



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111443114 A

(43)申请公布日 2020.07.24

(21)申请号 202010311714.X

(22)申请日 2020.04.20

(71)申请人 江苏集萃智能集成电路设计技术研究有限公司

地址 214000 江苏省无锡市新吴区菱湖大道111号无锡软件园天鹅座C座18楼

(72)发明人 荆高山 樊晓华

(74)专利代理机构 苏州创元专利商标事务有限公司 32103

代理人 孙仿卫

(51)Int.Cl.

G01N 27/16(2006.01)

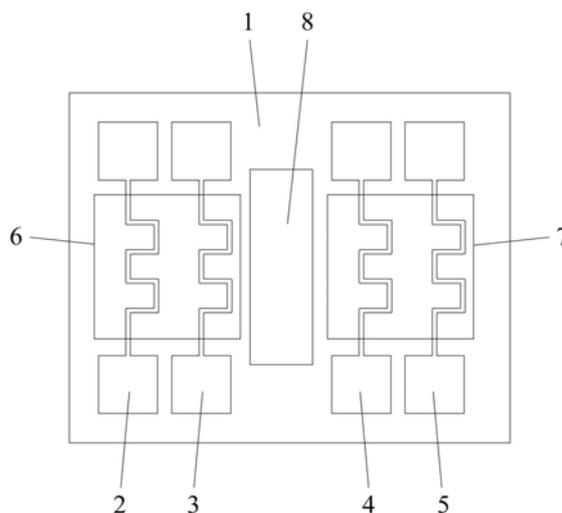
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

催化式气体传感元件、加工方法和催化式气体传感器

(57)摘要

本发明涉及一种催化式气体传感元件,包括薄膜基底、检测元件、参考元件、多孔沉积层。薄膜基底的导热系数小、耐高温且绝缘;检测元件在薄膜基底上加工而成,包括检测元件加热电极、检测元件温度检测电极;参考元件在薄膜基底上加工而成,包括参考元件加热电极、参考元件温度检测电极;多孔沉积层包括沉积在检测元件上的含有催化剂的多孔载体、沉积在参考元件上的不含催化剂的多孔载体。薄膜基底上加工有隔离检测元件和参考元件的镂空区域。本发明还涉及上述催化式气体传感元件的加工方法以及应用其的催化式气体传感器。本发明具有高性能、低成本、高可靠性的优点,还具备高灵敏、良好的气体选择性、低功耗、良好的长期稳定性。



