



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108037161 A

(43)申请公布日 2018.05.15

(21)申请号 201711437760.9

(22)申请日 2017.12.26

(71)申请人 南方科技大学

地址 518000 广东省深圳市南山区西丽学苑大道1088号

(72)发明人 李佳根 冯渊翔 陈宇龙 李以文
陈锐

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

代理人 巩克栋

(51)Int.Cl.

G01N 27/12(2006.01)

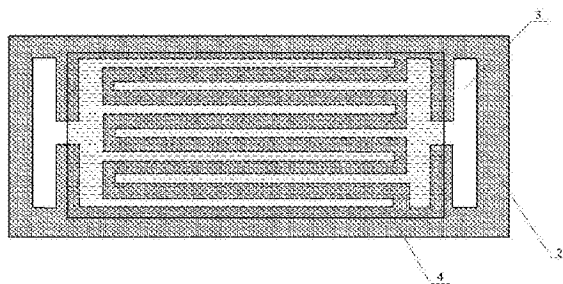
权利要求书3页 说明书9页 附图3页

(54)发明名称

一种基于氟化咪唑离子凝胶的二氧化碳气体传感器及其制备方法和用途

(57)摘要

本发明提供了一种基于氟化咪唑离子凝胶的二氧化碳气体传感器及其制备方法和用途,所述二氧化碳气体传感器包括衬底层以及在衬底层上依次形成的介电-金属电极组合层和氟化咪唑离子凝胶层,其中介电-金属电极组合层为经过粗糙图形化的介电层和金属电极层形成的组合层。本发明所述二氧化碳气体传感器通过氟化咪唑离子凝胶层感知环境中二氧化碳浓度变化,并通过对介电-金属电极组合层进行粗糙图形化,防止氟化咪唑离子凝胶层中的氟化咪唑离子凝胶流动,进而使传感器具有更好的稳定性,并且防止空气中水分对测试结果的干扰,具有更好的准确率;同时,传感器的功耗低,器件结构简单,成本低。



1. 一种二氧化碳气体传感器,其特征在于,所述二氧化碳气体传感器包括衬底层(1)以及在衬底层(1)上依次形成的介电-金属电极组合层和氟化咪唑离子凝胶层(4),其中介电-金属电极组合层为经过粗糙图形化的介电层和金属电极层(3)形成的组合层。

2. 根据权利要求1所述的二氧化碳气体传感器,其特征在于,所述衬底层(1)为硅衬底层、玻璃衬底、石英衬底或蓝宝石衬底中任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述介电-金属电极组合层由下至上包括经过粗糙图形化的第一介电层(2)和金属电极层(3);

优选地,所述介电-金属电极组合层由下至上包括第一介电层(2)、金属电极层(3)和经过粗糙图形化的第二介电层(5)。

3. 根据权利要求1或2所述的二氧化碳气体传感器,其特征在于,所述二氧化碳气体传感器包括衬底层(1)以及在衬底层上依次形成的经过粗糙图形化的第一介电层(2)、金属电极层(3)和氟化咪唑离子凝胶层(4);

优选地,所述二氧化碳气体传感器包括衬底层(1)以及在衬底层上依次形成的第一介电层(2)、金属电极层(3)、经过粗糙图形化的第二介电层(5)和氟化咪唑离子凝胶层(4);

优选地,所述第一介电层(2)的材质为氧化硅、氮化硅或氧化铝中任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述第二介电层(5)的材质为氧化硅、氮化硅或氧化铝中任意一种或至少两种的组合。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的二氧化碳气体传感器,其特征在于,所述粗糙图形化为在材料表面形成具有微米级和/或亚微米级尺寸的图形;

优选地,所述具有微米级和/或亚微米级尺寸的图形由图形单元有序和/或无序排列形成;

优选地,所述具有微米级和/或亚微米级尺寸的图形由图形单元有序排列形成;

优选地,所述图形单元的尺寸为 $0.5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$,优选为 $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$;

优选地,所述图形单元之间的间距为 $0.5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$,优选为 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$;

优选地,所述图形单元的高度为 $0.2\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$,优选为 $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的二氧化碳气体传感器,其特征在于,所述金属电极层(3)中的电极为叉指电极;

优选地,所述叉指电极的叉指宽度与叉指间距相等;

优选地,所述叉指宽度为 $10\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$;

优选地,所述叉指间距为 $10\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$;

优选地,所述叉指电极的厚度为 $50\text{nm}\sim 500\text{nm}$;

优选地,所述叉指电极的材质为金属金和/或金属铂。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的二氧化碳气体传感器,其特征在于,所述氟化咪唑离子凝胶层(4)由氟化咪唑离子液体和聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物制备得到;

优选地,所述氟化咪唑为二取代氟化咪唑;

优选地,所述氟化咪唑为1-乙基-3-甲基四氟硼酸咪唑;

优选地,所述氟化咪唑离子凝胶层(4)覆于介电-金属电极组合层上,其覆盖面积不小于介电-金属电极组合层中金属电极的测量区域,且不覆盖金属电极与外部引线连接的区域。

域；

优选地，所述氟化咪唑离子凝胶层(4)的厚度为 $5\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ ，优选为 $10\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 。

7. 根据权利要求1-6任一项所述的二氧化碳气体传感器的制备方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：

(a) 在衬底层(1)上依次形成介电-金属电极组合层，对介电-金属电极组合层中的介电层进行粗糙图形化，得到传感器基底；

(b) 在步骤(a)得到的传感器基底上形成氟化咪唑离子凝胶层(4)，使氟化咪唑离子凝胶层(4)的覆盖面积不小于介电-金属电极组合层中金属电极的覆盖面积，制得二氧化碳气体传感器。

