



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0038267

(51)⁷ G01N 27/12

(13) B

(21) 1-2019-02643

(22) 06/11/2017

(86) PCT/EP2017/078295 06/11/2017

(87) WO2018/091293 A1 24/05/2018

(30) 16199816.6 21/11/2016 EP

(45) 25/01/2024 430

(43) 25/11/2019 380A

(73) 1. UNILEVER GLOBAL IP LIMITED (GB)

Port Sunlight, Wirral, Merseyside, CH62 4ZD, United Kingdom

2. INDIAN INSTITUTE OF SCIENCE (IN)

Sir C.V. Raman Road, Bangalore 560012, Karnataka, India

(72) MURALIDHARAN Girish (IN); PRAMANIK Amitava (IN); BHAT Navakanta Ramanath (IN); MISHRA Vijay Umashankar (IN); MUTHU KANNAN Srinidhi (IN).

(74) Công ty TNHH Trần Hữu Nam và Đồng sự (TRAN H.N & ASS.)

(54) CẢM BIẾN KHÍ ĐỂ PHÁT HIỆN THÀNH PHẦN KHÍ VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT CẢM BIẾN KHÍ NÀY

(57) Sáng chế liên quan đến cảm biến khí để phát hiện thành phần khí. Cảm biến khí bao gồm lớp cảm biến, điện cực thứ nhất và thứ hai và bộ phận làm nóng. Lớp cảm biến bao gồm 20-95% trọng lượng oxit vonfram và 5-80% trọng lượng vonfram nguyên tố. Sự kết hợp của oxit vonfram và vonfram nguyên tố cấu thành ít nhất 60% trọng lượng của lớp cảm biến.

Sáng chế liên quan đến phương pháp sản xuất cảm biến khí bao gồm bước lắng đọng lớp cảm biến bằng phương pháp lắng đọng hơi vật lý.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến cảm biến khí để phát hiện thành phần khí, đặc biệt là phát hiện các hợp chất chứa lưu huỳnh.

Sáng chế còn liên quan đến phương pháp sản xuất cảm biến khí như vậy.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các hợp chất chứa lưu huỳnh dạng khí thường được coi là chất gây ô nhiễm, ví dụ như trong các quy trình công nghiệp. Vì các hợp chất chứa lưu huỳnh có thể độc hại ở nồng độ thấp, điều quan trọng là phát hiện các hợp chất đó ở nồng độ thấp. Hydrogen sulfua (H_2S), chẳng hạn, là loại khí không màu có mùi khó chịu và độc tính mạnh. H_2S là chất độc thần kinh hóa học, gây kích thích, nghẹt thở và tổn thương hoặc hồng cầu ở người. Mặc dù con người có thể ngửi phát hiện H_2S ở mức độ thấp (thấp tới 0,5 ppb), H_2S làm tê liệt dây thần kinh khứu giác sau vài lần hít vào, vô hiệu hóa khứu giác.

Cảm biến khí loại bán dẫn được biết đến trong tình trạng kỹ thuật. Các cảm biến này dựa trên sự thay đổi điện trở hoặc độ dẫn điện của vật liệu của lớp cảm biến khi tiếp xúc với một số loại khí. Cảm biến khí loại bán dẫn thường bao gồm các oxit kim loại như SnO_2 , WO_3 , TiO_3 và ZnO .

Thông thường, các oxit kim loại được điều chế và xử lý thành dạng sệt để tạo thành màng trên mặt nền như mặt nền silic dioxit hoặc nhôm.

Mặc dù các cảm biến khí bán dẫn được biết đến trong tình trạng kỹ thuật có nhiều ưu điểm như cấu trúc đơn giản, dễ sử dụng, chi phí sản xuất thấp và chi phí bảo trì thấp, các cảm biến khí bán dẫn này cũng có những nhược điểm như không đủ độ nhạy (ngưỡng phát hiện cao), đặc biệt đối với các hợp chất chứa lưu huỳnh, ví dụ như hydro sulfua (H_2S). Các cảm biến khí bán dẫn được biết đến trong tình trạng kỹ thuật thường không phát hiện ra hydro sulfua dưới 100 ppb (phần tỷ) và nếu chúng phát hiện được hydro sulfua ở nồng độ thấp, thời gian đáp

ứng và thời gian phục hồi của các cảm biến khí là lâu không thể chấp nhận được (vào khoảng 100 giây). Bên cạnh ngưỡng phát hiện, thời gian đáp ứng và thời gian phục hồi của cảm biến khí là tối quan trọng cho các ứng dụng thực tế. Nếu không phục hồi nhanh, cảm biến khí có thể không thể báo được liệu một hoặc một vài rò rỉ đã xảy ra liên tiếp hay bao nhiêu khí thoát ra.

Tài liệu Hoa Kỳ 2014/138259 AA (UNIV OF CALIFORNIA) mô tả các cảm biến khí có bộ phận cảm biến khí bao gồm các hạt nano oxit vonfram và bộ phận làm nóng dạng màng mỏng.

Tài liệu US 2009/159446 AA (GENERAL ELECTRIC CO) mô tả cảm biến khí có lớp cảm biến khí bao gồm oxit vonfram thiếu oxy được kích tạt và chất kích tạt. Cảm biến có khả năng phát hiện ít nhất một khí được chọn từ nhóm gồm có NO, NO₂, SO_x, O₂, H₂O và NH₃.

