



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101801839 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 19

(21) 申请号 200880102146. X

US 7278324 B2, 2007. 10. 09,

(22) 申请日 2008. 04. 03

US 2008023066 A1, 2008. 01. 31,

(85) PCT申请进入国家阶段日
2010. 02. 05

X. Yu, et al.. Fabrication of carbon nanotube based transparent conductive thin films using layer-by-layer technology.

(86) PCT申请的申请数据
PCT/KR2008/001883 2008. 04. 03

《Surface & Coatings Technology》. 2007, 第202卷 2002-2007.

(87) PCT申请的公布数据
W02009/123371 EN 2009. 10. 08

审查员 段珂瑜

(73) 专利权人 SNU 研发业务基金会
地址 韩国首尔

(72) 发明人 金龙协 李廷勋 姜泰俊 张议允

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

代理人 谢顺星

(51) Int. Cl.
B82B 1/00 (2006. 01)

(56) 对比文件
US 2008023066 A1, 2008. 01. 31,
CN 1953935 A, 2007. 04. 25,
KR 20020003464 A, 2002. 01. 12,
KR 20010099655 A, 2001. 11. 09,
US 2006283262 A1, 2006. 12. 21,

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 4 页

(54) 发明名称

导电纳米膜及使用该导电纳米膜的微机电系统传感器

(57) 摘要

本发明涉及导电纳米膜以及使用该导电纳米膜的微机电系统传感器, 更具体地, 涉及通过堆叠聚合物电解质膜和碳纳米管层形成的导电纳米膜, 以及使用该导电纳米膜的 MEMS 传感器。



1. 一种 MEMS 传感器,其包括:
设置有开口的基片;
导电纳米膜,形成于所述设置有开口的基片上,所述导电纳米膜包括:下部聚合物电解质膜;和形成于所述聚合物电解质膜上的碳纳米管层,碳纳米管的网络形成于所述碳纳米管层中;
上板,设置于所述导电纳米膜上,通过间隔物与所述导电纳米膜隔开;
设置在所述基片下面的下板;以及
上电极,形成于所述上板下面,与所述导电纳米膜的上表面隔开。
2. 如权利要求 1 所述的 MEMS 传感器,其中,所述导电纳米膜通过所述间隔物的开口而暴露。
3. 如权利要求 1 所述的 MEMS 传感器,其中,根据被感测的对象,将所述微机电系统传感器形成成为压力传感器、湿度传感器、温度传感器,接触式传感器或者生化传感器。
4. 如权利要求 1 所述的 MEMS 传感器,其中,所述导电纳米膜还包括形成于所述碳纳米管层上的上部聚合物电解质膜。
5. 如权利要求 4 所述的 MEMS 传感器,其中,所述下部和上部聚合物电解质膜分别由选自 PAH、PSS、PVP、PAA、PPy、PANI、PTs 和 PEDOT 的组中的任一种树脂形成。
6. 如权利要求 4 所述的 MEMS 传感器,其中,所述碳纳米管层的碳纳米管用羧基和羟基官能化,且通过在水溶液中从所述碳纳米管层中释放的氢离子带负电荷。
7. 如权利要求 6 所述的 MEMS 传感器,其中,所述下部聚合物电解质膜通过交替地堆叠 PAH 和 PSS 形成,且与所述碳纳米管层接触的最上层由 PAH 形成。
8. 如权利要求 6 所述的 MEMS 传感器,其中,所述上部聚合物电解质膜通过交替地堆叠 PAH 和 PSS 形成,且与所述碳纳米管层接触的最底层由 PAH 形成。
9. 如权利要求 4 所述的 MEMS 传感器,其中,所述下部和上部聚合物电解质膜通过浸渍自组装法或自旋辅助自组装法形成。
10. 如权利要求 1 所述的 MEMS 传感器,其中,所述导电纳米膜还包括由选自铜、金、银和铂的组的任一种形成的上层金属层。

导电纳米膜及使用该导电纳米膜的微机电系统传感器

技术领域

[0001] 本发明涉及导电纳米膜以及使用该导电纳米膜的微机电系统（以下，称为“MEMS”）传感器，更具体地，涉及通过堆叠聚合物电解质膜和碳纳米管层形成的导电纳米膜，以及使用该导电纳米膜的 MEMS 传感器。

背景技术

[0002] 近来，通过技术合作以及与各种科学领域的融合，生物技术已经带来了新的研究和工业领域的发展。尤其，BIT（生物信息技术）已经通过使用已被半导体技术领域研究的技术得到了发展，且 BINT（生物信息纳米技术）已经通过与微 / 纳米技术融合发展成为新的技术领域。该融合生物技术已经被积极地研究，因为它可以大大有助于分析疾病诊断领域的生物材料的功能和相互作用、目前在生物技术领域中重点研究的新药开发以及信令系统分析。特别是，生物传感器已经作为生物诊断技术被积极地研究。

[0003] 生物传感器是半导体芯片类型的混合设备，它通过将诸如 DNA（脱氧核糖核酸）、蛋白质、酶、抗体、微生物、动物或植物细胞和器官以及神经细胞的物质在由无机材料（如高密度的半导体）组成的固体基片中结合并混合形成。该生物传感器用于获取生物信息，如基因表达、基因组合和蛋白质分布，或用于提高生化过程和反应速度或者信息处理速度。该生物传感器大致分为生物光学检测方法和生物力学检测方法。

[0004] 该生物光学检测方法是使用荧光显微镜检测磷酸化生物材料的反应的方法，典型地包括 ELISA（酶联免疫吸附测定）、FRET（荧光共振能量转移）以及使用电泳的方法。该生物力学检测方法是直接检测在生物材料的化学反应过程中产生的表面能的变化作为机械位移的方法。该生物力学检测法在检测程序中不需要附加含磷物质的处理（无标记），具有高的检测分辨率，且可以重复使用。因此，近来，融合生物技术被积极地研究。