8. 根据权利要求7所述的制备方法，其特征在于，步骤(a)中在衬底层(1)上形成介电-金属电极组合层具体为：

在衬底层(1)上形成第一介电层(2)，对第一介电层(2)进行粗糙图形化，再在经过粗糙图形化的第一介电层(2)上形成金属电极层(3)；

优选地，所述形成第一介电层(2)的方式为化学气相沉积、原子层沉积、磁控溅射或热氧化中任意一种或至少两种的组合；

优选地，所述形成金属电极层(3)的方法：在第一介电层(2)上覆上金属层，再通过图形化形成金属电极层(3)；

优选地，在第一介电层(2)上通过电子束蒸发、热蒸发或磁控溅射中任意一种或至少两种的组合的方式覆上金属层；

优选地，所述图形化为光刻显影和刻蚀；

优选地，所述刻蚀为干法刻蚀和/或湿法刻蚀；

优选地，所述方法包括以下步骤：

(a') 在衬底层(1)上依次形成第一介电层(2)，对第一介电层(2)进行粗糙图形化，再在经过粗糙图形化的第一介电层(2)上沉积金属，通过图形化形成金属电极层(3)，得到传感器基底；

(b') 在步骤(a')得到的传感器基底上形成氟化咪唑离子凝胶层(4)，使氟化咪唑离子凝胶层(4)的覆盖面积不小于介电-金属电极组合层中金属电极的测量区域，且不覆盖金属电极与外部引线连接的区域；

优选地，步骤(a)中在衬底层(1)上形成介电-金属电极组合层具体为：在衬底层(1)上形成第一介电层(2)，在第一介电层(2)上沉积金属，通过图形化形成金属电极层(3)，在金属电极层(3)上沉积第二介电层(5)，再对沉积的第二介电层(5)进行粗糙图形化，得到传感器基底；

优选地，所述方法包括以下步骤：

(a'') 在衬底层(1)上形成第一介电层(2)，在第一介电层(2)上沉积金属，通过图形化形成金属电极层(3)，在金属电极层(3)上沉积第二介电层(5)，再对沉积的第二介电层(5)进行粗糙图形化，得到传感器基底；

(b'') 在步骤(a'')得到的传感器基底上形成氟化咪唑离子凝胶层(4)，使氟化咪唑离子凝胶层(4)在第二介电层(5)上的覆盖面积不小于介电-金属电极组合层中金属电极的测量区域，且不覆盖金属电极与外部引线连接的区域，制得二氧化碳气体传感器。

9. 根据权利要求7或8所述的制备方法,其特征在于,所述粗糙图形化包括:通过光刻显影和刻蚀,在待处理物件表面形成具有微米级和/或亚微米级尺寸的图形;

优选地,所述刻蚀为干法刻蚀和/或湿法刻蚀;

优选地,所述具有微米级和/或亚微米级尺寸的图形由图形单元有序和/或无序排列形成;

优选地,步骤(b)、步骤(b')和步骤(b'')中所述氟化咪唑离子凝胶层(4)的形成方式包括旋涂、点胶或喷墨打印中任意一种或至少两种的组合;

优选地,步骤(b)、步骤(b')和步骤(b'')中氟化咪唑离子凝胶层(4)是由氟化咪唑离子液体和聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物制备得到,其具体制备方法包括:将氟化咪唑、聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物和溶剂的混合溶液滴加或旋涂于传感器基底上,加热去除溶剂,即得氟化咪唑离子凝胶层(4);

优选地,所述溶剂为二甲基乙酰胺和/或N-甲基吡咯烷酮;

优选地,所述氟化咪唑、聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物和溶剂的配比为:(2.5~7.5):(1~3):(5~15),优选为(4~6):(1.5~2.5):(7.5~12.5)。

10. 根据权利要求1-6任一项所述的二氧化碳气体传感器的用途,其特征在于,所述二氧化碳气体传感器用于测试气体中二氧化碳含量;

优选地,所述二氧化碳气体传感器在测试时所用交流频率为0.01Hz~10Hz。

一种基于氟化咪唑离子凝胶的二氧化碳气体传感器及其制备方法 和用途

技术领域

[0001] 本发明属于传感器技术领域,涉及一种二氧化碳气体传感器及其制备方法和用途,尤其涉及一种基于氟化咪唑离子凝胶的二氧化碳气体传感器及其制备方法和用途。

背景技术

[0002] 二氧化碳的探测在很多领域都有应用,例如检测温室内二氧化碳的浓度,以维持水果、蔬菜和观赏植物等的新鲜;监测运输容器中或储存装置中从产品CO₂的排放状态;又如在建筑安全和医学技术领域中对CO₂含量的监测。

[0003] 以往,二氧化碳的探测通常采用红外线探测器,红外线探测器体积大,价格高,不适用于现场的快速监测或在线检测。一般的半导体气体传感器使用的半导体材料为二氧化锡、氧化锌、氧化铁等材料,但它们对微量二氧化碳都不是很敏感,不适合检测二氧化碳气体。

[0004] CN 104870987A公开了一种气体传感器及气体传感器结构体,通过将源极和漏极之间的石墨烯设置在离子液体中,由此因吸收气体而产生的离子液体中的电荷状态变化直接反映到流过石墨烯的源漏电流,因此与现有的气体传感器相比能够提高气体的检测灵敏度。但该传感器中离子液体容易收到空气中水分的干扰,并且离子液体易流动,稳定性降低,进而影响检测灵敏度以及准确率。

[0005] CN 107003263A公开了一种用于测量气体混合物中的二氧化碳浓度的传感器及其制造方法,该传感器具有介电层,介电层被布置在层状第一电极与层状第二电极之间。第二电极是复合电极,所述复合电极具有作为复合电极的第一材料的至少一种碳酸盐和/或磷酸盐以及作为复合电极的第二材料的至少一种金属。然而固体传感器的缺陷是,其有赖于待测量的分子的一定的活性并且却同时要探测具有同样一定活性的所有分子,并且易受其他气体的干扰。

[0006] K.Ishizu等人(Carbon dioxide gas sensor with ionic gel,K.Ishizu,et al.)研究了一种基于凝胶的二氧化碳气体传感器,其通过离子凝胶和金属电极组成,通过测量电极之间的化学阻抗来测量二氧化碳浓度,但是该传感器中虽然采用的是凝胶,但其仍具有一定的流动性,进而会影响传感器的稳定性,以及准确率。

