

公告本**發明專利說明書**

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95120022

※申請日期：95.6.6

※IPC 分類：H01M 8/02

一、發明名稱：(中文/英文)

整合觸媒層及微感測器之燃料電池之製法

二、申請人：(共壹人)

姓名或名稱：(中文/英文)

元智大學/YUAN ZE UNIVERSITY

代表人：(中文/英文) 彭宗平

住居所或營業所地址：(中文/英文)

桃園縣中壢市遠東路 135 號

國 籍：(中文/英文) 中華民國

三、發明人：(共陸人)

姓 名：(中文/英文)

[1] 李其源

[2] 李碩仁

[3] 莊志偉

[4] 謝箕烈

[5] 吳冠緯

[6] 李瑜銘

國 籍：(中文/英文)

[1] 中華民國

[2] 中華民國

[3] 中華民國

[4] 中華民國

[5] 中華民國

[6] 中華民國

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☐ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☐ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種整合觸媒層及微感測器之燃料電池之製法，特別是指一種將溫度感測器、濕度感測器、氣體擴散層、觸媒層，以及流場板整合在一起之燃料電池之製法，其兼具整合後結構簡單、可同時測量溫度與濕度，以及測溫度後還可對內部加溫之功效。

【先前技術】

燃料電池內部之溫、濕度對其性能之好壞有直接的影響，因為性能之好壞大多決定於膜電極組的濕潤程度，濕度太大或乾燥及溫度過高都會造成電池性能下降，因此即時監控燃料電池內部之溫、濕度為一重要的課題。

現有的燃料電池之結構複雜，無法將微感測器、氣體擴散層、觸媒層及流場板整合在一起，因此，不論在生產、組裝、製造、量測、校正上都很麻煩，整體製造成本高，體積也難以微小化。

其次，若將微感測器裝設在燃料電池之流道中，一方面會影響原有流場，另一方面其導線很難埋設與配置。再者，在流道潮濕的環境中，微感測器及其導線容易短路，會造成量測不準確的問題。

此外，除非量測溫度之微感測器與量測濕度之微感測器同時設置，否則無法同時測量溫度與濕度。

因此，有必要研發新技術以解決上述缺點。

【發明內容】

本發明之主要目的，在於提供一種整合觸媒層及微感測器之燃料電池之製法，其整合後結構簡單。

本發明之次一目的，在於提供一種整合觸媒層及微感測器之燃料電池之製法，可同時測量溫度與濕度。

本發明之又一目的，在於提供一種整合觸媒層及微感測器之燃料電池之製法，其測溫度外還可對燃料電池內部加溫。

本發明係提供一種整合觸媒層及微感測器之燃料電池之製法，其包括下列步驟：

- 一．多孔矽層製造步驟；
- 二．觸媒部產生步驟；
- 三．絕緣層形成步驟；
- 四．微感測器產生步驟；以及
- 五．完成步驟。

本發明之上述目的與優點，不難從下述所選用實施例之詳細說明與附圖中，獲得深入瞭解。

茲以下列實施例並配合圖式詳細說明本發明於後：

【實施方式】

參閱第一、第二及第三圖，本發明係為一種整合觸媒層及微感測器之燃料電池之製法，其包括下列步驟：一．多孔矽層製造步驟 11、二．觸媒部產生步驟 12、三．絕緣層形成步驟

13、四・微感測器產生步驟 14 以及五・完成步驟 15。茲分段詳述各步驟如下：

一・多孔矽層製造步驟 11：準備一無孔洞之矽晶片 20' (參閱第四圖)，其具有一第一表面 20A 及一第二表面 20B，利用一預定之蝕刻液在該第一表面 20A 上蝕刻出複數個流道部 21，再利用微影技術與蝕刻技術在該第二表面 20B 上蝕刻出複數個孔洞部 22，而形成一多孔矽層 20，該孔洞部 22 連通該流道部 21 而使其具有氣體擴散層之功能。

實務上，本案係首先準備一 n-type 矽晶片 20'，進行下列詳細程序，如第四圖所示：

第一程序 501：以高溫爐管熱氧化成長 1000Å 厚之氮化矽 (Si_3N_4) 於該矽晶片 20' 之兩面 (即第一表面 20A 及第二表面 20B)，而氮化矽主要目的係作為氫氧化鉀 (KOH) 濕蝕刻時之蝕刻罩幕層 (etching mask)；

第二程序 502：在第一表面 20A 上進行「光微影製程 (photolithography)」，即以微影製程定義出方形的圖案；

第三程序 503：在第一表面 20A 上進行「反應性離子蝕刻 (reactive ion etching)」，用金當蝕刻遮罩 (etching mask) 避免圖形被氫氟酸 (HF) 蝕刻液破壞，並且以背面照光方式來提高蝕刻速率；