[0005] 通过使用片上实验室（lap-on-a-chip）可以利用 MEMS 技术在单个芯片上进行各种处理，例如样本的分离、提纯、混合、反应和检测。片上实验室技术是可以连续分析极少量的各种样本，执行高速分析以及将整个设备的尺寸微型化的方法。因此，片上实验室适合于便携式设备。

[0006] 传统的生物诊断技术需要高规格且昂贵的仪器，因为该生物诊断技术主要使用生物光学分析法。然而，片上实验室提供一种可以利用 MEMS 技术将这些仪器微型化的技术。片上实验室具有很多优势，但也有一些问题，例如发展用于精确的流体流动控制以及用于商品化的高灵敏度检测的方法。

[0007] 尤其，在生物传感器领域，随着 MEMS 技术的发展，流体流动通道形成技术、泵、阀也得到积极地研究。然而，有一个难题，即应当将激光器和分光光度计微型化，以便用片上实验室的形式制造基于光学分析方法的传统生物传感器。

[0008] 使用细微悬臂装置的生物力学检测分析需要预处理过程，如用于固定生物材料的金薄膜沉积和表面处理。此外，生物力学检测分析需要激光位移测量系统，用于测量该生物材料的反应所产生的纳米级别的位移。此外，该生物力学检测分析法具有一个缺点：由于悬

臂结构（氮化硅薄膜）和金薄膜的厚度和热膨胀系数的区别所致的双金属效应，因此该方法对温度非常敏感。

[0009] 因此，强烈需要利用生物兼容材料和新的检测方法开发用于高性能片上实验室的生物传感器。

发明内容

[0010] 技术问题

[0011] 本发明的一个目的是提供一种通过堆叠聚合物电解质膜和碳纳米管层形成的导电纳米膜，以及使用该导电纳米膜的 MEMS 传感器。

[0012] 本发明其它的优势、目的和特征的部分内容将在以下的说明书中描述，部分内容对本领域的普通技术人员来说，在查看了以下内容之后将是明显的，或者可以从本发明的实施中了解。

[0013] 技术方案

[0014] 依据本发明的一方面，提供了导电纳米膜，其包括形成于聚合物电解质膜上的下部聚合物电解质膜和碳纳米管层，其中，碳纳米管网络形成于该碳纳米管层中。

[0015] 此外，该导电纳米膜还可以包括形成于该碳纳米管层上的上部聚合物电解质膜。这里，下部和上部聚合物电解质膜可以分别由选自 PAH、PSS、PVP、PAA、PPy、PANI、PTs 和 PEDOT 的组中的任意一种树脂形成。

[0016] 该碳纳米管层的碳纳米管可以用羧基和羟基官能化，且可以通过在水溶液中从碳纳米管层中释放的氢离子具有负电荷。这时，该下部聚合物电解质膜可以通过交替地堆叠 PAH 和 PSS 形成，且与该碳纳米管层接触的最上层可以由 PAH 形成。另一方面，该上部聚合物电解质膜可以通过交替地堆叠 PAH 和 PSS 形成，且与该碳纳米管层接触的最底层由 PAH 形成。另外，该下部和上部聚合物电解质膜可以通过浸渍自组装法或自旋辅助自组装法形成。

[0017] 此外，该导电纳米膜还可以包括由选自铜、金、银和铂的组的任一种形成的上层金属层。

[0018] 依据本发明的另一方面，提供了一种微机电系统传感器，其包括：设置有开口的基片；形成于该基片上的导电纳米膜；上板，设置于该导电纳米膜上，通过间隔物与该导电纳米膜间隔开；设置在该基片下面的下板；以及上层电极，形成于该上板下面，与该导电纳米膜的上表面间隔开。

[0019] 该导电纳米膜可以通过该间隔物的开口被暴露。

[0020] 另外，根据被感应的对象，该微机电系统传感器可以被用作压力传感器、湿度传感器、温度传感器，接触式传感器或者生化传感器。

[0021] 有益效果

[0022] 依据本发明的导电纳米膜产生以下效果。

[0023] 首先，可以利用聚合物电解质膜和碳纳米管层制备具有极好的机械和电气性能的薄导电纳米膜。

[0024] 第二，可以使用具有导电性的导电纳米膜制备利用电容变化的 MEMS 传感器。

[0025] 第三，该传感器的检测分辨率和可靠性可以利用该导电纳米膜得到改善。

[0026] 第四,可以利用包括该聚合物电解质膜和碳纳米管层的导电纳米膜制备能够直接固定生物材料(例如 DNA)的生物传感器。

附图说明

[0027] 本发明的以上和其它的目的、特征和优势,将由以下结合附图的详细描述变得更加明显,其中:

[0028] 图 1 是例示了依据本发明的一项典型实施方案的导电纳米膜的剖视图;

[0029] 图 2 是 PAH 的结构式;

[0030] 图 3 是 PSS 的结构式;

[0031] 图 4 是 PDAC 的结构式;

[0032] 图 5 是 PMA 的结构式;

[0033] 图 6 是 PVP 的结构式;

[0034] 图 7 是 PAA 的结构式;

[0035] 图 8 是 PPy 的结构式;

[0036] 图 9 是 PANI 的结构式;

[0037] 图 10 是 PTs 的结构式;

[0038] 图 11 是 PEDOT 的结构式;

[0039] 图 12 是例示了依据本发明实施方案的官能化碳纳米管的概念视图;

[0040] 图 13 是例示了依据本发明的另一典型实施方案的导电纳米膜的剖视图;

[0041] 图 14 是例示了依据本发明的又一典型实施方案的导电纳米膜的剖视图;

[0042] 图 15 是例示了使用依据该实施方案的导电纳米膜的 MEMS 传感器的剖视图;

[0043] 图 16 是设置有碳纳米管层的导电纳米膜的照片;

