

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G01N 27/20 (2006.01)

H01L 21/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710026066.8

[43] 公开日 2008年1月23日

[11] 公开号 CN 101109725A

[22] 申请日 2007.8.16

[21] 申请号 200710026066.8

[71] 申请人 中国科学院合肥物质科学研究院
地址 230031 安徽省合肥市西郊董铺 1130 号
信箱智能所

[72] 发明人 孟凡利 刘锦淮 李民强 贾勇
陈星 黄家锐

[74] 专利代理机构 安徽省合肥新安专利代理有限责
任公司
代理人 赵晓薇

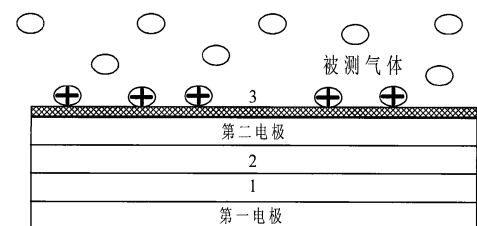
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 2 页

[54] 发明名称

表面敏感电容式气体传感器及其制作方法

[57] 摘要

本发明涉及表面敏感电容式气体传感器及其制作方法。依次由第一电极、硅片、氧化硅、第二电极和敏感材料薄膜组成，表面敏感电容式气体传感器氧化硅作为电介质，与硅片和第二电极之间形成一个平板电容器结构，敏感材料薄膜置于平板电容器某一极板的外表面，利用一维纳米材料或一维微米材料尖端曲率半径小的特点，将待测气体极化增加或减少平板电容器上的电荷量，通过电容信号反映出来的变化判断表面敏感电容式气体传感器进行被测气体的种类。表面敏感电容式气体传感器在常温常压的条件下工作，避免了敏感材料吸附气体积累对介质层介电常数的影响，提高了表面敏感电容式气体传感器的稳定性、选择性、信噪比、准确度和灵敏度。



1、一种表面敏感电容式气体传感器，其特征在于：所述的表面敏感电容式气体传感器结构为长方形的片状，依次由第一电极、硅片（1）、氧化硅（2）、第二电极、敏感材料薄膜（3）构成；

所述的第一电极和第二电极是任意形状，位于表面敏感电容式气体传感器的第一层和第四层；

所述的硅片（1）是未掺杂的硅片或掺杂的硅片，位于表面敏感电容式气体传感器的第二层；

所述的氧化硅（2）是通过在硅片（1）表面原位热氧化或在硅片（1）表面溅射沉积氧化硅（2），位于表面敏感电容式气体传感器的第三层；

所述的敏感材料薄膜（3）由一维纳米材料或一维微米材料组成，位于表面敏感电容式气体传感器的第五层；

所述的表面敏感电容式气体传感器在常温常压下工作，其中所述的氧化硅（2）作为电介质，与所述的硅片（1）和第二电极之间形成一个平板电容器结构，所述的敏感材料薄膜（3）置于平板电容器某一极板的外表面，利用一维纳米材料或一维微米材料尖端曲率半径小的特点，将待测气体极化能够增加或减少平板电容器上的电荷量、改变电容信号的大小，通过电容信号反映出来的变化，判断表面敏感电容式气体传感器进行被测气体的种类。

2、根据权利要求1所述的一种表面敏感电容式气体传感器，其特征在于：所述的硅片（1）是重度掺杂的硅片，其电阻率最低为 $0.001 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

3、根据权利要求 1 所述的一种表面敏感电容式气体传感器，其特征在于：所述的表面敏感电容式气体传感器进行测定气体的种类是毒品、爆炸物和极性气体。

4、根据权利要求 1 所述的一种表面敏感电容式气体传感器的制作方法，其特征在于制作步骤如下：

在硅片（1）的下表面采用蒸发或溅射方法或采用导电浆料丝网印刷方法制作一层金属薄膜作为第一电极层，然后采用热氧化的方法在硅片（1）的上表面作上一层氧化硅（2），或先将硅片（1）重度掺杂，作为第一电极使用，再在硅片（1）上表面溅射一层氧化硅（2）；