第四程序 504：利用氫氧化鉀 (KOH) 蝕刻液，在矽晶片 20'

的第一面 20A 蝕刻出所要的流道部 21 之寬度與深度，且預留一些矽晶片 20' 厚度。預留下來的厚度，即為氣體擴散層厚度；

第五程序 505：在矽晶片 20' 的背面，即第二表面 20B 上，進行「光微影製程」，微影定義出多孔矽之形狀與孔洞(也可以算是孔洞部 22)大小；

第六程序 506：在第二表面 20B 上進行「反應性離子蝕刻」；

第七程序 507：再利用一蝕刻擋罩 23 保護該第一表面 20A，然後對該第二表面 20B 以氫氟酸(HF)蝕刻液蝕刻出多孔矽，以完成氣體擴散層。

第八程序 508：移除該蝕刻擋罩 23。

二·觸媒部產生步驟 12：準備複數個觸媒顆粒 24(如第三圖所示之預定金屬粒)，並使其均勻分佈在該多孔矽層 20 之孔洞部 22 之側壁，而使其具有觸媒層之功能；

實務上，本案係利用化學表面改質之方式，將多孔矽層 20 的孔洞部 22 側壁表面改質成具有帶正電荷之官能基，藉由靜電力作用吸引帶負電荷之白金前驅物(PtCl_6^{2-})，以離子交換的方式將奈米白金顆粒(即觸媒顆粒 24)嵌入至孔洞部 22 側壁表面，最後再利用氫氣還原處理，此方法不僅可以提高孔洞部 22 內白金顆粒之含量，更可使奈米白金顆粒(即觸媒顆粒 24)均勻地分散於孔洞部 22 側壁上。使用奈米鉑主要是考量電沈

積或物理氣相沉積(Physical Vapor Deposition, 簡稱 PVD)方式僅能沈積在多孔矽層 20 的孔洞部 22 表面,考慮到觸媒的使用率和觸媒所造成的阻抗沒有奈米顆粒等級所產生的好。因此藉由奈米鉑(即觸媒顆粒 24)來提高整體電池性能或壽命。

三、絕緣層形成步驟 13:於該第二表面 20B 上形成一絕緣層 30;在本案之實施例中,如第五及第六圖,其包括下列步驟:

第九程序 509:利用黃光製程,包含塗佈光阻、曝光、顯影定義出微溫、濕度感測器底下所需之絕緣層區域;

第十程序 510;接著以反應性離子蝕刻機(Reactive Ion Etching, 簡稱 RIE)乾蝕刻定義出絕緣層區域。

第十一程序 511:再利用黃光製程,包含塗佈光阻、曝光、顯影來定義出微溫度感測器與微濕度感測器之下電極以外之區域。

四、微感測器產生步驟 14:將至少一微感測器層 40 設於該絕緣層 30 上,該微感測器層 40 具備之功能係選自溫度感測、溼度感測其中至少一項。

如第五、第六、第七及第八圖,茲以整合溫度感測、溼度感測兩者之實施例如下:

第十二程序 512:接著以電子束蒸鍍機(e-beam evaporator)蒸鍍鈦(Ti)及鉑(Pt)薄膜。

第十三程序 513：再利用金屬剝離法(lift-off)製程來完成微溫度感測器與微濕度感測器下電極之圖案(pattern)，此即微濕度感測器 42 之感濕薄膜 422 通常此微溫度感測器 41 微濕度感測器 42 之下電極 421，在這個部分，圖中雖然畫成共用，實務上可以修改成下列之方式：

[a] 彼此水平的隔開，如第九圖所示，即分別設於同一層之預定位置，但互不接觸；或是

[b] 彼此垂直的隔開，如第十圖所示，即中間再以習知塗佈技術設一感測器隔層 411。

因此，不論是共用、水平的隔開、垂直的隔開都屬於本發明之保護範圍。

第十四程序 514：旋塗該微濕度感測器 42 之感濕薄膜 422，該感濕薄膜 422 係選用苯環丁烯(Benzocyclobutene，簡稱 BCB)、聚醯亞胺 (polyimide)其中之一。

第十五程序 515：再以熱蒸鍍機(thermal evaporator)蒸鍍金。

第十六程序 516：並利用黃光製程，包含塗佈光阻(即形成一光阻層 43)、曝光、顯影來完成微濕度感測器 42 之上電極 423 與導線之區域，此即微濕度感測器 42 之上電極 423。