[0007] 因此,如何研究一种具有良好稳定性,不易受其他气体感干扰的二氧化碳气体传感器是亟需解决的问题。

发明内容

[0008] 针对现有二氧化碳气体传感器存在的容易收到空气中水分的干扰,稳定性低,进而影响检测灵敏度以及准确率的问题,本发明提供了一种基于氟化咪唑离子凝胶的二氧化碳气体传感器及其制备方法和用途。本发明所述二氧化碳气体传感器通过氟化咪唑离子凝胶层感知环境中二氧化碳浓度变化,并通过对介电-金属电极组合层进行粗糙图形化,防止

氟化咪唑离子凝胶层中的氟化咪唑离子凝胶流动,进而使传感器具有更好的稳定性,并且防止空气中水分对测试结果的干扰,具有更好的准确率;同时,传感器的功耗低,器件结构简单,成本低。

[0009] 为达此目的,本发明采用以下技术方案:

[0010] 第一方面,本发明提供了一种二氧化碳气体传感器,所述二氧化碳气体传感器包括衬底层以及在衬底层上依次形成的介电-金属电极组合层和氟化咪唑离子凝胶层,其中介电-金属电极组合层为经过粗糙图形化的介电层和金属电极层形成的组合层。

[0011] 本发明所述二氧化碳气体传感器中采用氟化咪唑离子凝胶层作为二氧化碳气体敏感层,并将其形成于经过粗糙图形化的介电-金属电极组合层,可以克服传统气体传感器中采用离子液体存在的易流动且稳定性不足的缺陷;并且氟化咪唑离子凝胶层疏水性强,制备的器件不易受空气中水分的干扰。经过粗糙图形化的介电-金属电极组合层可以降低凝胶层的流动性,进一步保证氟化咪唑离子凝胶层的稳定性,因即使是采用氟化咪唑离子凝胶,其仍具有一定的流动性。

[0012] 本发明所述二氧化碳气体传感器在工作时,当环境中的二氧化碳浓度发生变化的时候,氟化咪唑离子凝胶薄膜的阻抗会发生变化,通过对阻抗的测量,并同在二氧化碳浓度已知的气体环境的阻抗曲线进行比对,从而得到当前环境的二氧化碳气体浓度,实现对二氧化碳气体的传感。

[0013] 本发明中所述“第一”和“第二”并不是对介电层使用顺序或制备顺序的限制,仅仅是对其进行命名加以区分。

[0014] 以下作为本发明优选的技术方案,但不作为本发明提供的技术方案的限制,通过以下技术方案,可以更好地达到和实现本发明的技术目的和有益效果。

[0015] 作为本发明优选的技术方案,所述衬底层为硅衬底层、玻璃衬底、石英衬底或蓝宝石衬底中任意一种或至少两种的组合,其为本领域常规衬底。

[0016] 优选地,所述第一介电层为经过粗糙图形化的介电层。

[0017] 优选地,所述介电-金属电极组合层由下至上包括经过粗糙图形化的第一介电层和金属电极层。

[0018] 优选地,所述介电-金属电极组合层由下至上包括第一介电层、金属电极和经过粗糙图形化的第二介电层。

[0019] 作为本发明优选的技术方案,所述二氧化碳气体传感器包括衬底层以及在衬底层上依次形成的经过粗糙图形化的第一介电层、金属电极层和氟化咪唑离子凝胶层。

[0020] 优选地,所述二氧化碳气体传感器包括衬底层以及在衬底层上依次形成的第一介电层、金属电极层、经过粗糙图形化的第二介电层和氟化咪唑离子凝胶层。

[0021] 优选地,所述第一介电层的材质为氧化硅、氮化硅或氧化铝中任意一种或至少两种的组合,所述组合典型但非限制性实例有:氧化硅和氮化硅的组合,氮化硅和氧化铝的组合,氧化硅、氮化硅和氧化铝的组合等。

[0022] 优选地,所述第二介电层的材质为氧化硅、氮化硅或氧化铝中任意一种或至少两种的组合,所述组合典型但非限制性实例有:氧化硅和氮化硅的组合,氮化硅和氧化铝的组合,氧化硅、氮化硅和氧化铝的组合等。

[0023] 作为本发明优选的技术方案,所述粗糙图形化为在材料表面形成具有微米级和/

或亚微米级尺寸的图形,所述微米级和/或亚微米级尺寸的图形通过图形单元的形式有序和/或无序的排列在材料表面形成凹凸不平的平面,以达到降低凝胶层的流动的目的。

[0024] 优选地,所述具有微米级和/或亚微米级尺寸的图形由图形单元有序和/或无序排列形成。

[0025] 优选地,所述具有微米级和/或亚微米级尺寸的图形由图形单元有序排列形成,如图3所示。

[0026] 优选地,所述图形单元的尺寸为 $0.5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$,例如 $0.5\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $7\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $13\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $17\mu\text{m}$ 或 $20\mu\text{m}$ 等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用,优选为 $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 。此处,所述“尺寸”是指图形单元的几何平均直径。

[0027] 优选地,所述图形单元之间的间距为 $0.5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$,例如 $0.5\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 、 $35\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}$ 、 $45\mu\text{m}$ 或 $50\mu\text{m}$ 等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用,优选为 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。所述图形单元之间的间距是指图形单元边缘与边缘之间距离。

[0028] 优选地,所述图形单元的高度为 $0.2\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$,例如 $0.2\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 、 $35\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}$ 、 $45\mu\text{m}$ 或 $50\mu\text{m}$ 等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用,优选为 $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。

[0029] 作为本发明优选的技术方案,所述金属电极层中的电极为叉指电极。

[0030] 优选地,所述叉指电极的叉指宽度与叉指间距相等,当叉指宽度与叉指间距相等时,有利于保证相同面积的叉指对数。

[0031] 优选地,所述叉指宽度为 $10\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$,例如 $10\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 、 $150\mu\text{m}$ 、 $200\mu\text{m}$ 、 $250\mu\text{m}$ 、 $300\mu\text{m}$ 、 $350\mu\text{m}$ 、 $400\mu\text{m}$ 、 $450\mu\text{m}$ 或 $500\mu\text{m}$ 等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0032] 优选地,所述叉指间距为 $10\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$,例如 $10\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 、 $150\mu\text{m}$ 、 $200\mu\text{m}$ 、 $250\mu\text{m}$ 、 $300\mu\text{m}$ 、 $350\mu\text{m}$ 、 $400\mu\text{m}$ 、 $450\mu\text{m}$ 或 $500\mu\text{m}$ 等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0033] 优选地,所述叉指电极的厚度为 $50\text{nm}\sim 500\text{nm}$,例如 50nm 、 100nm 、 150nm 、 200nm 、 250nm 、 300nm 、 350nm 、 400nm 、 450nm 或 500nm 等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0034] 优选地,所述叉指电极的材质为金属金和/或金属铂。

