

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037632**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.04.23

(21) Номер заявки
201991242

(22) Дата подачи заявки
2017.11.06

(51) Int. Cl. **G01N 27/12** (2006.01)

(54) ГАЗОВЫЙ ДАТЧИК ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ГАЗОВОГО КОМПОНЕНТА

(31) **16199816.6**

(32) **2016.11.21**

(33) **EP**

(43) **2019.11.29**

(86) **PCT/EP2017/078295**

(87) **WO 2018/091293 2018.05.24**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ЮНИЛЕВЕР АйПи ХОЛДИНГС Б.В.
(NL); ИНДИАН ИНСТИТЮТ ОФ
САЙЕНС (IN)**

(72) Изобретатель:
**Муралидхаран Гириш, Праманик
Амитава, Бхат Наваканта Раманатх,
Мишра Виджай Умашанкар, Мутху
Каннан Сринидхи (IN)**

(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(56) CN-A-103626233
US-A1-2003099575
US-A1-2009159446
SZILAGYI I.M. ET AL: "Gas sensing selectivity of hexagonal and monoclinic W03 to H2S", SOLID STATE SCIENCES, ELSEVIER, PARIS, FR, vol. 12, no. 11, 1 November 2010 (2010.11.01), pages 1857-1860, XP027430303, ISSN: 1293-2558, DOI: 10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES. 2010.01.019 [retrieved on 2010.01.18] paragraph [0002]; figure 4e

PONZONI ANDREA ET AL: "Ultrasensitive and highly selective gas sensors using three-dimensional tungsten oxide nanowire networks", APPLIED PHYSICS LETTERS, AIP PUBLISHING LLC, US, vol. 88, no. 20, 15 May 2006 (2006.05.15), pages 203101-203101, XP012081739, ISSN: 0003-6951, DOI: 10.1063/1.2203932 the whole document

PENZA M. ET AL: "Tungsten trioxide (W03) sputtered thin films for a NOx gas sensor", SENSORS AND ACTUATORS B: CHEMICAL: INTERNATIONAL JOURNAL DEVOTED TO RESEARCH AND DEVELOPMENT OF PHYSICAL AND CHEMICAL TRANSDUCERS, ELSEVIER BV, NL, vol. 50, no. 1, 15 July 1998 (1998.07.15), pages 9-18, XP004142098, ISSN: 0925-4005, DOI: 10.1016/S0925-4005(98)00149-X the whole document
EP-A2-0252627

(57) Изобретение относится к газовому датчику для детектирования газового компонента. Газовый датчик содержит чувствительный слой, первый и второй электроды и нагревательный элемент. Чувствительный слой содержит 20-95 мас.% оксида вольфрама и 5-80 мас.% элементарного вольфрама. Комбинация из оксида вольфрама и элементарного вольфрама образует по меньшей мере 60 мас.% чувствительного слоя. Изобретение относится также к способу изготовления газового датчика, включающему стадию осаждения чувствительного слоя с использованием метода физического осаждения из паровой фазы.

B1**037632****037632****B1**

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к газовому датчику для детектирования газового компонента, в частности для детектирования сернистых соединений.

Изобретение, кроме того, относится к способу изготовления такого газового датчика.

Уровень техники

Газообразные сернистые соединения во многих случаях присутствуют в качестве загрязняющего вещества, например в производственных процессах. Поскольку сернистые соединения могут быть токсичными при низких концентрациях, важно детектировать такие соединения при низких концентрациях. Например, сероводород (H_2S) представляет собой бесцветный газ, обладающий очень неприятным запахом и высокой токсичностью. H_2S является химическим нейротоксином, который вызывает першение, удушье и уменьшение количества эритроцитов в человеческом организме. Несмотря на то, что присутствие H_2S может быть обнаружено обонянием человека при низких уровнях содержания H_2S (всего лишь 0,6 частей на миллиард), H_2S после нескольких вдохов поражает обонятельный нерв, блокируя обонятельные рецепторы.

