## (19)中华人民共和国国家知识产权局



# (12)发明专利



(10)授权公告号 CN 103424441 B (45)授权公告日 2017.04.12

- (21)申请号 201210161122.X
- (22)申请日 2012.05.22
- (65)同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 103424441 A
- (43)申请公布日 2013.12.04
- (73) 专利权人 香港理工大学 地址 中国香港九龙红磡
- (72)发明人 王聪和 赵蒙
- (74)专利代理机构 深圳市顺天达专利商标代理 有限公司 44217
  - 代理人 郭伟刚
- (51)Int.Cl.

GO1N 27/12(2006.01)

**B81C** 1/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 101033057 A,2007.09.12,

CN 101999162 A,2011.03.30,

(54)发明名称

制备于柔度可控基底上的连通性可调的钯基氢气传感器及其制作方法

#### (57)摘要

本发明公开了一种制备于柔度可控基底上 的连通性可调的钯基氢气传感器及其制作方法, 该氢气传感器包括基底(101),在该基底(101)上 蚀刻或沉积有材料、数量、形状、分布位置及间隙 大小均可调节的竖直支柱(111)以调节基底 (101)的柔度;沉积于竖直支柱(111)顶部的、连 通性可调的、当吸收氢气后体积膨胀并改变气自 身连通性的钯基涂层(104)。连通性可调的钯基 涂层与柔度可控的基底的结合使得本氢气传感 器具有以下优点:传感器的氢气探测灵敏度与氢 气浓度检测范围可以调节;灵敏度高和响应速率 快;可通过基底上竖直支柱的弯曲来消除钯基涂 层的切应力,使传感器具有更高的稳定性;可批 X 量生产。 CN 101124476 A,2008.02.13, JP 2005061959 A,2005.03.10, GB 2138952 A,1984.10.31, JP 2007101459 A,2007.04.19, US 2007228583 A1,2007.10.04, CN 103336036 A,2013.10.02,

Kevin Luongo.《Development of a highly sensitive porous Si-based hydrogen sensor using Pd nano-structures》.《Sensors and Actuators B》.2005,第125-129页.

陶长元 等.《氢敏材料及氢气传感器的研究 进展》.《材料导报》.2005,第19卷(第2期),第9-15,16页.

张美 等.《基于表面等离子体共振的钯膜氢气传感器》.《中国激光》.2011,第38卷(第12期),第1-5页.

审查员 殷其亮

权利要求书2页 说明书11页 附图13页



1.一种钯基氢气传感器的制作方法,其特征在于,包括如下步骤:在基底制备缓冲层; 在所述缓冲层上铺设光刻胶,并用光刻法在所述光刻胶上雕刻出所需的图形;将所述图形 转移到所述缓冲层上;去除所述光刻胶层;按照所述缓冲层上的图形在所述基底上蚀刻出 支柱;在所述缓冲层上进一步沉积一层或多层缓冲层,以调节竖直支柱间的间隙宽度;在所 述缓冲层上沉积钯基涂层;在所述缓冲层与钯基涂层之间,或在钯基涂层之上沉积一层导 电层。

2.根据权利要求1所述的钯基氢气传感器的制作方法,其特征在于,沉积钯基涂层的方 法包括物理气相沉淀法、化学气相沉淀法、以溶液为基础的沉淀法中的一种或几种。

3.根据权利要求1所述的钯基氢气传感器的制作方法,其特征在于,在所述基底上制备 出竖直支柱的方法包括反应离子刻蚀、反应气体刻蚀、以溶液为基础的蚀刻、离子铣、激光 烧蚀、机械加工、掩膜沉积、模型浇注、光刻-电铸-注塑技术中的一种或几种。

4.根据权利要求1所述的钯基氢气传感器的制作方法,其特征在于,在基底的竖直支柱 上制备缓冲层的方法包括热氧化法、物理气相沉淀法、化学气相沉淀法、以溶液为基础的沉 淀法中的一种或几种。

5.根据权利要求1所述的钯基氢气传感器的制作方法,其特征在于,在缓冲层和钯基涂 层之间或在钯基涂层之上制备导电层,制备所述导电层的方法包括物理气相沉淀法、化学 气相沉淀法、以溶液为基础的沉淀法中的一种或几种。

6.一种采用如权利要求1所述的制作方法制作且制备于柔度可控基底上的连通性可调的钯基氢气传感器,其特征在于,包括:

基底(101),其上蚀刻或沉积有竖直支柱(111),以调节所述基底(101)的柔度;

沉积于所述竖直支柱(111)顶部的、连通性可调的、当吸收氢气后体积膨胀并改变其自 身连通性的钯基涂层(104);

所述钯基氢气传感器结构还包括一种或多种涂层构成的缓冲层(102),所述缓冲层 (102)设于竖直支柱(111)顶部与钯基涂层(104)之间,用于在沉积钯基涂层前预先调节竖 直支柱间的间隙宽度、用于增加钯基涂层与竖直支柱间的粘附性、用于增加竖直支柱表面 的柔度以抵消位于所述支柱(111)上的钯基涂层的切应力,抑制钯基涂层的塑性形变,或兼 具以上三种效应;

所述钯基涂层(104)的连通性通过如下方法调节:竖直支柱(111)的数量、形状、分布, 位于竖直支柱(111)顶部与钯基涂层(104)之间的缓冲层(102)的厚度及沉积位置,钯基涂 层自身的厚度及沉积位置。

7.根据权利要求6所述的钯基氢气传感器,其特征在于,所述钯基氢气传感器结构还包括一种或多种涂层构成的导电层(103),所述导电层(103)设于所述缓冲层(102)和所述钯基涂层(104)之间,或设于钯基涂层(104)之上,用于将支柱顶部的钯基涂层连通以消除所述支柱(111)上的钯基涂层因切应力引发的塑性形变而导致传感器输出信号飘移。

