



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113686926 A

(43) 申请公布日 2021. 11. 23

(21) 申请号 202110869982.8

(22) 申请日 2021.07.30

(71) 申请人 南昌攀藤科技有限公司

地址 330000 江西省南昌市南昌经济技术
开发区昱博科技园3#厂房三层

(72) 发明人 周志斌 杨怡 喻魁兰

(74) 专利代理机构 北京东方汇众知识产权代理
事务所(普通合伙) 11296

代理人 王庆彬

(51) Int. Cl.

G01N 27/12 (2006.01)

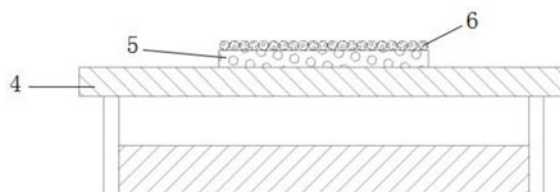
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

甲醛传感器及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种甲醛传感器及其制备方法,属于甲醛检测领域。本发明的甲醛传感器包括MEMS基底、甲醛敏感材料层和掺杂层, MEMS基底为一种微型加热和叉指电极复合硅片, 甲醛敏感材料层为金属氧化物盐溶液, 覆盖于MEMS基底之上, 掺杂层为贵金属溶液, 覆盖于甲醛敏感材料层之上。本发明制备的甲醛传感器具有高灵敏度、低检测限、响应时间短和低成本、可大规模制造等优势。



1. 一种甲醛传感器,其特征在于,所述甲醛传感器包括MEMS基底、甲醛敏感材料层和掺杂层,所述MEMS基底为一种微型加热和叉指电极复合硅片,所述甲醛敏感材料层为金属氧化物盐溶液,覆盖于所述MEMS基底之上,所述掺杂层为贵金属溶液,覆盖于所述甲醛敏感材料层之上。

2. 根据权利要求1所述的甲醛传感器,其特征在于,所述金属氧化物盐溶液为氧化锌和二氧化锡混合盐溶液。

3. 根据权利要求2所述的甲醛传感器,其特征在于,所述金属氧化物盐溶液为氧化锌、二氧化锡和乙醇及表面活性剂配制的混合物,其中,氧化锌的质量分数为0.1%-20%,二氧化锡的质量分数为0.05%-10%,2-甲氧基乙醇的质量分数为70%-90%,表面活性剂的质量分数为0.001%-0.1%。

4. 根据权利要求3所述的甲醛传感器,其特征在于,所述的表面活性剂包括但不限于聚乙烯吡咯烷酮、十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵和吐温20中的一种或者多种。

5. 根据权利要求1所述的甲醛传感器,其特征在于,所述贵金属溶液为金溶液、铂溶液、钴溶液或钯溶液中的一种或多种。

6. 一种所述甲醛传感器的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

在MEMS基底上印刷甲醛敏感材料层,之后高温退火,其中,所述甲醛敏感材料层为金属氧化物盐溶液;

在所述甲醛敏感材料层上印刷掺杂层,之后高温退火,所述掺杂层为贵金属溶液。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述金属氧化物盐溶液为氧化锌和二氧化锡混合溶液,所述氧化锌和二氧化锡混合溶液的制备方法为:采用水热法合成氧化锌和二氧化锡乙醇溶液,之后加入少量表面活性剂配制成氧化锌和二氧化锡混合溶液,其中,氧化锌的质量分数为0.1%-20%,二氧化锡的质量分数为0.05%-10%,2-甲氧基乙醇的质量分数为70%-90%,表面活性剂的质量分数为0.001%-0.1%。

8. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述贵金属溶液的制备方法为:采用贵金属盐溶于乙醇中合成金溶液、铂溶液、钴溶液或钯溶液。

9. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述甲醛敏感材料层的印刷方式为喷墨打印或点胶,退火温度为80-600℃。

10. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述掺杂层的印刷方式为喷墨打印或点胶,退火温度为100-600℃。