[0044] 图 17 是该导电纳米膜和间隔物的照片;和

[0045] 图 18-21 是例示了该 MEMS 传感器的制备方法的剖视图。

具体实施方式

[0046] 以下将参考附图详述本发明的优选实施方案。本发明的这些方面和特征以及用于实现这些方面和特征的方法,将通过参考详述的实施方案并参照附图变得明显。然而,本发明不限于此处公开的实施方案,而是可以用各种形式实施。在说明书中限定的内容,例如具体结构和元件,只不过是辅助那些本领域的普通技术人员全面理解本发明所提供的具体细节,且本发明仅仅在所附权利要求的范围内定义。在本发明的整个说明书中,相同的附图参考标记贯穿各个附图用于相同的元件。另外,为了方便,构成导电纳米膜的每一层以及材料的形状和厚度被夸大或简化了。

[0047] 本发明的一个目的是利用碳纳米管和聚合物电解质制备导电纳米膜,通过将导电纳米膜应用于基于电容变化测量的 MEMS 传感器中来改善检测分辨率。该碳纳米管具有极好的物理性质来改善该导电纳米膜的电气和机械性质。另外,改善了使用导电纳米膜的 MEMS 传感器的性能和可靠性。

[0048] 首先,将在下面解释依据一项典型实施方案的导电纳米膜。

[0049] 图 1 是例示了依据本发明的一项典型实施方案的导电纳米膜的剖视图,图 2 是 PAH

的结构式,图 3 是 PSS 的结构式,图 4 是 PDAC 的结构式,图 5 是 PMA 的结构式,图 6 是 PVP 的结构式,图 7 是 PAA 的结构式,图 8 是 PPy 的结构式,图 9 是 PANI 的结构式,图 10 是 PTs 的结构式,图 11 是 PEDOT 的结构式,且图 12 是例示了依据本发明实施方案的官能化碳纳米管的概念视图。

[0050] 参考图 1,导电纳米膜 10 包括形成于基片 110 上的碳纳米管层 13 和下部聚合物电解质膜 11。导电纳米膜 10 由下部聚合物电解质膜 11 和碳纳米管层 13 形成,且可以被用于各种传感器中。

[0051] 下部聚合物电解质膜 11 形成于基片 110 上作为薄膜层。理想地,下部聚合物电解质膜 11 可以以多层形成。或者,下部聚合物电解质膜 11 可以以单层形成。另外,下部聚合物电解质膜 11 以纳米厚度的薄膜形成。

[0052] 下部聚合物电解质膜 11 可以由通过分子间的静电力形成的薄膜、通过氢键结合形成的薄膜,或者通过 π - π 相互作用形成的薄膜组成。换句话说,可以根据构造原则在下部聚合物电解质膜 11 中使用各种聚合物。

[0053] 通过分子间的静电力形成的薄膜可以由选自聚(丙烯酰胺盐酸盐)(以下被称作“PAH”)、聚(苯乙烯磺酸钠)(以下被称作“PSS”)、二烯丙基-二甲基氯化铵(以下被称作“PDAC”)和聚(丙烯酸甲酯)(以下被称作“PMA”)的组中的任一树脂形成。图 2 是 PAH 的结构式,图 3 是 PSS 的结构式,图 4 是 PDAC 的结构式,图 5 是 PMA 的结构式。

[0054] 特别是,通过分子间的静电力形成的薄膜可以由作为具有正电荷的聚合物电解质的 PAH 和 PSS 形成。当下部聚合物电解质膜 11 以多层形成时,它通过重复堆叠 PAH 和 PSS 形成。

[0055] 将具有正电荷的 PAH 堆叠在下部聚合物电解质膜 11 的最上层。碳纳米管层 13 用羧基和羟基官能化。将碳纳米管层 13 的氢离子释放于水溶液中,因此碳纳米管层 13 具有负电荷。因此,下部聚合物电解质膜 11 的最上层由 PAH 形成,碳纳米管层 13 在此形成。化学键形成于下部聚合物电解质膜 11 和碳纳米管层 13 之间。换句话说,下部聚合物电解质膜 11 的 PAH 的氨基(NH₂)和碳纳米管的羧基(COOH)彼此结合,以形成下部聚合物电解质膜 11 和碳纳米管层 13 之间的强静电化学键。

[0056] 另一方面,可以通过控制在下部聚合物电解质膜 11 中堆叠 PAH 和 PSS 的数量来调整导电纳米膜 10 的厚度。下部聚合物电解质膜 11 以几纳米至几千纳米的厚度形成。

[0057] 通过氢键结合形成的薄膜可以由聚(4-乙烯基吡啶)(以下被称作“PVP”)和聚(丙烯酸)(以下被称作“PAA”)形成。图 6 是 PVP 的结构式,图 7 是 PAA 的结构式。

[0058] 通过氢键结合形成的薄膜是通过 PVP 表面上具有负电性的氮和 PAA 表面上的氢之间的氢键形成的。因此,通过氢键结合形成的薄膜可以通过氢键稳定地堆叠。

[0059] 通过 π - π 相互作用形成的薄膜可以由选自作为导电树脂的聚吡咯(以下被称为“PPy”)、聚苯胺(以下被称为“PANI”)、聚噻吩(以下被称为“PTs”)和聚(3,4-乙烯基二氧噻吩)(以下被称为“PEDOT”)的组中的任一树脂形成。由于 π 电子,该导电树脂具有传导性。因此,由 π - π 相互作用形成的薄膜可以通过由该导电树脂之间的 π 电子形成的共价键稳定地堆叠。

[0060] 图 8 是 PPy 的结构式,图 9 是 PANI 的结构式,图 10 是 PTs 的结构式,图 11 是 PEDOT 的结构式。

[0061] 下部聚合物电解质膜 11 通过利用一层接一层的自组装现象形成。该一层接一层的自组装法包括浸渍自组装法或者自旋辅助自组装法。

[0062] 下面将解释通过浸渍自组装法形成的下部聚合物电解质膜 11。通过在基片 110 上交替地堆叠 PAH 和 PSS 形成下部聚合物电解质膜 11。更具体地,首先将用负电荷取代的基片 110 浸入具有正电荷的聚合物-PAH 水溶液中,然后 PAH 被静电力吸附到基片 110 的上表面。将吸附 PAH 的基片 110 浸入作为洗涤剂的水中,然后清除弱吸附在基片 110 的上表面上的 PAH。相对强吸附在基片 110 的上表面上的 PAH 形成聚合物电解质膜,且由于 PAH 的正电荷,该基片带正电。其次,将覆盖有 PAH 的基片 110 浸入带负电荷的 PSS 水溶液,然后 PSS 被吸附在 PAH 上。将吸附 PSS 的基片 110 浸入作为洗涤剂的水中,然后清除弱吸附在基片 110 的上表面上的 PSS。相对强吸附在基片 110 的上表面上的 PSS 形成聚合物电解质膜。通过重复上述步骤在基片 110 上形成多个下部聚合物电解质膜 11。