第十七程序 517：接著以金蝕刻液蝕刻。

五、完成步驟 15：製造出一將微感測器層 40、氣體擴散

層(可以算是多孔矽層 20)、觸媒層(即均勻分佈於孔洞部 22 上之複數觸媒顆粒 24)及流場板整合在該一起之燃料電池。

當然，最後可由打線機(wire bonder)將微溫、微濕度感測器 41 與 42 以及電路板(PCB 板)用鋁線(圖中未示)連接起來，以進行後續之量測。

以上即為本發明之製程之詳細敘述。

關於前述之溫度感測部份，微溫度感測器 41 指的是利用熱阻材料所製作而成的感測區域，一般採用如第七圖所示的柵狀圖形，此種圖形較為簡單，且可在單位面積裡容納較長的金屬薄膜。其具有兩種功能：

[1] 感測溫度：利用兩端所量得之電阻，即可反推算出相對應之溫度；

[2] 對內部加溫：在兩端施加預定電壓，即可使電阻發熱，因此，可利用施加之電壓來加溫。

其次，關於微濕度感測器 42，其指的是利用高分子材料所製作而成的感測區域，一般採用如第八圖所示的三明治結構(即電容之結構)，亦即藉由量測上、下電極 423 與 421 間之電容即可反推算出內部之溼度。此種結構雖然在製程上較麻煩，但是由於上、下電極 423 與 421 相對位置不一樣及接觸面積較大，故可增加其靈敏度。

關於電容計算，微濕度感測器 42 之電容值與上、下電極

423 與 421 重疊之面積成正比，與微濕度感測器 42 之厚度成反比，若要增加微濕度感測器 42 之電容值，勢必要增加上、下電極 423 與 421 重疊之面積或是減少微濕度感測器 42 之厚度。所以在設計微濕度感測器 42 時，除了要改變微濕度感測器 42 之幾何形狀(如加大面積)，提高微濕度感測器 42 之性能外，也必須同時要考慮到在雙極板之肋條上所佔的面積，造成燃料電池集電面積之減少而影響電池性能下降。

當然，不論是微溫度感測器 41 或是微濕度感測器 42，其數量與感測範圍/感測位置均可自行調整，例如可在整個流道之進入點、1/4 長度點、中央點、3/4 長度點及流出點五處分別設微溫度感測器 41 及微濕度感測器 42；或是自行依產品需求而改變設計。

綜上所述，本發明之優點及功效可歸納為：

[1] 整合後結構簡單。本發明將溫度感測器、濕度感測器、氣體擴散層、觸媒層以及流場板等燃料電池必備之元件以創新製程全部整合在一起，使結構簡單化。

[2] 可同時測量溫度與濕度。本發明於燃料電池上設置絕緣層，以該絕緣層附設微感測器層，即包括了溫度感測器與濕度感測器，可用以直接測量燃料電池內部之溫度及濕度，相當方便。