В уровне техники известны газовые датчики полупроводникового типа. Такие датчики основаны на изменении электрического сопротивления или электропроводности материала чувствительного слоя при подвергании действию определенных газов. Газовые датчики полупроводникового типа обычно содержат оксиды металлов, такие как SnO_2 , WO_3 , TiO_2 и ZnO .

Обычно указанные оксиды металлов приготавливают и обрабатывают с получением пастообразной массы для формирования пленок на подложке, в частности на подложке из оксида кремния или оксида алюминия.

Хотя полупроводниковые газовые датчики, известные в уровне техники, имеют много преимуществ, таких как простота конструкции, простота использования, низкая стоимость изготовления и низкие расходы на техническое обслуживание, полупроводниковым газовым датчикам, известным в уровне техники, присущи недостатки, в частности недостаточная чувствительность (высокий предел чувствительности), в частности, в отношении сернистых соединений, таких, например, как сероводород (H_2S). Полупроводниковые газовые датчики, известные в уровне техники, обычно не могут определить присутствие сероводорода при его содержании менее 100 частей на миллиард, и если они детектируют сероводород с низкой концентрацией, то время срабатывания датчика (его быстродействие) и время восстановления чувствительности датчика являются неприемлемо длительными (порядка 100 с). Наряду с пределом чувствительности, время срабатывания и время восстановления газового датчика являются наиболее важными для его практических применений. При отсутствии быстрого восстановления газовый датчик не может быть способным информировать о том, будет ли происходить одна утечка газа или несколько утечек с короткими промежутками времени или информировать о количестве газа в утечке (утечках).

В патентном документе US 2014/138259 A (THE UNIV OF CALIFORNIA) описаны газовые датчики, содержащие чувствительный элемент, образованный из наночастиц оксида вольфрама, и тонкопленочный нагревательный элемент.

В патентном документе US 2009/159446 A (GENERAL ELECTRIC CO) описан газовый датчик, чувствительный слой которого содержит допированный оксид вольфрама с дефицитом кислорода и допант. Этот датчик способен детектировать по меньшей мере один газ, выбранный из группы, состоящей из NO , NO_2 , SO_x , O_2 , H_2O и NH_3 .

В патентном документе US 5621162 A (LG, 1997) описан газовый датчик для детектирования сернистого газа, содержащий

- чувствительный слой, содержащий смесь SnO_2 и WO_3 ;
- первый и второй электроды, включенные через указанный чувствительный слой;
- нагреватель для нагревания газового датчика до температуры функционирования датчика.

В патентном документе US 5321146 A (EASTMAN KODAK CO, 1994) описаны газовые датчики для сероводорода, которые содержат чувствительный слой на основе WO_3 .

Раскрытие изобретения

Задача настоящего изобретения заключается в обеспечении газового датчика для детектирования газового компонента, в частности сернистых газовых компонентов, таких как сероводород (H_2S).

Другая задача настоящего изобретения заключается в обеспечении газового датчика, позволяющего детектировать сернистые газовые компоненты при низкой концентрации.

Кроме того, задача настоящего изобретения заключается в обеспечении газового датчика, в частности, для детектирования сернистых газовых компонентов, имеющего малое время срабатывания и малое время восстановления.

Задачей изобретения является также обеспечение способа изготовления газового датчика.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 - схематическое изображение осуществления газового датчика в соответствии с настоящим изобретением.

Фиг. 2 - графическое представление сигналов срабатываний газового датчика в соответствии с настоящим изобретением при воздействии на него различных концентраций сероводорода.

Осуществление изобретения

В соответствии с первым аспектом настоящее изобретение относится к газовому датчику для детектирования газового компонента, содержащему

чувствительный слой, содержащий от 20 до 95 мас.% оксида вольфрама и от 5 до 80 мас.% элементарного вольфрама, при этом комбинация оксида вольфрама и элементарного вольфрама образует по меньшей мере 60 мас.% чувствительного слоя;

первый электрод и второй электрод, при этом указанные первый электрод и второй электрод электрически соединены через чувствительный слой;

нагревательный элемент, способный нагревать чувствительный слой до температуры по меньшей мере 150°C.