然后在氧化硅（2）表面采用蒸发或溅射方法或采用导电浆料丝网印刷方法制作一层金属薄膜作为第二电极，在第二电极表面再原位生长一维纳米材料或一维微米材料作为敏感材料薄膜（3）或将制备的一维纳米材料或一维微米材料涂在第二电极的表面作为敏感材料薄膜（3）。

表面敏感电容式气体传感器及其制作方法

所属领域 本发明涉及气体检测领域，特别是涉及一种基于一维纳米或微米材料边缘场效应的表面敏感电容式气体传感器及其制作方法。

背景技术 气体传感器有很多类型，如氧化物半导体气体传感器、固态电解质气体传感器、电化学气体传感器、金属栅 MOS 气体传感器、声表面波气体传感器、红外气体传感器等。随着纳米科技的兴起，纳米材料所表现出的优异性能使得传感器领域得到了迅速地发展。纳米颗粒往往具有很大的比表面积，每克这种固体的比表面积能达到几百甚至上千平方米，这使得它们可作为高活性的吸附剂和催化剂，利用纳米颗粒和纳米薄膜改性传统的氧化物半导体、固态电解质和电化学等气体传感器得到了良好的效果；一维纳米材料具有较小的曲率半径和较大的长径比，场致电离气体传感器利用纳米材料独特的优势得到了进一步的发展，Ashish Modi 等人 2003 年在《Nature》上发表了关于碳纳米管场致电离气体传感器的文章，作者利用碳纳米管较小的曲率半径大幅降低了测试气体的击穿电压，使场致电离气体传感器向实用化迈出了一大步。

当然，微米材料同样可以制成场致电离气体传感器，只是被测气体离子化所需的电压比纳米材料高。但是，场致电离气体传感器在结构上存在着很大的不足，传感器必须将被测气体离子化，而且离子化的气体到达对电极形成电流才能够得到检测信号，离子在运动过程中会发生复

杂的反应（如转移、复合等）而使离子电荷受到损失，所以检测结果存在一些随机性。

E. S. Snow 等人在 2005 年的《Science》文章和 US20060249402 专利上提出了利用电容原理检测气体的单壁碳纳米管传感器，作者将单壁碳纳米管层作为平板电容的介质层，将电极层做在单壁碳纳米管层的上面，需要复杂的半导体制作工艺，而且单壁碳纳米管吸附气体积累会导致介质层介电常数的改变，影响电容测试的效果。

S. V. Patel 等人在 2003 年的《Sensors and Actuators B》上发表的文章和 Cyrus Zamani 等人 2005 年在《Sensors and Actuators B》上发表的文章与 E. S. Snow 的文章一样都介绍了一种传统的电容式传感器结构，即将敏感层置于平板电容两极板之间的电容结构，检测待测气体吸附在平板电容之间的敏感层后敏感层介电常数的变化量。不同的是 S. V. Patel 用聚合物作为敏感材料、Cyrus Zamani 用 NaNO_2 作为敏感材料，而 E. S. Snow 用单壁碳纳米管作为敏感材料。

专利 CN1601269 和专利 CN2700876 都是检测敏感材料的电阻变化，其中硅只是作为基底起到支撑作用，并不参与信号测试。专利 CN2700876 是利用碳纳米管与氧化硅的复合薄膜作为敏感材料，只是利用碳纳米管的中空结构和外壁比表面积大的特点来增强薄膜的气体的吸附性能，而专利 CN1601269 仅是检测氧化锌纳米颗粒吸附气体的电阻变化量。

发明内容 本发明要解决的技术问题即本发明目的是：克服现有气体传感器的不足之处，提供一种结构简单、性能稳定、选择性高、灵敏

度高的表面敏感电容式气体传感器及制作方法。本发明在器件结构上将敏感材料薄膜置于平板电容器某一极板的外表面，而不是内表面，这样就不是简单地检测平板电容器之间介电常数变化，而是利用一维纳米材料或一维微米材料尖端曲率半径小的特点，将待测气体极化，极化后敏感材料所在电极上积累电荷的变化量再通过电容信号反映出来，称之为表面敏感的电容式气体传感器。这种传感器避免了传统电容式气体传感器紧紧依靠敏感材料对气体吸附能力来检测气体的局限性，但是要求被测气体要有一定的极性。