[0035] 本发明中,所述叉指电极测量的是氟化咪唑离子凝胶层的阻抗,当叉指宽度和叉指间距小的时候,测量的阻抗中的电阻部分和电容部分都会增大,反之都会减小,因而叉指电极的宽度和间距应控制在合理范围内。

[0036] 作为本发明优选的技术方案,所述氟化咪唑离子凝胶层由氟化咪唑离子液体和聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物制备得到。

[0037] 优选地,所述氟化咪唑为二取代氟化咪唑。

[0038] 优选地,所述氟化咪唑为1-乙基-3-甲基四氟硼酸咪唑。

[0039] 优选地,所述氟化咪唑离子凝胶层覆于介电-金属电极组合层上,其覆盖面积不小于介电-金属电极组合层中金属电极的测量区域,且不覆盖金属电极与外部引线连接的区域。

[0040] 例如,当金属电极为叉指电极时,氟化咪唑离子凝胶层至少覆盖叉指电极的叉指覆盖区域,同时不覆盖叉指电极中与外部引线连接的区域,如图2所示。

[0041] 优选地,所述氟化咪唑离子凝胶层的厚度为 $5\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$,例如 $5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 、 $200\mu\text{m}$ 、 $300\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $700\mu\text{m}$ 或 $1000\mu\text{m}$ 等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用,优选为 $10\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 。

[0042] 第二方面,本发明提供了上述二氧化碳气体传感器的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0043] (a) 在衬底层上依次形成介电-金属电极组合层,对介电-金属电极组合中的介电层进行粗糙图形化,得到传感器基底;

[0044] (b) 在步骤(a)得到的传感器基底上形成氟化咪唑离子凝胶层,使氟化咪唑离子凝胶层的覆盖面积不小于介电-金属电极组合层中金属电极的覆盖面积,制得二氧化碳气体传感器。

[0045] 本发明中当金属电极层中电极为叉指电极时,氟化咪唑离子凝胶层至少覆于叉指电极的叉指上。

[0046] 作为本发明优选的技术方案,步骤(a)中在衬底层上形成介电-金属电极组合层具体为:

[0047] 在衬底层上形成第一介电层,对第一介电层进行粗糙图形化,再在经过粗糙图形化的第一介电层上形成金属电极层。

[0048] 优选地,所述形成第一介电层的方式为化学气相沉积、原子层沉积、磁控溅射或热氧化中任意一种或至少两种的组合。

[0049] 优选地,所述形成金属电极层的方法:在第一介电层上覆上金属层,再通过图形化形成金属电极层。

[0050] 优选地,在第一介电层上通过电子束蒸发、热蒸发或磁控溅射中任意一种或至少两种的组合的方式覆上金属层。

[0051] 优选地,所述图形化为光刻显影和刻蚀。

[0052] 优选地,所述刻蚀为干法刻蚀和/或湿法刻蚀。

[0053] 优选地,所述方法包括以下步骤:

[0054] (a') 在衬底层上依次形成第一介电层,对第一介电层进行粗糙图形化,再在经过粗糙图形化的第一介电层上沉积金属,通过图形化形成金属电极层,得到传感器基底;

[0055] (b') 在步骤(a')得到的传感器基底上形成氟化咪唑离子凝胶层,使氟化咪唑离子凝胶层的覆盖面积不小于介电-金属电极组合层中金属电极的测量区域,且不覆盖金属电极与外部引线连接的区域,制得二氧化碳气体传感器。

[0056] 优选地,步骤(a)中在衬底层上形成介电-金属电极组合层具体为:在衬底层上形成第一介电层,在第一介电层上沉积金属,通过图形化形成金属电极层,在金属电极层上沉积第二介电层,再对沉积的第二介电层进行粗糙图形化,得到传感器基底;

[0057] 优选地,所述方法包括以下步骤:

[0058] (a'') 在衬底层上形成第一介电层,在第一介电层上沉积金属,通过图形化形成金属电极层,在金属电极层上沉积第二介电层,再对沉积的第二介电层进行粗糙图形化,得到传感器基底;

[0059] (b”) 在步骤(a”)得到的传感器基底上形成氟化咪唑离子凝胶层,使氟化咪唑离子凝胶层在第二介电层上覆盖面积不小于介电-金属电极组合层中金属电极的测量区域,且不覆盖金属电极与外部引线连接的区域,制得二氧化碳气体传感器。

[0060] 作为本发明优选的技术方案,所述粗糙图形化包括:通过光刻显影和刻蚀,在待处理物件表面形成具有微米级和/或亚微米级尺寸的图形。

[0061] 优选地,所述刻蚀为干法刻蚀和/或湿法刻蚀。

[0062] 优选地,所述具有微米级和/或亚微米级尺寸的图形由图形单元有序和/或无序排列形成。

[0063] 优选地,步骤(b)、步骤(b’)和步骤(b”)中所述氟化咪唑离子凝胶层的形成方式包括旋涂、点胶或喷墨打印中任意一种或至少两种的组合。

[0064] 优选地,步骤(b)、步骤(b’)和步骤(b”)中氟化咪唑离子凝胶层是由氟化咪唑离子液体和聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物制备得到,其具体制备方法包括:将氟化咪唑、聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物和溶剂的混合溶液滴加或旋涂于传感器基底上,加热去除溶剂,即得氟化咪唑离子凝胶层。