[0063] 自旋辅助自组装法是通过旋涂形成聚合物电解质膜的方法。该自旋辅助自组装法具有更短的处理时间,且可以形成与浸渍自组装法相比具有更高对准度的聚合物电解质膜。可以通过使用聚合物电解质的水溶液以 4000rpm 的速度实施旋涂约 20 秒。将被弱吸附的残余聚合物电解质用水清洗,以利用静电力形成薄膜。

[0064] 碳纳米管层 13 由许多碳纳米管 13a 形成。在碳纳米管层 13 中,碳纳米管可以形成网络。参考图 12,碳纳米管层 13 由用羧基和羟基官能化的碳纳米管 13a 形成。碳纳米管 13a 起到填充物的作用,其改善导电纳米膜 10 的机械性质和导电性。理想情况是,碳纳米管是具有大于 95% 的高纯度单壁碳纳米管。该碳纳米管的结构不应被破坏,以便有效地利用其特别出色的机械和电气性能。

[0065] 碳纳米管层 13 由预处理过的碳纳米管形成,以预防下部聚合物电解质膜 11 分层,并提高堆垛强度。通过该预处理,将该碳纳米管用羧基和羟基官能化,并通过在水溶液中释放氢离子带负电荷,由此允许该碳纳米管被静电合成至具有正电荷的聚合物电解质。另外,通过该预处理,清除在该碳纳米管的制备过程中吸附的杂质。

[0066] 该碳纳米管的预处理过程实施如下。所制备的碳纳米管束包括金属催化剂、无定形碳层,碳纳米颗粒及制备过程中的类似物。因此,在碳纳米管与聚合物电解质堆叠之前,应该将杂质清除。此外,该碳纳米管应当以合适的尺寸形成,以被均匀地堆叠为单层。

[0067] 将 10 克/升的碳纳米管束放在硝酸 (HNO₃) 溶液中。然后,通过将该溶液于 50°C 加热 1 小时进行湿氧化。将无定形碳和碳纳米颗粒包含在该碳纳米管束中进行氧化,并清除该金属催化剂。另外,用羧基和羟基将氧化过的碳纳米管官能化,以便碳纳米管之间具有静电排斥力。

[0068] 将通过在硝酸溶液中进行纯化而被氧化的碳纳米管用超纯净水中和,并经过滤器过滤,并在作为分散剂的甲醇中分散。被氧化的碳纳米管具有静电排斥力,且可以被有效地分散在该溶剂中。

[0069] 用 45Hz 的超声波将包含该碳纳米管的分散剂处理 10 至 20 个小时。通过该超声波处理,将该碳纳米管切成 1 至 2 μm 长,并释放附于末端的金属催化剂。

[0070] 将包含该碳纳米管的分散剂用离心机进行离心分离。将杂质,如金属催化剂和碳素块从该碳纳米管中分离。

[0071] 将该碳纳米管纯化,并通过上述过程切割成预定的尺寸。另外,由于附在该碳纳米

管表面和末端的羧基和羟基,该碳纳米管在溶液中具有极好的分散性,且与聚合物电解质形成强化学键。因此,该碳纳米管防止分离成层,并提高堆垛强度。

[0072] 下面将解释依据本发明另一实施方案的导电纳米膜。

[0073] 图 13 示出了依据本发明另一实施方案的导电纳米膜的剖视图。

[0074] 参考图 13,导电纳米膜 20 包括形成于基片 110 上的下部聚合物电解质膜 11,碳纳米管层 13 和上层金属膜 25。

[0075] 在导电纳米膜 20 中,上层金属膜 25 还形成于图 1 实施方案的导电纳米膜 10 中。因此,下面主要解释导电纳米膜 20 的上层金属膜 25。另外,将与图 1 实施方案的导电纳米膜 10 的组成部分相同或相似的附图参考标记用于导电纳米膜 20 的组成部分,并省略详细解释。

[0076] 由于形成于碳纳米管层 13 的上层金属膜 25,导电纳米膜 20 具有小的薄膜电阻。由于形成于导电纳米膜之上的碳纳米管和外部电极之间的接触电阻,图 1 实施方案的导电纳米膜 10 可以具有大的薄膜电阻。然而,由于上层金属膜 25,20 具有相对小的薄膜电阻。

[0077] 上层金属膜 25 由碳纳米管层 13 上的导电金属形成。上层金属膜 25 由导电金属,例如铜,金,银和铂形成。通过例如溅射的方法将上层金属膜 25 以约 5nm 的厚度沉积。当上层金属膜 25 形成为铂沉积膜时,薄膜电阻降至 10 至 100 Ω/\square 。

[0078] 上层金属膜 25 可以通过填充于碳纳米管之间的一部分导电金属与碳纳米管形成组合物。换句话说,上层金属膜 25 可以包括由导电金属和碳纳米管的组合物形成的底层和由导电金属形成的上层。另外,可以将上层金属膜 25 的导电金属全部填充于碳纳米管之间,由此允许上层金属膜 25 形成为与碳纳米管结合在一起的单层。由碳纳米管和导电金属的组合物形成的导电纳米膜 20 具有相对高的机械强度,且由弯曲导致的裂纹扩展与由单独的金属层形成的导电纳米膜相比减少了。另外,碳纳米管对用电力桥接上层金属膜 25 的晶界起作用。因此,导电纳米膜 20 形成为具有相对低的薄膜电阻的非常有效的导电层。