Чувствительный слой газового датчика в соответствии с настоящим изобретением содержит оксид вольфрама, а также элементарный вольфрам. Это означает, что вольфрам присутствует в чувствительном слое в виде оксида и в виде металла. Присутствие оксида вольфрама и элементарного вольфрама может быть подтверждено с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS).

Предпочтительно чувствительный слой газового датчика содержит оксид вольфрама в количестве от 30 до 90 мас.%, более предпочтительно от 35 до 80 мас.% и наиболее предпочтительно от 40 до 60 мас.%.

Элементарный вольфрам предпочтительно присутствует в чувствительном слое с концентрацией в интервале от 10 до 70 мас.%, более предпочтительно от 20 до 65 мас.% и наиболее предпочтительно от 40 до 60 мас.%.

Комбинация оксида вольфрама и элементарного вольфрама предпочтительно образует по меньшей мере 60 мас.% чувствительного слоя. Более предпочтительно комбинация оксида вольфрама и элементарного вольфрама образует по меньшей мере 70 мас.%, по меньшей мере 80 мас.%, по меньшей мере 90 мас.%, по меньшей мере 95 мас.% чувствительного слоя.

Чувствительный слой может содержать дополнительные металлические допирующие добавки, такие как золото, палладий и/или платина. Обычно концентрация допирующей добавки в чувствительном слое составляет менее 10%, более предпочтительно - менее 5%.

В предпочтительных осуществлениях чувствительный слой имеет толщину в интервале от 50 до 1000 нм. Более предпочтительно чувствительный слой имеет толщину в интервале от 100 до 800 нм или от 100 до 500 нм, например от 150 до 200 нм.

Чувствительный слой предпочтительно имеет шероховатость поверхности менее 50 нм. Более предпочтительно чувствительный слой имеет шероховатость поверхности менее 20 нм, наиболее предпочтительно - менее 10 нм. Шероховатость поверхности чувствительного слоя может быть определена с помощью атомно-силовой микроскопии (AFM).

В качестве варианта в некоторых случаях газовый датчик в соответствии с настоящим изобретением может содержать один или большее количество дополнительных чувствительных слоев, в дополнение к чувствительному слою, содержащему оксид вольфрама и элементарный вольфрам, охарактеризованному выше.

Первый электрод и второй электрод электрически соединены через чувствительный слой для измерения электрического сопротивления, или электропроводности, или измерения изменения электрического сопротивления, или изменения электропроводности. Первый электрод и второй электрод предпочтительно находятся в сообщении с чувствительным слоем.

Предпочтительно первый и второй электроды заделаны (внедрены) в материал чувствительного слоя.

Первый электрод и второй электрод предпочтительно размещены на расстоянии друг от друга, а именно на расстоянии в интервале от 1 до 1000 мкм, более предпочтительно от 2 до 500 мкм и наиболее предпочтительно от 5 до 100 мкм.

Первый электрод и второй электрод предпочтительно содержат один или большее число материалов электрода, выбранных из золота, серебра, платины, палладия, титана, индия, оксида индия и олова (ИТО), углерода и комбинаций указанных материалов.

Нагревательный элемент газового датчика способен повышать температуру чувствительного слоя до интервала температур, который обеспечивает оптимальную чувствительность и время срабатывания датчика для детектируемого газа. При этом может быть принят во внимание любой тип нагревательного элемента, известный в уровне техники. В предпочтительном осуществлении нагревательный элемент содержит одну или большее число проволок из металла или металлического сплава или слоев из металла или металлического сплава, например одну или большее количество проволок из платины или платинового сплава или один или большее число слоев из платины или платинового сплава.

Предпочтительно нагревательный элемент способен нагревать чувствительный слой до температуры по меньшей мере 180°C. Более предпочтительно нагревательный элемент способен нагревать чувствительный слой до температуры в интервале от 200 до 350°C, например до температуры в интервале от 250 до 300°C.

