

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G01N 27/12

H01L 29/02

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96102646.4

[45] 授权公告日 2001 年 8 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1069134C

[22] 申请日 1996.2.2 [24] 颁证日 2001.6.16

[21] 申请号 96102646.4

[73] 专利权人 吉林大学

地址 130023 吉林省长春市解放大路 123 号

[72] 发明人 顾长志 孙良彦 张彤 曹锡章

审查员 杨永康

[74] 专利代理机构 吉林大学专利事务所

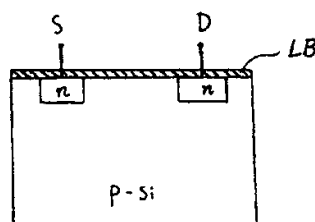
代理人 王恩远

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 1 页

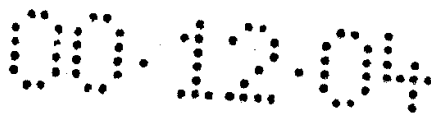
[54] 发明名称 用于检测二氧化氮的气体传感器及其制作工艺

[57] 摘要

本发明涉及一种检测 NO₂ 的 LB 膜修饰的悬栅场效应型气体传感器及制作方法。其结构为在悬栅场效应晶体管的包括栅区的整个表面拉制 6 ~ 60nm 厚的钴卟啉季胺盐或硫化酞菁铜或它们的衍生物的 LB 膜。制备过程为将悬栅场效应管的芯片在漂有 LB 膜的液体中拉过,使 LB 膜附于芯片表面,再在真空中干燥;反复拉膜干燥使 LB 膜达合适厚度,切割成单个芯片引 AL 电极。本发明的气体传感器灵敏度高、选择性好、响应迅速、一致性好,工艺简单,适合批量生产。



ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1、一种用于检测 NO_2 的气体传感器，其结构包括有，在 P 型 Si 衬底上扩散有两个 n 型载流子的 n 区的悬栅场效应晶体管，两个 n 区分别引出有源电极 (S) 和漏电极 (D)，其特征是，在悬栅场效应晶体管的表面附有有机单分子膜 (LB)，该有机单分子膜 (LB) 是以钴卟啉季胺盐及其衍生物或硫化酞菁铜及其衍生物为原料的；有机单分子膜 (LB) 的层数为 4~40 层，厚度为 6~60nm；所说的悬栅场效应晶体管是增强型悬栅场效应晶体管或是耗尽型悬栅场效应晶体管。

2、按照权利要求 1 所述的用于检测 NO_2 的气体传感器，其特征是，所说的有机单分子膜 (LB) 是以四对二甲胺基钴卟啉季胺盐或其衍生物，或四-4-(2,4-二特戊基苯硫基)酞菁铜或其衍生物为原料的；其厚度为 15~45nm。

3、一种权利要求 1 所述的用于检测 NO_2 的气体传感器的制作工艺，首先按常规的方法制作悬栅场效应晶体管的管芯芯片，用划片机按单个管芯进行划界切割，对芯片进行亲水处理；采用常规方法制备有机单分子膜，即，将制膜原料的微粉溶于有机溶剂，再用点滴方式滴在液体表面上推制成膜；最后将芯片分割成单个管芯，用静电压焊方法在悬栅场效应晶体管的漏源区域形成漏电极和源电极引线，其特征是，在对芯片进行亲水处理后，在悬栅场效应晶体管的栅区表面拉制有机单分子膜，其过程分为：

A、将芯片放在漂有有机单分子膜的液体中，在 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下，将有机单分子膜拉制在芯片的栅区表面上；

B、将芯片置于 10^{-2} Torr 的真空度下干燥，再拉制第二层有机单分子膜；

C、按 A、B 过程反复，使芯片上栅区表面的多层有机单分子膜的厚度达到 6~60nm，干燥后分割成单个管芯装 AL 引线。

用于检测二氧化氮的气体传感器及其制作工艺

本发明属一种气体传感器,特别涉及一种有机单分子膜修饰的悬栅场效应型气体传感器及其制作工艺。

悬栅场效应(SGFET)型气体传感器是一种用气敏材料修饰于场效应晶体管的栅区,利用气敏材料吸附某一种气体后形成的电荷分布变化来改变栅区半导体的表面势,从而引起场效应晶体管栅电压的变化,导致检测的漏电流改变的一种气体传感器。