本发明的技术方案是：一种表面敏感电容式气体传感器，特别是：表面敏感电容式气体传感器结构为长方形的片状，依次由第一电极、硅片、氧化硅、第二电极、敏感材料薄膜构成；

第一电极和第二电极是任意形状，位于表面敏感电容式气体传感器的第一层和第四层；

硅片是掺杂或未掺杂的，其掺杂最低电阻率可达 $0.001 \Omega \cdot \text{cm}$ ，位于表面敏感电容式气体传感器的第二层；

氧化硅是通过在硅片表面原位热氧化或在硅片表面溅射沉积氧化硅，位于表面敏感电容式气体传感器的第三层；

敏感材料薄膜由一维纳米材料或一维微米材料组成，位于表面敏感电容式气体传感器的第五层；

表面敏感电容式气体传感器在常温常压下工作，其中氧化硅作为电介质，与硅片和第二电极之间形成一个平板电容器结构，敏感材料薄膜置于平板电容器某一极板的外表面，利用一维纳米材料或一维微米材料

尖端曲率半径小的特点，将待测气体极化能够增加或减少平板电容器上的电荷量、改变电容信号的大小，通过电容信号反映出来的变化判断表面敏感电容式气体传感器进行被测气体的种类；

表面敏感电容式气体传感器的被测气体的种类即检测对象是毒品、爆炸物和极性气体。

一种结合半导体工艺、厚膜工艺和一维或一维微米材料合成工艺的表面敏感电容式气体传感器的制作方法，特别是其制作步骤如下：

在硅片的下表面采用蒸发或溅射方法或采用导电浆料丝网印刷方法制作一层金属薄膜作为第一电极层，然后采用热氧化的方法在硅片的上表面作上一层氧化硅，或先将硅片重度掺杂，作为第一电极使用，再在硅片上表面溅射一层氧化硅；

然后在氧化硅表面采用蒸发或溅射方法或采用导电浆料丝网印刷方法制作一层金属薄膜作为第二电极，在第二电极表面再原位生长一维纳米材料或一维微米材料作为敏感材料薄膜或将制备的一维纳米材料或一维微米材料涂在第二电极表面作为敏感材料薄膜。

本发明相对于现有技术的有益效果是：

根据对现有技术的查新检索，S. V. Patel 等人在 2003 年的《Sensors and Actuators B》上发表的文章和 Cyrus Zamani 等人 2005 年在《Sensors and Actuators B》上发表的文章与 E. S. Snow 的文章一样都介绍了一种传统的电容式传感器结构，即将敏感层置于平板电容两极板之间的电容结构，检测待测气体吸附在平板电容之间的敏感层后，敏感层介电常数的变化量。不同的是 S. V. Patel 用聚合物作为敏感材料、Cyrus Zamani

用 NaNO_2 作为敏感材料，而 E. S. Snow 用单壁碳纳米管作为敏感材料。

本发明在器件结构上将敏感材料置于平板电容某一极板的外表面，而不是内表面，这样就不是简单地检测平板电容之间介电常数变化，而是利用一维纳米材料或一维微米材料尖端曲率半径小的特点，将待测气体极化，极化后敏感材料所在电极上积累电荷的变化量再通过电容信号反映出来，称之为表面敏感的电容式气体传感器。这种传感器避免了传统电容式气体传感器紧紧依靠敏感材料对气体吸附能力来检测气体的局限性，但是要求被测气体要有一定的极性。

专利CN1601269和专利CN2700876虽然与本发明在结构上有些相似，但是它们都是检测敏感材料的电阻变化，而不是检测电容信号，与本发明从检测原理上不同，其中硅只是作为基底起到支撑作用，并不参与信号测试。专利CN2700876是利用碳纳米管与氧化硅的复合薄膜作为敏感材料，只是利用碳纳米管的中空结构和外壁比表面积大的特点来增强薄膜的气体的吸附性能，而专利CN1601269是检测氧化锌纳米颗粒吸附气体的电阻变化量，与本发明敏感材料的检测原理也不同。