[3] 測溫度之外還可對內部加溫。本發明以熱阻材料製成

溫度感測器，除了從熱阻材兩端量得電阻可反推算出溫度外；在熱阻材料兩端施加預定電壓，可控制電阻發熱進而對燃料電池內部加溫，控制燃料電池處於最佳之作業溫度。

以上僅是藉由較佳實施例詳細說明本發明，對於該實施例所做的任何簡單修改與變化，皆不脫離本發明之精神與範圍。

由以上詳細說明，可使熟知本項技藝者明瞭本發明的確可達成前述目的，實已符合專利法之規定，爰提出發明專利申請。

【圖式簡單說明】

第一圖係本發明之製法之流程圖

第二圖係本發明之多孔矽層之局部放大示意圖

第三圖係第二圖之多孔矽層之局部剖視示意圖

第四圖係本發明之前半段製程之示意圖

第五圖係本發明之後半段製程之示意圖

第六圖係本發明之成品之局部剖視示意圖

第七圖係本發明之微溫度感測器之示意圖

第八圖係本發明之微濕度感測器之示意圖

第九圖係微感測器層採水平隔開方式之示意圖

第十圖係微感測器層採垂直隔開方式之示意圖

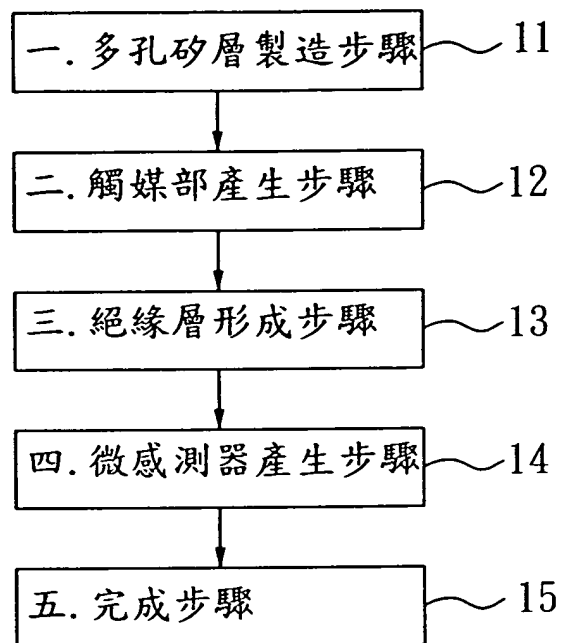
【主要元件符號說明】

11 多孔矽層製造步驟	12 觸媒部產生步驟
13 絕緣層形成步驟	14 微感測器產生步驟
15 完成步驟	20' 矽晶片
20 多孔矽層	20A 第一表面
20B 第二表面	21 流道部
22 孔洞部	23 蝕刻擋罩
24 觸媒顆粒	30 絕緣層
40 微感測器層	41 微溫度感測器
411 微感測器隔層	42 微濕度感測器
421 下電極	422 感濕薄膜
423 上電極	43 光阻層
501 第一程序	502 第二程序
503 第三程序	504 第四程序
505 第五程序	506 第六程序
507 第七程序	508 第八程序
509 第九程序	510 第十程序
511 第十一程序	512 第十二程序
513 第十三程序	514 第十四程序
515 第十五程序	516 第十六程序
517 第十七程序	

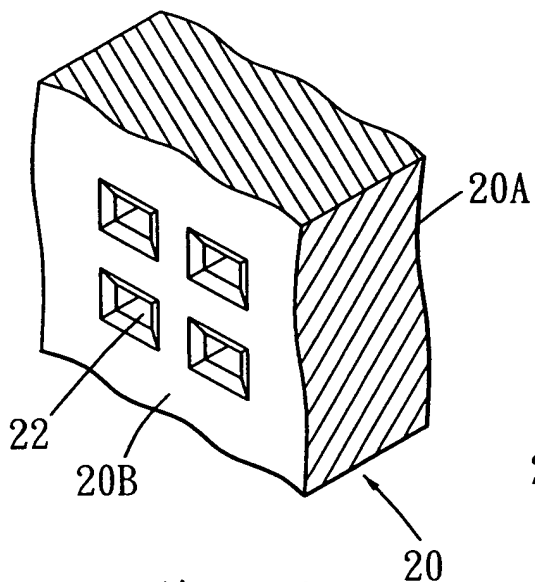
五、中文發明摘要：

本發明係為一種整合觸媒層及微感測器之燃料電池之製法，其包括步驟：一．多孔矽層製造步驟、二．觸媒部產生步驟、三．絕緣層形成步驟、四．微感測器產生步驟、以及五．完成步驟。藉由多孔矽層達到氣體擴散層之功能，且複數觸媒顆粒係均勻分佈於該多孔矽層之孔洞部之側壁，而使其具有觸媒層之功能，再巧妙的將微感測器層結合在一起。因此，本發明具有整合後結構簡單、可同時測量溫度與濕度與測溫度之外還可對內部加溫之優點。

