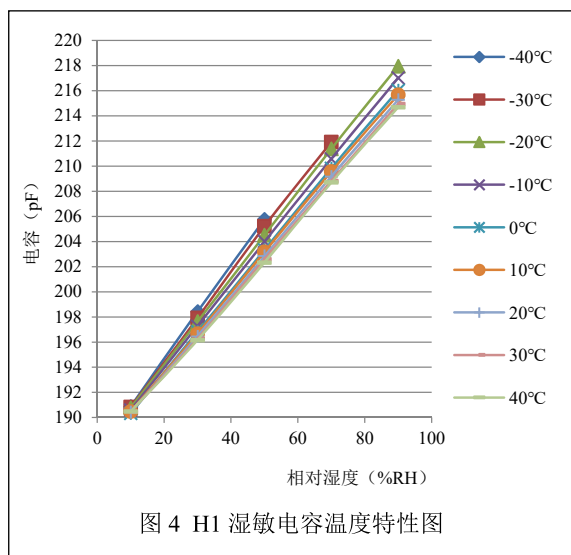
根据相对湿度的定义，相对湿度可以表示为在一定的温度和压力条件下，水汽分压与此温度下的饱和水蒸气压的比值。由于水在 0°C 以下存在过冷水现象，气象领域一直采用水表面饱和水蒸气压计算相对湿度，本文实验涉及的 0°C 以下相对湿度值均为以水表面饱和蒸汽压进行换算后的结果。

实验选取 180R 和 MSR-4 高分子湿敏电容各 3 只，同时在 $-40^{\circ}\text{C}\sim +40^{\circ}\text{C}$ 范围内每隔 10°C 进行测试。 0°C 以上从低到高均匀选取 5 个湿度测试点（ $10\%\text{RH}$ 、 $30\%\text{RH}$ 、 $50\%\text{RH}$ 、 $70\%\text{RH}$ 、 $90\%\text{RH}$ ），湿度源采用 Thunder 2500 型双压法湿度发生器，标准器采用神荣 DewStar S1 型精密露点仪； 0°C 以下从低到高均匀选取 5 个湿度测试点（冰表面 $20\%\text{RH}$ 、 $40\%\text{RH}$ 、 $60\%\text{RH}$ 、 $80\%\text{RH}$ 、 $95\%\text{RH}$ ），湿度源采用湖州唯立 WLS-3 双压法湿度发生器，标准器采用 MICHELL S8000 型精密露点仪。由于两种湿敏电容的重复性较好，偏差不大于 $\pm 0.2\%\text{RH}$ ，对研究其温度特性的影响可以忽略，因此每个湿度测试点仅读取一次电容数据。

试验前对 6 只被测湿敏电容进行编号，180R 编号为 H1、H2 和 H3，MSR-4 编号为 M1、M2 和 M3。试验中，将湿敏电容与精密露点仪采样管放入双压法标准湿度发生器的测试室同一位置，通过调节双压法标准湿度发生器改变测试室的温度和相对湿度。在每个测试点，待双压法湿度发生器测试室温度和相对湿度稳定后，湿度从低到高分别记录被测各湿敏电容的容值和精密露点仪的相对湿度值。

2、测试结果分析

将 6 只湿敏电容在各个温度点的数据整理，采用最小二乘法拟合工作直线，计算出每只湿敏电容在不同温度下的基础容值（ $0\%\text{RH}$ ）、灵敏度和温度系数。由于同一型号的湿敏电容温度特性基本相同，各选取一只绘制的其工作曲线随温度变化趋势如图 4、图 5 所示。



从图中可以看出，H1 湿敏电容的拟合曲线零点基本重合，灵敏度随温度升高逐渐减小，整体呈现负温度特性。M1 湿敏电容零点随温度升高而减小，灵敏度则随温度升高逐渐增大，但总体呈负温度特性。

(1) 180R 湿敏电容温度特性及分析

180R 湿敏电容灵敏度和基础容值随温度变化数据如表 1 和表 2 所示。在 0℃ 以下区域点，湿敏电容灵敏度随温度升高逐渐减小，呈现负温度系数且变化幅度较大。在 0℃ 以上区域，灵敏度随温度升高逐渐减小；湿敏电容的基础容值则在整个温度区间未呈现明显随温度变化趋势，仅在 0℃ 附近温度点出现小幅