Tài liệu US 5,621,162 A (LG, 1997) mô tả cảm biến khí để phát hiện thành phần khí lưu huỳnh bao gồm:

- lớp cảm biến chứa hỗn hợp SnO₂ và WO₃;
- các điện cực thứ nhất và thứ hai được ghép cặp xuyên qua lớp cảm biến đã nói;
- bộ phận làm nóng để làm nóng cảm biến khí đến nhiệt độ hoạt động của cảm biến.

Tài liệu Hoa Kỳ 5.321.146 A (EASTMAN KODAK CO, 1994) mô tả các cảm biến khí hydro sulfua gồm có lớp cảm biến dựa trên WO₃.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là cung cấp cảm biến khí để phát hiện thành phần khí, đặc biệt là các thành phần khí chứa lưu huỳnh như hydro sulfua (H₂S).

Mục đích khác của sáng chế là cung cấp cảm biến khí cho phép phát hiện các thành phần khí chứa lưu huỳnh ở nồng độ thấp.

Mục đích khác nữa của sáng chế là cung cấp cảm biến khí đặc biệt để phát hiện các thành phần khí chứa lưu huỳnh có thời gian đáp ứng và thời gian phục hồi ngắn.

Mục đích tiếp theo nữa của sáng chế là cung cấp phương pháp sản xuất cảm biến khí.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

- Hình 1 thể hiện sơ đồ minh họa phương án thực hiện cảm biến khí theo sáng chế;

- Hình 2 thể hiện đồ thị biểu diễn phản ứng của cảm biến khí theo sáng chế khi tiếp xúc với các nồng độ hydro sulfua khác nhau.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo khía cạnh thứ nhất, mục đích của sáng chế là đề xuất cảm biến khí để phát hiện thành phần khí bao gồm:

- lớp cảm biến bao gồm từ 20 đến 95% trọng lượng oxit vonfram và từ 5 đến 80% trọng lượng vonfram nguyên tố, sự kết hợp của oxit vonfram và vonfram nguyên tố cấu thành ít nhất 60% trọng lượng lớp cảm biến;
- điện cực thứ nhất và điện cực thứ hai, điện cực thứ nhất và thứ hai này được ghép cặp điện tử xuyên qua lớp cảm biến;
- bộ phận làm nóng có khả năng làm nóng lớp cảm biến đến nhiệt độ ít nhất là 150 °C.

Lớp cảm biến của cảm biến khí theo sáng chế bao gồm oxit vonfram cũng như vonfram nguyên tố. Điều này có nghĩa là vonfram có mặt trong lớp cảm biến là oxit và cũng là kim loại. Sự hiện diện của oxit vonfram và vonfram nguyên tố có thể được xác nhận bằng Quang phổ quang điện tử tia X (XPS).

Ưu tiên lớp cảm biến của cảm biến khí bao gồm oxit vonfram từ 30 đến 90% trọng lượng, ưu tiên hơn là từ 35 đến 80% trọng lượng và ưu tiên hơn cả là từ 40 đến 60% trọng lượng.

Vonfram nguyên tố ưu tiên có mặt trong lớp cảm biến ở mức từ 10 đến 70% trọng lượng, ưu tiên hơn là từ 20 đến 65% trọng lượng và ưu tiên hơn cả là trong khoảng từ 40 đến 60 %.

Sự kết hợp của oxit vonfram và vonfram nguyên tố ưu tiên cấu thành ít nhất là 60% trọng lượng của lớp cảm biến. Ưu tiên hơn là, sự kết hợp của oxit vonfram và vonfram nguyên tố cấu thành ít nhất 70% trọng lượng, ít nhất 80% trọng lượng, ít nhất 90% trọng lượng, ít nhất 95% trọng lượng lớp cảm biến.

Lớp cảm biến có thể chứa các chất phụ gia kim loại kích tạp như vàng, paladi và/hoặc bạch kim. Thông thường, chất kích tạp trong lớp cảm biến chiếm ít hơn 10%, ưu tiên là dưới 5%.

Trong các phương án được ưu tiên, lớp cảm biến có độ dày nằm trong khoảng từ 50 nm đến 1000 nm. Ưu tiên hơn là lớp cảm biến có độ dày nằm trong khoảng từ 100 nm đến 800 nm hoặc giữa 100 nm và 500 nm, chẳng hạn 150 nm hoặc 200 nm.

Lớp cảm biến ưu tiên có độ nhám bề mặt thấp hơn 50nm. Ưu tiên hơn là lớp cảm biến có độ nhám bề mặt thấp hơn 20nm, ưu tiên hơn cả là thấp hơn 10nm. Độ nhám bề mặt của lớp cảm biến có thể được xác định bằng Kính hiển vi lực nguyên tử (AFM).

Theo tùy chọn, cảm biến khí theo sáng chế có thể bao gồm một hoặc nhiều lớp cảm biến bổ sung ngoài lớp cảm biến bao gồm oxit vonfram và vonfram nguyên tố như được xác định ở trên.