В предпочтительном осуществлении газовый датчик в соответствии с настоящим изобретением дополнительно содержит датчик температуры, способный генерировать выходной сигнал, который является показателем температуры чувствительного слоя.

Датчик температуры предпочтительно содержит термопреобразователь сопротивления, термопару, кремниевый датчик температуры с запрещенной зоной или их комбинацию. Датчик температуры может подходящим образом содержать металлический слой или слой из металлического сплава, например металлический слой или слой из металлического сплава, примыкающий к чувствительному слою.

Газовый датчик в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно выполнен с возможностью детектировать летучее сернистое соединение, в частности сернистое соединение, выбранное из сероводорода, метантиола, диметилсульфида и комбинации указанных веществ. Наиболее предпочтительно газовый датчик выполнен с возможностью детектирования сероводорода.

В предпочтительном осуществлении изобретения газовый датчик генерирует сигнал, который является показателем концентрации газового компонента в газе, который непосредственно контактирует с чувствительным слоем. В соответствии с конкретным предпочтительным осуществлением газовый датчик способен генерировать сигнал, который служит показателем концентрации сероводорода, метантиола и/или диметилсульфида в газе, который непосредственно контактирует с чувствительным слоем.

Предел детектирования газового датчика для одного или большего числа сернистых соединений, выбранных из сероводорода, метантиола и диметилсульфида, составляет менее 50 частей на миллиард, более предпочтительно - менее 30 частей на миллиард и наиболее предпочтительно - менее 20 частей на миллиард.

Предел детектирования газового датчика определяется как самая низкая концентрация соединения, которая может быть детектирована датчиком при заданных условиях, в частности при заданной температуре.

Газовый датчик в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно имеет время срабатывания для одного или большего числа летучих соединений в газе и более конкретно для одного или большего числа летучих соединений в газе, выбранных из сероводорода, метантиола и диметилсульфида, составляющее менее 10 с. Более предпочтительно время срабатывания датчика для одного или большего числа летучих соединений в газе, выбранных из сероводорода, метантиола и диметилсульфида, составляет менее 5 с, наиболее предпочтительно - менее 3 с.

Время срабатывания газового датчика определяется как промежуток времени, необходимый для реагирования датчика на мгновенное изменение концентрации от нуля до определенной концентрации.

Газовый датчик в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно имеет время восстановления для одного или большего числа летучих соединений в газе и, в частности, для одного или большего числа летучих соединений в газе, выбранных из сероводорода, метантиола и диметилсульфида, составляющее менее 10 с. Более предпочтительно время восстановления газового датчика для одного или большего числа летучих соединений в газе, выбранных из сероводорода, метантиола и диметилсульфида, составляет менее 5 с или менее 3 с.

Время восстановления газового датчика определяется как промежуток времени, который необходим, чтобы сигнал датчика возвращался к его исходному значению после мгновенного изменения концентрации от определенной величины до нуля.

В соответствии с конкретным предпочтительным осуществлением время срабатывания, а также время восстановления датчика для одного или большего числа летучих соединений в газе и, в частности для одного или большего числа летучих соединений в газе, выбранных из сероводорода, метантиола и диметилсульфида, составляет менее 10 с.

В одном подходящем выгодном осуществлении настоящего изобретения газовый датчик выполнен с возможностью детектирования индивидуального газового компонента, такого как сероводород, метантиол или диметилсульфид.

В другом осуществлении газовый датчик выполнен с возможностью одновременного детектирования более чем одного компонента в газе. Другие, представляющие интерес компоненты, которые могут быть детектированы одновременно с сероводородом, метантиолом и диметилсульфидом, включают водород (H_2), пропан (C_3H_8), диоксид азота (NO_2), аммиак (NH_3), оксид азота (NO), диоксид серы (SO_2) и диоксид углерода (CO_2).

В предпочтительных осуществлениях газовый датчик в соответствии с настоящим изобретением содержит слоистую структуру, содержащую слой подложки, нагревательный слой и чувствительный слой.