甲醛传感器及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及甲醛检测技术领域,尤其涉及一种甲醛传感器及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着生活水平的提高,人们对健康状况也越来越重视,所以人们对环境有毒气体检测的研究也越来越关注,大量的研究发现,在化学,生物和纺织工业等领域具有重要的作用的甲醛对人体健康具有很大的危害,长期暴露于甲醛中可降低机体的呼吸功能、神经系统的信息整合功能和影响机体的免疫应答,对心血管系统、内分泌系统、消化系统、生殖系统、肾也具有毒性作用。全身症状包括头痛、乏力、食欲缺乏、心悸、失眠、体重减轻及自主神经紊乱等。另外,甲醛已被国际癌症研究机构列为“致癌物”。因此,开发出能够检测低浓度甲醛的传感器对环境气体检测是非常重要的。

[0003] 通过调研分析发现,涉及甲醛检测的传感器件主要是基于金属氧化半导体材料,因其低成本、操作简单等优势而引起了广泛关注,但是,现在开发的基于金属氧化物半导体材料的甲醛传感器存在着传感器制作复杂、器件比较大、难以规模化生产等缺陷严重阻碍了甲醛传感器的发展。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种甲醛传感器及其制备方法,本发明制备的甲醛传感器具有高灵敏度、低检测限、响应时间短和低成本、可大规模制造等优势。

[0005] 为实现上述目的,提供以下技术方案:

[0006] 本发明提供了一种甲醛传感器,所述甲醛传感器包括MEMS基底、甲醛敏感材料层和掺杂层,所述MEMS基底为一种微型加热和叉指电极复合硅片,所述甲醛敏感材料层为金属氧化物盐溶液,覆盖于所述MEMS基底之上,所述掺杂层为贵金属溶液,覆盖于所述甲醛敏感材料层之上。

[0007] 进一步地,所述金属氧化物半导体胶体为金属氧化物溶液。

[0008] 进一步地,所述氧化锌和二氧化锡混合溶液包括氧化锌、二氧化锡、乙醇和表面活性剂,其中,氧化锌的质量分数为0.1%-20%,二氧化锡的质量分数为0.05%-10%,2-甲氧基乙醇的质量分数为70%-90%,表面活性剂的质量分数为0.001%-0.1%。

[0009] 进一步地,所述的表面活性剂包括但不限于聚乙烯吡咯烷酮、十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵和吐温20中的一种或者多种。

[0010] 进一步地,所述贵金属溶液为金溶液、铂溶液、钴溶液或钯溶液中的一种或多种。

[0011] 本发明还提供了一种所述甲醛传感器的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:

[0012] 在MEMS基底上印刷甲醛敏感材料层,之后高温退火,其中,所述甲醛敏感材料层为金属氧化物盐溶液;

[0013] 在所述甲醛敏感材料层上印刷掺杂层,之后高温退火,所述掺杂层为贵金属溶液。

[0014] 进一步地,所述金属氧化物盐溶液为氧化锌和二氧化锡混合溶液,所述氧化锌和

二氧化锡混合溶液的制备方法为：采用水热法合成氧化锌和二氧化锡乙醇溶液，之后加入少量表面活性剂配制成氧化锌和二氧化锡混合溶液，其中，氧化锌的质量分数为0.1%-20%，二氧化锡的质量分数为0.05%-10%，2-甲氧基乙醇的质量分数为70%-90%，表面活性剂的质量分数为0.001%-0.1%。

[0015] 进一步地，所述贵金属溶液的制备方法为：采用贵金属盐溶于乙醇中合成金溶液、铂溶液、钴溶液或钯溶液。

[0016] 进一步地，所述甲醛敏感材料层的印刷方式为喷墨打印或点胶，退火温度为80-600℃。

[0017] 进一步地，所述掺杂层的印刷方式为喷墨打印或点胶，退火温度为100-600℃。

[0018] 与现有技术相比，本发明提供的甲醛传感器具有高灵敏度、低检测限、响应时间短和低成本、可大规模制造等优势。具体的有益效果如下：(1)、本发明利用氧化锌和二氧化锡在高温下对甲醛具有较好的响应，采用喷墨打印或点胶的方式，不但降低了制作成本，也有利于大规模制造，便于工业化生产；(2)、本发明利用喷墨打印或点胶的优势，喷墨打印或点胶甲醛敏感材料和掺杂材料，从而可以调节掺杂浓度，制备出具有较好性能的甲醛传感器；(3)、本发明选用的掺杂材料极大的提高了原有传感器的灵敏度、缩短了响应时间、降低了测试限度(低于1ppb)，有利于医学上的应用；(4)、本发明的甲醛传感器具有体积小、功耗低、成本低等优势，可以应用于环境甲醛检测。