Điện cực thứ nhất và điện cực thứ hai được ghép cặp điện tử xuyên qua lớp cảm biến để đo điện trở suất hoặc độ dẫn điện hoặc sự thay đổi điện trở suất hoặc thay đổi độ dẫn điện. Điện cực thứ nhất và thứ hai ưu tiên có kết nối với lớp cảm biến.

Ưu tiên điện cực thứ nhất và thứ hai được nhúng trong vật liệu của lớp cảm biến.

Điện cực thứ nhất và điện cực thứ hai được ưu tiên đặt cách nhau trong phạm vi từ 1 đến 1000 μm , ưu tiên hơn là trong phạm vi từ 2 đến 500 μm và ưu tiên hơn cả là trong phạm vi từ 5 đến 100 μm .

Điện cực thứ nhất và điện cực thứ hai ưu tiên bao gồm một hoặc nhiều vật liệu điện cực được chọn từ vàng, bạc, bạch kim, paladi, titan, indi, oxit thiếc indi (ITO), cacbon và các sự kết hợp của chúng.

Bộ phận làm nóng của cảm biến khí có khả năng nâng nhiệt độ của lớp cảm biến lên phạm vi mang lại độ nhạy và thời gian đáp ứng tối ưu để phát hiện ra khí. Bất kỳ loại bộ phận làm nóng nào được biết đến trong tình trạng kỹ thuật có thể được xem xét. Trong phương án được ưu tiên, bộ phận làm nóng bao gồm một hoặc nhiều dây kim loại hoặc dây hợp kim kim loại, hoặc lớp kim loại hoặc lớp hợp kim kim loại, ví dụ một hoặc nhiều dây bạch kim hoặc dây hợp kim bạch kim, hoặc một hoặc nhiều lớp bạch kim hoặc lớp hợp kim bạch kim.

Ưu tiên bộ phận làm nóng có khả năng làm nóng lớp cảm biến đến nhiệt độ ít nhất là 180°C . Ưu tiên hơn là bộ phận làm nóng có khả năng làm nóng lớp cảm biến đến nhiệt độ trong khoảng từ 200 đến 350°C , ví dụ như đến nhiệt độ 250°C hoặc 300°C .

Trong phương án được ưu tiên, cảm biến khí theo sáng chế bao gồm thêm cảm biến nhiệt có khả năng tạo ra tín hiệu đầu ra biểu thị nhiệt độ của lớp cảm biến.

Cảm biến nhiệt ưu tiên bao gồm thiết bị nhiệt điện trở, cặp nhiệt điện, cảm biến nhiệt theo khoảng cách năng lượng (bandgap) của silic hoặc sự kết hợp của chúng. Cảm biến nhiệt có thể bao gồm lớp hợp kim kim loại hoặc kim loại, ví dụ như lớp hợp kim kim loại hoặc kim loại được đặt liền kề với lớp cảm biến.

Cảm biến khí theo sáng chế được ưu tiên cấu hình để phát hiện hợp chất chứa lưu huỳnh dễ bay hơi, đặc biệt là hợp chất chứa lưu huỳnh được chọn từ hydro sulfua, metan thiol, dimetyl sulfua và sự kết hợp chúng. Ưu tiên hơn cả là cảm biến khí được cấu hình để phát hiện hydro sulfua.

Trong phương án được ưu tiên của sáng chế, cảm biến khí tạo ra tín hiệu biểu thị nồng độ của thành phần khí trong khí tiếp xúc trực tiếp với lớp cảm biến. Theo phương án được đặc biệt ưu tiên, cảm biến khí có khả năng tạo ra tín hiệu biểu thị nồng độ hydro sulfua, metan diol và/hoặc dimetyl sulfua trong khí tiếp xúc trực tiếp với lớp cảm biến.

Giới hạn phát hiện của cảm biến khí đối với một hoặc nhiều hợp chất chứa lưu huỳnh được chọn từ hydro sulfua, metan thiol và dimetyl sulfua là dưới 50 ppb, ưu tiên hơn là dưới 30 ppb và ưu tiên hơn cả là dưới 20 ppb.

Giới hạn phát hiện của cảm biến khí được định nghĩa là nồng độ thấp nhất của hợp chất có thể được cảm biến phát hiện trong các điều kiện nhất định, đặc biệt là ở nhiệt độ nhất định.

Cảm biến khí theo sáng chế ưu tiên có thời gian đáp ứng dưới 10 giây đối với một hoặc nhiều hợp chất dễ bay hơi trong khí và đặc biệt hơn là đối với một hoặc nhiều hợp chất dễ bay hơi trong khí được chọn từ hydro sulfua, metan thiol và dimetyl sulfua. Ưu tiên hơn là cảm biến khí có thời gian đáp ứng dưới 5 giây, ưu tiên hơn cả là dưới 3 giây, đối với một hoặc nhiều hợp chất dễ bay hơi trong khí được chọn từ hydro sulfua, metan thiol và dimetyl sulfua.

Thời gian đáp ứng của cảm biến khí được định nghĩa là thời gian cần thiết để cảm biến phản ứng với sự thay đổi nồng độ tức thời từ 0 đến một nồng độ nhất định.