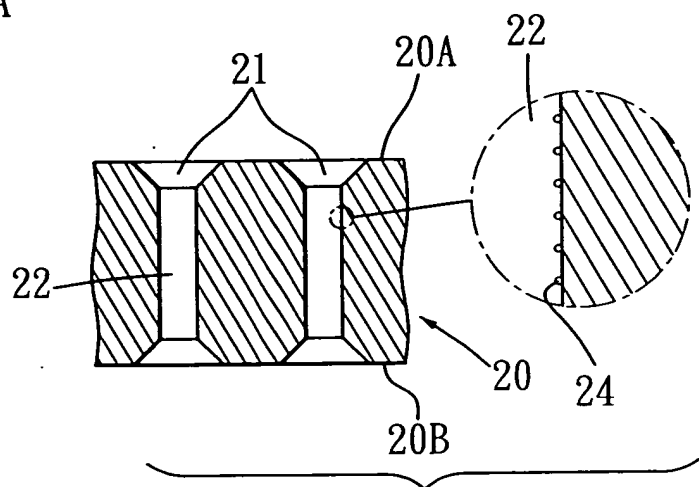
六、英文發明摘要：



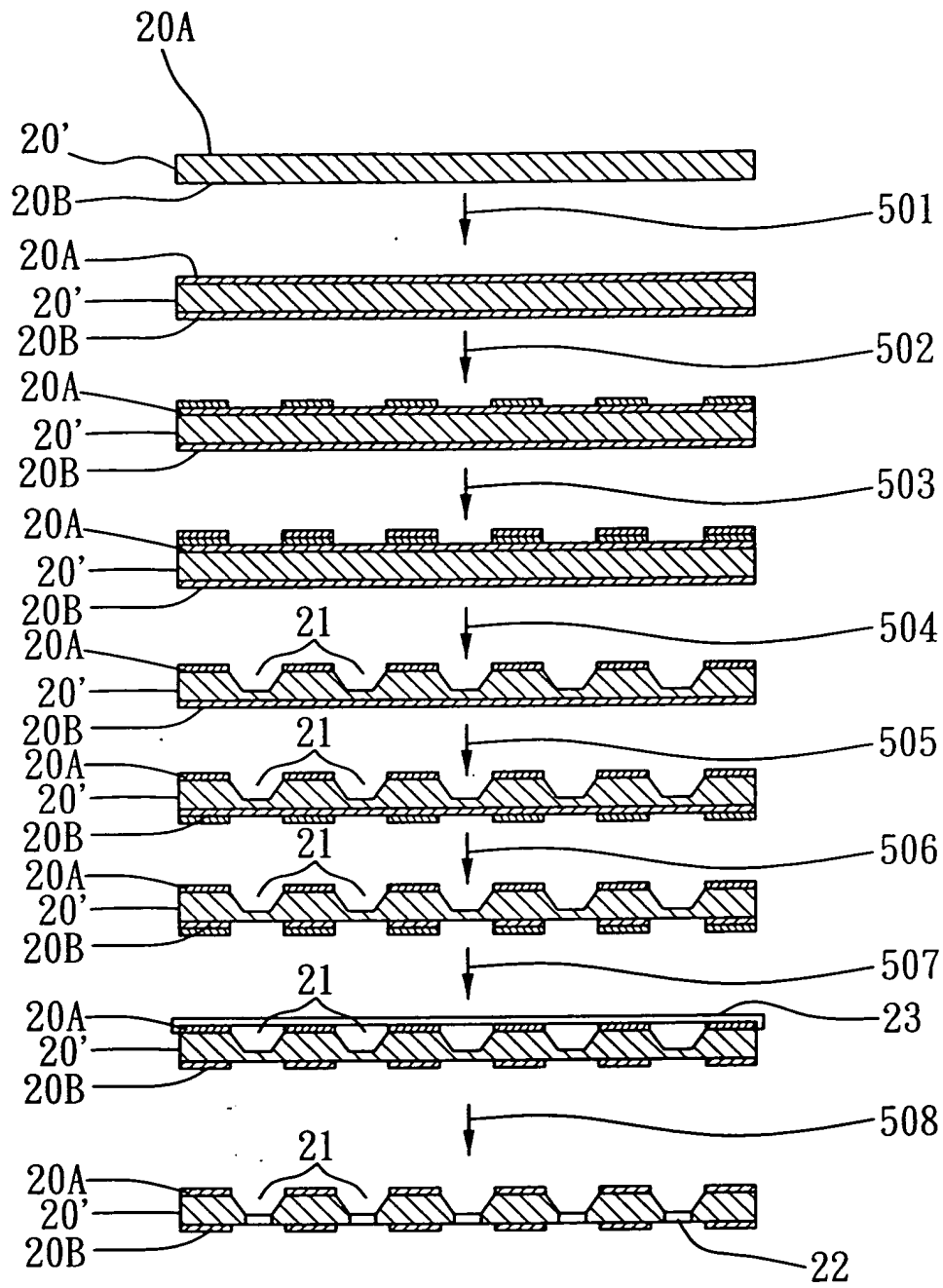
第一圖



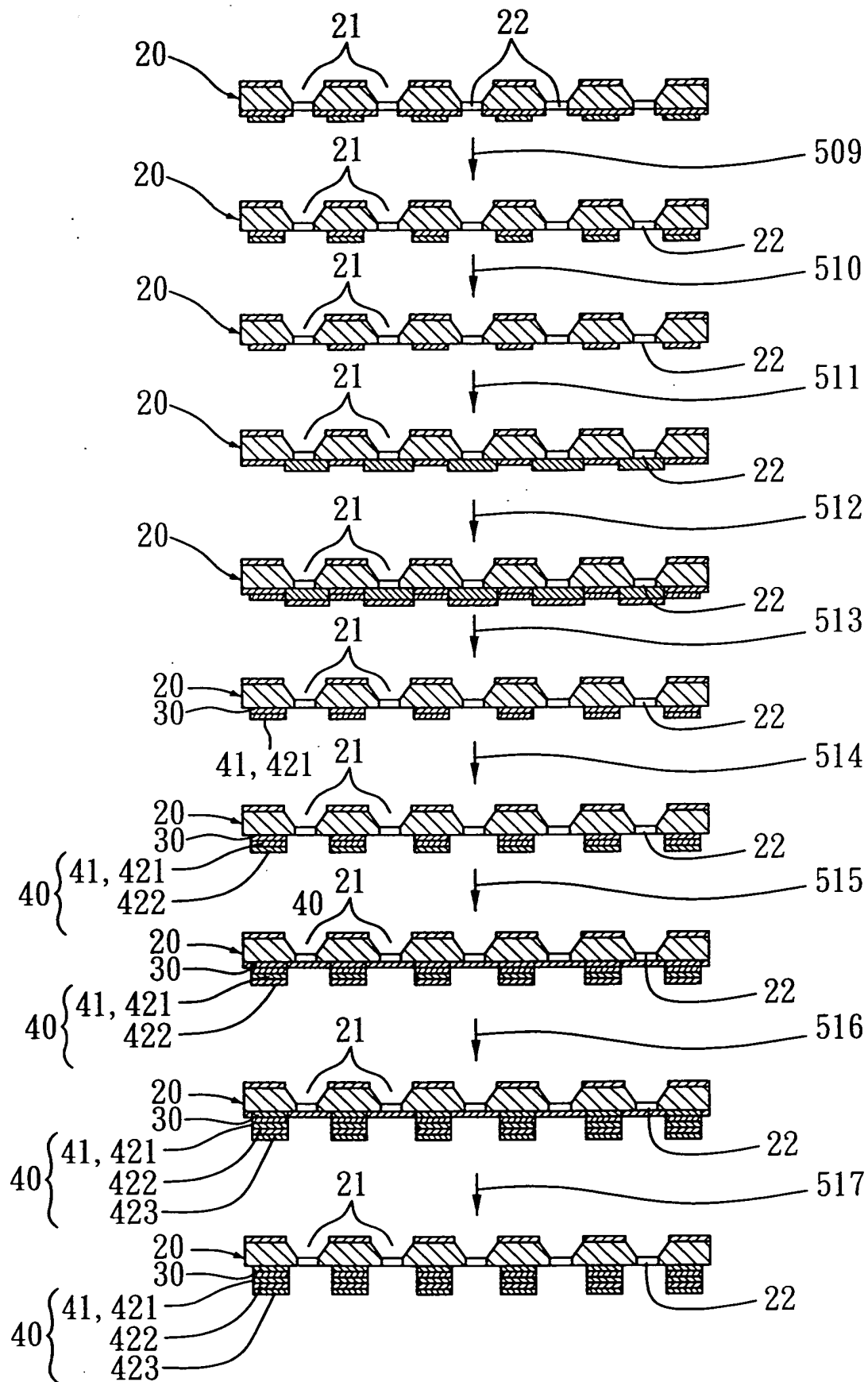
第二圖



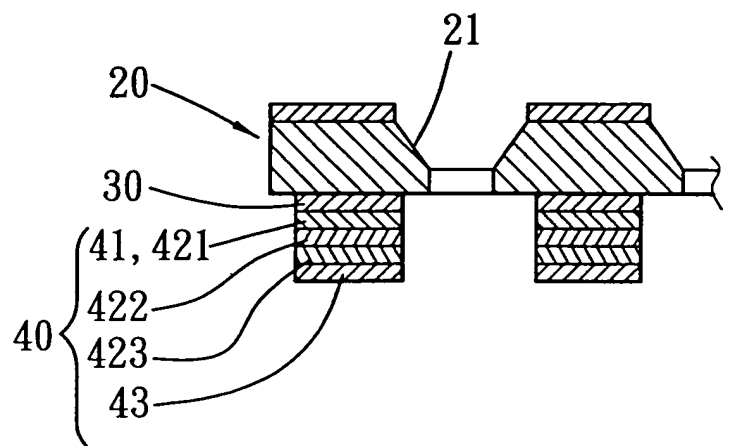