与本发明最为接近的现有技术为一篇文献所公开,文献题目是“识别 H_2 和 NH_3 的悬栅场效应晶体管 (Recognition of the Hydrogen and Ammonia by Modified Gate Metallization of the Suspended-gate FET),载《Sensors and Actuators》1990, (B₁):21。所制得的气体传感器是在传统的 n 沟增强型场效应晶体管上完成的,除了栅区无金属层和栅电极外,其它结构与场效应晶体管一致,然后使气敏材料 SnO_2 只沉积在场效应晶体管的栅区。我们称栅区位置不蒸镀金属层,且不引出栅电极的场效应晶体管为悬栅场效应晶体管。现有技术的悬栅场效应型的气体传感器结构由图 1 给出。在 P 型 Si 衬底上两处扩散一定浓度的 n 型载流子,形成漏源区域,在 n 区各引出源电极 s 和漏电极 D,即 AL 电极,构成悬栅场效应晶体管。在两个 n 区之间的栅区表面沉积有 SnO_2 层。制作这种气体传感器的工艺过程大致为,首先利用常规的制作半导体器件的方法制作增强型悬栅场效应晶体管管芯的芯片,划界切割。所述的划界切割就是在芯片上按管芯位置划界,分割一个个管芯,但又不使管芯分离,各个管芯仍连在一起,芯片仍为一个整体,以便沉积气敏材料。然后,使用特殊的工艺技术同时在各管芯栅区表面蒸镀气敏性的过渡金属或陶瓷材料(如 SnO_2)。最后,将芯片分割成单个的管芯,每个管芯都引出源电极 S 和漏电极 D。

这种 SnO_2 -SGFET 结构的气体传感器由于不加栅偏压而功耗低,变化信号便于检测,器件易于实现集成化,而且一致性较好。但是,由于气敏性过渡金属或陶瓷材料一般需要在高的温度下才具有较强的吸附气体的能力,故在常温下该传感器灵敏度较低;由于过渡金属或陶瓷气敏材料对多种气体均敏感,故选择性较差造成检测不准确;

由于采用增强型场效应晶体管,一般要在较高的气体浓度下才能引起明显的漏电流变化,因而不利检测低浓度的气体。而其制作工艺中只在栅区表面沉积(蒸镀)气敏材料,因而制作比较麻烦、困难。

本发明设计了一种用有机单分子膜修饰的悬栅场效应型气体传感器,有机单分子膜修饰于整个管芯,而达到气体传感器常温下工作,灵敏度较高、选择性好、可以检测较低浓度的气体,且工艺较简单的目的。

本发明的有机单分子膜修饰的场效应型气体传感器,有机单分子膜(亦称 LB 膜)采用钴卟啉季胺盐及其衍生物或硫化酞菁铜及其衍生物为原料制备的有机单分子膜,这两种原料 LB 膜修饰于场效应晶体管制得的气体传感器用于检测 NO_2 气体。该气体传感器可称为 LB—SGFET 结构的气体传感器。

本发明的具体结构参见图 2。在栅区无金属层和栅电极的场效应晶体管(即悬栅场效应晶体管)的栅区表面拉制有钴卟啉季胺盐或硫化酞菁铜或它们的衍生物的有机单分子膜。图 2 中悬栅场效应晶体管即在 P 型 Si 衬底上扩散有两个 n 型载流子的 n 区,在包括栅区在内的整个表面附有有机单分子膜,两个 n 区分别引出源电极 S 和漏电极 D。

制备有机单分子膜的原料最好是四对二甲胺基钴卟啉季胺盐或其衍生物或四—4—(2,4—二特戊基苯硫基)酞菁铜或其衍生物。它们对 NO_2 气体更为敏感,因而可以提高气体传感器的灵敏度和选择性。

制备的气体传感器上有机单分子膜的厚度应当合适。对 NO_2 气体的传感器, LB 膜厚度可为 6~60nm,最好为 15~45nm。用前述的钴卟啉季胺盐、硫化酞菁铜或它们的衍生物制备 LB 膜时,控制悬栅场效应晶体管上的层数大约为 4~40 层,可以做到 LB 膜总厚度为 6~60nm。层数过少不利于获得较高的灵敏度,层数过多不利于快速的响应和稳定性。