Cảm biến khí theo sáng chế ưu tiên có thời gian phục hồi dưới 10 giây đối với một hoặc nhiều hợp chất dễ bay hơi trong khí và đặc biệt hơn đối với một hoặc nhiều hợp chất dễ bay hơi trong khí được chọn từ hydro sulfua, metan thiol và dimetyl sulfua. Ưu tiên hơn là cảm biến khí có thời gian phục hồi dưới 5 giây hoặc dưới 3 giây đối với một hoặc nhiều hợp chất dễ bay hơi trong khí được chọn từ hydro sulfua, metan thiol và dimetyl sulfua.

Thời gian phục hồi của cảm biến khí được định nghĩa là thời gian cần thiết để tín hiệu cảm biến trở về giá trị cơ sở sau khi nồng độ tức thời thay đổi từ một giá trị nhất định về 0.

Theo phương án được đặc biệt ưu tiên, thời gian đáp ứng cũng như thời gian phục hồi, đối với một hoặc nhiều hợp chất dễ bay hơi trong khí và đặc biệt hơn của một hoặc nhiều hợp chất dễ bay hơi trong khí được chọn từ hydro sulfua, metan thiol và dimetyl sulfua, là dưới 10 giây.

Trong phương án có ưu thế của sáng chế, cảm biến khí được cấu hình để phát hiện thành phần khí riêng lẻ, ví dụ như hydro sulfua, metan thiol hoặc dimethyl sulfua.

Trong phương án khác, cảm biến khí được cấu hình để phát hiện đồng thời nhiều hơn một thành phần trong khí. Các thành phần đáng quan tâm khác có thể được phát hiện đồng thời với hydro sulfua, metan thiol và/hoặc dimethyl sulfua bao gồm hydro (H_2), propan (C_3H_8), nitơ dioxit (NO_2), amoniac (NH_3), oxit nitric (NO), lưu huỳnh dioxit (SO_2) và cacbon dioxit (CO_2).

Trong phương án được ưu tiên, cảm biến khí theo sáng chế bao gồm cấu trúc lớp bao gồm

- lớp nền;
- lớp làm nóng; và
- lớp cảm biến.

Lớp làm nóng có chức năng như bộ phận làm nóng có khả năng làm nóng lớp cảm biến. Lớp làm nóng ưu tiên nằm giữa lớp nền và lớp cảm biến. Ví dụ, lớp làm nóng được đặt liền kề với lớp nền, liền kề với lớp cảm biến, hoặc liền kề với lớp nền và cả lớp cảm biến.

Lớp nền ưu tiên bao gồm lớp nền silic dioxit, lớp nền nhôm hoặc lớp nền zirconia, ví dụ lớp nền zirconia ổn định yttria. Trong phương án được đặc biệt ưu tiên, lớp nền bao gồm tấm silic (silicon wafer).

Trong phương án được ưu tiên khác, cảm biến khí theo sáng chế bao gồm cấu trúc lớp bao gồm

- lớp nền;
- lớp làm nóng;
- lớp cách điện; và
- lớp cảm biến.

Lớp làm nóng và lớp cách điện ưu tiên nằm giữa lớp nền và lớp cảm biến. Ưu tiên hơn là lớp cách điện nằm giữa lớp làm nóng và lớp cảm biến. Lớp cách điện giúp giảm dòng điện rò và do đó cải thiện độ nhạy của cảm biến khí.

Lớp cách điện ưu tiên nằm liền kề với lớp cảm biến.

Lớp cách điện ưu tiên bao gồm lớp làm từ silic dioxit. Lớp cách điện ưu tiên có độ dày nằm trong khoảng từ 2 đến 1000 nm, ưu tiên hơn nữa là trong phạm vi từ 5 đến 500 nm.

Cấu trúc lớp có thể bao gồm thêm cảm biến nhiệt. Cảm biến nhiệt ưu tiên bố trí liền kề với lớp cảm biến.

Theo khía cạnh thứ hai, mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất cảm biến khí như đã được xác định ở đây, phương pháp này bao gồm bước chế tạo lớp cảm biến bằng cách lắng đọng hơi vật lý (PVD). Trong phương pháp lắng đọng hơi vật lý, quá trình vật lý được sử dụng để tạo ra hơi của vật liệu sau đó hơi được lắng đọng trên bề mặt nền cần được phủ. Phương pháp lắng đọng hơi vật lý ưu tiên bao gồm phún xạ.

Trong các phương án được ưu tiên, lớp cảm biến thu được bằng cách lắng đọng phún xạ bắt đầu hình thành mục tiêu phún xạ vonfram kim loại. Ưu tiên hơn là lớp cảm biến thu được bằng cách phún xạ (ví dụ phún xạ DC) lớp cảm biến bắt đầu từ mục tiêu phún xạ vonfram kim loại với oxy hoặc sự kết hợp oxy và argon làm khí phún xạ. Ít nhất một phần của vonfram được chuyển đổi thành oxit vonfram, ví dụ WO_3 hoặc WO_3 dưới mức cân bằng hóa học hoặc thiếu oxy.

Trong các phương án thay thế, lớp cảm biến thu được bằng sự lắng đọng phún xạ (sử dụng phương pháp phún xạ RF) bắt đầu từ mục tiêu phún xạ oxit vonfram, ví dụ với argon làm khí phún xạ hoặc với sự kết hợp của argon và oxit làm khí phún xạ.

Phún xạ lớp cảm biến có thể bao gồm phún xạ DC (phản ứng) hoặc phún xạ RF.