第三圖



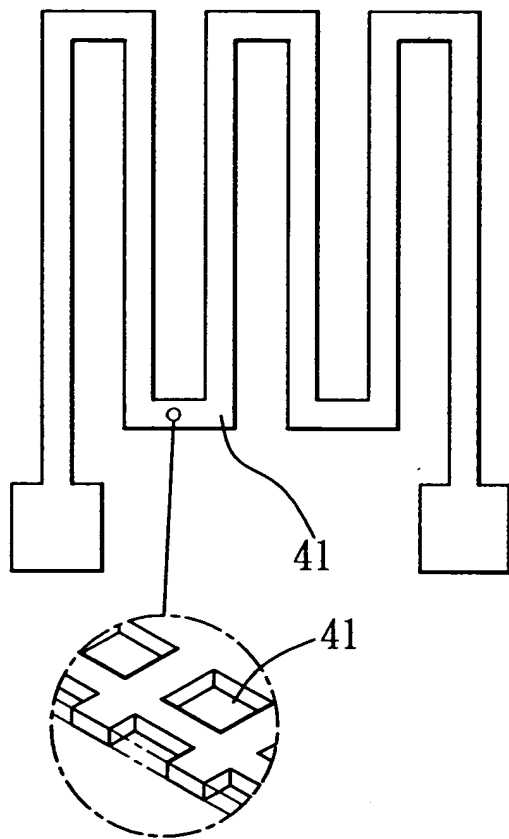
第四圖



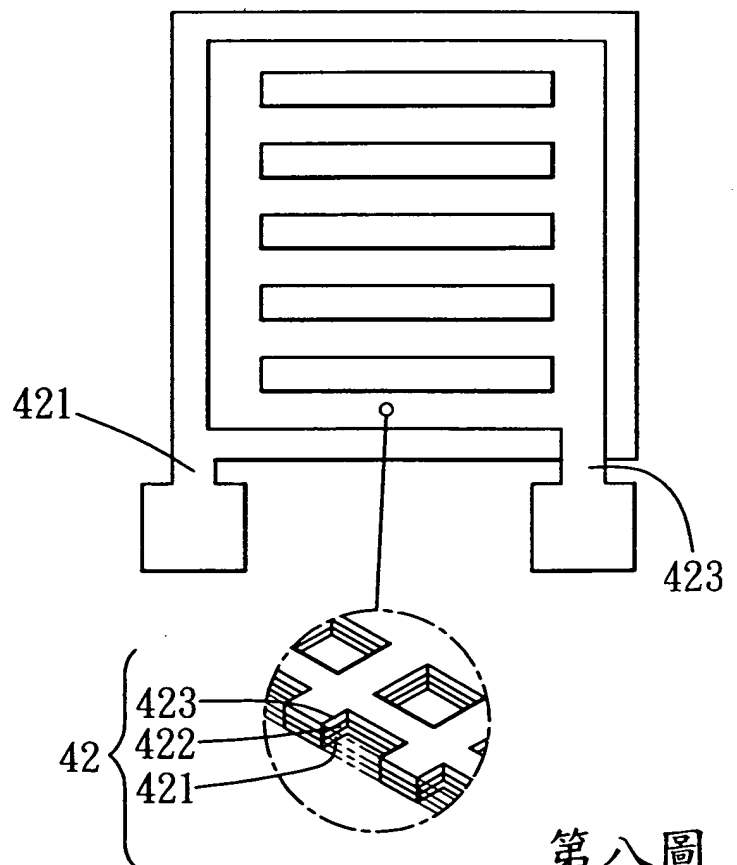
第五圖



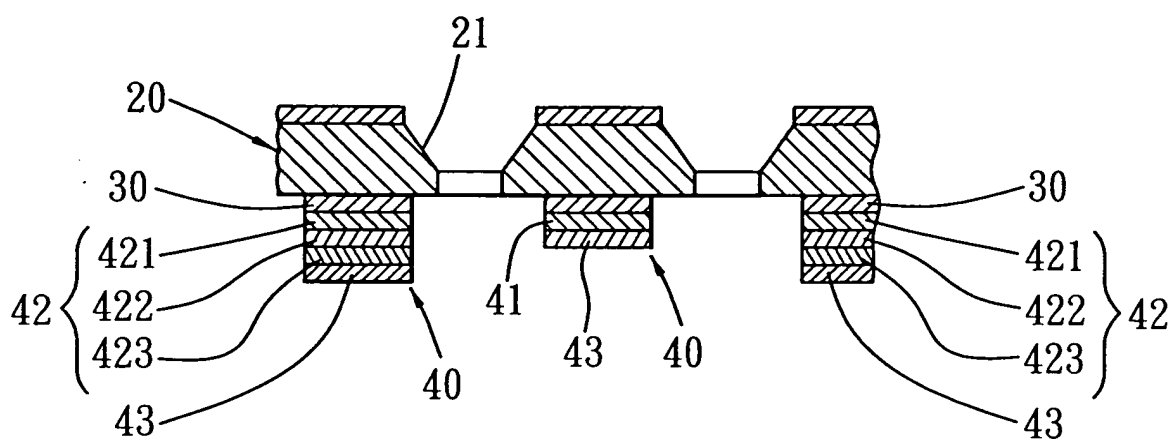
第六圖