1. 一种催化式气体传感元件,其特征在于:所述催化式气体传感元件包括:  
薄膜基底,所述薄膜基底的导热系数小于 $5.0\text{W/m}\cdot\text{k}$ ,厚度小于 $30\mu\text{m}$ 、能够耐受 $500^\circ\text{C}$ 以上高温且绝缘;  
检测元件,所述检测元件在所述薄膜基底上加工而成,所述检测元件包括用于使所述检测元件加热到所需的起燃温度的检测元件加热电极、用于对所述检测元件的温度进行检测的检测元件温度检测电极;  
参考元件,所述参考元件在所述薄膜基底上加工而成,所述参考元件包括用于使所述参考元件加热到所需的起燃温度的参考元件加热电极、用于对所述参考元件的温度进行检测的参考元件温度检测电极;  
多孔沉积层,所述多孔沉积层包括沉积在所述检测元件上的含有催化剂的多孔载体、沉积在所述参考元件上的不含催化剂的多孔载体。
2. 根据权利要求1所述的催化式气体传感元件,其特征在于:所述薄膜基底采用陶瓷、玻璃或金属氧化物。
3. 根据权利要求1所述的催化式气体传感元件,其特征在于:所述薄膜基底上加工有隔离所述检测元件和所述参考元件的镂空区域。
4. 一种如权利要求1所述的催化式气体传感元件的加工方法,其特征在于:所述催化式气体传感元件的加工方法包括以下步骤:  
步骤1:准备所述薄膜基底,在所述薄膜基底上加工所述检测元件和所述参考元件;  
步骤2:在所述参考元件上方沉积所述不含催化剂的多孔载体;  
步骤3:在所述检测元件上方沉积所述含有催化剂的多孔载体。
5. 根据权利要求4所述的催化式气体传感元件的加工方法,其特征在于:所述步骤1中,在所述薄膜基底的表面利用光刻、金属蒸镀/溅射、刻蚀工艺加工出所述检测元件和所述参考元件,或者,在所述薄膜基底的表面利用光刻、金属蒸镀/溅射、剥离工艺加工出所述检测元件和所述参考元件。
6. 根据权利要求4所述的催化式气体传感元件的加工方法,其特征在于:所述步骤1中,将所述薄膜基底放置在承托物表面,所述承托物采用硅晶圆。
7. 根据权利要求4所述的催化式气体传感元件的加工方法,其特征在于:所述步骤2中,利用高精密丝网印刷工艺,在所述参考元件上方沉积所述不含催化剂的多孔载体并烘干表面,在所述步骤3中,利用高精密丝网印刷工艺,在所述检测元件上方沉积所述含有催化剂的多孔载体并烘干表面;然后利用高温烧结工艺使得所述不含催化剂的多孔载体和所述含有催化剂的多孔载体形成稳定的多孔结构。
8. 一种如权利要求3所述的催化式气体传感元件的加工方法,其特征在于:所述催化式气体传感元件的加工方法包括以下步骤:  
步骤1:准备所述薄膜基底,在所述薄膜基底上加工所述检测元件和所述参考元件;  
步骤2:在所述参考元件上方沉积所述不含催化剂的多孔载体;  
步骤3:在所述检测元件上方沉积所述含有催化剂的多孔载体;  
步骤4:加工所述镂空区域。
9. 根据权利要求8所述的催化式气体传感元件的加工方法,其特征在于:所述步骤4中,利用高功率激光或高精密机械加工工艺,加工出所述镂空区域。

10. 一种催化式气体传感器,其特征在于:所述催化式气体传感器包括:

催化式气体传感元件,所述催化式气体传感元件为权利要求1至3中任一项所述的催化式气体传感元件;

恒功率输出电路,所述恒功率输出电路分别与所述检测元件中的所述检测元件加热电极、所述参考元件中的所述参考元件加热电极相连接,所述恒功率输出电路用于向所述检测元件加热电极、所述参考元件加热电极施加相同功率,以使所述检测元件加热电极和所述参考元件加热电极达到相同的所述起燃温度;

惠斯通电桥差分检测电路,所述惠斯通电桥差分检测电路分别与所述检测元件中的所述检测元件温度检测电极、所述参考元件中的所述参考元件温度检测电极相连接,所述惠斯通电桥差分检测电路用于使所述检测元件温度检测电极和所述参考元件温度检测电极构成惠斯通电桥,并基于所述惠斯通电桥输出能够反映可燃气体浓度的电信号。

## 催化式气体传感元件、加工方法和催化式气体传感器

### 技术领域

[0001] 本发明涉及气体传感技术领域,具体涉及一种催化式气体传感元件,该催化式气体传感元件的加工方法以及基于该催化式气体传感元件的催化式气体传感器。

### 背景技术

[0002] 烷烃气体是日常生活中常见的一类气体,包括甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷及其同分异构体。其中,甲烷气体是国民生产生活中最为常见的一种烷烃气体。作为工业、民用的主要燃料和原料,甲烷在能源、化工、市政等多个领域广泛存在,具有重要的应用价值。甲烷是燃爆气体和温室气体,人们在开发利用甲烷的时候,需要对甲烷进行实时、分布的检测。

[0003] 对于燃爆气体,包括甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷及其同分异构体、氢气、一氧化碳,较为主流的可燃气体传感检测技术和方法主要有催化燃烧式,以及金属氧化物半导体式、光学吸收式、热导式、电化学式,此外还有谐振式、质谱离子谱分析类、生物检测类。其中,催化燃烧式传感器因其结构简单、制造成本低、检测精度较高、抗苛刻环境能力较强、体积较小、后续电路简单等综合优势而得到广泛的应用。全球每年市场超过百万支,催化燃烧式传感器在燃气检测领域有重要需求。