Sáng chế sẽ được mô tả dưới đây liên quan đến các phương án cụ thể và có tham chiếu đến các hình vẽ nhưng sáng chế không chỉ giới hạn trong các phương án cụ thể này. Các Hình vẽ chỉ là sơ đồ và kích thước của một số thành tố có thể được phóng đại và không được vẽ đúng theo tỷ lệ vì mục đích minh họa.

Hình 1 cho thấy sơ đồ minh họa cho phương án của cảm biến khí 1 theo sáng chế.

Cảm biến khí 1 bao gồm lớp cảm biến 2, điện cực thứ nhất và thứ hai 3 và bộ phận làm nóng 4. Lớp cảm biến 2, điện cực thứ nhất và thứ hai 3 và bộ phận làm nóng 4 ưu tiên được làm lắng đọng trên lớp nền 5. Cảm biến khí 1 bao gồm thêm cảm biến nhiệt 6 (không hiển thị) và lớp cách điện 7.

Lớp nền 5 bao gồm tấm silic.

Lớp cảm biến 2 bao gồm từ 20 đến 95 % trọng lượng oxit vonfram và từ 5 đến 80% trọng lượng vonfram nguyên tố. Sự kết hợp của oxit vonfram và vonfram nguyên tố cấu thành ít nhất 60 trọng lượng của lớp cảm biến 2. Sự hiện diện của oxit vonfram và vonfram nguyên tố được xác định bằng quang phổ quang điện tử tia X (XPS).

Lớp cảm biến 2 có độ dày ~ 200nm và độ nhám được đo bằng Kính hiển vi lực nguyên tử (AFM) là 2,9 nm.

Điện cực thứ nhất và thứ hai bao gồm, chẳng hạn, bạch kim. Điện cực thứ nhất và thứ hai 3 ưu tiên cách nhau khoảng cách từ 10 đến 30 μm . Các điện cực cấu trúc răng lược (IDE) có thể được sử dụng phù hợp như điện cực thứ nhất và thứ hai 3.

Bộ phận làm nóng 4 bao gồm, ví dụ, bạch kim và cho phép làm nóng lớp cảm biến 2 đến nhiệt độ hoạt động cao hơn 100 °C.

Cảm biến nhiệt 6 bao gồm, ví dụ, lớp kim loại, ưu tiên là bạch kim.

Lớp cách điện 7 bao gồm, ví dụ, lớp SiO_2 , ví dụ như lớp SiO_2 có độ dày 500nm.

Sáng chế còn được minh họa bằng các ví dụ sau.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Cảm biến khí theo sáng chế đã được chế tạo như mô tả dưới đây.

Tấm silic loại p <100> có kích thước 1 cm x 1 cm lần đầu tiên được làm sạch trong dung dịch RCA-1 ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1:5$) tiếp theo là làm sạch trong dung dịch RCA-2 ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1:6$). Sau đó, tấm silic được rửa trong nước

khử ion và nhúng vào dung dịch HF pha loãng để loại bỏ bất kỳ oxit nào trên bề mặt.

Trên mặt nền được làm sạch, lớp SiO_2 được tạo ra bằng quá trình oxy hóa nhiệt trong lò nung pyrogenic bằng quá trình oxy hóa khô-ướt-khô. Lò đầu tiên được đưa lên tới 600°C trước khi các mặt nền được tải. Sau đó, lò được đưa lên tới 1100°C trong môi trường N_2 (5 lít/phút). Khi nhiệt độ ổn định ở 1100°C , quá trình thanh lọc khí N_2 vào lò được dừng lại và quá trình oxy hóa khô được bắt đầu trong 15 phút trong O_2 (5 lít/phút) để có được giao diện tốt giữa silic và khí SiO_2 đã được tạo ra.

Vì tốc độ tăng trưởng đạt được bằng quá trình oxy hóa khô là thấp, quá trình oxy hóa khô được theo sau bởi quá trình oxy hóa ướt trong 3 giờ trong H_2 (4 lít/phút) và O_2 (2 lít/phút). Quá trình oxy hóa ướt dẫn đến tăng trưởng nhanh hơn nhưng chất lượng SiO_2 thấp hơn so với SiO_2 thu được từ quá trình oxy hóa khô. Do đó, bước oxy hóa khô khác được thực hiện trong 15 phút trong môi trường O_2 (5 lít/phút) để phát triển SiO_2 trên mặt SiO_2 được phát triển bởi quá trình oxy hóa ướt. Lò sau đó được đưa xuống tới 500°C và các mẫu đã được dỡ xuống.

Lớp cảm biến bao gồm oxit vonfram và vonfram nguyên tố đã được lắng đọng trên tấm silic bị oxy hóa bằng cách sử dụng từ tính phun ra dòng điện trực tiếp (DC) (TECPORT DC). Mục tiêu phun xạ bao gồm mục tiêu vonfram 3 inch (W). Khoảng cách giữa mục tiêu phun xạ và tấm silic bị oxy hóa được cố định ở mức 7,5 cm. Buồng chân không lần đầu tiên được sơ tán đến áp suất cơ bản 6×10^{-6} T. Sau đó, khí Argon (200 sccm) được đưa vào buồng để tạo áp suất lắng 6×10^{-4} T. Nguồn DC 100 W là áp dụng cho mục tiêu và phun xạ trước được thực hiện trong 1200 giây. Khí oxy (200 sccm) sau đó được đưa vào buồng chân không để tạo ra plasma để lắng đọng oxit vonfram. Cửa trập mục tiêu được mở để phơi các mẫu ra plasma. Thời gian của depo là 2300 giây dẫn đến lớp cảm biến có độ dày 170 nm. Các mẫu thu được có màu hồng. Bằng cách thay đổi các lớp cảm biến thời gian lắng đọng có độ dày khác nhau có thể thu được.