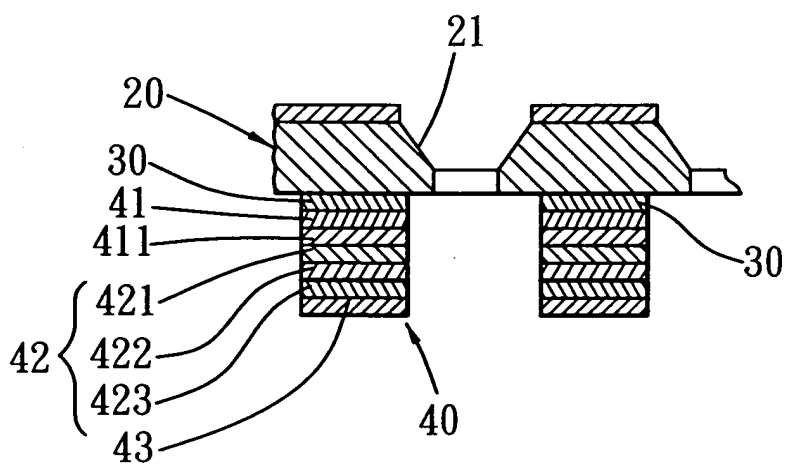
第七圖



第八圖



第九圖



第十圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(一)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