8.根据权利要求6所述的钯基氢气传感器,其特征在于,通过调节钯基涂层的连通性, 使不同的传感器具有不同的氢气探测灵敏度和氢气浓度检测范围。

9.根据权利要求6所述的钯基氢气传感器,其特征在于,一个传感器上集成多于一个的、具有不同连通性的钯基涂层及相应的支柱阵列,使得传感器具有更大的氢气浓度探测范围。

10.根据权利要求6所述的钯基氢气传感器,其特征在于,在钯基涂层(104)吸氢膨胀时,所述竖直支柱(111)弯曲,以释放所述钯基涂层(104)产生的部分或全部的应力,从而抑制钯基涂层的塑性形变,使得所述氢气传感器具有较高的稳定性。

11.根据权利要求6所述的钯基氢气传感器,其特征在于,所述竖直支柱(111)的高宽比为1至100。

12.根据权利要求6所述的钯基氢气传感器,其特征在于,在所述钯基氢气传感器结构中,所述钯基涂层两侧的间隙宽度均为0.1至1000纳米,或者一部分间隙的宽度为0,另一部分间隙的宽度为0.1至1000纳米。

13.根据权利要求6所述的钯基氢气传感器,其特征在于,所述钯基涂层(104)的组成材 料为金属钯、钯合金或含钯的化合物中的至少一种。

14.根据权利要求7所述的钯基氢气传感器,其特征在于,所述基底(101)、缓冲层(102)的材料为任意固态物质,而导电层(103)的材料为导电的固态物质。

15.根据权利要求6所述的钯基氢气传感器,其特征在于,所述钯基氢气传感器结构还包括分子筛层,所述分子筛层位于所述钯基涂层(104)上方,用于阻止水汽、油烟和/或灰尘进入所述钯基涂层(104)以提高传感器的选择性。

16.根据权利要求6所述的钯基氢气传感器,其特征在于,所述钯基氢气传感器结构还 包括加热元件,所述加热元件用于将传感器加热到0~200摄氏度之间。

17.根据权利要求6所述的钯基氢气传感器,其特征在于,所述钯基氢气传感器结构还 包括紫外光源,用于使表面吸附的除氢气外的其他物质分解、脱附。

# 制备于柔度可控基底上的连通性可调的钯基氢气传感器及其 制作方法

#### 技术领域

[0001] 本发明涉及微纳器件及传感器领域,尤其涉及一种制备于柔度可控基底上的连通 性可调的钯基氢气传感器及其制作方法。

#### 背景技术

[0002] 与常规的氢气传感器不同,钯或钯合金在与氢气反应时其电阻和体积会发生显著的变化。这些变化由两种不同机制导致,并分别被用于制作不同的氢气传感器。

[0003] 1. 钯基电阻率型氢气传感器

[0004] 钯基电阻率型氢气传感器依赖于材料电阻率的变化。由环境中而来的氢气分子首 先被分解成氢原子。氢原子迁移到钯基晶格的空隙位置。对钯而言,当氢的含量由0增加到 2.5%时,钯仍然维持在α相,填隙的氢原子成为电荷载流子的散射中心,结果是钯的电阻率 提升了5%。随着更多氢原子的注入,钯会发生从α相到β相的转变,导致电阻率更明显地增 大到α相电阻率的1.6~1.8倍。这类氢气传感器的性能已经被广泛研究。下面的专利及文献 搜寻结果说明这类氢气传感器的不足主要在于它们的归一化灵敏度较低,和反应时间较 长。

[0005] 美国专利US5520753公开一种用共溅射技术制备的钯-钛合金薄膜。当接触到 100%的氢气时,其电阻率增加18%,相应的归一化灵敏度约为1.8×10<sup>-7</sup>ppm<sup>-1</sup>(ppm为"百万 分之一",是氢气浓度单位,1ppm=0.0001%)。

[0006] 国际专利W02008/078864公开一种用微加工技术制备的钯纳米线薄膜。当接触到 1%的氢气时,其电阻率增加4.9%,相应的归一化灵敏度约为4.9×10<sup>-6</sup>ppm<sup>-1</sup>。而且,其反应 时间和恢复时间分别长达20秒和30秒。

[0007] 一篇发表在Nano Letters的题为"Fast, sensitive hydrogen detection using single palladium nanowires that resist fracture"的文章公开一种用电镀方法制备的钯纳米线氢气传感器。当接触到1%的氢气时,其电阻率增加10%,相应的归一化灵敏度约为1×10<sup>-5</sup>ppm<sup>-1</sup>。其反应时间和恢复时间分别是20秒和30秒。

[0008] 2. 钯基氢致晶格膨胀型氢气传感器

[0009] 第二类型的钯基氢气传感器利用氢致晶格膨胀效应(hydrogen-induced lattice expansion,HILE)来探测氢气。当氢的含量由0增加到2.5%时,钯仍然维持在α相。晶格常数 由0.3889nm增加到0.3895nm,令体积稍微膨胀了0.46%。随着更多氢原子的注入,钯会发生 从α相到β相的转变。晶格常数增大到0.4025nm,令体积更明显地比α相体积大了10%。针对 后者,这现象被称为HILE。我们知道,钯基材料可以人为地被制造出纳米或微米量级的空 隙,例如,带有微孔或裂纹的薄膜或平板,众多纳米线或纳米棒的松散集合,或用特定工艺 制作而成的含绝缘间隙的结构。当以上结构与氢气接触时,HILE效应会使间隙闭合,使得钯 基材料的结构连通性和电学连通性得到增强,导致类似渗流效应(percolation effect)的 电阻骤降。相反地,在脱氢过程中,空隙会再度打开,导致电阻的回升。这种类型的传感器反