[0079] 下面将解释依据本发明的又一实施方案的导电纳米膜。

[0080] 图 14 示出了本发明的另一实施方案的导电纳米膜的剖面图。

[0081] 参考图 14,导电纳米膜 30 包括形成于基片 110 上的下部聚合物电解质膜 11,碳纳米管层 13 和上部聚合物电解质膜 35。

[0082] 在导电纳米膜 30 中,还在图 1 实施方案的导电纳米膜 10 中形成上部聚合物电解质膜 35。因此,下面将主要解释导电纳米膜 30 的上部聚合物电解质膜 35。另外,将与图 1 实施方案的导电纳米膜 10 的组成部分相同或相似的附图参考标记用于导电纳米膜 30 的组成部分,并省略详细解释。

[0083] 在导电纳米膜 30 中,上部聚合物电解质膜完全覆盖碳纳米管层 13,且固定碳纳米管层 13。导电纳米膜 30 可以通过上部聚合物电解质膜 35 形成为更强的膜。

[0084] 上部聚合物电解质膜 35 由碳纳米管层 13 上的聚合物电解质形成。上部聚合物电解质膜 35 由与下部聚合物电解质膜 11 相同的聚合物形成。换句话说,上部聚合物电解质膜 35 形成于 PAH 或 PSS 薄膜中。

[0085] 上部聚合物电解质膜 35 可以形成为多层膜,其中 PAH 和 PSS 交替堆叠。然而,当上部聚合物电解质膜 35 形成为多层膜时,与碳纳米管层 13 接触的最底层由带有正电荷的 PAH 形成。因此,通过静电结合,上部聚合物电解质膜 35 被牢固地结合到碳纳米管层 13。

[0086] 另一方面,可以通过控制在下部和上部聚合物电解质膜 11 和 35 中堆叠 PAH 和 PSS 的数量来调整导电纳米膜 30 的厚度。

[0087] 下面解释使用依据该实施方案的导电纳米膜的 MEMS 传感器。

[0088] 图 15 是例示了使用依据该实施方案的导电纳米膜的 MEMS 传感器的剖视图。

[0089] 图 16 是设置有碳纳米管层的导电纳米膜的照片,且图 17 是该导电纳米膜和间隔物的照片。

[0090] MEMS 传感器的性能依赖于导电纳米膜的机械和电气性能。用于 MEMS 传感器的导电纳米膜 10、20 和 30 由作为电绝缘体的聚合物电解质和作为电导体的碳纳米管层形成。因此,碳纳米管层改善导电纳米膜的机械性能,并同时起到电导体的作用。该碳纳米管具有极好的机械和电气性质。该碳纳米管由于其高纵横比在形成电网络时非常有用。

[0091] 参考图 15, MEMS 传感器 100 包括设置有开口 105 的基片 110, 和将下部聚合物电解质膜 11、碳纳米管层 13 和上部聚合物电解质膜 35 顺序堆叠在包含开口 105 的基片上的导电纳米膜 30 (图 15 中的附图标记标成了 20)。参考图 16, 碳纳米管层 13 形成于导电纳米膜 30 的上表面上。另外, MEMS 传感器 100 包括设置于导电纳米膜 30 上、被间隔物 135 隔开的上板 140, 和形成于上板 140 下面的上电极 150。参考图 17, 导电纳米膜 30 通过间隔物 135 的开口而暴露。

[0092] 上电极 150 在图 15 中被示为单电极, 但是如必要, 其可以以多个电极的阵列来形成。

[0093] MEMS 传感器 100 可以包括形成于基片 110 和下板 145 之间的下层氮化硅薄膜 103。另外, MEMS 传感器 100 还可以包括形成于基片 110 和导电纳米膜 30 之间的上层氮化硅薄膜 107 和金属层 109。

[0094] 未解释的参考标记“160”表示固定于该传感器的生物材料。

[0095] MEMS 传感器 100 利用上电极 150 测量导电纳米膜 30 和上板 140 之间的电容。

[0096] 根据被感应的对象, MEMS 传感器 100 可以被用作各种传感器, 例如压力传感器、湿度传感器、温度传感器、接触式传感器和生化传感器。

[0097] 当压力被施加到导电纳米膜时, 该压力传感器变形, 并利用电容变化测量压力。另外, 该湿度传感器通过利用存在于上金属电极 150 和导电纳米膜之间的媒介 (空气) 依据湿度变化的介电率变化测量电容变化, 来测量湿度。该温度传感器与该湿度传感器类似, 通过利用该媒介依据温度变化的介电率变化测量电容变化, 来测量温度。

[0098] 该接触式传感器通过依据与外部接触引起的压力, 测量形成于阵列中的导电纳米膜的电容变化来测量接触。

[0099] 该生化传感器根据由导电纳米膜的表面能量变化产生的导电纳米膜的变形来测量电容变化, 当生物材料分子或气体分子被固定 / 吸附于该导电纳米膜的下面部分时该导电纳米膜的表面能量变化在此发生。

[0100] 下面将解释图 15 的 MEMS 传感器的制备方法。

[0101] 图 18-21 示出了该 MEMS 传感器的制备方法。

[0102] 参考图 18, 下层氮化硅膜 103 沉积在基片 110 下面, 然后通过常规的蚀刻处理形成掩模图案 103。上层氮化硅膜 (Si_xNy) 107 沉积在基片 110 上。然后, 利用氮化硅膜掩模 103 作为蚀刻掩模对基片 110 的下面部分进行蚀刻, 直至上层氮化硅膜 107 暴露出来, 由此

形成开口 105。开口 105 可以形成各种大小和形状。

[0103] 参考图 19, 金属层 109 沉积在上层氮化硅膜 107 上。金属层 109 采用比要堆叠于其上的下部聚合物电解质膜 11 具有更高的蚀刻选择性的亲水性金属。该金属层可以由钛 (Ti) 形成。