[0004] 催化燃烧式传感器利用催化燃烧的热效应原理,由检测元件和参考元件配对构成测量电桥。在一定起燃温度条件下,可燃气体在检测元件载体表面及催化剂的作用下发生无焰燃烧,检测元件的载体温度升高,通过它内部的铂丝电阻也相应升高。而参考元件的载体温度不变,从而使平衡电桥失去平衡,输出一个与可燃气体浓度成正比的电信号。通过测量检测元件的电阻变化的大小,就知道可燃性气体的浓度。

[0005] 烷烃气体检测具有特殊性。不同的烷烃气体起燃温度不同,并且起燃温度传感器的材料选择要求高。以甲烷气体为例,甲烷的单饱和CH键的强键能使甲烷化学性质稳定,其检测比其他烷烃困难得多。甲烷的催化起燃温度通常高于400°C,氢气、一氧化碳或其他烷烃的催化起燃温度通常低于260°C。不同的起燃温度下,气体反应效率不一样。同时,对于很多材料而言,250°C是发生材料退化的临界点,例如常用于MEMS器件的薄膜金属电极在300°C以上发生扩散退化,聚合物基底在200°C以上软化分解,很多高效率贵金属催化材料在300°C以上开始出现烧结失活,这些因素限制了烷烃气体催化的可用材料。其中,甲烷单饱和CH键的键能很高,甲烷检测相比于其他可燃气体更具挑战性,对传感器的高温活性和稳定性要求更苛刻。

[0006] 评价催化燃烧式传感器性能有四个重要的参数:灵敏度、气体选择性、功耗、长期稳定性。对于催化燃烧式传感器,起燃温度、催化材料及其结构对于以上四个参数的影响如下:

(1) 传感器灵敏度决定于起燃温度、催化剂材料和结构。起燃温度越高,传感器灵敏度越高;催化材料气敏催化特性越好,比表面积越大,传感器灵敏度越高。

[0007] (2) 气体选择性决定于检测气体灵敏度差异。在同一起燃温度下,不同的烷烃气体,具有不同的检测灵敏度。在同一起燃温度下,甲烷气体CH键的键能最大,检测灵敏度最

低。不同气体的检测灵敏度差异,是气体选择性评判标准。传感器起燃温度的稳定性,决定了检测气体灵敏度的稳定性,从而决定传感器的气体选择性,

(3) 功耗决定于传感器起燃温度。起燃温度越高,传感器功耗越大。

[0008] (4) 传感器长期稳定性决定于起燃温度。起燃温度越高,传感器长期稳定性越差。

[0009] 理想的催化燃烧式传感器,具有高气体灵敏度、良好的气体选择性、低功耗、良好的长期稳定性。催化材料和结构已经明确的前提下,起燃温度是个关键参数,合适、稳定的起燃温度,催化燃烧式传感器具有足够高的气体灵敏度、良好的气体选择性、低功耗以及良好的长期稳定性。因此,催化燃烧式传感器基底材料/载体材料的热导性和结构,对于以上性能参数影响很大。

[0010] (1) 传统绕丝式传感器,采用铂金丝作为加热元件,含有催化剂的载体一般为多孔氧化铝(热导系数:25W/m·k)。传统绕丝式传感器工艺为手工操作,均一性差、含有催化剂的载体热负载较大,传感器各项性能有待提高。

[0011] (2) 基于硅基的MEMS催化燃烧式气体传感器,由于硅是优良的热导体(149W/m·k),热负载过大,因此需要设计加工悬空的薄膜结构,以降低传感器的热负载和功耗。另外,常规硅晶圆是导体,而催化燃烧式传感器基底需要为绝缘体。因此,需要在硅晶圆表面沉积一层绝缘薄膜。基于硅基的MEMS催化燃烧式气体传感器设计和加工工艺复杂,需要利用精密MEMS加工工艺实现,涉及到的工艺包括热氧化生长、低应力氮化硅沉积、物理气相沉积、光刻、干法刻蚀、湿法刻蚀等。因此,基于硅基的MEMS催化燃烧式气体传感器薄膜结构复杂,加工成本高,不利于传感器的广泛应用。