本发明设计的表面敏感电容式气体传感器的检测原理如下：在硅片的上表面做上一层氧化硅，在氧化硅的上面再做上一层第二电极。这样，用氧化硅作电介质，其下表面的硅片和第二电极之间形成了一个平板电容器，第二电极上电荷量的改变可以通过测量平板电容器的电容变化量被检测出来。在平板电容器的外表面上做上一维纳米材料或一维微米材料薄膜，利用一维纳米材料或一维微米材料尖端曲率半径小的特点，将待测气体极化，从而增加或减少平板电容器上的电荷量改变电容信号

的大小，通过电容信号的变化量能够判断被测气体的种类。

这种表面敏感电容式气体传感器的优点在于：它不用将被测气体离子化，只要将其极化即可得到测试信号，从而大大降低了测试电压，提高了表面敏感电容式气体传感器的稳定性；另外，被极化的气体分子不需要传播即可被原位测量，避免了传播过程的损失，降低了表面敏感电容式气体传感器的干扰，提高了表面敏感电容式气体传感器的选择性、信噪比、准确度和灵敏度，将敏感材料薄膜置于平板电容器的外表面，避免了敏感材料薄膜吸附气体积累会对介质层介电常数的影响，而且气体检测是在常温常压下进行的，避免了加热对器件稳定性的影响。

附图说明

图 1 是表面敏感电容式气体传感器结构示意图。

图 2 是碳纳米管薄膜 SEM 照片。

图 3 不同反应时间氧化锌棒的 SEM 照片。

具体实施方式

下面结合附图对本发明作进一步解释

图 1 是表面敏感电容式气体传感器结构示意图。在图 1 中，表面敏感电容式气体传感器由五层组成，其中：

最下层是第一电极；

第二层 1 是硅片；

第三层 2 是氧化硅；

第四层是第二电极；

第五层即最上层 3 是敏感材料薄膜。

这种表面敏感电容式气体传感器利用一维纳米材料或一维微米材

料尖端曲率半径小的特点，将待测气体极化，极化后敏感材料薄膜所在电极上积累电荷的变化量再通过电容信号反映出来。

其制作过程如下：在硅片 1 的下表面采用蒸发或溅射方法或采用导电浆料丝网印刷方法制作一层金属薄膜作为第一电极层，然后采用热氧化的方法在硅片 1 的上表面作上一层氧化硅 2，或先将硅片 1 重度掺杂，作为第一电极使用，再在硅片上表面溅射一层氧化硅 2。

然后在氧化硅 2 表面采用蒸发或溅射方法或采用导电浆料丝网印刷方法制作一层金属薄膜作为第二电极，在第二电极表面再原位生长一维纳米材料或一维微米材料作为敏感材料薄膜 3 或将制备的一维纳米材料或一维微米材料涂在第二电极表面作为敏感材料薄膜 3。

这种表面敏感的电容式气体传感器的检测对象是毒品、爆炸物和极性气体。

图 2 是碳纳米管薄膜 SEM 照片。在图 2 中，将电极层的表面用磁控溅射的方法做一层铁薄膜，将做好的样品放入管式炉中采用气相沉积的方法制作碳纳米管薄膜，具体过程是：先以 100ml/min 的流量通入氩气 2 小时将管内空气排空，加热到 600℃，再以 100ml/min 的流量通入氢气 2 小时还原被氧化的铁薄膜，然后再以 15ml/min 的流量通入乙炔气体开始沉积碳纳米管，半小时后停止加热，关闭乙炔和氢气，冷却到室温后关闭氩气，在电极上得到了碳纳米管薄膜。图 2 中的碳纳米管直径在 10~30nm。