附图说明

[0019] 图1为本发明MEMS微热板芯片外壳正面结构示意图；

[0020] 图2为本发明MEMS微热板芯片背面结构示意图；

[0021] 图3为本发明中甲醛传感器MEMS微热板芯片的电极结构示意图一；

[0022] 图4为本发明中甲醛传感器MEMS微热板芯片的电极结构示意图二；

[0023] 图5为本发明中MEMS基底甲醛传感器的结构剖面图

[0024] 图6为本发明实施1中印刷的甲醛传感器在300℃的工作温度下暴露1ppm甲醛气体氛围中的响应曲线；

[0025] 图7为本发明实施例1中印刷的甲醛传感器在300℃的工作温度下暴露在不同浓度甲醛氛围中的响应曲线。

[0026] 图8为本发明实施1中印刷的甲醛传感器在300℃的工作温度下暴露5ppm不同气体氛围中的响应对比图。

[0027] 附图标记：

[0028] 1-加热电极；2-敏感电极；3-甲醛敏感材料喷墨打印区域；4-MEMS微热板基底；5-甲醛敏感层；6-贵金属墨水。

具体实施方式

[0029] 为使本发明解决的技术问题、采用的技术方案和达到的技术效果更加清楚，下面将结合附图对本发明实施例的技术方案做进一步地详细描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0030] 实施例1

[0031] 印刷式MEMS甲醛传感器的制备方法包括如下步骤:

[0032] 向烧杯中加入4.5g乙醇铵和100ml的2-甲氧基乙醇,之后加入16.4g二水醋酸锌和4.1g二水合氯化亚锡,65℃加热搅拌3小时至得到透明溶液,制得氧化锌和二氧化锡盐溶液。

[0033] 之后在氧化锌和二氧化锡盐溶液中添加0.1g十二烷基硫酸钠,超声震荡30分钟,制备得到混合墨水。

[0034] 取0.021g六水硝酸镍溶于10ml乙醇中,超声20分钟,制备得到镍溶液。

[0035] 如图1和图2所示,采用苏州慧闻纳米科技有限公司提供的IDM-HP01微热板芯片,图1为MEMS微热板芯片外壳正面结构图,图2为MEMS微热板芯片背面结构图。

[0036] 如图3所示,所设计的MEMS微热板芯片电极呈中心对称。由加热电极1与敏感电极2组成。

[0037] 如图4所示,在甲醛敏感材料喷墨打印区域3喷墨打印氧化锌和二氧化锡盐溶液,之后在马弗炉中于80℃条件下干燥3小时,300℃干燥6小时,制备得到甲醛敏感层5。

[0038] 如图5所示,在MEMS微热板基底4上的甲醛敏感层5喷墨打印少量贵金属墨水6,本实施例的贵金属墨水6选用镍溶液,之后80℃干燥1小时,500℃干燥3小时,在甲醛敏感层5沉积得到镍掺杂材料,即完成实施例1的印刷式MEMS甲醛传感器的制备。

[0039] 如图6所示,300℃的工作温度下,本发明实施1中印刷的甲醛传感器暴露在1ppm甲醛气体氛围中响应值大于2.5,响应时间小于10s,恢复时间小于60s。传感器的响应值被定义为传感器在空气中的基线电阻与传感器在一定浓度的甲醛气体中的电阻的比值。传感器的响应时间和恢复时间分别为传感器暴露于待测气体或空气中时,传感器电阻变化90%所用的时间。