这种 LB 膜修饰的场效应型气体传感器可以采用增强型悬栅场效应晶体管,也可以采用耗尽型悬栅场效应晶体管。它们检测的范围有所不同,耗尽型的可以检测更低浓度的 NO_2 气体,即具有较高的灵敏度;增强型的具有较好的稳定性。实际检测中可以根据不同环境使用这两种气体传感器。

本发明的 LB 膜修饰的悬栅场效应型气体传感器是这样制作的：

首先，按常规的制作方法制作悬栅场效应晶体管的管芯芯片，用划片机按单个管芯进行划界切割，对芯片进行亲水处理；按常规制作方法制备钴卟啉季胺盐或其衍生物或硫化酞菁铜或其衍生物的有机单分子膜，之后，

A. 将芯片放在漂有有机单分子膜的液体中，在 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下，将有机单分子膜拉制到芯片的栅区表面上；

B. 将芯片置于 10^{-2}Torr 的真空度下干燥，再放进漂有有机单分子膜的液体中，拉制第二层有机单分子膜；

C. 按上述 A、B 的过程反复，使芯片上栅区表面的多层有机单分子膜的厚度达到 $6 \sim 60\text{nm}$ ，再干燥。

最后，将芯片分割成单个的管芯，用静电压焊方法，在悬栅场效应晶体管的漏源区域(两个 n 区)形成 AL 引线。

前述的按常规方法制备有机单分子膜，即是现有的制备 LB 膜的方法。一般是将原料的微粉(如钴卟啉季胺盐)溶于有机溶剂如氯仿中，用点滴方式滴在液体表面上，比如滴在水面上，再推制成膜。

本发明的 LB-SGFET 结构的气体传感器由于 LB 膜的有序性，其吸附气体分子并与之交换电子后，膜内形成偶极层，从而在栅区产生附加电场，引起漏电流的变化。正由于 LB 膜的有序性，使气体传感器有高灵敏度；特别是采用耗尽型场效应管时，在较低的气体浓度引起的非常小的栅电压变化，也会从漏电流变化中反应出来，使检测的气体浓度达到 PPb 级。由于本发明的特有的制备 LB 膜的材料又吸附 NO_2 气体分子并与之交换电子，从而具有极高的选择性。由于 LB 膜的超薄特性，对气体的响应与恢复迅速，因而 LB 膜的气体传感器具有快速响应和快速恢复的特点。由于 LB 膜直接拉制在悬栅场效应晶体管的芯片上，不需选择性地沉积在栅区，使工艺变得简单，器件的制作也可实现集成化，具有良好的一致性，因而便于大批量生产。

附图说明：

图 1 是识别氢气和氨气的悬栅场效应晶体管结构示意图。

图 2 是本发明的检测二氧化氮的气体传感器结构示意图。

说明书附图

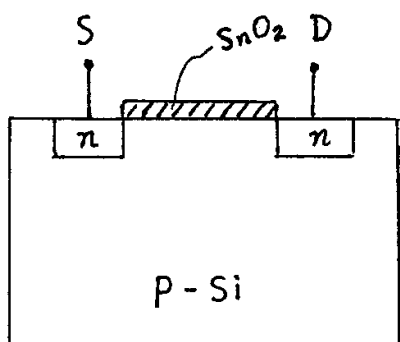


图 1

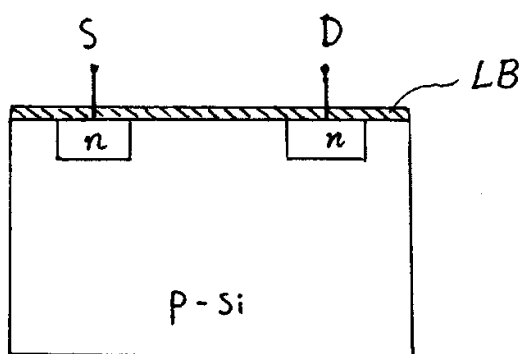


图 2