0054 —

中华人民共和国国家知识产权局

共 1 页

邮政编码：110004　　A 辽宁省沈阳市和平区三好街24号 沈阳科苑专利商标代理有限公司 许宗富　　周秀梅 申请号:200910255704.2	发文日期: 2009 年 12 月 23 日

专利申请受理通知书

根据中华人民共和国专利法第二十八条及其实施细则第三十九条、第四十条的规定，申请人提出的专利申请国家知识产权局专利局予以受理。现将确定的申请号和申请日通知如下：

申请号:　200910255704.2

申请日:2009 年 12 月 18 日

申请人:烟台海岸带可持续发展研究所

发明名称:一种用于检测二氧化氮气体的气体传感器及其制备

经核实确认国家知识产权局专利局收到如下文件:

请求书	每份页数:2	份数:2	摘要	每份页数:1	份数:2
摘要附图	每份页数:1	份数:2	权利要求书	每份页数:1	份数:2
说明书	每份页数:4	份数:2	说明书附图	每份页数:1	份数:2
专利代理委托书			费用减缓请求书		
费用减缓请求证明			实质审查请求		

简要说明

1. 根据专利法第二十八条规定，申请文件是邮寄的，以寄出的邮戳日为申请日。若申请人发现上述申请日与邮寄申请文件之日不一致时，可在收到本通知书起两个月内向国家知识产权局专利局受理处提交意见陈述书及挂号条存根，要求办理更正申请日手续。
2. 申请号是国家知识产权局给予每一件被受理的专利申请的代号，是该申请最有效的识别标志。申请人向我局办理各种手续时，均应准确、清晰写明申请号。
3. 寄给审查员个人的文件或汇款不具法律效力。
4. 中间文件、分案申请、要求本国优先权的申请应直接寄交国家知识产权局专利局受理处。

中华人民共和国国家知识产权局

中华人民共和国国家知识产权局 专利申请受理章 (03)

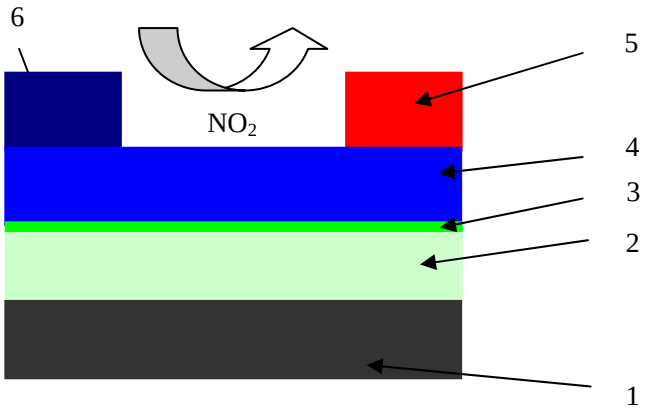
审查员:王志娟　　0952-2-C11530

发明人：于顺洋，许玉云，李琳娜

说　明　书　摘　要

本发明涉及一种气体传感器，特别是一种用于检测二氧化氮气体的气体传感器及其制备。栅绝缘层上设表面修饰层和功能层；源电极和漏电极分别连接于功能层，功能层以 n 型有机半导体材料氟取代酞菁金属化合物为原料。本发明利用有机半导体材料取代无机半导体材料作为器件的功能层，在灵敏度和响应速度主要性能均达到目前市场上无机产品的同时，该二氧化氮气体传感器在制作工艺上也大为简化，只需将修饰好的基片采用一次性真空蒸镀的方法制备器件的功能层和源漏电极即完成了整个器件的制作，制备条件温和，制作周期缩短。

摘　要　附　图



权 利 要 求 书

1. 一种用于检测二氧化氮气体的气体传感器，包括栅电极（1）、栅绝缘层（2）、源电极（5）和漏电极（6）组成，其特征在于：栅绝缘层（2）上设表面修饰层（3）和功能层（4）；源电极（5）和漏电极（6）分别连接于功能层（4），功能层（4）以n型有机半导体材料氟取代酞菁金属化合物为原料；功能层（4）厚度达到150-300纳米。

2.按权利要求 1 所述的用于检测二氧化氮气体的气体传感器，其特征在于：所述 n 型有机半导体材料氟取代酞菁金属化合物为1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-氟取代酞菁铜。