图 3 不同反应时间氧化锌棒的 SEM 照片。在图 3 中，采用水热法制备氧化锌纳米或微米棒阵列，其制备过程如下：将 30ml 0.5M 的 NaOH

溶液，5ml 30%的 H_2O_2 溶液加入容积为 50ml 的高压釜中，搅拌均匀后加入一片 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 纯净平整的锌片，密封后放入烘箱中加热至 180°C 反应 1~10 小时。待反应后取出锌片，用去离子水以及酒精洗涤，放入 40°C 真空干燥箱中干燥 20 分钟得到了氧化锌棒阵列。图 3 中：(a) 是反应 2 小时的照片，(b) 是反应 3 小时的照片，(c) 是反应 6 小时的照片，(d) 是反应 8 小时的照片。图 3 中氧化锌棒的直径在 $50\text{nm} \sim 1\ \mu\text{m}$ 之间。

实施例 1

表面敏感电容式气体传感器的制作过程如下：首先将硅片 1 重度掺杂（电阻率为 $0.001\ \Omega \cdot \text{cm}$ ），作为第一电极使用。然后在硅片 1 的上表面热氧化 200nm 的氧化硅层，在氧化硅 2 的上面再用丝网印刷的方法做上一层金电极，在其表面用磁控溅射的方法做一层铁薄膜。

将做好的样品放入管式炉中采用气相沉积的方法制作碳纳米管薄膜，具体过程是：先以 $100\text{ml}/\text{min}$ 的流量通入氩气 2 小时将管内空气排空，加热到 600°C ，再以 $100\text{ml}/\text{min}$ 的流量通入氢气 2 小时还原被氧化的铁薄膜，然后再以 $15\text{ml}/\text{min}$ 的流量通入乙炔气体开始沉积碳纳米管，半小时后停止加热，关闭乙炔和氢气，冷却到室温后关闭氩气，碳纳米管薄膜如图 2 所示，以碳纳米管薄膜作为敏感膜的表面敏感电容式气体传感器制作完毕。

实施例 2

表面敏感电容式气体传感器的制作过程如下：在硅片 1 的下表面丝网印刷一层金浆， 820°C 烧 20 分钟，然后采用溅射的方法在硅片 1 的上

表面镀上一层 150nm 的氧化硅 2，在氧化硅 2 的上面再用丝网印刷的方法做上一层金电极，在其表面用磁控溅射的方法做一层铁薄膜。

将做好的样品放入管式炉中采用气相沉积的方法制作碳纳米管薄膜，具体过程是：先以 200ml/min 的流量通入氩气 2 小时将管内空气排空，加热到 800℃，再以 200ml/min 的流量通入氢气 1 小时还原被氧化的铁薄膜，然后再以 10ml/min 的流量通入乙炔气体开始沉积碳纳米管，半小时后停止加热，关闭乙炔和氢气，冷却到室温后关闭氩气，以碳纳米管薄膜作为敏感膜的表面敏感电容式气体传感器制作完毕。

实施例 3

表面敏感电容式气体传感器的制作过程如下：首先将硅片 1 重度掺杂（电阻率为 $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ ），然后在 200℃ 的真空下，在硅片 1 的下表面热蒸发镀上一层金电极，然后在硅片 1 的上表面热氧化 100nm 的氧化硅 2，在氧化硅 2 的上面再用丝网印刷的方法做上一层金电极。

采用水热法制备氧化锌纳米或微米棒阵列，其制备过程如下：将 30ml 0.5M 的 NaOH 溶液，5ml 30% 的 H_2O_2 溶液加入容积为 50ml 的高压釜中，搅拌均匀后加入一片 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 纯净平整的锌片，密封后放入烘箱中加热至 160~200℃ 反应 1~10 小时。待反应后取出锌片，用去离子水以及酒精洗涤，放入 40℃ 真空干燥箱中干燥 20 分钟得到的氧化锌棒直径可以在 50nm~10 μm 之间（图 3 所示），将长有氧化锌纳米或微米棒阵列的锌片用金浆粘结在氧化硅 2 上表面的金电极上，以氧化锌纳米或微米棒阵列作为敏感膜的表面敏感电容式气体传感器制作完毕。