[0065] 优选地,所述溶剂为二甲基乙酰胺和/或N-甲基吡咯烷酮。

[0066] 优选地,所述氟化咪唑、聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物和溶剂的配比为:(2.5~7.5):(1~3):(5~15),例如2.5:(1~3):(5~15)、3:(1~3):(5~15)、3.5:(1~3):(5~15)、4:(1~3):(5~15)、4.5:(1~3):(5~15)、5:(1~3):(5~15)、5.5:(1~3):(5~15)、6:(1~3):(5~15)、6.5:(1~3):(5~15)、7:(1~3):(5~15)或7.5:(1~3):(5~15)等,又如(2.5~7.5):1:(5~15)、(2.5~7.5):1.5:(5~15)、(2.5~7.5):2:(5~15)、(2.5~7.5):2.5:(5~15)、(2.5~7.5):3:(5~15)等,又如(2.5~7.5):(1~3):5、(2.5~7.5):(1~3):7、(2.5~7.5):(1~3):10、(2.5~7.5):(1~3):13或(2.5~7.5):(1~3):15等,还可为2.5:1:5、3:1.5:7、4:2:9、5:2.5:10、7:3:13或7.5:3:15等,优选为(4~6):(1.5~2.5):(7.5~12.5)。

[0067] 第三方面,本发明提供了上述二氧化碳气体传感器的用途,所述二氧化碳气体传感器用于测试气体中二氧化碳含量;

[0068] 优选地,所述二氧化碳气体传感器在测试时所用交流频率为0.01Hz~10Hz,例如0.01Hz、0.1Hz、0.5Hz、1Hz、2Hz、3Hz、4Hz、5Hz、6Hz、7Hz、8Hz、9Hz或10Hz等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0069] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0070] (1) 本发明所述二氧化碳气体传感器中采用氟化咪唑离子凝胶层作为二氧化碳气体敏感层,并将其形成于经过粗糙图形化的金属电极层和/或介电层,可以克服传统气体传感器中采用离子液体存在的易流动且稳定性不足的缺陷;并且氟化咪唑离子凝胶层疏水性强,制备的器件不易受空气中水分的干扰;

[0071] (2) 本发明所述二氧化碳气体传感器可对二氧化碳浓度在0~3000mg/kg浓度范围内的气体具有良好的敏感性,其测试偏差小于±5%,稳定时间仅为5min。

附图说明

[0072] 图1是本发明实施例1所述二氧化碳气体传感器的结构示意图;

- [0073] 图2是本发明实施例1所述二氧化碳气体传感器的俯视图；
- [0074] 图3是本发明实施例1中第一介电层经粗糙图形化的示意图；
- [0075] 图4是本发明实施例1所述二氧化碳气体传感器在交流频率为0.01Hz~10Hz的阻抗测试结果图；
- [0076] 图5是本发明实施例1所述二氧化碳气体传感器阻抗随二氧化碳浓度变化的关系图；
- [0077] 图6是本发明实施例2所述二氧化碳气体传感器的结构示意图；
- [0078] 其中,1-衬底层,2-第一介电层,3-金属电极层,4-氟化咪唑离子凝胶层,5-第二介电层。

具体实施方式

[0079] 为更好地说明本发明,便于理解本发明的技术方案,下面对本发明进一步详细说明。但下述的实施例仅仅是本发明的简易例子,并不代表或限制本发明的权利保护范围,本发明保护范围以权利要求书为准。

[0080] 本发明具体实施方式部分提供一种基于氟化咪唑离子凝胶的二氧化碳气体传感器及其制备方法和用途,所述二氧化碳气体传感器包括衬底层1以及在衬底层1上依次形成的介电-金属电极组合层和氟化咪唑离子凝胶层4,其中介电-金属电极组合层为经过粗糙图形化的介电-金属电极组合层。

[0081] 其制备方法包括以下步骤:

[0082] (a) 在衬底层上依次形成介电-金属电极组合层,对介电-金属电极组合层中的介电层进行粗糙图形化,得到传感器基底;

[0083] (b) 在步骤(a)得到的传感器基底上形成氟化咪唑离子凝胶层4,使氟化咪唑离子凝胶层4的覆盖面积不小于介电-金属电极组合层中金属电极的覆盖面积,制得二氧化碳气体传感器。

[0084] 将所述传感器用于测试气体中二氧化碳含量,其在测试时所用交流频率为0.01Hz~10Hz。

[0085] 以下为本发明典型但非限制性实施例:

[0086] 实施例1:

[0087] 本实施例提供了一种基于氟化咪唑离子凝胶的二氧化碳气体传感器及其制备方法和用途,如图1和图2所示,所述二氧化碳气体传感器包括衬底层1以及在衬底层上依次形成的经过粗糙图形化的第一介电层2、金属电极层3和氟化咪唑离子凝胶层4;

[0088] 其中,衬底层1为硅衬底层;所述粗糙图形化为在材料表面形成具有微米级尺寸的图形,所述具有微米级的图形由图形单元有序排列形成,如图3所示,图形单元中的平均直径为5 μm ,图形单元边缘之间的距离为1 μm ,图形单元的高度为5 μm ;所述金属电极层3中的电极为叉指电极,叉指电极宽度100 μm ,间距100 μm ,电极3对,材质为金属铂;氟化咪唑离子凝胶层4的厚度为200 μm 。

[0089] 其制备方法为:

[0090] (a) 在衬底层(1)上原子层沉积形成第一介电层2,对第一介电层2进行光刻显影和干法刻蚀形成粗糙图形,再在经过粗糙图形化的第一介电层2上电子束蒸发金属层,通过光

刻显影和干法刻蚀图形化金属电极层3,得到传感器基底;

[0091] (b)将氟化咪唑、聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物和溶剂的混合溶液涂于步骤(a)得的传感器基底上,加热去除溶剂,形成氟化咪唑离子凝胶层4,氟化咪唑离子凝胶层4的覆盖面积大于金属电极层3中叉指的面积,制得二氧化碳气体传感器,其中溶剂为二甲基乙酰胺,氟化咪唑、聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物和溶剂的配比为5:2:7。

[0092] 采用本实施例所述二氧化碳气体传感器在一个标准大气压环境下,对二氧化碳浓度分别为0mg/kg、280mg/kg、700mg/kg、1400mg/kg、2800mg/kg和7000mg/kg的气体进行测试,测试传感器在交流频率为0.01Hz~10Hz的阻抗。

[0093] 其具体测试过程如下:

[0094] 首先,用真空泵将腔体抽空,然后通过两个流量计分别对氮气和二氧化碳进气速率进行控制,进而可得到有精确的体积分数比的氮气-二氧化碳混合气体。当气压表显示腔内压强为一个大气压时,停止充气并关闭阀门。