[0012] (3) 研究人员开发基于石英基板的MEMS催化燃烧式气体传感器,由于石英的热导系数小(1.1W/m·k)。相比硅材料,不需要设计加工悬空的薄膜结构,传感器加工工艺相对简化,仅采用光刻、丝网印刷工艺,在100微米厚的石英基底表面加工催化燃烧式气体传感器。但是,相比硅基薄膜传感器,热负载仍然过大,灵敏度过低,实用性较差。

[0013] 由此可见,以上几种现有催化燃烧式气体传感器存在的不足为:

(1) 传感器的基底材料还需要优选。现有硅晶圆(热传导系数过大),需要加工成薄膜结构;石英基底材料虽然热传导系数小,常规厚度(大约100微米),热负载仍然过大。

[0014] (2) 现有催化燃烧式气体传感器同时承担两项功能,加热到起燃温度;通过温度变化检测气体浓度。

[0015] 烷烃气体检测,尤其是甲烷气体检测,急需高性能、低成本、高可靠气体传感器,具备高灵敏、良好的气体选择性、低功耗、良好的长期稳定性,广泛应用于国民日常生活。

## 发明内容

[0016] 本发明的目的是提供一种性能良好,成本较低,具有较高的可靠性、稳定性和灵敏度以及良好的气体选择性的低功耗催化式气体传感元件和基于其的催化式气体传感器。

[0017] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案是:

一种催化式气体传感元件,包括:

薄膜基底,所述薄膜基底的导热系数小于5.0 W/m·k,厚度小于30 $\mu$ m、能够耐受500 $^{\circ}$ C以上高温且绝缘;

检测元件,所述检测元件在所述薄膜基底上加工而成,所述检测元件包括用于使所述

检测元件加热到所需的起燃温度的检测元件加热电极、用于对所述检测元件的温度进行检测的检测元件温度检测电极；

参考元件，所述参考元件在所述薄膜基底上加工而成，所述参考元件包括用于使所述参考元件加热到所需的起燃温度的参考元件加热电极、用于对所述参考元件的温度进行检测的参考元件温度检测电极；

多孔沉积层，所述多孔沉积层包括沉积在所述检测元件上的含有催化剂的多孔载体、沉积在所述参考元件上的不含催化剂的多孔载体。

[0018] 所述薄膜基底采用陶瓷、玻璃或金属氧化物。

[0019] 所述薄膜基底上加工有隔离所述检测元件和所述参考元件的镂空区域。

[0020] 一种前述的催化式气体传感元件的加工方法，包括以下步骤：

步骤1：准备所述薄膜基底，在所述薄膜基底上加工所述检测元件和所述参考元件；

步骤2：在所述参考元件上方沉积所述不含催化剂的多孔载体；

步骤3：在所述检测元件上方沉积所述含有催化剂的多孔载体。

[0021] 所述步骤1中，在所述薄膜基底的表面利用光刻、金属蒸镀/溅射、刻蚀工艺加工出所述检测元件和所述参考元件，或者，在所述薄膜基底的表面利用光刻、金属蒸镀/溅射、剥离工艺加工出所述检测元件和所述参考元件。

[0022] 所述步骤1中，将所述薄膜基底放置在承托物表面，所述承托物采用硅晶圆。

[0023] 所述步骤2中，利用高精密丝网印刷工艺，在所述参考元件上方沉积所述不含催化剂的多孔载体并烘干表面，在所述步骤3中，利用高精密丝网印刷工艺，在所述检测元件上方沉积所述含有催化剂的多孔载体并烘干表面；然后利用高温烧结工艺使得所述不含催化剂的多孔载体和所述含有催化剂的多孔载体形成稳定的多孔结构。

[0024] 另一种前述的催化式气体传感元件的加工方法包括以下步骤：

步骤1：准备所述薄膜基底，在所述薄膜基底上加工所述检测元件和所述参考元件；

步骤2：在所述参考元件上方沉积所述不含催化剂的多孔载体；

步骤3：在所述检测元件上方沉积所述含有催化剂的多孔载体；

步骤4：加工所述镂空区域。

[0025] 所述步骤4中，利用高功率激光或高精密机械加工工艺，加工出所述镂空区域。

[0026] 本发明还提供一种催化式气体传感器，包括：

催化式气体传感元件，所述催化式气体传感元件为前述的催化式气体传感元件；

恒功率输出电路，所述恒功率输出电路分别与所述检测元件中的所述检测元件加热电极、所述参考元件中的所述参考元件加热电极相连接，所述恒功率输出电路用于向所述检测元件加热电极、所述参考元件加热电极施加相同功率，以使所述检测元件加热电极和所述参考元件加热电极达到相同的所述起燃温度；