3. 按权利要求1所述的用于检测二氧化氮气体的气体传感器，其特征在于：所述表面修饰层以十二烷基三氯硅烷为原料。

4. 按权利要求1所述的用于检测二氧化氮气体的气体传感器，其特征在于：所述栅绝缘层采用氧化硅。

5. 按权利要求1所述的用于检测二氧化氮气体的气体传感器，其特征在于：所述栅电极为高掺杂硅栅电极。

6. 按权利要求5所述的用于检测二氧化氮气体的气体传感器，其特征在于：所述高掺杂硅栅电极为高掺杂p型硅栅电极或高掺杂n型硅栅电极。

7. 按权利要求1所述的用于检测二氧化氮气体的气体传感器，其特征在于：所述源电极为钙；漏电极为金。

8.一种按权利要求 1 所述的用于检测二氧化氮气体的气体传感器的制备方法，其特征在于：首先将表面处理后涂有绝缘层的栅极进行清洗，其次将十二烷基三氯硅覆于其上进行修饰，再次在 10^{-4} Pa的真空条件下将n型有机半导体材料氟取代酞菁金属化合物作为功能层蒸镀于修饰后的绝缘层，最后在 10^{-4} Pa的真空条件下分别蒸镀源电机和漏电极。。

9.按权利要求 8 所述的用于检测二氧化氮气体的气体传感器的制备方法，其特征在于：所述蒸镀有源层时速度在0.1-0.2纳米/秒，蒸镀有源层厚度达到150-300纳米；所述蒸镀源电机和漏电极时速度在0.5-0.8纳米/秒，源电机为钙，蒸镀钙厚度达到 100-300 纳米，漏电极为金，蒸镀金厚度达到100-300纳米。

10. 按权利要求 8 所述的用于检测二氧化氮气体的气体传感器的制备方法，其特征在于：在所述高掺杂硅栅电极上直接氧化得到 350-600 纳米厚的氧化硅栅绝缘层。

说　明　书

一种用于检测二氧化氮气体的气体传感器及其制备

技术领域

本发明涉及一种气体传感器，特别是一种用于检测二氧化氮气体的气体传感器及其制备。

背景技术

气体传感器被广泛用作在线监测工作场所中的有害气体，如一氧化碳、甲烷、二氧化硫、氮氧化物和醛类等。近年来，由于在工业生产、家庭安全、环境监测和医疗等领域对气体传感器的精度、性能和稳定性方面的要求越来越高，对新型气体传感器的研究和开发也越来越重要。场效应场效应管气体传感器作为传感器的一个重要分支，集气体传感器高灵敏度、高选择性和薄膜场效应管器件易于集成化、微型化等优点于一体，使它在智能化、在线、实时以至在体分析等方面具有较大的优势。

1975 年，I. Lundström 首先研制出气敏场效应管，他在场效应管的绝缘栅上蒸镀一层钯膜作为栅电极，利用钯材料的催化特性实现对空气中的微量氢气的检测。此后，有关钯、铂和聚合物等栅 MOS 场效应型气体传感器的报道相继出现。随着对器件结构参数和特性研究的深入，无机场效应型气敏传感器的质量有了很大提高。专利 ZL96102646.4 公开了一种检测二氧化氮的 LB 膜修饰的悬栅场效应型气体传感器及其制作方法。该发明设计了一种用单分子膜修饰的悬栅场效应型气体传感器，膜修饰于整个管芯，从而达到气体传感器常温下工作，灵敏度较高、选择性好、可以检测较低浓度气体的目的。

尽管传统的无机 MOS 场效应型气体传感器灵敏度高，但存在着制作工艺复杂，制作周期长和成本很高等不利的因素。

发明内容

本发明目的在于提供一种工艺简单，缩短制备周期，并具有优异性能的用于检测二氧化氮气体的气体传感器及其制备。

为实现上述目的本发明采用的技术方案为:

一种用于检测二氧化氮气体的气体传感器，包括栅电极 1、栅绝缘层 2、源电极 5 和漏电极 6 组成，其特征在于：栅绝缘层 2 上设表面修饰层 3 和功能层 4；源电极 5 和漏电极 6 分别连接于功能层 4，功能层 4 以 n 型有机半导体材料氟取代酞菁金属化合物为原料；功能层 4 厚度达到 150-300 纳米。

所述 n 型有机半导体材料氟取代酞菁金属化合物为 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-氟取代酞菁铜。所述表面修饰层以十二烷基三氯硅烷为原料。所述栅绝缘层采用氧化硅。所述栅电极为高掺杂硅栅电极。所述高掺杂硅栅电极为高掺杂 p 型硅栅电极或高掺杂 n 型硅栅电极。所述源电极为钙；漏电极为金。

气体传感器的制备方法：首先将表面处理后涂有绝缘层的栅极进行清洗，其次将十二烷基三氯硅覆于其上进行修饰，再次在 10^{-4} Pa的真空条件下将n型有机半导体材料氟取代酞菁金属化合物作为功能层蒸镀于修饰后的绝缘层，最后在 10^{-4} Pa的真空条件下分别蒸镀源电机和漏电极。。