[0095] 将电化学工作站与传感器引出的导线相连,测试交流阻抗。根据离子液体的电化学特性选择1.5V的直流偏压与100mA的交流电压,频率扫描区间为0.01Hz~10Hz。

[0096] 重复上述过程测得二氧化碳浓度分别为0mg/kg、280mg/kg、700mg/kg、1400mg/kg、2800mg/kg和7000mg/kg(新鲜空气中二氧化碳浓度约为400mg/kg)的标准大气压环境下传感器在交流频率为0.01Hz~10Hz的阻抗,其结果如图4所示,可以看出随着交流频率的增大,器件的阻抗减小;随着二氧化碳浓度的增大,器件阻抗也会增大。

[0097] 为了定量标定器件阻抗随二氧化碳浓度的关系,选取频率为0.1Hz时的数据作图,如图5所示。

[0098] 可以看出,利用渐进函数 $y = a - b * c^x$ 对数据进行拟合,得到误差小于±5%的拟合结果,即可以利用该函数 $y = 6.1667 * 10^7 - 3.73284 * 0.99906^x$ 较好地定量二氧化碳浓度与器件交流阻抗的关系,达到传感的目的。另外,由图5可以看出,器件工作时阻抗在10兆欧级,加上1.5V的工作电压,那么该器件的功率在1μW级,仅为传统二氧化碳传感器(NDIR)的1/100000,相比于传统红外二氧化碳传感器更显节能环保。

[0099] 在测试环境中测得本实施例所述二氧化碳气体传感器在经过5min的二氧化碳吸入后达到电导稳定,精度为±5%,能够较好地满足常规环境中二氧化碳浓度的监测。

[0100] 实施例2:

[0101] 本实施例提供了一种基于氟化咪唑离子凝胶的二氧化碳气体传感器及其制备方法和用途,如图6所示,所述二氧化碳气体传感器包括衬底层1以及在衬底层上依次形成的第一介电层2、金属电极层3、经过粗糙图形化的第二介电层5和氟化咪唑离子凝胶层4;

[0102] 其中,衬底层1为硅衬底层;所述粗糙图形化为在材料表面形成具有微米级尺寸的图形,所述具有微米级的图形由图形单元有序排列形成,图形单元中的平均直径为20μm,图形单元边缘之间的距离为10μm,图形单元的高度为10μm;所述金属电极层3中的电极为叉指电极,叉指电极宽度200μm,间距200μm,电极3对,材质为金属金;氟化咪唑离子凝胶层4的厚度为150μm。

[0103] 其制备方法为:

[0104] (a)在衬底层1上化学气相沉积第一介电层2,在第一介电层2上磁控溅射金属层,通过光刻显影和湿法刻蚀图形化金属电极层3,在金属电极层3上化学气相沉积第二介电层

5,再对沉积的第二介电层5进行光刻显影和干法刻蚀形成粗糙图形,得到传感器基底;

[0105] (b)将氟化咪唑、聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物和溶剂的混合溶液涂于步骤(a)得的传感器基底上,加热去除溶剂,形成氟化咪唑离子凝胶层4,制得二氧化碳气体传感器,其中溶剂为二甲基乙酰胺,氟化咪唑、聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物和溶剂的配比为2.5:1:5,使氟化咪唑离子凝胶层4在第二介电层5上覆盖面积至少大于金属电极层3中叉指的面积,制得二氧化碳气体传感器。

[0106] 本实施例所述二氧化碳气体传感器可对二氧化碳浓度在0~3000mg/kg浓度范围内的气体具有良好的敏感性,其测试偏差小于±5%,稳定时间(响应时间)仅为5min。

[0107] 实施例3:

[0108] 本实施例提供了一种基于氟化咪唑离子凝胶的二氧化碳气体传感器及其制备方法和用途,所述二氧化碳气体传感器的结构参照实施例1,区别仅在于:图形单元中的平均直径为1 μ m,图形单元边缘之间的距离为0.5 μ m,图形单元的高度为0.5 μ m;所述金属电极层3中的电极为叉指电极,叉指电极宽度400 μ m,间距400 μ m,电极2对,材质为金属金;氟化咪唑离子凝胶层4的厚度为300 μ m。

[0109] 其制备方法和用途参照实施例1,区别仅在于:步骤(b)中溶剂为N-甲基吡咯烷酮,氟化咪唑、聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物和溶剂的配比为4:2.5:7.5。

[0110] 本实施例所述二氧化碳气体传感器可对二氧化碳浓度在0~3000mg/kg浓度范围内的气体具有良好的敏感性,其测试偏差小于±5%,稳定时间(响应时间)仅为5min。

[0111] 实施例4:

[0112] 本实施例提供了一种基于氟化咪唑离子凝胶的二氧化碳气体传感器及其制备方法和用途,所述二氧化碳气体传感器的结构参照实施例1;

[0113] 其制备方法和用途参照实施例1,区别仅在于:步骤(b)中溶剂为N-甲基吡咯烷酮,氟化咪唑、聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物和溶剂的配比为6:1.5:12.5。

[0114] 本实施例所述二氧化碳气体传感器可对二氧化碳浓度在0~3000mg/kg浓度范围内的气体具有良好的敏感性,其测试偏差小于±5%,稳定时间(响应时间)仅为5min。

[0115] 对比例1:

[0116] 本对比例提供了一种二氧化碳气体传感器,所述二氧化碳气体传感器不对介电-金属电极组合层中的介电层进行粗糙图形化外,其他结果均与实施例1中相同。

[0117] 本对比例所述二氧化碳气体传感器的稳定时间较长,需50min以上,由此可知本申请所述的二氧化碳气体传感器具有更好的稳定性。

[0118] 对比例2:

[0119] 本对比例提供了一种二氧化碳气体传感器,所述二氧化碳气体传感器为K.Ishizu等人在Carbon dioxide gas sensor with ionic gel中研制的基于凝胶的二氧化碳气体传感器。