[0040] 如图7所示为本发明实施案例1制备的MEMS甲醛传感器对100ppb-5ppm浓度的甲醛气体在300℃下的动态响应,可以看到随着甲醛浓度的增加,响应值也在不断增加,在甲醛浓度为5ppm的时候产生5.6的响应值,体现传感器的美好测试性能。

[0041] 如图8所示为本发明实施1中印刷的MEMS甲醛传感器在300℃的工作温度下暴露5ppm不同气体氛围中的响应对比图。可以看到在5ppm浓度下,本发明传感器对甲醛气体响应度最高,具有良好的气体选择性。

[0042] 实施例2

[0043] 印刷式MEMS甲醛传感器的制备方法包括如下步骤:

[0044] 向烧杯中加入4.5g乙醇铵和100ml的2-甲氧基乙醇,之后加入16.4g二水醋酸锌和2g二水合氯化亚锡,65℃加热搅拌3小时至得到透明溶液,制得氧化锌和二氧化锡盐溶液。

[0045] 之后在氧化锌和二氧化锡盐溶液中添加0.1g十二烷基苯磺酸钠,超声震荡30分钟,制备得到混合墨水。

[0046] 取0.022g六水硝酸钴溶于10ml乙醇中,超声20分钟,制备得到钴溶液。

[0047] 如图1和图2所示,采用苏州慧闻纳米科技有限公司提供的IDM-HP01微热板芯片,图1为MEMS微热板芯片外壳正面结构图,图2为MEMS微热板芯片背面结构图。

[0048] 如图3所示,所设计的MEMS微热板芯片电极呈中心对称。由加热电极1与敏感电极2组成。

[0049] 如图4所示,在甲醛敏感材料喷墨打印区域3喷墨打印氧化锌和二氧化锡盐溶液,之后在马弗炉中于80℃条件下干燥3小时,250℃干燥6小时,制备得到甲醛敏感层5。

[0050] 如图5所示,在MEMS微热板基底4上的甲醛敏感层5喷墨打印少量贵金属墨水6,本实施例的贵金属墨水6选用钴溶液,之后80℃干燥1小时,550℃干燥3小时,在甲醛敏感层5沉积得到钴掺杂材料,即完成实施例2的印刷式MEMS甲醛传感器的制备。

[0051] 实施例3

[0052] 印刷式MEMS甲醛传感器的制备方法包括如下步骤:

[0053] 向烧杯中加入4.5g乙醇铵和100ml的2-甲氧基乙醇,之后加入16.4g二水醋酸锌和8.2g二水合氯化亚锡,65℃加热搅拌3小时至得到透明溶液,制得氧化锌和二氧化锡盐溶液。

[0054] 之后在氧化锌和二氧化锡盐溶液中添加0.1g吐温20,超声震荡30分钟,制备得到混合墨水。

[0055] 取0.023g氯化金溶于10ml乙醇中,超声20分钟,制备得到金溶液。

[0056] 如图1和图2所示,采用苏州慧闻纳米科技有限公司提供的IDM-HP01微热板芯片,图1为MEMS微热板芯片外壳正面结构图,图2为MEMS微热板芯片背面结构图。

[0057] 如图3所示,所设计的MEMS微热板芯片电极呈中心对称。由加热电极1与敏感电极2组成。

[0058] 如图4所示,在甲醛敏感材料喷墨打印区域3喷墨打印氧化锌和二氧化锡盐溶液,之后在马弗炉中于80℃条件下干燥3小时,250℃干燥6小时,制备得到甲醛敏感层5。

[0059] 如图5所示,在MEMS微热板基底4上的甲醛敏感层5喷墨打印少量贵金属墨水6,本实施例的贵金属墨水6选用金溶液,之后80℃干燥1小时,550℃干燥3小时,在甲醛敏感层5沉积得到金掺杂材料,即完成实施例3的印刷式MEMS甲醛传感器的制备。

[0060] 注意,上述仅为本发明的较佳实施例及所运用技术原理。本领域技术人员会理解,本发明不限于这里所述的特定实施例,对本领域技术人员来说能够进行各种明显的变化、重新调整和替代而不会脱离本发明的保护范围。因此,虽然通过以上实施例对本发明进行了较为详细的说明,但是本发明不仅仅限于以上实施例,在不脱离本发明构思的情况下,还可以包括更多其他等效实施例,而本发明的范围由所附的权利要求范围决定。