应时间短。部分原型器件也展示了高的灵敏度。尽管如此,下面的专利、文献说明它们有以下三个主要不足之处:(i)相邻钯基涂层的间隙的大小、形状和分布,即钯基涂层的连通性无法调控,使得传感器的性能,尤其是氢气探测灵敏度与氢气浓度检测范围不能准确控制;(ii)钯基涂层在吸氢/脱氢的过程中其体积会膨胀/收缩,由此产生的应力会导致相邻钯基涂层的间隙的大小、形状和分布,即钯基涂层的连通性持续发生变化,导致传感器信号不稳定;(iii)目前报导中提及的方法,均无法实现传感器的批量生产。

[0010] 下面以美国专利US20030079999为例描述此类型传感器。首先使用电镀方法在石墨表面沉积方向一致的钯纳米线,然后把纳米线阵列转移到环氧树脂(epoxy)的表面上,再将该纳米线阵列循环暴露于氢气和空气中,由此产生的钯纳米线的体积的膨胀/收缩会使钯纳米线断裂,形成纳米间隙。这些纳米间隙在探测氢气的过程中起开关的作用。虽然这些器件宣称具有约75ms的反应时间,但它仍然显示出这类传感器一般所具有的不足之处,首先,纳米间隙的形成是随机的,其大小、数目和分布并不可控;其次,当多次循环暴露于氢气和空气时,纳米间隙数目不断增多,间距不断扩大,导致传感器灵敏度不稳定;最后此方法并不适合批量生产。

[0011] 世界专利W02010051454公开了一种试图更好地控制HILE型氢气传感器中的纳米间隙大小的方法。在衬底上先制作两个电极,在其中一个电极表面镀上一层极薄的聚合物, 电极之间电镀上钯纳米线。如果钯纳米线能刺穿聚合物薄膜,两电极间就能形成导电通道。 聚合物薄膜的厚度可以近似认为是纳米间隙的大小。尽管如此,纳米线的朝向、分布以及钯 纳米线与聚合物覆盖电极的接触都不能被精确地控制和重复,其输出信号的稳定性是无法 保证的。

[0012] 发表在Nanotechnology上的题为"A single nanotrench in a palladium microwire for hydrogen detection"的文章公开一种在纳米线中用聚焦离子束制作纳米间隙的传感器结构。该方法可以精确控制纳米间隙的位置、大小,但是产量极低且成本高,不适于批量生产,因此看不到任何商业化前景。另外,其稳定性也被质疑,因为在HILE过程中产生的内部应力会导致塑性形变。

[0013] 美国专利US7389671公开了不同类型的HILE型传感器。首先在硅氧烷薄层覆盖的 衬底上沉积极薄的钯薄膜。由于单层链上的钯团簇自组装形成纳米间隙,钯薄膜被认为是 不连续的。该传感器在含2%氢气的氮气氛中时呈现超快的反应时间(约68ms)。这项设计的 缺点在于归一化灵敏度很低,即约6.8×10<sup>-5</sup>ppm<sup>-1</sup>、难以控制纳米间隙的大小和分布、钯层 在循环暴露于氢气、空气中时产生的塑性形变会使纳米间隙不断变化,使得传感器信号不 稳、难以把钯层的厚度控制到接近渗流阈值。最后一点阻碍了实现大规模生产。

### 发明内容

[0014] 本发明要解决的技术问题在于,针对现有技术的钯基氢气传感器的性能,尤其是 氢气探测灵敏度与氢气浓度检测范围不能精确控制、稳定性不好、不能大规模生产的缺陷, 提供一种制备于柔度(compliance)可控基底上的、连通性(connectivity)可调的钯基涂层 氢气传感器。该氢气传感器具有可调节的氢气探测灵敏度与氢气浓度检测范围、灵敏度高 响应速率快、高稳定性和可大规模生产的特点。

[0015] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案之一是:提供一种钯基氢气传感器结

构,包括:基底101,其上蚀刻或沉积有材料、数量、形状、分布位置、及间隙大小均可调节的 竖直支柱111,以调节基底的柔度;沉积于竖直支柱顶部的、连通性可调的、当吸收氢气后体 积膨胀并改变其自身连通性的钯基涂层104。

[0016] 在本发明所述的钯基氢气传感器结构中,钯基氢气传感器结构还可包括一种或多 种涂层构成的缓冲层102,缓冲层设于竖直支柱顶部与钯基涂层之间,用于在沉积钯基涂层 前预先调节竖直支柱间的间隙宽度、用于增加钯基涂层与竖直支柱间的粘附性、用于增加 竖直支柱表面的柔度以抵消位于支柱上的钯基涂层的切应力,抑制钯基涂层的塑性形变, 或兼具以上三种效应。可通过调节缓冲层的厚度和覆盖率调节支柱间的间隙宽度。在不改 变覆盖率的情况下,随着所述缓冲层的厚度增加,薄膜会横向沉积,从而使得支柱两侧的间 隙会明显减小。

[0017] 在本发明所述的钯基氢气传感器结构中,钯基氢气传感器结构还可包括一种或多种涂层构成的导电层103,导电层可设于缓冲层和钯基涂层之间,或设于钯基涂层之上,用于将支柱顶部的钯基涂层连通以消除所述支柱上的钯基涂层因切应力引发的塑性形变而导致输出信号飘移。

[0018] 在本发明所述的钯基氢气传感器结构中,钯基涂层的连通性可通过如下方法调节:竖直支柱的数量、形状、分布,位于竖直支柱顶部与钯基涂层之间的缓冲层的厚度及沉积位置,钯基涂层自身的厚度及沉积位置。