[0104] 参考图 20, 在金属层 109 上形成了包含下部聚合物电解质膜 11、碳纳米管层 13 和上部聚合物电解质膜 35 的导电纳米膜 30。金属层 109 是亲水性的, 因此能够被牢固地结合于作为下部聚合物电解质膜 11 的最底层的 PAH。

[0105] 参考图 21, 对暴露于基片 110 的开口 105 的上层氮化硅膜 107 进行干法蚀刻。另外, 蚀刻金属层 109, 直到下部聚合物电解质膜 11 被暴露, 由此完成了开口 105 上的导电纳米膜 30 的薄膜。

[0106] 接下来, 将下板 145 设置在基片 110 下面, 设置有上电极 150 的上板 140 位于基片 110 上, 同时用间隔物 135 隔开, 由此完成了如图 15 所示的 MEMS 传感器。

[0107] 下面将解释 MEMS 传感器的操作。

[0108] 下面举例解释被用作生物传感器的 MEMS 传感器 100。

[0109] 大多数传统的生物传感器基于生物光学检测法, 因此, 不可或缺地需要对生物材料进行磷酸化处理。另外, 需要用于激活含磷材料的激光和用于发出生物材料的荧光显微镜来检测光学特性。

[0110] 另外, 传统的细微悬臂型生物传感器不可或缺地需要表面处理, 以将 DNA 固定于该悬臂的表面。通常使用的表面处理包括将金薄膜沉积于悬臂上, 然后将硫醇, 即自组装单层覆盖于该金薄膜上的方法, Langmuir-Blodgett 沉积法和溶胶-凝胶 (sol-gel) 技术。

[0111] 然而, 使用 MEMS 传感器 100 的生物传感器利用电容变化。因此, 所有的检测系统都集成在单个生物芯片上。从而, 微型化和片上实验室成为可能。

[0112] 另外, 在导电纳米膜中, 下部聚合物电解质膜的 PAH 的带正电荷的氨基 (NH₂) 与带负电荷的 DNA 形成肽键。因此, DNA 被直接固定于导电纳米膜, 从而不需要额外的表面处理。换句话说, 导电纳米膜不需要为了光学检测和特定的结合对基片进行额外的磷酸化和表面处理, 且具有能够将 DNA 直接固定于聚合物电解质膜的优势。

[0113] 另外, 在导电纳米膜的厚度方向上的对称结构可以为预防双金属效应提供最好的解决办法, 双金属效应是使用细微悬臂装置的生物力学检测法中非常严重的问题。

[0114] 表 1 示出了使用导电纳米膜的生物传感器和使用传统细微悬臂装置的传感器之间的性能比较结果。

[0115]

	使用导电纳米膜的生物传感器	使用细微悬臂装置的传感器
含磷材料的附属物	不需要	不需要
检测分辨率	非常高	非常高

温度敏感性	没有	高
表面处理	不需要	需要且复杂
微型化	片上实验室型传感器装置和检测系统	位移系统的微型化很困难

[0116] 参考表 1, 可以确认, 与使用细微悬臂装置的传统传感器相比, 本发明的生物传感器具有极好的效果。

[0117] 导电纳米膜能够改善使用薄膜的各种传感器的性能, 除了在生物传感器中的应用之外, 还有例如压力传感器、惯性传感器, 气体传感器, 湿度传感器和指纹传感器。

[0118] 本领域的普通技术人员应当理解, 在不偏离如以下权利要求所定义的本发明的精神和范围的情况下, 可以在其中做出形式和细节上的各种替换、修改和变化。因此, 可以认识到, 上述实施方案仅仅是为了举例说明, 而不应被理解为对本发明的限制。

[0119] 工业实用性

[0120] 使用碳纳米管和聚合物电解质膜的导电纳米膜可以被用在基于电容变化的测量的 MEMS 传感器中。使用导电纳米膜的 MEMS 传感器能够改善性能和可靠性。