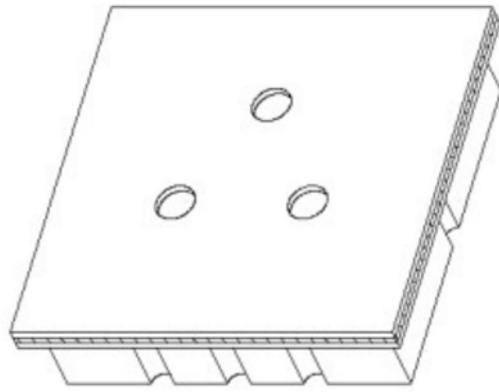


图1

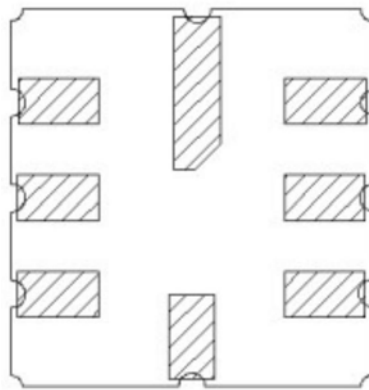


图2

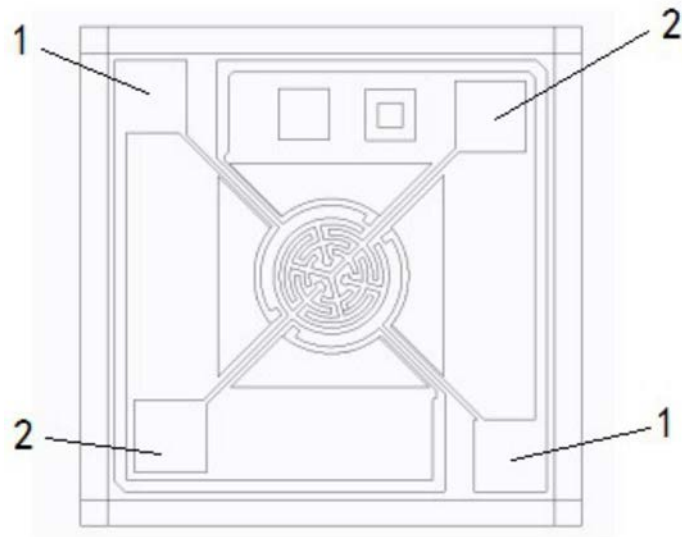