[0019] 在本发明所述的钯基氢气传感器结构中,基底的柔度可通过支柱的材料、数量、形状(包含支柱的高宽比,即支柱高度和厚度的比例)、分布位置、及间隙大小来调节。

[0020] 在本发明所述的钯基氢气传感器结构中,钯基涂层的连通性在遇到氢气时会由于 氢致晶格膨胀效应而增强,表现为相邻钯基涂层间的纳米间隙的闭合,或接触面积增大。此 时钯基涂层的电阻会产生突降,且这种电阻突降在氢气消失时是可逆的。

[0021] 在本发明所述的钯基氢气传感器结构中,传感器的氢气探测灵敏度与氢气浓度检测范围可通过改变钯基涂层的连通性来调节,使不同的传感器由于其钯基涂层的连通性不同而具有不同的检测范围。如果相邻钯基涂层间的纳米间隙足够大,则传感器在无氢环境下处于开路状态,需要较高浓度的氢气才能产生足够大的体积膨胀来闭合间隙并实现电阻的突降,但此时传感器灵敏度很高。如果相邻钯基涂层中的纳米间隙是刚好接近闭合的,即为点接触状态,此时较低浓度的氢气所导致的钯基涂层的细微的体积变化,便可使相邻钯基涂层间的接触面积增大,进而使其接触电阻显著降低,所以,该传感器可以测量较低浓度的氢气。虽然此时传感器的灵敏度较之上一种情况有所降低,但也比现有的多数传感器高。 [0022] 在本发明所述的钯基氢气传感器结构中,一个传感器上可以集成多于一个的、具有不同连通性的钯基涂层及相应的支柱阵列。由于具有不同连通性的钯基涂层可以探测不同浓度的氢气,所以集成了多个具有不同连通性的钯基涂层及相应的支柱阵列的传感器具有更大的氢气浓度探测范围。

[0023] 在本发明所述的钯基氢气传感器结构中,在钯基涂层吸氢膨胀时,竖直支柱弯曲, 以释放所述钯基涂层产生的部分或全部的应力,从而抑制钯基涂层的塑性形变,使得所述 氢气传感器具有较高的稳定性。

[0024] 在本发明所述的钯基氢气传感器结构中,竖直支柱的高宽比为1至100。

[0025] 在本发明所述的钯基氢气传感器结构中,相邻钯基涂层的间隙宽度均为0.1至

1000纳米,或者一部分间隙的宽度为0,另一部分间隙的宽度为0.1至1000纳米。

[0026] 在本发明所述的钯基氢气传感器结构中,钯基涂层的组成材料为金属钯、钯合金或含钯的化合物中的至少一种。

[0027] 在本发明所述的钯基氢气传感器结构中,基底层、缓冲层的材料为任意固态物质, 而导电层的材料为导电的固态物质。

[0028] 在本发明所述的钯基氢气传感器结构中,钯基氢气传感器结构还可包括分子筛 层,所述分子筛层位于所述钯基涂层上方,用于阻止水汽、油烟和/或灰尘进入所述钯基涂 层以提高传感器的选择性。

[0029] 在本发明所述的钯基氢气传感器结构中,钯基氢气传感器结构还可包括加热元件,所述加热元件可以将传感器加热到0~200摄氏度之间。

[0030] 在本发明所述的钯基氢气传感器结构中,钯基氢气传感器结构还可包括紫外光 源,用于使表面吸附的除氢气外的其他物质分解、脱附。

[0031] 本发明进一步提供了一种钯基氢气传感器结构的制作方法,包括如下步骤:在基底层上制备缓冲层;在所述缓冲层上铺设光刻胶,并用光刻法在所述光刻胶上形成所需的图形;将所述图形转移到所述缓冲层上;去除所述光刻胶层;按照所述缓冲层上的图形在所述基底层上蚀刻出支柱;在所述缓冲层上进一步沉积一层或多层缓冲层;在所述缓冲层上沉积钯基涂层;在所述缓冲层与钯基涂层之间或者钯基涂层之上制备一层导电层。

[0032] 在本发明所述的钯基氢气传感器结构的制作方法中,在基底层上制备出竖直支柱的方法包括反应离子刻蚀、反应气体刻蚀、以溶液为基础的蚀刻、离子铣、激光烧蚀、机械加工、掩膜沉积、模型浇注、光刻-电铸-注塑(LIGA)技术中的一种或几种。

[0033] 在本发明所述的钯基氢气传感器结构的制作方法中,沉积钯基涂层的方法包括物理气相沉淀法、化学气相沉淀法、以溶液为基础的沉淀法中的一种或几种。

[0034] 在本发明所述的钯基氢气传感器结构的制作方法中,该方法还包括在基底的竖直 支柱上制备缓冲层,制备缓冲层的方法包括热氧化法、物理气相沉淀法、化学气相沉淀法、 以溶液为基础的沉淀法中的一种或几种。

[0035] 在本发明所述的钯基氢气传感器结构的制作方法中,该方法还包括在缓冲层和钯基涂层之间或在钯基涂层之上制备导电层,沉积导电层的方法包括物理气相沉淀法、化学 气相沉淀法、以溶液为基础的沉淀法中的一种或几种。

[0036] 实施本发明的钯基氢气传感器结构所具有的优点包括:可调节其氢气探测灵敏度和氢气浓度可监测范围;高灵敏度和对氢气的快速响应时间;高稳定性和可大规模生产。

### 附图说明

[0037] 下面将结合附图及实施例对本发明钯基氢气传感器结构作进一步说明,附图中:

[0038] 图1a和1b分别是本发明钯基氢气传感器结构在无氢、有氢环境下的结构示意图;

[0039] 图2a是本发明钯基氢气传感器结构的制作方法流程图;

[0040] 图2b至图2i是分别对应图2a中各步骤的传感器结构的示意图;

[0041] 图3a和图3b分别是基底上的含有单个竖直长条形硅支柱的氢气传感器的横截面和俯视SEM图;

[0042] 图3c和图3d分别是基底上的含有单个竖直长条形硅支柱的沉积缓冲层前、后的氢

气传感器的俯视SEM图:

[0043] 图3e是基底上的含有单个竖直长条形硅支柱的沉积钯基涂层之后的氢气传感器的俯视SEM图;

[0044] 图4a展示了在60℃下含有单个竖直长条形硅支柱的钯基氢气传感器在交替暴露 于4%氢气和空气下的一个周期的电阻反应图;

[0045] 图4b展示了在60℃下含有单个竖直长条形硅支柱的钯基氢气传感器在交替暴露 于4%氢气和空气下的30个周期的电阻反应图;

[0046] 图5展示了在40℃下含有单个竖直长条形硅支柱的钯基氢气传感器在交替暴露于 4%氢气和空气下的20个周期的电阻反应图;

[0047] 图6a和图6b分别为本发明含有一组长条形支柱的钯基氢气传感器结构的横截面和俯视SEM图;

[0048] 图6c和图6d为本发明含有一组长条形支柱的沉积缓冲层前、后的钯基氢气传感器 结构的俯视SEM图;

[0049] 图6e为本发明含有一组长条形支柱的沉积钯基涂层后的钯基氢气传感器结构的 俯视SEM图;

[0050] 图7a和图7b分别为本发明含有方形支柱阵列的钯基氢气传感器结构的横截面和 俯视SEM图;

[0051] 图7c和图7d为本发明含有方形支柱阵列的沉积缓冲层前、后的钯基氢气传感器结构的俯视SEM图;

[0052] 图7e为本发明含有方形支柱阵列的沉积钯基涂层后的钯基氢气传感器结构的俯视SEM图;

[0053] 图8展示了在40℃下含有单个竖直方形硅支柱的钯基氢气传感器在交替暴露于 4%氢气和空气下的5个周期的电阻反应图。

#### 具体实施方式

[0054] 首先对气体传感器性能参数的定义和描述:

[0055] 灵敏度S:反映电阻变化的气体传感器探测灵敏度(下称灵敏度)S被定义为S=(Rgas-Ro)/Ro或(Ro Rgas)/Rgas,其中Rgas及Ro分别是传感器在待测气体和背景气体中的电阻值。公式的选择分别取决于Rgas高于Ro,还是低于Ro。在后一种情况中,当Ro远大于Rgas,S可近似为Ro/Rgas。进一步考虑到S随气体浓度的改变而改变,我们引入归一化灵敏度,即S/气体浓度,以便比较不同传感器之间的性能。使用者期望灵敏度和归一化灵敏度越高越好。

[0056] 在本发明中,反应时间tres被定义为在测试中传感器电阻的变化达到总变化的 90%所需的时间。静态应用(如家用燃气探测,氢气加气站探测等)要求反应时间为30秒,而 动态应用(如氢气驱动的汽车)则要求反应时间约为3秒。

[0057] 在本发明中,恢复时间trec被定义为在清除检测气体后信号恢复到R。初始值的 90%范围所需时间。

[0058] 稳定性有两个含义:当处于稳态工作模式时,稳定性指传感器在背景气体中的本 底电阻值及对某一浓度的被测气体的反应所能保持稳定的时间;当处于周期性测试模式 时,稳定性指传感器具有相同反应的周期数。使用者要求气体传感器在两种情况下都越稳

定越好。

[0059] 工作温度T<sub>sensor</sub>是指敏感材料在工作状态下的温度。一些传感器需要高的工作温度,由此导致以下不利影响:需要加热器,防止明火装置及控制电路,增加了传感器的成本和体积;高的工作温度也会导致高功耗,敏感材料的二次退火和热漂移带来的输出不稳定。目前的目标是使传感器在室温附近工作以消除以上不利影响。

[0060] 选择性:反映在传感器如何避免对干扰气体的反应,如大部分可燃气体,还原性气体和有机挥发物。这方面仍需进一步改善。

[0061] 量产重复性:反映产品在批量生产时,不同批次的产品在性能上的接近程度。高量产重复性意味着高产出率和低生产成本。

[0062] 下面结合本发明的附图对本发明的钯基氢气传感器及其制作方法进行更详细的 描述。

[0063] 图1a和图1b是在有单根竖直硅支柱的基底上沉积钯基涂层而制成的钯基HILE型 氢气传感器在不同环境中的状态。从图中可见,支柱两侧的纳米间隙尺寸是不一致的,如图 1a所示,在无氢环境下,其中一个纳米间隙刚好闭合,而另一个则分开,此时氢气传感器处 于高电阻状态。如图1b所示,当接触氢气传感器接触到到氢气时,氢气使钯基材料晶格发生 膨胀,支柱被推向旁弯曲,使左侧的间隙闭合,形成了导电通道,因此传感器处于低电阻状态。

[0064] 图2a描述本发明氢气传感器的制作流程。在该实施例中,使用单晶硅片作为基底 材料。由于在该制作流程中,氢气传感器的各层与上述氢气传感器各层并不一定相同,所以 采用了新的附图标记。