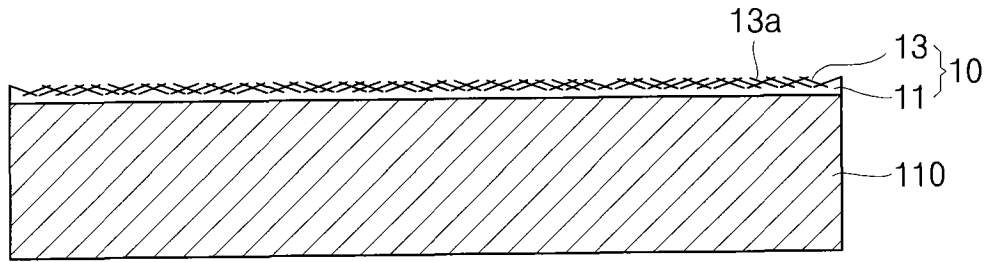


图 1

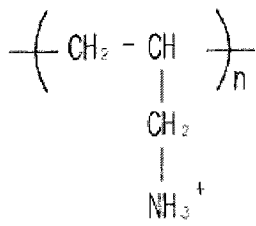


图 2

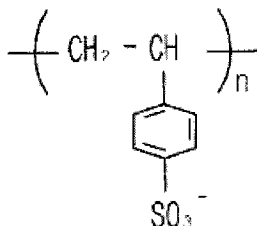


图 3

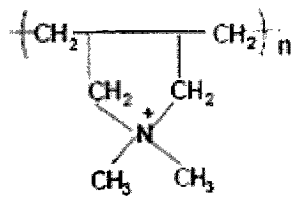


图 4

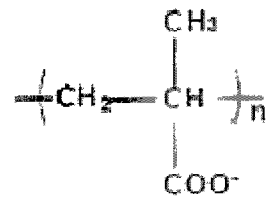


图 5

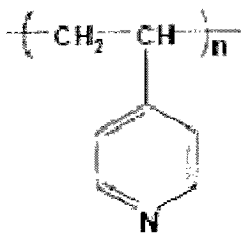


图 6

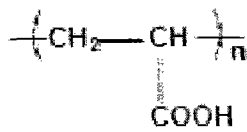


图 7

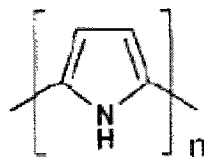


图 8

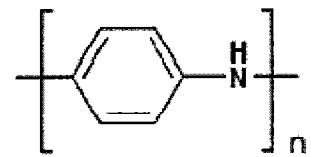


图 9

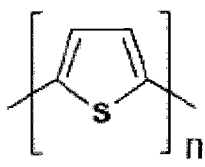


图 10

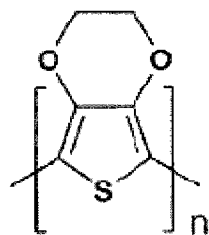