图3

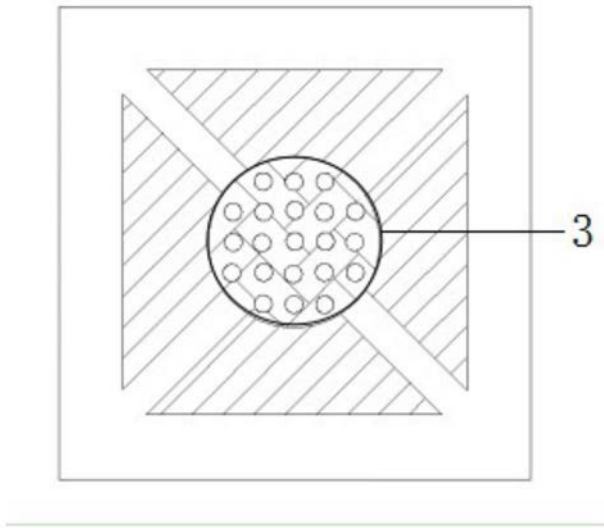


图4

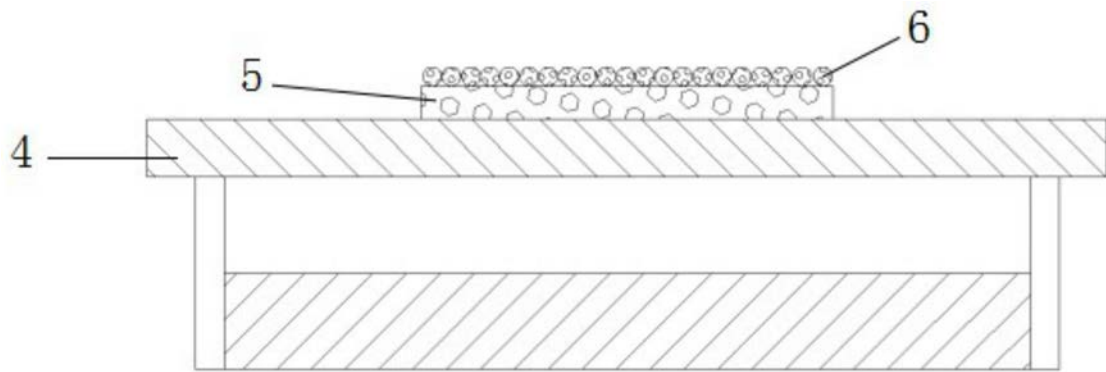


图5