[0065] S1、通过热氧化的方法在单晶硅基底基片201上生长出约1µm厚的二氧化硅薄膜 202。

[0066] S2、铺设光刻胶206并用光刻法在光刻胶206上制作所需的图形。

[0067] S3、通过反应离子刻蚀将图形转移到二氧化硅薄膜202上,刻蚀使用气体是C4F8,He 和H2。

[0068] S4、用反应离子刻蚀法去除残余光刻胶206,刻蚀使用气体是N2和02。

[0069] S5、通过深反应离子刻蚀(DRIE)形成硅支柱,刻蚀使用气体是C4F8,SF6和O2。

[0070] S6、沉积缓冲层(例如,二氧化硅涂层、聚乙烯涂层等),以进一步调节缝隙的宽度。 该缓冲层的作用包括:在沉积钯基涂层前预先调节竖直支柱间的间隙宽度、增加钯基涂层 与竖直支柱间的粘附性、增加竖直支柱表面的柔度以抵消位于所述竖直支柱上的钯基涂层 的切应力,抑制钯基涂层的塑性形变,或兼具以上三种效应。上述缓冲层可以采用热氧化 法、物理气相沉淀法、化学气相沉淀法、以溶液为基础的沉淀法中的一种或几种来制备。

[0071] S7、通过剥离(lift-off)工艺制作导电层203(例如,金/铬层),该层的作用包括: 作为测量电极;作为二氧化硅层与钯基涂层的粘合层;作为导电层,用来抑制位于支柱顶中 央部份因切应力所引起的钯基材料的形变导致的电阻值漂移。上述导电层可以采用物理气 相沉积,化学气相沉积,丝网印刷,液相成膜技术,机械加工技术,或以上的组合来加上。

[0072] S8、通过掩膜法沉积钯基涂层204。上面所述的钯基涂层,主要是指金属钯,钯基合金,含钯的化合物,或以上的组合。它可以采用多种薄膜技术沉积,包括物理气相沉积法,化学气相沉积法或溶液为基础的沉积法来制备。

[0073] 图2b~图2i是分别对应上述各步骤的传感器的结构示意图。

[0074] 需要说明的是:

[0075] (1)基底及其上制备的竖直支柱的材料不仅限于单晶硅,可以是任何固态的物质, 并且基底与竖直支柱所用的材料也可以不同。在基底上制备竖直支柱的方法包括反应离子 刻蚀,反应气体刻蚀,溶液为基础蚀刻,离子铣,激光烧蚀,机械加工,掩膜沉积,模型浇注, 光刻-电铸-注塑(LIGA)或以上的组合的方式制作。选择的方法取决于形成所需结构所用的 材料。例如:当在单晶硅基底上制备硅的竖直支柱时,可以采用光刻加上反应离子刻蚀的方 法,即上面所述的S1~S5;当基底材料为不锈钢或者铝等金属材料时,可以采用超精密机械 加工工艺,或者激光烧蚀技术来制备具有不同排列图案的竖直金属支柱;当基底材料为陶 瓷基片或者是塑料板时,可以采用微加工工艺中的光刻-电铸-注塑(LIGA)技术在基底上形 成不同排列图案的金属的竖直支柱;当基底为玻璃片时,可以采用光刻加上模型浇注技术 在玻璃基底上制备聚合物(如聚二甲基硅氧烷,PDMS)的支柱。

[0076] (2)在该方法中,在本传感器的钯基涂层和基底间可加入多于一层的缓冲层。除了 在上文描述的用于调节间隙大小外,附加的缓冲层有以下作用:增强钯基涂层与基底的粘 合;增加沿钯基涂层与基底间的界面的柔度,令到当间隙闭合时在靠近支柱顶中央钯基涂 层与基底间接口部份所产生的局部切应力可透过缓冲层的形变而卸掉。在加上钯基涂层前 加入一层导电缓冲层,用以把钯基涂层底部短路,如在运作时钯基涂层内所产生的应力不 能有效释放而引起部份变形或脱落,这导电缓冲层有助于连通支柱两沿的钯基涂层材料, 保持电路畅通,以减小由钯基涂层的塑性形变导致的信号输出漂移。缓冲层的材料可以是 具备上述功能的任何固态物质,如无机非金属材料(二氧化硅、氮化硅等)、无机金属材料 (金、银等)、有机高分子材料(聚乙烯、聚二甲基硅氧烷等)。

[0077] (3)导电层的材料可以是任意的固态的导电物质,如金、银、铜、铝、铟锡氧化物 (ITO)、导电塑料等。

[0078] 使用上述方法制作的传感器有以下优点:(i)钯基涂层的连通性可以调节,因此可 以调节传感器的氢气探测灵敏度和氢气浓度检测范围,也就是说通过调节钯基涂层的连通 性,可使不同的传感器具有不同的氢气探测灵敏度和氢气浓度检测范围,从而满足不同的 需求;(ii)开关转换机制可以产生高灵敏度和快响应速率;(iii)基底有柔度,支柱可弯曲 以使钯基涂层在周期性测试中由HILE效应所产生的应力得以释放,以提高传感器的稳定 性;(iv)传感器的制作主要采用微加工和薄膜工艺,适合大批量生产。此外,传感器产品的 小型化还可以降低功耗和方便地把传感器集成到以电池驱动的便携电器。

[0079] 结合图3至图5描述本发明的第一个实施例:具单个长条形支柱的钯基氢气传感器。在该实施例中,我们制作了具单个长条形支柱的钯基HILE传感器,并发现其氢气探测性能在很多方面优于大多数现有的氢气传感器产品和正在研发的产品。