Để áp dụng các điện cực, các mẫu thu được phải tuân theo bước quy trình quang khắc, bước quy trình lắng đọng điện cực và bước xử lý nâng hạ. Các mẫu

đầu tiên được làm sạch bằng axeton và isopropanol, tương ứng. Sau đó, các mẫu được rửa bằng nước khử ion, sau đó thổi nitơ và sấy khô. Trong bước tiếp theo, các mẫu được nướng trên đĩa nóng ở 250 °C trong 15 phút để khử nước.

Lớp chống ảnh tích cực AZ 5214E đã được áp dụng bằng lớp phủ xoay với 500 vòng/phút trong 5 giây, 4000 vòng/phút trong 40 giây và 500 vòng/phút trong 5 giây. Các mẫu sau đó ngay lập tức được làm nóng ở 110 °C trong 1:10 phút và được đặt xuống trong 2 phút thư giãn. Sau đó, các mẫu được tiếp xúc với tia UV thông qua mặt nạ chrome với mẫu tụ điện kỹ thuật số (IDC). Việc tiếp xúc với tia cực tím được thực hiện bằng hệ thống EVG Mask Aligner. Liều tiếp xúc với tia cực tím là 45 mJ/cm². Sau khi tiếp xúc với tia cực tím, các mẫu được phát triển bằng cách sử dụng nhà phát triển MF 26A trong 25 giây và sau đó được nhúng ngay vào nước. Cuối cùng, các mẫu được rửa bằng nước khử ion và được thổi khô bằng khí N₂.

Sau bước xử lý quang khắc ảnh, các mẫu được nạp vào hệ thống phun xạ từ (từ tính của TECPORT) để phun xạ Ti/Pt. Quá trình phun xạ được thực hiện từ mục tiêu Ti và Pt 3 inch ở áp suất 6×10^{-6} T. Thời gian lắng đọng dao động trong khoảng từ 10 giây đến 90 giây dẫn đến độ dày của các điện cực nằm trong khoảng từ 10 nm đến 90nm. Lưu lượng khí argon được duy trì ở mức 200 sccm. Sự lắng đọng Ti được thực hiện ở 40 giây bằng nguồn điện 150 W DC. Sự lắng đọng Pt được thực hiện trong 300 giây bằng cách sử dụng nguồn điện 35 W DC.

Đối với quy trình nâng hạ, các mẫu được đặt trong đĩa Petri chứa đầy axeton và được giữ trong hệ thống siêu âm trong 1 phút. Điều này dẫn đến việc kim loại nhấc ra nhanh hơn để lại cấu trúc điện cực cảm biến kỹ thuật số được làm sạch trên đầu các mẫu. Các mẫu sau đó được rửa bằng isopropanol sau đó rửa trong nước khử ion và thổi khô bằng khí N₂.

Ví dụ so sánh A

Cảm biến khí khác theo sáng chế đã được chuẩn bị bằng cách làm sạch và oxy hóa tấm silic loại p theo cách tương tự như trong ví dụ 1.

Tiếp theo, lớp cảm biến bao gồm oxit vonfram đã được lắng đọng trên tấm silic bị oxy hóa bằng cách sử dụng từ tính phun xạ tần số vô tuyến (RF)

(TECPORT RF). Mục tiêu phún xạ bao gồm mục tiêu vonfram oxit 3 inch (WO_3). Khoảng cách giữa mục tiêu phún xạ và tấm silic bị oxy hóa được cố định ở mức 7,5 cm. Buồng chân không lần đầu tiên được sơ tán đến áp suất cơ bản 6×10^{-5} T. Sau đó, khí Argon (200 sccm) được đưa vào buồng để tạo áp suất lắng 6×10^{-3} T. Nguồn RF 100 W được áp dụng cho mục tiêu và phún xạ trước được thực hiện trong 900 giây. Cửa trap mục tiêu được mở để phơi các mẫu ra plasma. Thời gian lắng đọng là 1800 giây dẫn đến lớp cảm biến có độ dày dao động trong khoảng từ 160 đến 170nm. Các mẫu thu được xuất hiện màu hồng. Bằng cách thay đổi các lớp cảm biến thời gian lắng có độ dày khác nhau có thể thu được.

Sau đó, các mẫu được tuân theo bước quy trình quang khắc, bước lắng đọng điện cực và bước xử lý nâng hạ như mô tả trong ví dụ 1.

Ví dụ 2

Các lớp cảm biến của các cảm biến của ví dụ 1 và ví dụ so sánh A được đặc trưng bởi nhiễu xạ tia X (XRD, Rigaku, $\text{Cu-K}\alpha$), quang phổ quang điện tử tia X (XPS, Krotos, $\text{Al-K}\alpha$), kính hiển vi điện tử quét (Carl Zeiss FESEM) để xác định và mô tả cấu trúc, thành phần hóa học, hình thái và sự phân bố của vonfram nguyên tố so với các oxit vonfram.