表 1 灵敏度温度特性测试数据

环境温度 (°C)	灵敏度 (pF/°C)		
	H1	H2	H3
-40	0.3631	0.3614	0.3639
-30	0.3547	0.3557	0.3537
-20	0.3436	0.3448	0.3427
-10	0.3327	0.3352	0.3318
0	0.3251	0.3266	0.3248
10	0.3191	0.3199	0.3172
20	0.3105	0.3115	0.3089
30	0.3022	0.3033	0.3004
40	0.2948	0.2947	0.2939

表 2 基础容值温度特性测试数据

环境温度 (°C)	0%RH 基础容值 (pF)		
	H1	H2	H3
-40	187.24	187.49	187.29
-30	187.28	187.46	187.2
-20	187.33	187.57	187.31
-10	187.28	187.51	187.27
0	187.08	187.32	187.18
10	187.27	187.46	187.29
20	187.28	187.41	187.33
30	187.34	187.52	187.35
40	187.39	187.59	187.44

降低。

从上述数据分析可以看出，180R 湿敏电容的材料稳定性较好，感湿材料的链式结构刚性强、热膨胀率低，内部形成的微孔结构不易被破坏，溶胀作用不明显，因此基础容值不随温度变化而改变。而灵敏度表现出的温度特性与水的介电常数随温度变化趋势基本一致，是使湿敏电容呈现负温度系数的主要原因。

(2) MSR-4 湿敏电容温度特性分析

MSR-4 湿敏电容灵敏度和基础容值特性随温度变化数据如表 3 和表 4 所示。3 只湿敏电容的灵敏度均随温度升高而增大，呈现正温度系数。在 0℃ 以上区域，

表 3 灵敏度温度特性测试数据

环境温度 (°C)	灵敏度 (pF/°C)		
	M1	M2	M3
-40	0.1953	0.1926	0.1838
-30	0.1994	0.1959	0.1863
-20	0.2025	0.1987	0.1884
-10	0.2059	0.2014	0.1902
0	0.2082	0.2042	0.1921
10	0.2093	0.2059	0.194
20	0.2112	0.2081	0.1965
30	0.2131	0.2104	0.1981
40	0.2148	0.2123	0.1996

表 4 基础容值温度特性测试数据

环境温度 (°C)	0%RH 基础容值 (pF)		
	M1	M2	M3
-40	207.25	203.5	206.19
-30	206.85	203.21	205.81
-20	206.61	202.93	205.55
-10	206.25	202.61	205.39
0	205.87	202.18	205.1
10	205.73	202.05	204.93
20	205.54	201.83	204.72
30	205.35	201.65	204.55
40	205.19	201.44	204.4

表 5 湿敏电容温度特性汇总表

测试温度 (°C)	温度系数 (%RH/°C)					
	H1	H2	H3	M1	M2	M3
-40 ~ 0	-0.15841	-0.1462	-0.15894	-0.08826	-0.0906	-0.08784
0 ~ 40	-0.09266	-0.10142	-0.09891	-0.04203	-0.04101	-0.0423

灵敏度随温度升高幅度减小,基础容值则在整个温度区间随温度升高而降低,整体呈现负温度系数。

从上述数据分析可以看出,MSR-4 湿敏电容灵敏度和基础容值均随温度变化改变,表明其采用的聚酰亚胺感湿材料结构稳定性与国外产品还有一定差距。当温度升高时感湿膜受热膨胀,多孔结构发生改变,出现多层吸附和毛细管凝聚现象,导致湿敏电容的灵敏度随温度升高而增大,呈现灵敏度正温度系数。同时由于吸附水分子导致的溶胀作用,极板间距离 D 增大,基础容值相应减小,补偿了部分灵敏度的变化。尤其在 50%RH 湿度以上区间,使湿敏电容整体温度系数远小于 180R 湿敏电容。

(3) 两种湿敏电容整体温度特性分析

两种湿敏电容在 $-40^{\circ}\text{C} \sim +40^{\circ}\text{C}$ 范围内均表现出负温度系数特性,具体数据见表 5。

从表 5 可以看出,180R 湿敏电容在 $-40^{\circ}\text{C} \sim +40^{\circ}\text{C}$ 范围内温度系数较大,如不进行修正无法满足气象高精度测量要求。但由于其基础容值不随温度改变,仅需对灵敏度进行修正,即可实现高精度测量,温度补偿相对容易。