11 多孔矽層製造步驟 12 觸媒部產生步驟

13 絕緣層形成步驟 14 微感測器產生步驟

15 完成步驟

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

十、申請專利範圍：

1．一種整合觸媒層及微感測器之燃料電池之製法，其包括下列步驟：

一．多孔矽層製造步驟：準備一無孔洞之矽晶片，其具有一第一表面及一第二表面，利用預定之蝕刻液於該第一表面上蝕刻出複數個流道部，再利用微影技術與蝕刻技術於該第二表面上蝕刻出複數個孔洞部，而形成一多孔矽層，該孔洞部連通該流道部而使其具有氣體擴散層之功能；

二．觸媒部產生步驟：準備複數個預定金屬之觸媒顆粒，並使其均勻分佈在該多孔矽層之孔洞部之側壁，而使其具有觸媒層之功能；

三．絕緣層形成步驟：於該第二表面上形成一絕緣層；

四．微感測器產生步驟：將至少一微感測器層設於該絕緣層上，該微感測器層係選自微溫度感測器、微溼度感測器其中至少一項；

五．完成步驟：製造出一將微感測器、氣體擴散層、觸媒層及流場板整合一體之燃料電池。

2．如申請專利範圍第1項所述之整合觸媒層及微感測器之燃料電池之製法，其中，該多孔矽層製造步驟係包括：

第一程序：以高溫爐管熱氧化成長 $1000\text{\AA}$ 厚之氮化矽 (Si_3N_4) 於該矽晶片之第一表面及第二表面；

第二程序：於該第一表面上進行光微影製程，即以微影製程定義出方形圖案；

第三程序：於該第一表面上進行反應性離子蝕刻，以金作為蝕刻遮罩，避免方形圖案被氫氟酸(HF)蝕刻液破壞，並以背面照光方式提高蝕刻速率；

第四程序：利用氫氧化鉀(KOH)蝕刻液，於該矽晶片的第一面蝕刻出所要的流道部之寬度與深度，且預留一矽晶片厚度，用以做為氣體擴散層厚度；

第五程序：於該矽晶片之第二表面上，進行光微影製程，微影定義出多孔矽之形狀與孔洞大小；

第六程序：於該第二表面上進行反應性離子蝕刻；

第七程序：再利用一蝕刻擋罩保護該第一表面，然後對該第二表面進行氫氟酸(HF)蝕刻液蝕刻出多孔矽，以完成氣體擴散層；

第八程序：移除該蝕刻擋罩。

3. 如申請專利範圍第1項所述之整合觸媒層及微感測器之燃料電池之製法，其中，該絕緣層形成步驟係包括：

第九程序：利用黃光製程，包含塗佈光阻、曝光、顯影定義出微溫、濕度感測器底下所需之絕緣層區域；

第十程序：接著以反應性離子蝕刻機乾蝕刻定義出絕緣層區域；

第十一程序：再利用黃光製程，包含塗佈光阻、曝光、顯影來定義出微溫度感測器與微濕度感測器之下電極以外之區域；

第十二程序：接著以電子束蒸鍍機蒸鍍鈦(Ti)及鉑(Pt)薄膜；

第十三程序：再利用金屬剝離法(lift-off)製程來完成該微溫度感測器與該微濕度感測器下電極之圖案。

- 4．如申請專利範圍第1項所述之整合觸媒層及微感測器之燃料電池之製法，其中，微感測器產生步驟係包括：

第十四程序：接著旋塗苯環丁烯(BCB)當微濕度感測器之感濕薄膜；

第十五程序：再以熱蒸鍍機蒸鍍金；

第十六程序：並利用黃光製程，包含塗佈光阻、曝光、顯影來完成微濕度感測器之上電極與導線之區域；

第十七程序：接著以金蝕刻液蝕刻。

- 5．如申請專利範圍第1項所述之整合觸媒層及微感測器之燃料電池之製法，其中，該微溫度感測器係為鈦(Ti)及鉑(Pt)薄膜。

- 6．如申請專利範圍第1項所述之整合觸媒層及微感測器之燃料電池之製法，其中，該微濕度感測器依序由一下電極、一感濕薄膜及一上電極所組成。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之整合觸媒層及微感測器之燃料電池之製法，其中，該微溫度感測器與該微濕度感測器係彼此水平的分隔開。
8. 如申請專利範圍第 1 項所述之整合觸媒層及微感測器之燃料電池之製法，其中，該微溫度感測器與該微濕度感測器係彼此被一微感測器隔層垂直的分隔開。