惠斯通电桥差分检测电路，所述惠斯通电桥差分检测电路分别与所述检测元件中的所述检测元件温度检测电极、所述参考元件中的所述参考元件温度检测电极相连接，所述惠斯通电桥差分检测电路用于使所述检测元件温度检测电极和所述参考元件温度检测电极构成惠斯通电桥，并基于所述惠斯通电桥输出能够反映可燃气体浓度的电信号。

[0027] 由于上述技术方案运用，本发明与现有技术相比具有下列优点：本发明具有高性能、低成本、高可靠性的优点，还具备高灵敏、良好的气体选择性、低功耗、良好的长期稳定

性,可广泛应用于国民日常生活,尤其适用于烷烃气体检测,如甲烷气体检测。

## 附图说明

[0028] 附图1为本发明的催化式气体传感元件的结构示意图。

[0029] 附图2为本发明的催化式气体传感元件的加工流程图。

[0030] 附图3为本发明的催化式气体传感器的工作过程示意图。

[0031] 以上附图中:1、薄膜基底;2、检测元件加热电极;3、检测元件温度检测电极;4、参考元件加热电极;5、参考元件温度检测电极;6、含有催化剂的多孔载体;7、不含催化剂的多孔载体;8、镂空区域;9、恒功率输出电路;10、惠斯通电桥差分检测电路。

## 具体实施方式

[0032] 下面结合附图所示的实施例对本发明作进一步描述。

[0033] 实施例一:如附图1所示,一种催化式气体传感元件,包括薄膜基底1、检测元件、参考元件和多孔沉积层。

[0034] (1)薄膜基底

选择热导系数低(小于 $5.0\text{W}/\text{m}\cdot\text{k}$ )、厚度小(小于 $30\mu\text{m}$ )、耐高温(大于 $500^\circ\text{C}$ )的绝缘薄膜材料,包括陶瓷、玻璃或金属氧化物等,来制造薄膜基底1,则薄膜基底1的导热系数小于 $5.0\text{W}/\text{m}\cdot\text{k}$ ,厚度小于 $30\mu\text{m}$ 、能够耐受 $500^\circ\text{C}$ 以上高温且绝缘。该材料热导系数小、厚度小,传感器热负载小;材料耐高温,可以经受传感器高温加工工艺。

[0035] (2)检测元件和参考元件

检测元件在薄膜基底1上加工而成,检测元件包括用于使检测元件加热到所需的起燃温度的检测元件加热电极2、用于对检测元件的温度进行检测的检测元件温度检测电极3。参考元件在薄膜基底1上加工而成,参考元件包括用于使参考元件加热到所需的起燃温度的参考元件加热电极4、用于对参考元件的温度进行检测的参考元件温度检测电极5。以上每个检测电极的两端由电极片构成其连接端,连接端之间形成方波形状的电极本体。

[0036] (3)多孔沉积层

多孔沉积层包括沉积在检测元件上的含有催化剂的多孔载体6、沉积在参考元件上的不含催化剂的多孔载体7。含有催化剂的多孔载体6至少覆盖检测元件加热电极2的电极本体部分和检测元件温度检测电极3的电极本体部分,不含催化剂的多孔载体7至少覆盖参考元件加热电极4的电极本体部分和参考元件温度检测电极5的电极本体部分。

[0037] 相比传统催化燃烧式气体传感器(检测元件和参考元件均为单一电极),本方案将加热和检测功能隔离,即检测元件和参考元件均由两个电极组成,检测元件上方沉积含有催化剂的多孔载体6材料,而参考元件上方沉积不含催化剂的多孔载体7材料。