Phổ XRD đã xác nhận pha đơn sắc của WO_3 cho cả hai lớp cảm biến. Kích thước hạt tính toán cho cả hai là ~ 10 nm. Phổ XPS cho thấy sự hiện diện của cả hai cực đại vonfram và vonfram oxit trong lớp cảm biến phún xạ DC của ví dụ 1, trong khi chỉ có các đỉnh oxit vonfram được quan sát thấy đối với lớp cảm biến RF của ví dụ so sánh A. Điều này chỉ xác nhận chuyển đổi một phần vonfram thành vonfram oxit qua phún xạ DC.

Ví dụ 3

Độ nhạy của cảm biến khí của các ví dụ 1 và ví dụ so sánh A đối với H_2S đã được thử nghiệm bên trong buồng khí với hệ thống làm nóng mặt nền được kiểm soát. Bầu không khí bên trong buồng khí được điều khiển chính xác bằng hệ thống trộn khí dựa trên bộ điều khiển lưu lượng khối điện tử. Các phép đo được thực hiện với Đơn vị đo nguồn Keithley (SMU-237).

Phản ứng của cảm biến khí theo sáng chế đối với việc giảm nồng độ hydro sulfua đã được xác định, trong khi vẫn giữ nhiệt độ của lớp cảm biến trong khoảng 250°C đến 270°C.

Kết quả của thử nghiệm phản ứng này được thể hiện trong Hình 2 và Hình 3.

Yêu cầu bảo hộ

1. Cảm biến khí (1) để phát hiện thành phần khí bao gồm:

- lớp cảm biến (2) bao gồm 20 đến 95% trọng lượng oxit vonfram và 5 đến 80% trọng lượng vonfram nguyên tố, sự kết hợp của oxit vonfram và vonfram nguyên tố cấu thành ít nhất 60% trọng lượng của lớp cảm biến (2);
- điện cực thứ nhất và điện cực thứ hai (3), điện cực thứ nhất và thứ hai (3) đã nối được ghép cặp điện tử xuyên qua lớp cảm biến (2);
- bộ phận làm nóng (4) có khả năng làm nóng lớp cảm biến (2) đến nhiệt độ ít nhất 150°C.

2. Cảm biến khí (1) theo điểm 1, trong đó lớp cảm biến (2) có độ dày trong phạm vi từ 50 đến 1000 nm.

3. Cảm biến khí (1) theo điểm 1 hoặc 2, trong đó lớp cảm biến (2) có độ nhám bề mặt dưới 50nm.

4. Cảm biến khí (1) theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó cảm biến khí (1) bao gồm thêm cảm biến nhiệt (6) có khả năng tạo ra đầu ra biểu thị nhiệt độ của lớp cảm biến (2).

5. Cảm biến khí (1) theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó cảm biến khí (1) được cấu hình để phát hiện một hoặc nhiều hợp chất chứa lưu huỳnh dễ bay hơi được chọn từ hydro sulfua, metan thiol và dimetyl sulfua.

6. Cảm biến khí (1) theo điểm 5, trong đó cảm biến khí (1) được cấu hình để tạo ra tín hiệu đầu ra biểu thị nồng độ của một hoặc nhiều hợp chất chứa lưu huỳnh dễ bay hơi trong khí mà khí này tiếp xúc trực tiếp với lớp cảm biến (2).

7. Cảm biến khí (1) theo điểm 5 hoặc 6, trong đó cảm biến khí (1) có giới hạn phát hiện dưới 50 ppb đối với một hoặc nhiều hợp chất chứa lưu huỳnh dễ bay hơi.

8. Cảm biến khí (1) theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 7, trong đó cảm biến khí (1) có thời gian đáp ứng dưới 10 giây đối với một hoặc nhiều hợp chất chứa lưu huỳnh dễ bay hơi.

9. Cảm biến khí (1) theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 8, trong đó cảm biến khí (1) có thời gian phục hồi dưới 10 giây đối với một hoặc nhiều hợp chất chứa lưu huỳnh dễ bay hơi.

10. Cảm biến khí (1) theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó cảm biến khí (1) bao gồm tám lớp bao gồm:

- lớp nền (5);
- lớp làm nóng (4);
- lớp cách điện (7); và
- lớp cảm biến (2);

trong đó lớp làm nóng (4) và lớp cách điện (7) nằm giữa lớp nền (5) và lớp cảm biến (2), lớp cách điện (7) nằm giữa lớp làm nóng (4) và lớp cảm biến (2).