所述蒸镀有源层时速度在 0.1-0.2 纳米/秒，蒸镀有源层厚度达到 150-300 纳米；所述蒸镀源电机和漏电极时速度在 0.5-0.8 纳米/秒，源电机为钙，蒸镀钙厚度达到 100-300 纳米，漏电极为金，蒸镀金厚度达到 100-300 纳米。在所述高掺杂硅栅电极上直接氧化得到 350-600 纳米厚的氧化硅栅绝缘层。

原理：有机薄膜场效应管气体传感器以功能层的导电聚合物为气敏材料，在工作时气体传感器吸附的气体与高分子半导体之间产生电子授受关系，通过检测相互作用导致器件饱和源漏电流的变化（或功能层导电聚合物材料的场效应迁移率的变化）化而得知检测气体分子存在的信息。

本发明所具有的优点：本发明是结合当前半导体工业的主流技术，在硅衬底上，利用有机半导体材料取代无机半导体材料作为器件的功能层，制备了底栅顶接触结构的有机场效应管气体传感器。器件的测试范围为 0-500ppm，响应时间小于 60 秒。在灵敏度和响应速度主要性能均达到目前市场上无机产品的同时，该二氧化氮气体传感器在制作工艺上也大为简化，只需将修饰好的基片采用一次性真空蒸镀的方法制备器件的功能层和源漏电极即完成了整个器件的制作，制备条件温和，制作周期缩短。

附图说明

图 1 为本发明气体传感器示意图（其中 1 是栅极，2 是绝缘层，3 是绝缘层表面修饰层，4 是功能层，5 是源电极，6 是漏电极）。。

图 2 为本发明气体传感器器件暴露在不同浓度的二氧化氮气体中饱和源漏电流的变化曲线。

具体实施方式

实施例 1

气体传感器（参见图 1），包括栅电极 1、栅绝缘层 2、源电极 5 和漏电极 6 组成，栅绝缘层 2 上设表面修饰层 3 和功能层 4；源电极 5 和漏电极 6 分别连接于功能层 4，功能层 4 以 n 型有机半导体材料氟取代酞菁金属化合物为原料；功能层 4 厚度达到 150-300 纳米。

所述 n 型有机半导体材料氟取代酞菁金属化合物为 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-氟取代酞菁铜。

采用高平整度（小于 2 纳米）的高掺杂p型硅晶片作为衬底兼作栅极，在硅片上直接氧化得到 350 纳米厚氧化硅作为栅绝缘膜；而后利用H_2SO_4：H_2O_2=5：1 的酸性液清洗硅片，用超纯水冲洗后，再用H_2O：H_2O_2：NH_4OH=5：2：1 的碱性液清洗，再用乙醇超声 3-5 分钟，干燥后，将硅片放入十二烷基三氯硅烷浓度为 10-20 毫摩尔/升的甲苯溶液中，室温下静放 24 小时即可

在栅绝缘层表面上修饰一层自组装膜；然后，在 10^{-4} Pa 的超高真空条件下蒸镀功能层 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-氟取代酞菁铜，速率在 0.1 纳米/秒，功能层膜厚为 150 纳米；最后在 10^{-4} Pa 的超高真空条件下分别蒸镀 120 纳米厚的钙作为源电极和 120 纳米厚的金作为漏电极，蒸镀速率为 0.5- 0.8 纳米/秒；即得气体传感器。

将所得气体传感器暴露在不同浓度二氧化氮气体中（参见图2），气体分子吸附在氟取代酞菁铜敏感膜表面，电子从氟取代酞菁铜分子转移到缺电子的二氧化氮气体分子上，致使n型半导体材料内的电子载流子数目下降，器件的源漏电流值降低。随着时间的延长，氟取代酞菁铜薄膜吸附的气体量越多，其电子减少的数目增加，器件的源漏电流值越低。由图2可知，器件对0-150ppm二氧化氮气体具有良好的灵敏度。

实施例 2

采用高平整度（小于 2 纳米）的高掺杂n型硅晶片作为衬底兼作栅极，在硅片上直接氧化得到 400 纳米厚氧化硅作为栅绝缘膜；而后利用H_2SO_4：H_2O_2=4：1 的酸性液清洗硅片，用超纯水冲洗后，再用H_2O：H_2O_2：NH_4OH=5：1：1 的碱性液清洗，再用乙醇超声 3-5 分钟，干燥后，将硅片放入十二烷基三氯硅烷浓度为 10-20 毫摩尔/升的甲苯溶液中，室温下静放 24 小时即可在栅绝缘层表面上修饰一层自组装膜；然后，在 10^{-4} Pa 的超高真空条件下蒸镀功能层氟代酞菁铜材料，氟代酞菁铜为 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-氟取代酞菁铜，速率在 0.2 纳米/秒，功能层膜厚为 200 纳米；最后分别蒸镀 200 纳米厚的钙作为源电极和 200 纳米厚的金作为漏电极，蒸镀速率为 0.5- 0.8 纳米/秒；即得气体传感器。