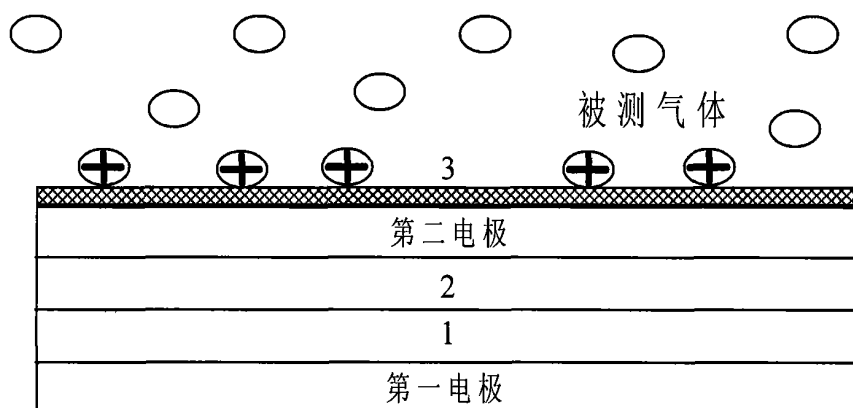


图 1

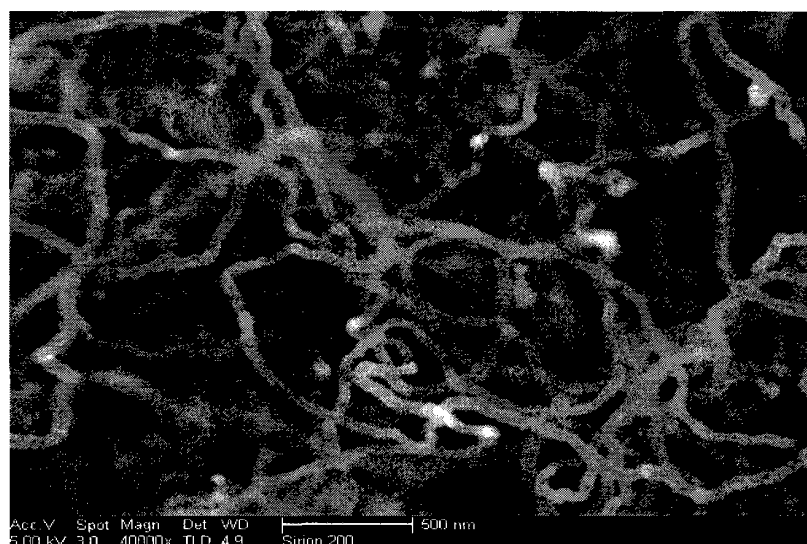


图 2

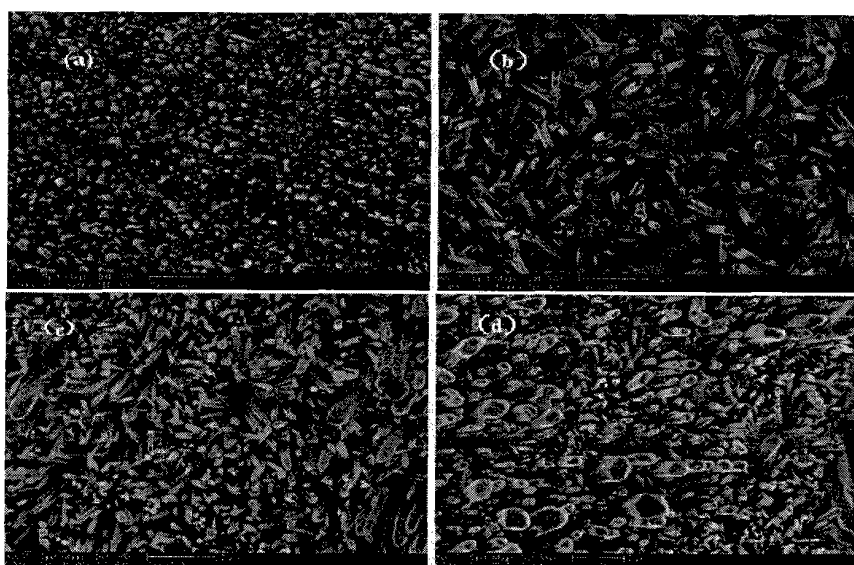


图 3