[0038] 在上述方案的基础上,还可以在薄膜基底1上加工用于隔离检测元件和参考元件的镂空区域8,以进一步减小传感器热负载,降低传感器功耗。

[0039] (4)催化式气体传感元件加工工艺优化

仅利用光刻、高精密丝网印刷、高温烧结、激光/机械加工工艺,即可得到高均一催化燃烧式气体传感元件。

[0040] 如附图2所示,上述催化式气体传感元件加工方法包括以下步骤:

步骤1:准备薄膜基底1,在薄膜基底1上加工检测元件和参考元件。

[0041] 具体的,在用作基底的薄膜材料表面,利用光刻、金属蒸镀/溅射、刻蚀工艺,加工出检测元件和参考元件的高精密电极结构(包括加热电极和温度检测电极)。也可以利用光刻、金属蒸镀/溅射、剥离工艺,加工出检测元件和参考元件的高精密电极结构(包括加热电极和温度检测电极)。由于薄膜材料厚度小,柔软,为了操作方便,薄膜材料可以事先放置在承托物,如一片硅晶圆表面,便于加工。

[0042] 步骤2:利用高精密丝网印刷工艺,在参考元件上方沉积不含催化剂的多孔载体7,并烘干表面。

[0043] 步骤3:利用高精密丝网印刷工艺,在检测元件上方沉积含有催化剂的多孔载体6,并烘干表面。

[0044] 步骤4:利用高温烧结工艺(大于400℃)使得参考元件表面不含催化剂的多孔载体7和检测元件表面含有催化剂的多孔载体6形成稳定的多孔结构。高温烧结温度大于传感器的起燃温度,以提高传感器的长期稳定性。

[0045] 步骤5:利用高功率激光或高精密机械加工工艺,加工出镂空区域8,以进一步减小传感器热负载,降低传感器功耗。

[0046] 基于该方法,可以实现高性能、低成本、高可靠气体传感元件,器件具备高灵敏、良好的气体选择性、低功耗、良好的长期稳定性。

[0047] 如附图3所示,一种催化式气体传感器,包括前述的催化式气体传感元件以及恒功率输出电路9、惠斯通电桥差分检测电路10。

[0048] 恒功率输出电路9分别与检测元件中的检测元件加热电极2、参考元件中的参考元件加热电极4相连接,恒功率输出电路9用于向检测元件加热电极2、参考元件加热电极4施加相同功率,以使检测元件加热电极2和参考元件加热电极4达到相同的起燃温度。即恒功率输出电路9的作用是对检测元件和参考元件区域施加同样能量,二者初始温度一致。

[0049] 惠斯通电桥差分检测电路10分别与检测元件中的检测元件温度检测电极3、参考元件中的参考元件温度检测电极5相连接,惠斯通电桥差分检测电路10用于使检测元件温度检测电极3和参考元件温度检测电极5构成惠斯通电桥,并基于惠斯通电桥输出能够反映可燃气体浓度的电信号。

[0050] 该催化式气体传感器的工作原理为:通过恒功率输出电路9向检测元件加热电极2、参考元件加热电极4施加相同功率。通过精密加工工艺,检测元件和加热元件热负载非常接近,因此等量功率使得检测元件和参考元件达到相同的起燃温度。在可燃气体存在的条件下,可燃气体在检测元件区域发生无焰燃烧,燃烧能量使检测元件区域温度升高,检测元件加热电极2的电阻升高。外加恒功率输出电路9还可以根据阻值变化,反馈调整输出功率,使得施加在检测元件加热电极2的功率依然保持恒定,即产生起燃温度所需的能量。而参考元件区域相对起燃温度无温度变化。则检测元件温度检测电极3和参考元件温度检测电极5阻值差异增大,惠斯通电桥失去平衡。二者阻值的差异,可以表征可燃气体浓度,从而惠斯通电桥差分检测电路10可以输出反映可燃气体浓度的电信号。

[0051] 上述方案通过传感器加热电极、检测电极、恒功率输出、惠斯通电桥差分检测,可以精确检测到可燃气体引起的能量-温度变化,从而精确测定环境中的可燃气体浓度。恒功率输出的另一个优点是起燃温度稳定,使得气体传感器具有良好的气体选择性。在热导系