实施例 3

采用高平整度（小于 2 纳米）的高掺杂n型硅晶片作为衬底兼作栅极，在硅片上直接氧化得到 500 纳米厚氧化硅作为栅绝缘膜；而后利用H_2SO_4：H_2O_2=4：1 的酸性液清洗硅片，用超纯水冲洗后，再用H_2O：H_2O_2：NH_4OH=5：2：1 的碱性液清洗，再用乙醇超声 3-5 分钟，干燥后，将硅片放入十二烷基三氯硅烷浓度为 10-20 毫摩尔/升的甲苯溶液中，室温下静放 24 小时即可在栅绝缘层表面上修饰一层自组装膜；然后，在 10^{-4} Pa 的超高真空条件下蒸镀功能层氟代酞菁铜材料，氟代酞菁铜为 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-氟取代酞菁铜，速率在 0.2 纳米/秒，功能层膜厚为 280 纳米；最后按照常规方法，分别蒸镀 160 纳米厚的钙作为源电极和 160 纳米厚的金作为漏电极，蒸镀速率为 0.5-0.8 纳米/秒；即得气体传感器。

实施例 4

采用高平整度（小于 2 纳米）的高掺杂n型硅晶片作为衬底兼作栅极，在硅片上直接氧化得到 600 纳米厚氧化硅作为栅绝缘膜；而后利用H_2SO_4：

H_2O_2=5：1 的酸性液清洗硅片，用超纯水冲洗后，再用H_2O：H_2O_2：NH_4OH=5：1：1 的碱性液清洗，再用乙醇超声 3-5 分钟，干燥后，将硅片放入十二烷基三氯硅烷浓度为 10-20 毫摩尔/升的甲苯溶液中，室温下静放 24 小时即可在栅绝缘层表面上修饰一层自组装膜；然后，在 10^{-4} Pa 的超高真空条件下蒸镀功能层氟代酞菁铜材料，氟代酞菁铜为 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-氟取代酞菁铜，速率在 0.2 纳米/秒，功能层膜厚为 260 纳米；最后按照常规方法，分别蒸镀 180 纳米厚的钙作为源电极和 180 纳米厚的金作为漏电极，蒸镀速率为 0.5-0.8 纳米/秒；即得气体传感器。

说 明 书 附 图

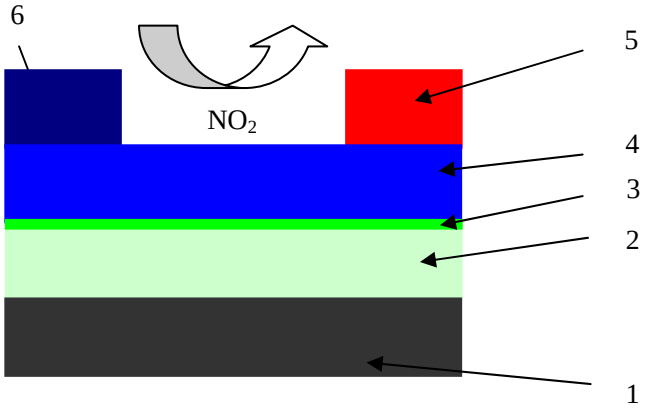

6
5
NO_2
4
3
2
1

图 1

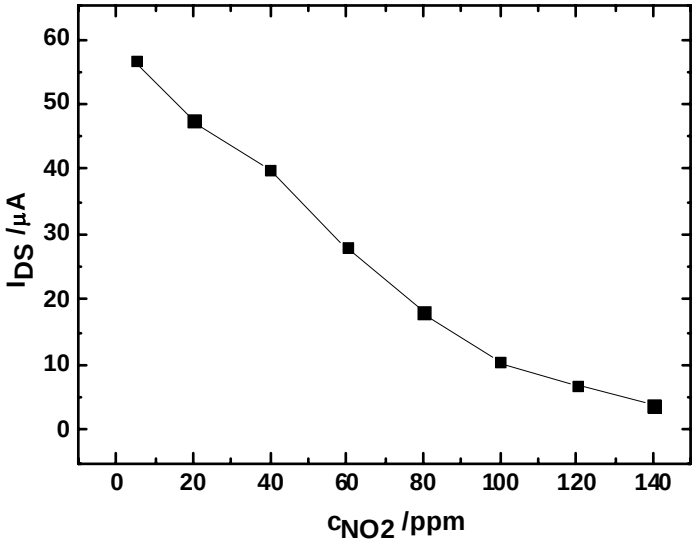

60
50
40
30
20
10
0
I_{DS} /μA
0
20
40
60
80
100
120
140
c_{NO2} /ppm

图 2