[0080] 图3a~3e为基底上的含有单个竖直长条形硅支柱的传感器样品的SEM图,其宽度为3µm。其中图3a至图3c分别为硅支柱及两侧间隙的横截面图、俯视图和放大的俯视图;在图3d中,支柱上添加一层Si02缓冲层以缩窄间隙;在图3e中,缓冲层顶上再加一层钯基涂层进一步缩窄间隙大小到纳米尺度或全闭合。由于缓冲层和钯基涂层的厚度、覆盖率均可调节,所以可以控制间隙的大小,以调节钯基涂层的连通性。通过调节钯基涂层的连通性可以控制传感器的氢气探测灵敏度和氢气浓度检测范围。

[0081] 具体地说,图3a为展示该氢气传感器结构的横截面的扫描电镜(SEM)图。硅支柱的 厚度(靠近顶部)约2.5µm,左右两侧的间隙宽度分别为2.6µm和2µm,平均深度约75µm。支柱 的高宽比高达30,因此相当柔软。图3b是该氢气传感器结构的俯视扫描电镜图,支柱的宽度 是1mm。

[0082] 图3c和图3d分别为传感器的微米级间隙在缓冲层沉积前后的放大图。从两图的对比中可以发现间隙从2.6µm和2µm分别缩窄到0.85µm和0.45µm。从图3e中可以进一步看到间隙缩窄到250nm和闭合状态。

[0083] 图4a展示了在60℃下含有单个竖直长条形(宽度为3µm)硅支柱的钯基氢气传感器 在交替暴露于4%氢气和空气下的电阻反应。其中A点为氢气进入时间点和此时的电阻阻 值,B点为空气进入时间点和此时的电阻阻值。在有氢气的情况下,电阻从2×10<sup>4</sup>Ω下降到 20Ω,灵敏度,S=R<sub>A</sub>/R<sub>B</sub>,即A点的电阻值除以B点的电阻值,高达1000而反应时间短至1秒。更 重要的是,我们从图4b可以看出:在30个周期的测试中,传感器的反应是高度重复的。如此 好的周期稳定性在有关钯基HILE型氢气传感器的文献中尚未有报导过。优异的周期稳定性 归功于支柱的柔度使其能在钯基涂层吸氢膨胀时,将相邻钯基涂层接触位置上的应力通过 支柱的弯曲而部分或者全部释放,有效抑制了因应力过大导致的钯基涂层的塑性形变。

[0084] 图5展示了在40℃下含有单个竖直长条形(宽度为3um)硅支柱的钯基氢气传感器 在交替暴露于4%氢气和空气下20个周期的电阻反应。相对于60℃下测量的结果,其性能略 有下降。实际上,我们得到了略低的灵敏度500和稍长的反应时间3秒。尽管如此,周期稳定 性仍然是十分令人满意。

[0085] 结合图6a~6e描述本发明的第二个实施例:具有一组长条形支柱的钯基HILE传感器。我们制作了具有一组长条形支柱的钯基HILE传感器。与实例1的区别在于结构中设计了 多个互相分离的支柱。

[0086] 图6是含有竖直长条形(宽度3为µm)硅支柱阵列的钯基HILE氢气传感器的SEM图。 图6a~6c为硅支柱阵列及旁边间隙的横截面图、俯视图和放大的俯视图;图6d在支柱组上 添加SiO2缓冲层后的俯视图的放大图;图6e在缓冲层上添加一层钯基涂层后的俯视图的放 大图。图6a展示了该实施例的氢气传感器结构的横截面SEM图。从中可见,它包含29根硅支 柱和30个间隙。在图6b中,支柱的长度都是1mm。在图6c中,接近支柱阵列边缘的5个间隙都 是宽2.5µm,而其他的则都是2µm。硅支柱的高宽比为30,因而柔度相当高。从图6d中可见,二 氧化硅层沉积在硅支柱的顶部,把间隙由2.5µm缩窄到0.75µm,而2µm的间隙缩窄到0.25µm。 在图6e中,添加了钯基涂层后,原来较小的间隙闭合了,较大的间隙则缩窄到0.5µm。当与氢 气作用后,钯基涂层发生膨胀,位于阵列中央部份的空隙先闭合,再把其他支柱向外推,令 其他空隙接著再闭合。对氢气的感应性能与在具体实例1中观察到的类似。

[0087] 结合图7a~7e以及图8描述本发明的第三个实施例:具多个方形支柱的阵列的钯基氢气传感器。在本实施例中,基底有一个包含多个方形硅支柱的阵列,制作工艺与具体实例1中所用的几乎一样。然而,与实施例1、2不同的是,支柱间的间隙通过钯基金属层沉积控制到刚好闭合。此时,相邻钯基涂层间处于点接触状态。即使非常细微的体积的变化,都能改变相邻钯基涂层间的接触面积,进而大大改变钯基涂层的电阻。因此本实施例中的传感器,其检出限较之实施例1、2中的传感器更低,可用于探测低浓度的氢气。所以,可以通过调节钯基涂层的连通性使本发明的传感器能够探测不同浓度的氢气。图7a是该实施例氢气传

感器的横截面SEM图。支柱阵列顶部的间隙是1.7μm。每个微支柱的长度和厚度分别是80μm 和2.7μm,高宽比约为30。图7b和图7c分别是支柱阵列的不同放大倍数的俯视SEM图,可以看 出微支柱的尺寸是1mm×0.135mm,阵列中含6600个支柱。图7d进一步说明添加氧化层后间 隙从1.7μm缩窄到0.3μm。在图7e中沉积的钯层使间隙部分闭合。由于氢致晶格膨胀效应,纳 米间隙边缘的钯基涂层的电接触在暴露于氢气时变得更紧密,相邻涂层的接触面积更大, 导致电阻的下降。