图 11

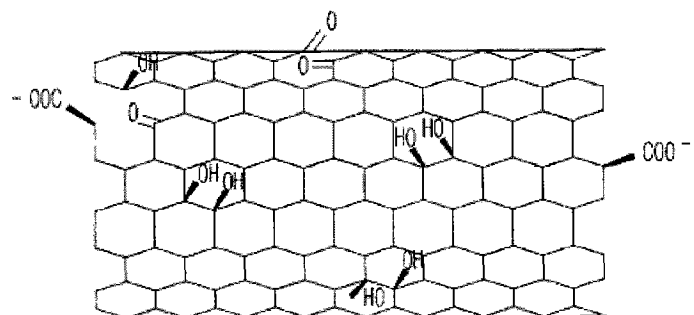


图 12

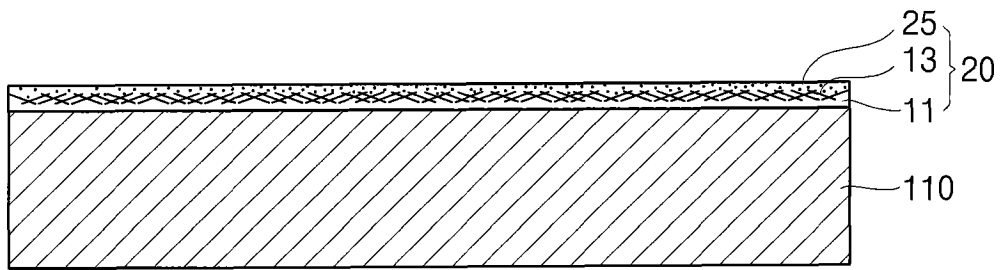


图 13

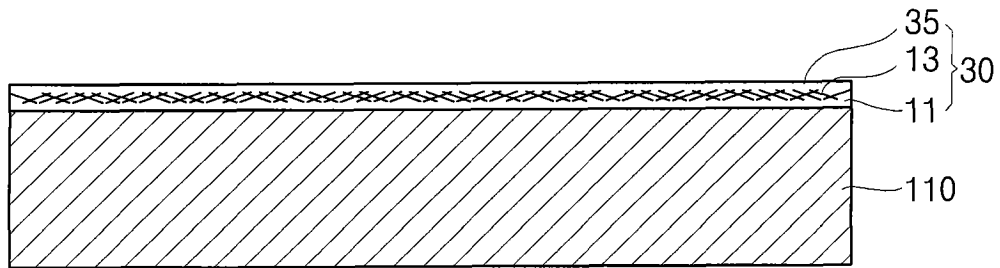


图 14

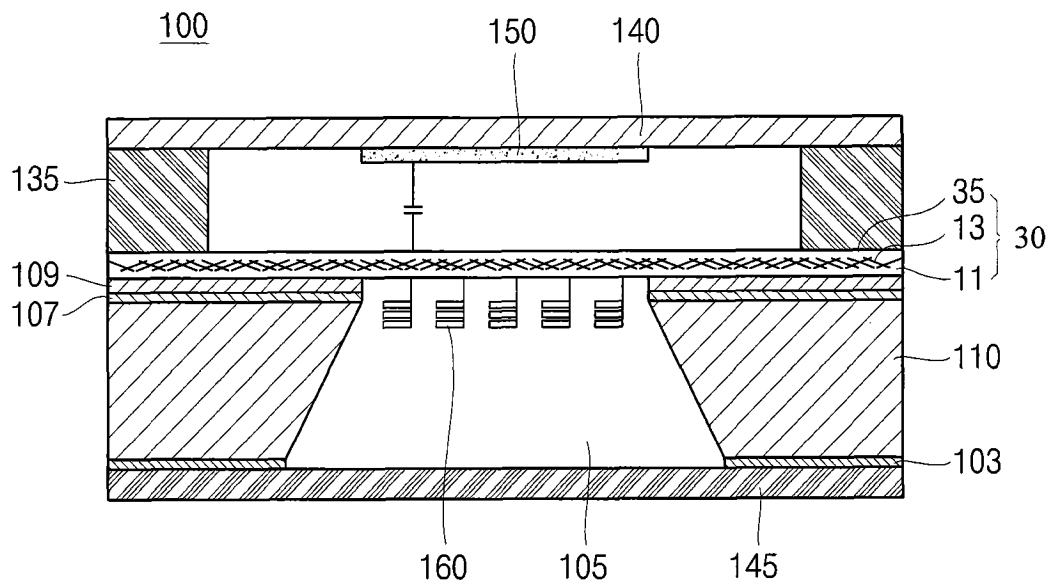


图 15

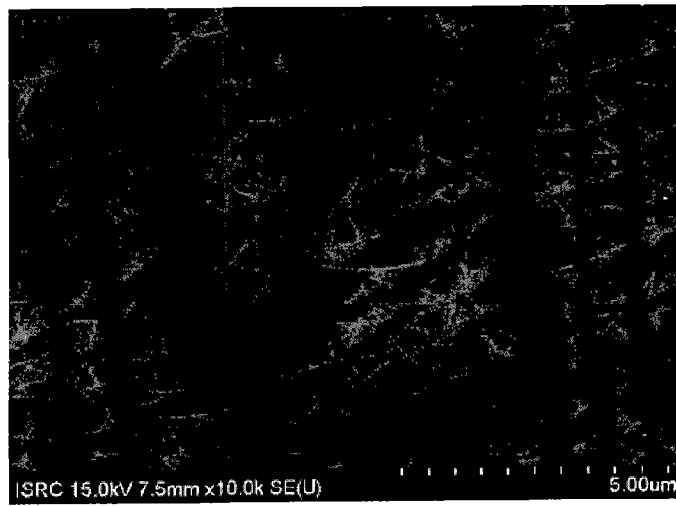


图 16

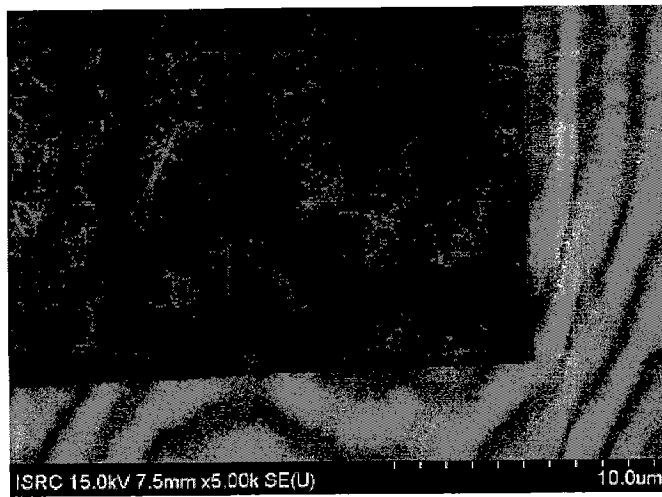


图 17

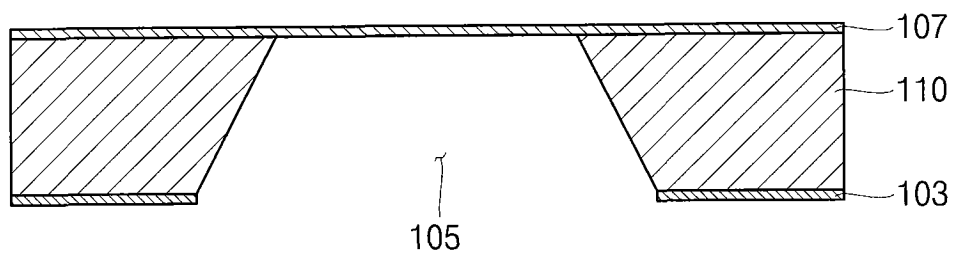


图 18

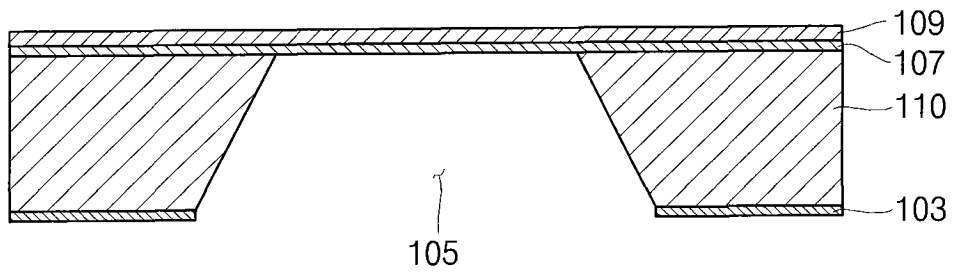


图 19

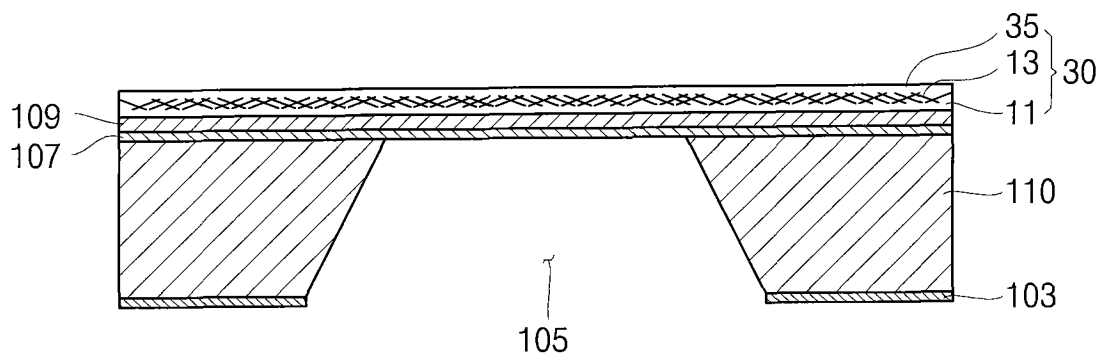


图 20

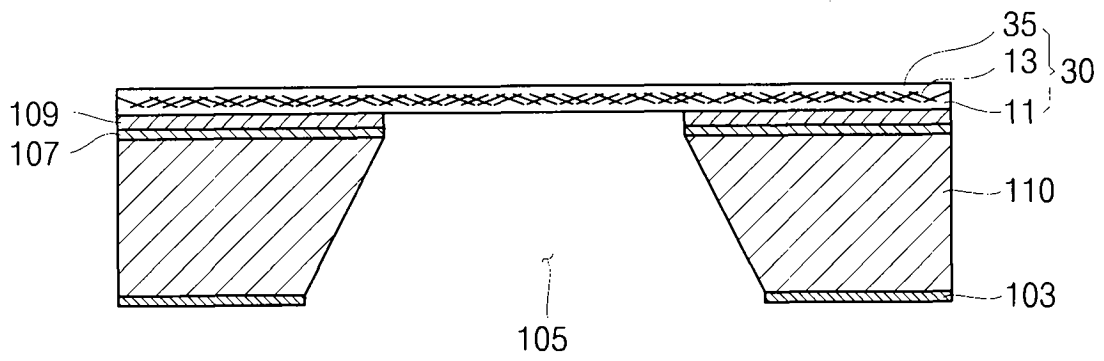


图 21