11. Cảm biến khí (1) theo điểm 10, trong đó lớp nền là tấm silic.

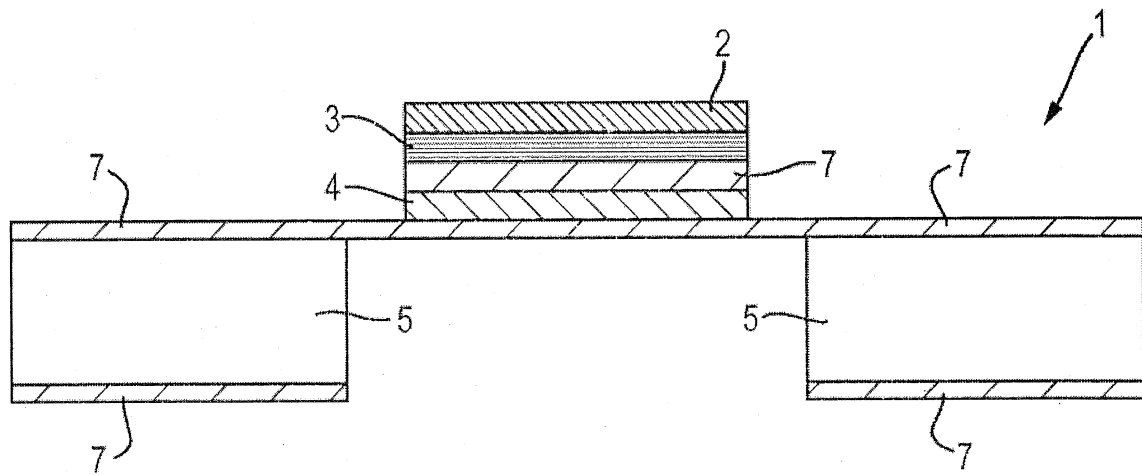
12. Cảm biến khí (1) theo điểm 10 hoặc 11, trong đó lớp cách điện (7) có độ dày từ 2 đến 1000nm và được làm bằng silic dioxit.

13. Cảm biến khí (1) theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 10 đến 12, trong đó lớp cách điện (7) được đặt liền kề với lớp cảm biến (2).

14. Phương pháp sản xuất cảm biến khí (1) theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, phương pháp này bao gồm sự lắng đọng lớp cảm biến bằng phương pháp lắng đọng hơi vật lý (PVD).

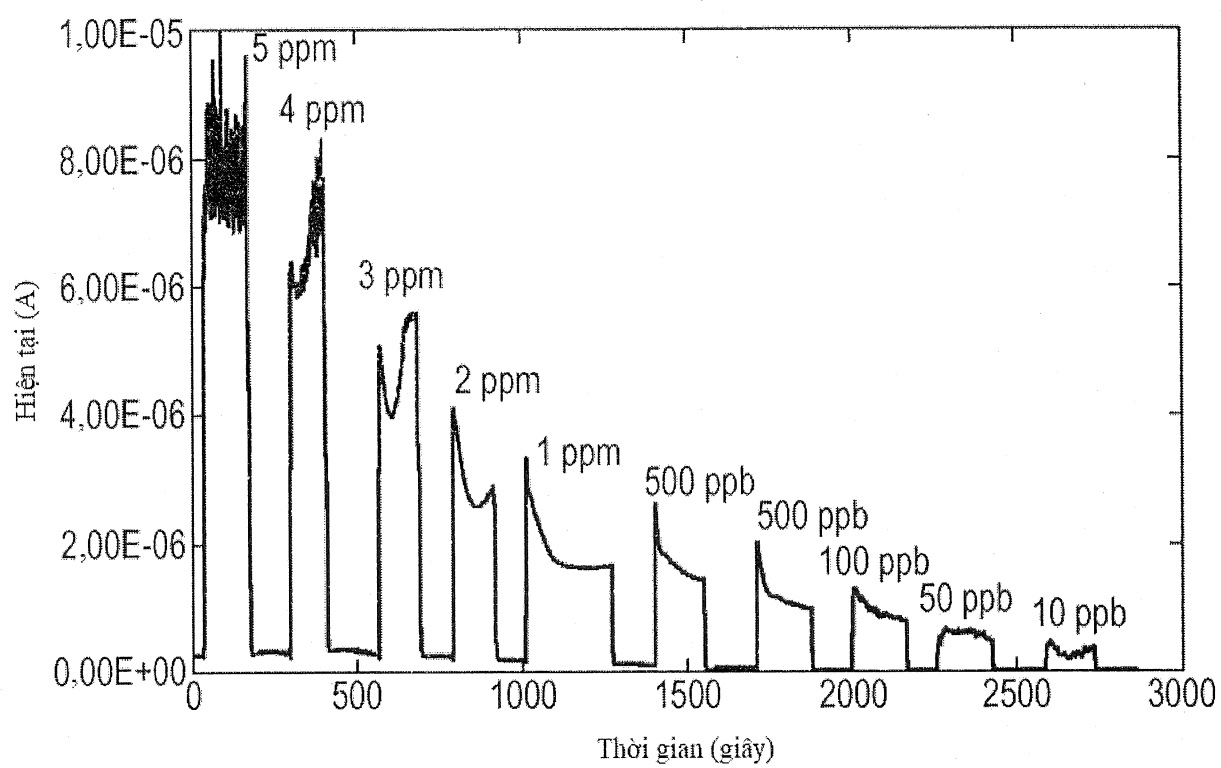
15. Phương pháp theo điểm 14, trong đó phương pháp bao gồm sự lắng đọng lớp cảm biến bằng phún xạ từ mục tiêu phún xạ vonfram hoặc bằng phún xạ từ mục tiêu phún xạ oxit vonfram.

Hình 1



Hình 2

Ví dụ 1



Hình 3

So sánh ví dụ A