[0120] 本对比例所述二氧化碳气体传感器的稳定时间较长,为50min,由此可知本申请所述的二氧化碳气体传感器具有更好的稳定性。

[0121] 综合上述实施例和对比例可以看出,本发明所述二氧化碳气体传感器中采用氟化咪唑离子凝胶层作为二氧化碳气体敏感层,并将其形成于经过粗糙图形化的金属电极层和/或介电层,可以克服传统气体传感器中采用离子液体存在的易流动且稳定性不足的缺

陷;并且氟化咪唑离子凝胶层疏水性强,制备的器件不易受空气中水分的干扰;

[0122] 本发明所述二氧化碳气体传感器可对二氧化碳浓度在0~3000mg/kg浓度范围内的气体具有良好的敏感性,其测试偏差小于±5%,稳定时间仅为5min。

[0123] 申请人申明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细应用方法,但本发明并不局限于上述详细应用方法,即不意味着本发明必须依赖上述详细方法才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品原料的等效替换及辅助成分的添加、具体操作条件和方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

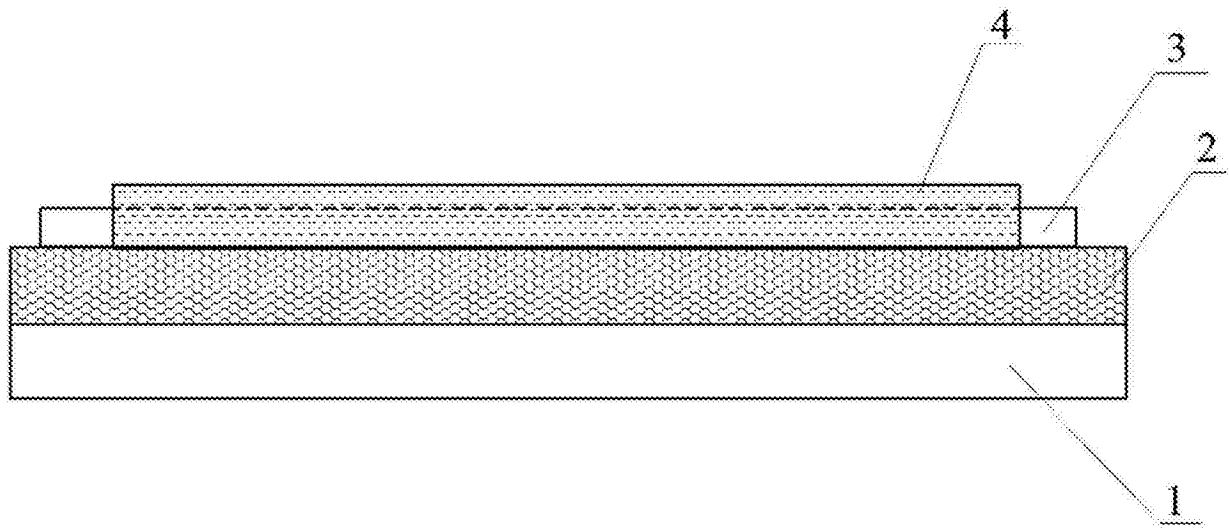


图1

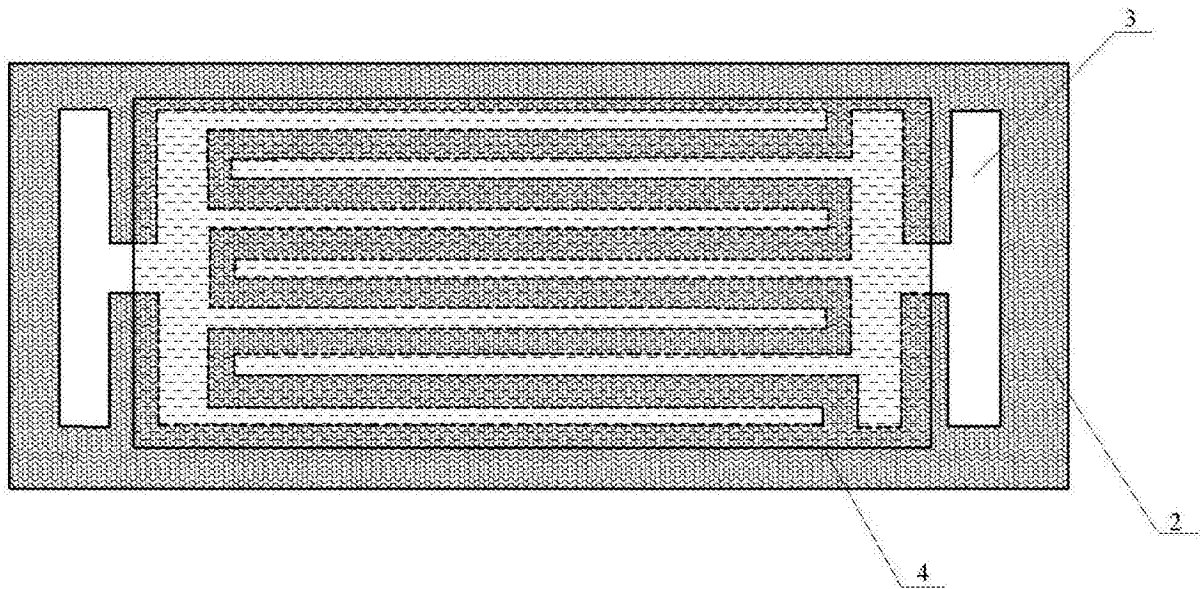


图2

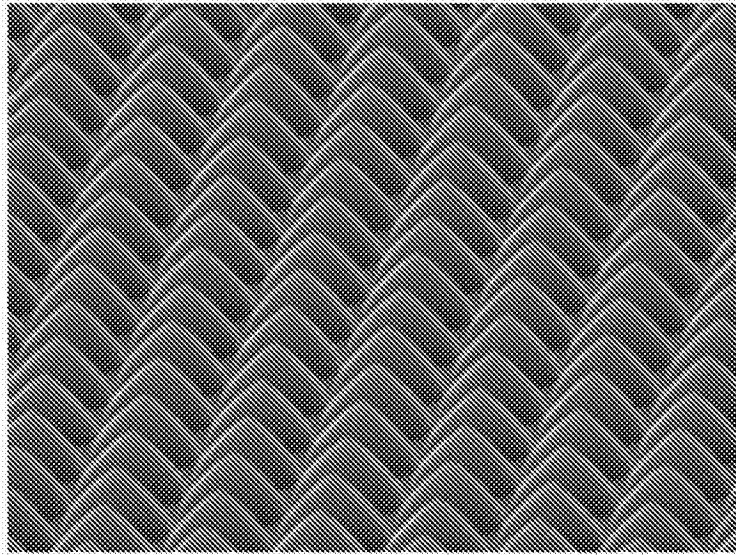


图3

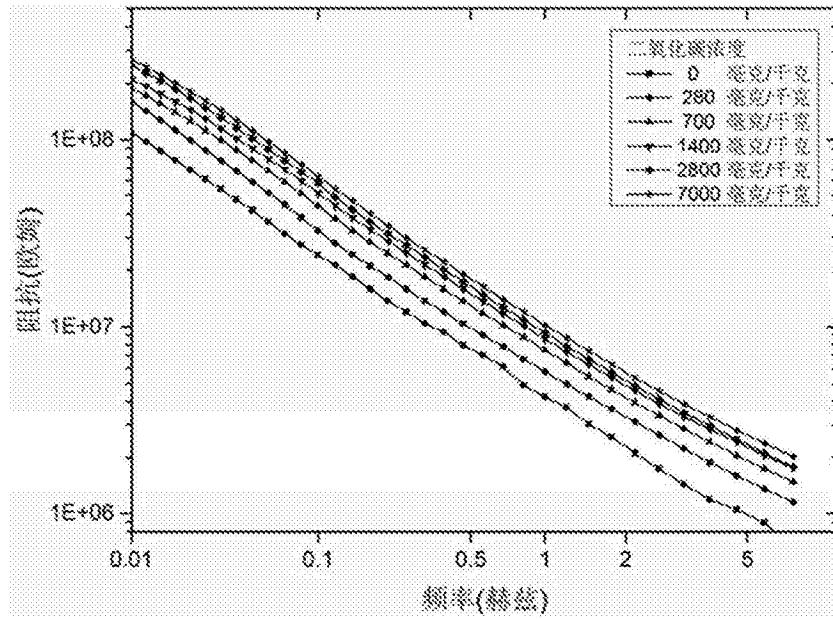


图4

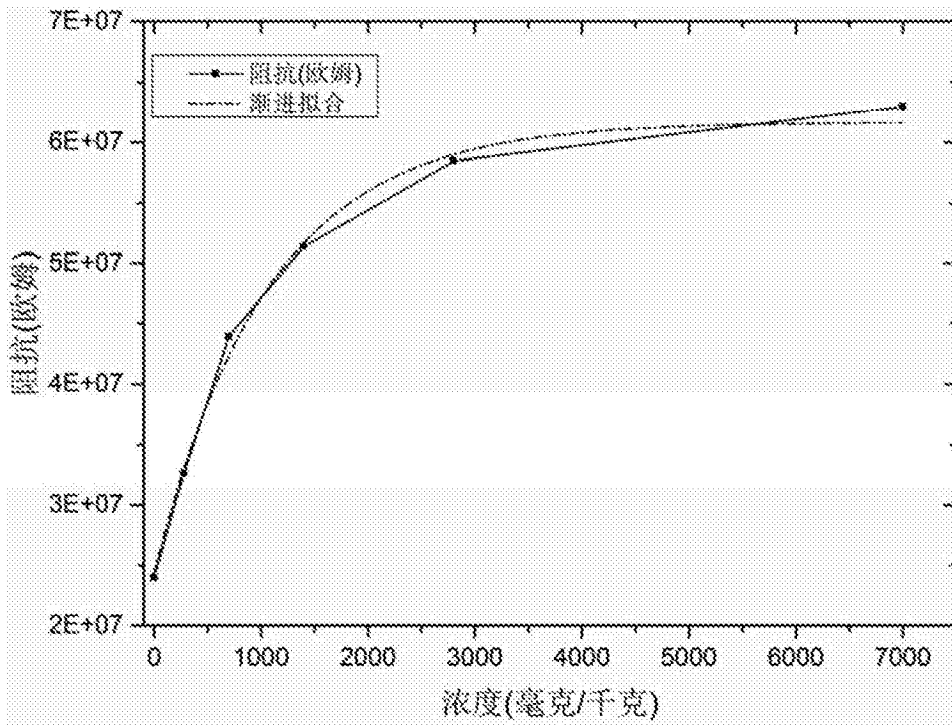


图5

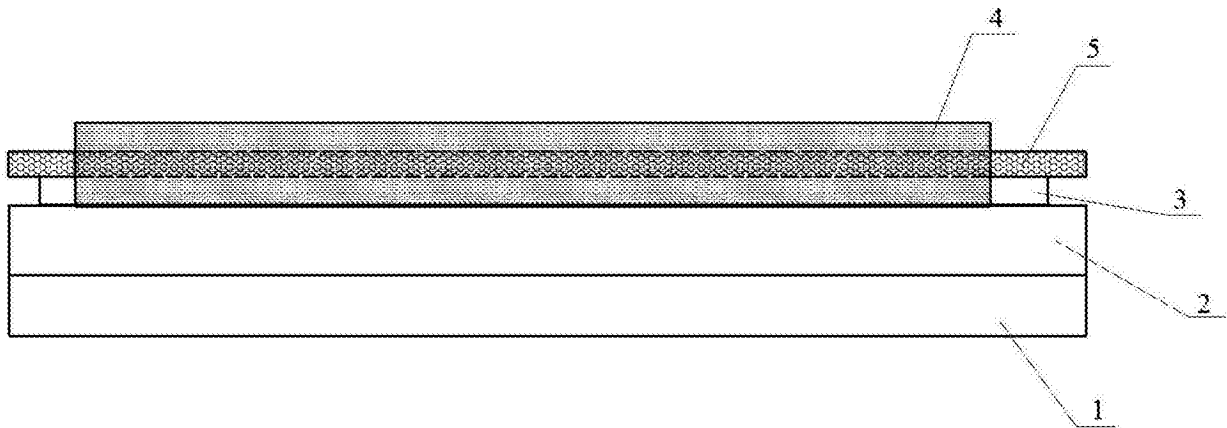


图6