MSR-4 湿敏电容在 $0^{\circ}\text{C} \sim +40^{\circ}\text{C}$ 范围内温度系数较小,无需修正即可满足气象高精度测量要求。在 $-40^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ 范围内则需要同时对零点和灵敏度进行补偿,补偿方法稍显复杂,但对于测量误差要求不高的场合则无需补偿。

四、结束语

通过在 $-40^{\circ}\text{C} \sim +40^{\circ}\text{C}$ 条件下测量两种高分子湿敏电容的容值随湿度变化数据,研究湿敏电容的温度特性,分析指出了水的介电特性和感湿膜材料的稳定性是影响湿敏电容温度特性的主要因素。研究结果表明,两种湿敏电容均表现出负温度特性,研究数据对

改进湿敏电容的温度特性和温度补偿提供了参考。

参考文献

- [1] 周海文,吴孙桃,杨松鹤,等.聚酰亚胺电容式湿敏元件的研制[J].厦门大学学报,1997,36(4):554-557.
- [2] 卢崇考,周明军,张彤.电容式高分子湿敏材料感湿机理探讨及选择方法[J].云南大学学报(自然科学版),1997(02):166-170.
- [3] 顾磊,秦明,黄庆安.CMOS 集成电容湿度传感器[J].仪表技术与传感器,2003,(6):7-9.
- [4] JI-HONG KIM, SUNG-MIN HONG, BYUNG-MOO MOON, et al. High-performance capacitive humidity sensor with novel electrode and polyimide layer based on MEMS technology[J]. Microsystem Technologies,2010,16(12):2017-2021.
- [5] N LAZARUS, G K FEDDER. Integrated vertical parallel-plate capacitive humidity sensor[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2011, 21(6): 065028.
- [6] FEI TENG, JIANG KAI, LIU SEN, et al. Humidity Sensor Based on a CrossLinked Porous Polymer with Unexpectedly Good Properties[J]. Rsc Advances, 2014, 4(41): 21429-21434.
- [7] 金建东,王朝晖,郑丽等.高分子湿敏电容的设计[J].计测技术,2006,(B09):57-59.
- [8] 周文和,刘倩,王良璧等.基于聚酰亚胺的电容式湿度传感元件的研制[J].兰州交通大学学报,2009(04):78-81.

Research on Temperature Characteristics of Polymer Humidity Sensitive Capacitor

ZHANG Wei, LIU Zhi-min, XU Zhi-jia, XU Xiao-long, ZHENG Li

(The 49th Research Institute of China Electronic Technology Corporation, Harbin 150001, China)

Abstract: For the polymer humidity sensitive capacitor

used in the humidity sensor for meteorological observation, the temperature characteristic of the humidity sensitive capacitor is studied by measuring its capacitance value with humidity under the temperature condition of $-40^{\circ}\text{C}\sim+40^{\circ}\text{C}$. The test results show that the capacitance of the humidity sensitive capacitor exhibits a negative temperature coefficient with temperature. After analysis, the humidity sensitive film structure and dielectric constant change with temperature are the main factors for the humidity sensitive capacitor to exhibit different temperature characteristics. The analysis results have reference value for the improvement of the humidity sensitive capacitor structure and the selection of compensation algorithms.

Key words: humidity capacitance; dielectric constant; temperature coefficient

作者简介

张巍: 中国电子科技集团公司第四十九研究所, 高级工程师, 长期从事传感器研究。

通信地址: 哈尔滨市松北区龙盛路 969 号

邮编: 150060

邮箱: zw7510@139.com

刘智敏: 中国电子科技集团公司第四十九研究所, 高级工程师, 主要从事气体传感器研究。

许志佳: 中国电子科技集团公司第四十九研究所, 工程师, 主要从事湿度传感器研究。

徐晓龙: 中国电子科技集团公司第四十九研究所, 工程师, 主要从事湿度传感器研究。

郑丽: 中国电子科技集团公司第四十九研究所, 高级工程师, 主要从事湿度敏感元件研究。