数小的耐高温薄膜材料表面,高精密沉积和图案化多孔烷烃气敏材料,设计加工催化式气体传感器,对甲烷等烷烃气体,可以实现低功耗、高灵敏、高可靠、低成本检测。

[0052] 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

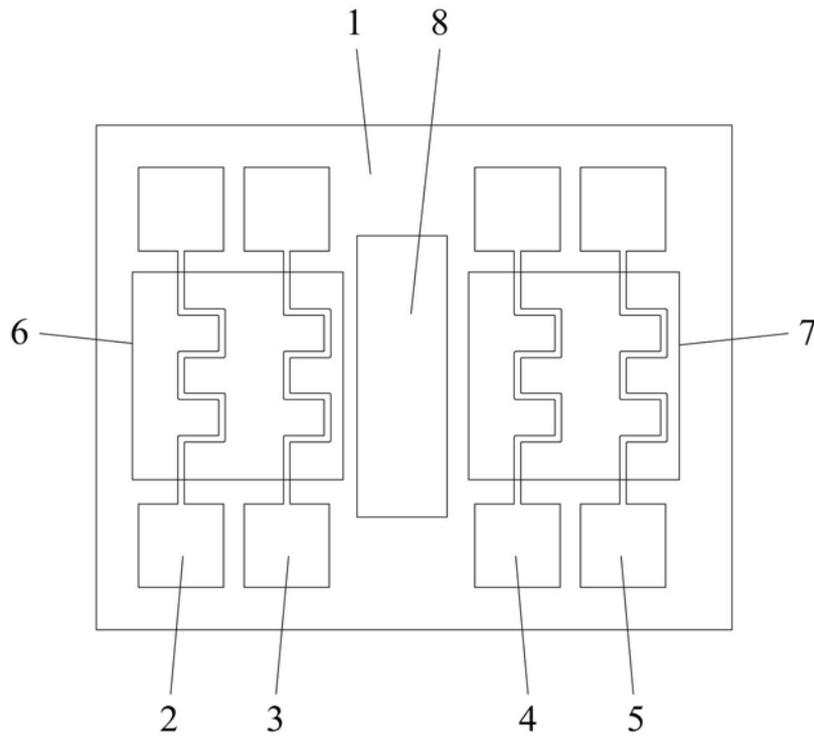


图1

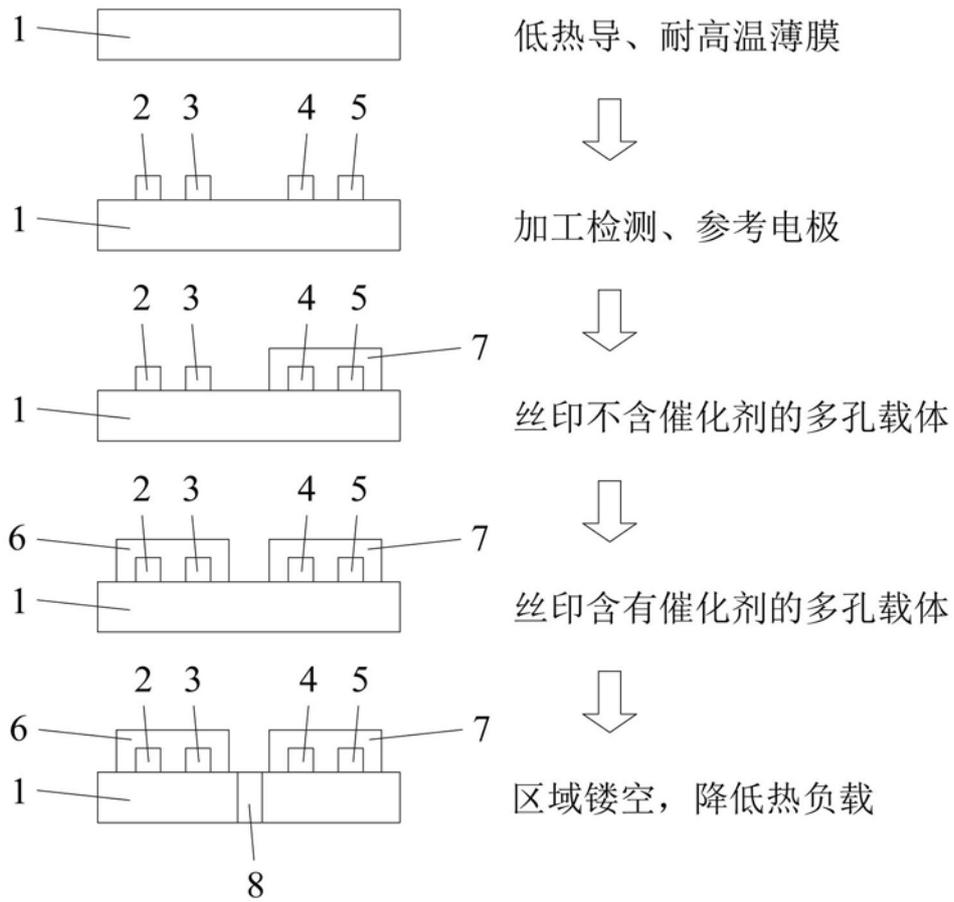


图2

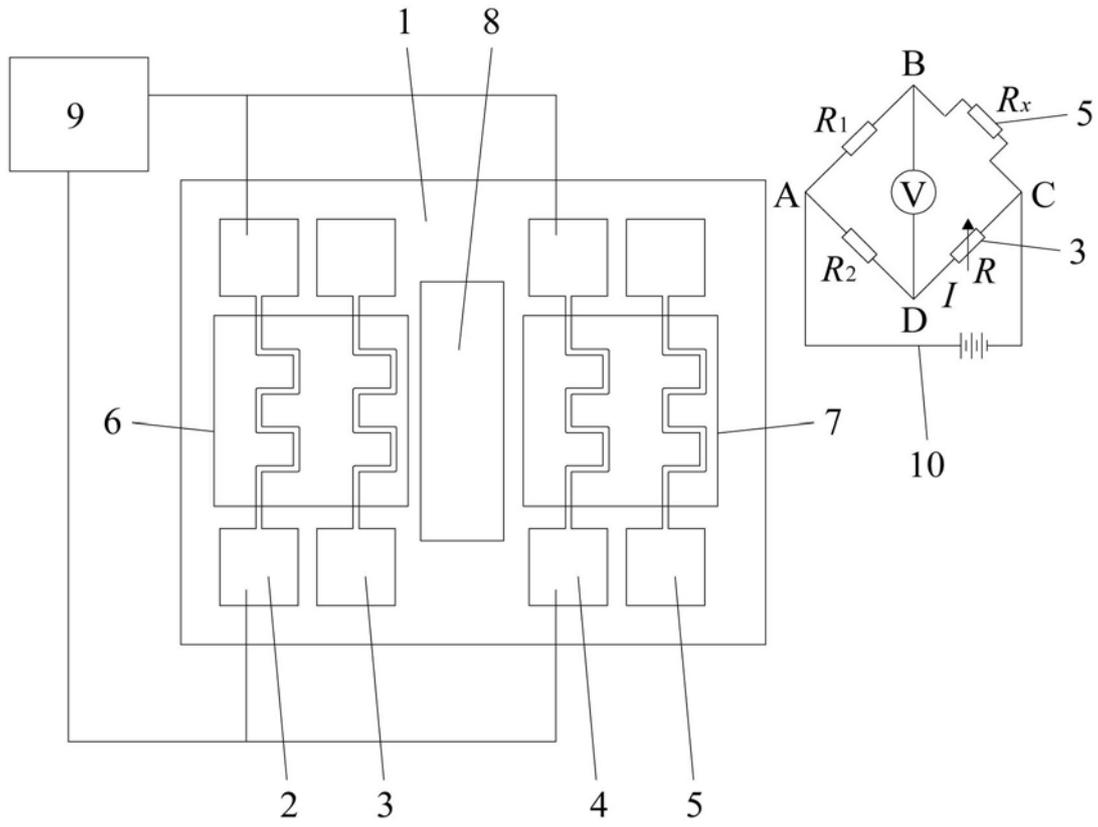


图3