[0088] 图8展示了传感器在40℃下交替暴露于4%氢气和空气环境中5个周期的电阻变 化。图中C点为氢气进入时间点和此时传感器的电阻的阻值,D点为空气进入时间点和此时 电阻的阻值。本底电阻是3000Ω(电阻值远低于具体实例1中所描述的具单个长条形支柱的 传感器)。一遇氢气反应,电阻R<sub>H2</sub>下降到90Ω并在几秒内达到稳定状态。灵敏度高达33,而反 应时间小于10秒。更重要的是,周期性测试中传感器的具有高度的可重复性。将本实施例与 实施例1的结果比较可以发现,传感器的灵敏度和氢气浓度探测范围是可以通过改变钯基 涂层的连通性来调节的。

[0089] 在本发明的其他实施例中,可以于本传感器上方配置紫外光源,令紫外光照射到 钯基涂层的表面,促进吸附在钯基涂层表面的,除氢分子外的其他物质的分解、脱附。从而 进一步提升传感器的氢气探测性能。紫外光源,可采用任意可发出紫外辐射的物体,包括但 不限于紫外灯、氙灯、紫外发光二极管。紫外光源的安装位置不限,有紫外光照射到传感器 表面即可。

[0090] 在本发明的其他实施例中,本传感器还可以加装加热元件,主要目的为将传感器加热到0~200摄氏度的温度区间,提高钯基涂层的吸氢与脱氢速率,以提升传感器的氢气探测性能。加热元件种类与安装位置均不限,如安装在传感器底部电阻式加热元件、印刷于基底背面的加热薄膜或安装于传感器周围的红外辐射加热元件等。

[0091] 在本发明的其他实施例中,传感器可以添加一层或多层用适当材料做成的可透氢 气的分子筛,用以阻挡其他气体的干扰以改善传感器的选择性,并抑制水汽、油烟和灰尘等 的影响。

[0092] 在本发明的其他实施例中,传感器只包括基底层、竖直支柱和钯基涂层,通过竖直 支柱的数量、位置和尺寸,以及钯基涂层的厚度和覆盖率调节来调节竖直支柱之间的间隙 宽度,以达到调节传感器的氢气探测灵敏度和氢气浓度检测范围之目的。另外,通过选择合 适的竖直支柱的材料使之和钯基涂层具有良好的粘附性。这种传感器也具有可以调节的灵 敏性和氢气浓度探测范围、高稳定性和快速反应性以及适合批量生产等优点。但其稳定性 可能略差于设置有缓冲层和导电涂层的传感器。

[0093] 在本发明的其他实施例中,传感器包括基底层、竖直支柱、缓冲层和钯基涂层。缓冲层进一步增加了竖直支柱表面的柔度,从而抵消了支柱顶端的钯基涂层的切应力,抑制 了钯基涂层的形变,使传感器的信号更加稳定。

[0094] 在本发明的其他实施例中,传感器包括基底层、竖直支柱、导电层和钯基涂层。导电层将钯基涂层连通,消除了因钯基涂层的切应力引发的塑性形变对其自身电阻的影响, 使信号输出更加稳定。

[0095] 本发明的制作工艺与传统的微机电系统(MEMS)工艺兼容。因此,我们可以认为本发明结构大批量生产的重复性是很高的。

[0096] 在本发明中,电阻的反应由开关机制产生,因此探测灵敏度很高,响应时间很短。 该传感器的基底中的支柱有相当大的高宽比,且朝向竖直方向,故此相当柔软。当氢致晶格 膨胀效应使纳米间隙两侧的钯或钯基涂层接触闭合时,两边涂层因碰触而引起的应力可以 通过支柱的弯曲而被释放。该机制非常有助于保持钯或钯基涂层的完整性和连通性。重要 的是,由此获得的周期运作模式的稳定度十分高。

[0097] 本发明的制造工艺主要依靠标准的微加工和薄膜制备技术,很适合扩展到大规模 生产。

[0098] 申请人将本发明的氢气传感器与现有技术的氢气传感器进行了比较,详见下表。 [0099]

	电化学型传	金属氧化物型	催化燃烧型	热导型传感	
	感器	传感器	传感器	器	本发明
归一化灵敏度 (ppm <sup>-1</sup> )	0.002	0.15	< 5.3×10 <sup>-4</sup>	2.5×10 <sup>-6</sup>	0.025
反应时间	30 ~ 60 s	5 ~ 20 s	10 ~ 30 s	10 ~ 50 s	~1s
恢复时间	10 ~ 60 s	10s	10s	10s	1~3s
周期性重复性	无数据	无数据	无数据	无数据	>100周期
工作温度	-20 ~ 50°C	400 ~ 500°C	400 ~ 500°C	100 ~ 200°C	40°C or 60°C (优先)
选择树	受还原性气	受还原性气体	受可燃气体影	受多种气体	不受其他气
201417	体影响	影响	响	影响	体影响
批量生产重复 性	差	差	好	好	好
小型化难易程度	难	难	难	难	容易
功耗	< 100 mW	> 500 mW	> 500 mW	> 500 mW	< 100 mW
价格	USD 1200	USD 300 ~ 500	USD 1700	>USD 1000	USD 1

[0100] 本发明是通过一些实施例进行描述的,本领域技术人员知悉,在不脱离本发明的精神和范围的情况下,可以对这些特征和实施例进行各种改变或等效替换。另外,在本发明

的教导下,可以对这些特征和实施例进行修改以适应具体的情况及材料而不会脱离本发明的精神和范围。因此,本发明不受此处所公开的具体实施例的限制,所有落入本申请的权利要求范围内的实施例都属于本发明的保护范围。



图1a



图1b





图2a











图2f





图2g







图2i



图3a



图3b



图3c



图3d



图3e

说







图4b

冬



图5



图6a



图6b



图6c



图6d



图6e



图7a



图7b



图7c



图7d



图7e



图8