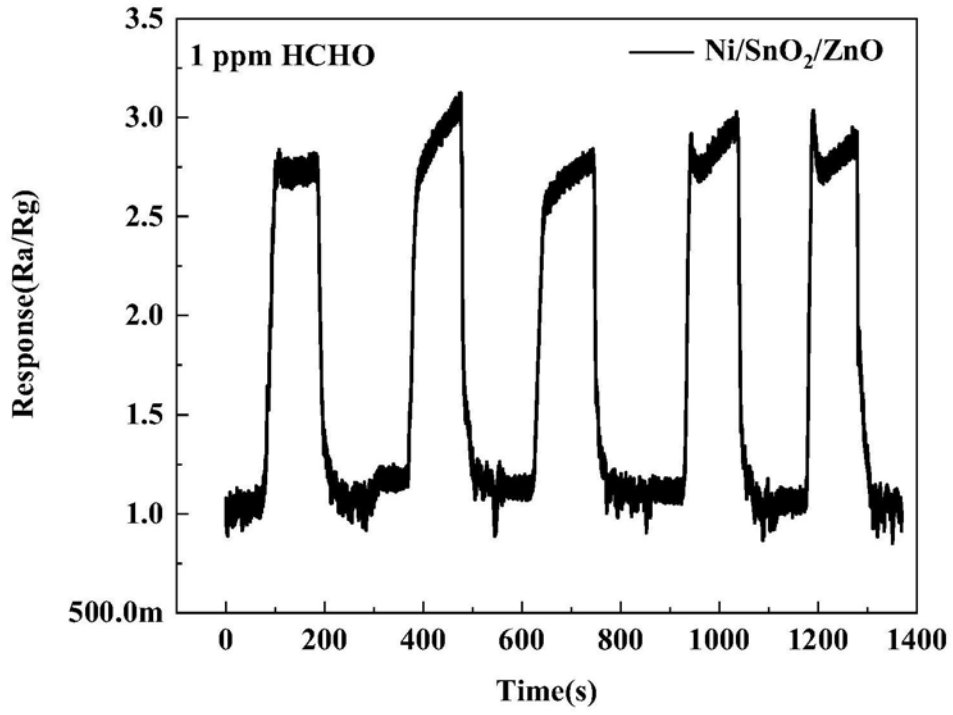


图6

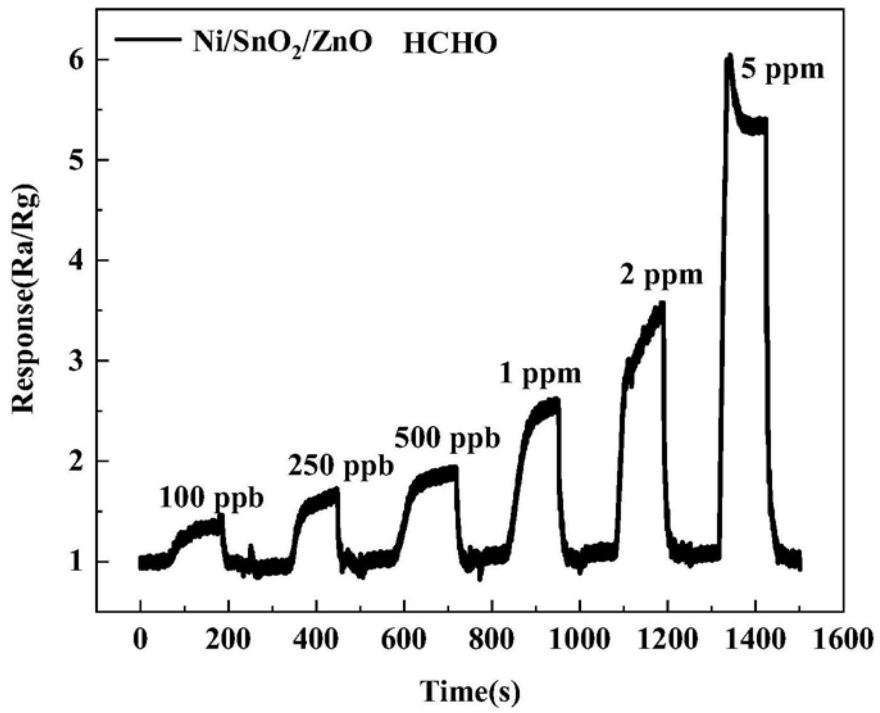


图7

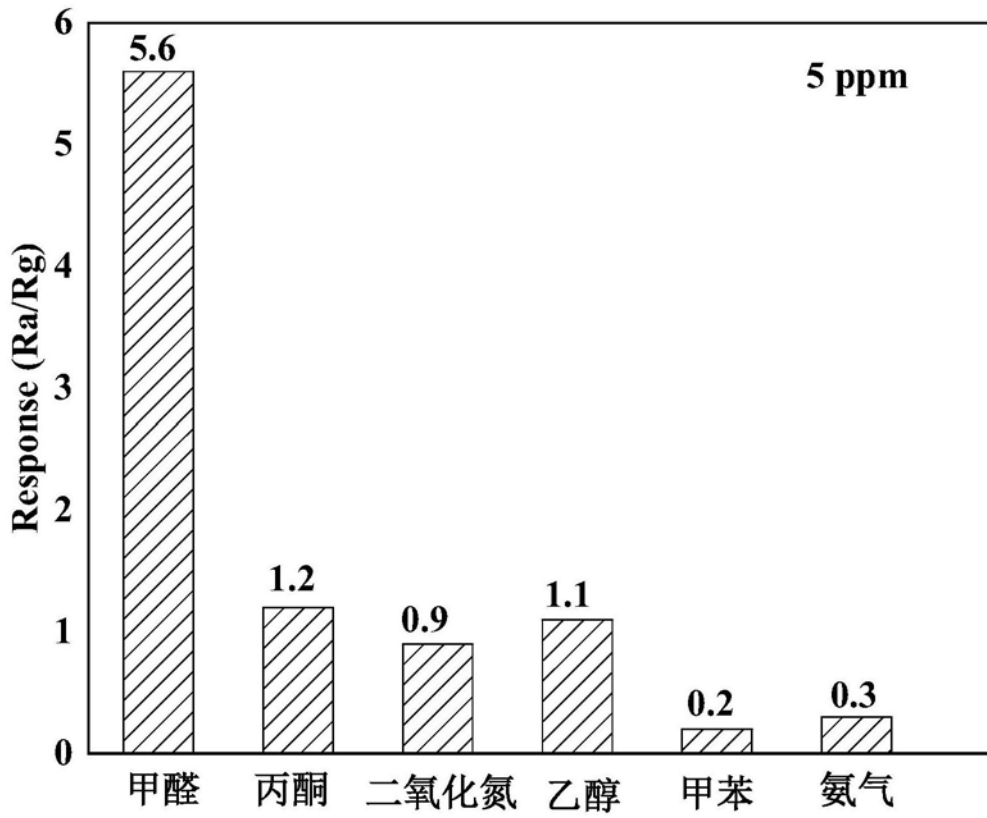


图8