Нагревательный слой функционирует в качестве нагревательного элемента, способного нагревать чувствительный слой. Нагревательный слой предпочтительно расположен между слоем подложки и чувствительным слоем. Например, нагревательный слой прилегает к слою подложки, прилегает к чувствительному слою или прилегает к слою подложки и к чувствительному слою.

Слой подложки предпочтительно содержит подложку из оксида кремния, подложку из оксида алюминия или подложку из оксида циркония, например подложку из оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. В конкретном предпочтительном осуществлении слой подложки представляет собой

кремниевую пластину.

В другом предпочтительном осуществлении газовый датчик в соответствии с настоящим изобретением содержит слоистую структуру, содержащую слой подложки, нагревательный слой, изолирующий слой и чувствительный слой.

Нагревательный слой и изолирующий слой предпочтительно расположены между слоем подложки и чувствительным слоем. Более предпочтительно изолирующий слой расположен между нагревательным слоем и чувствительным слоем. Изолирующий слой способствует уменьшению утечек тока и тем самым повышает чувствительность газового датчика.

Изолирующий слой предпочтительно прилегает к чувствительному слою.

Изолирующий слой предпочтительно представляет собой слой, выполненный из диоксида кремния. Предпочтительно толщина изолирующего слоя находится в интервале от 2 до 1000 нм, более предпочтительно - от 5 до 500 нм.

Указанная слоистая структура может дополнительно содержать датчик температуры. Датчик температуры предпочтительно примыкает к чувствительному слою.

Второй аспект настоящего изобретения относится к способу изготовления газового датчика, такого как описан выше, при этом указанный способ включает стадию получения чувствительного слоя путем физического осаждения из паровой фазы (PVD). В указанном методе физического осаждения из паровой фазы физический процесс используется для создания паров материала, который затем осаждается на подлежащей покрытию подложке. Предпочтительный метод физического осаждения из паровой фазы включает напыление.

В предпочтительных осуществлениях чувствительный слой формируют путем осаждения методом напыления, начиная от мишени для напыления из металлического вольфрама. Более предпочтительно чувствительный слой получают путем напыления (например, напыления на постоянном токе) чувствительного слоя, начиная с мишени для напыления из металлического вольфрама с использованием кислорода или комбинации из кислорода и аргона в качестве напыляющего газа. По меньшей мере часть вольфрама превращается в оксид вольфрама, например WO_3 или субстехиометрический или WO_3 с дефицитом кислорода.

В альтернативных осуществлениях чувствительный слой формируют посредством осаждения методом напыления (с использованием, например, высокочастотного напыления), начиная с мишени для напыления из оксида вольфрама, например, с использованием аргона в качестве напыляющего газа или с использованием комбинации из аргона и оксида в качестве напыляющего газа.

Напыление чувствительного слоя может включать (реактивное) напыление на постоянном токе или высокочастотное напыление.

Настоящее изобретение ниже будет описано в отношении конкретных осуществлений и со ссылкой на сопровождающие чертежи, однако изобретение не ограничивается этими конкретными осуществлениями. Следует отметить, что чертежи являются только схематическими изображениями, и размеры некоторых элементов могут быть на этих чертежах преувеличены и в целях иллюстрации не показаны в масштабе.

На фиг. 1 представлено схематическое изображение осуществления газового датчика 1 в соответствии с настоящим изобретением.

Газовый датчик 1 содержит чувствительный слой 2, первый и второй электроды 3 и нагревательный элемент 4. Указанные чувствительный слой 2, первый и второй электроды 3 и нагревательный элемент 4 предпочтительно осаждены на слой 5 подложки. Газовый датчик 1 дополнительно содержит датчик 6 температуры (не показан) и изолирующий слой 7.

Подложка 5 представляет собой, например, кремниевую пластину.

Чувствительный слой 2 содержит от 20 до 95 мас.% оксида вольфрама и от 5 до 80 мас.% элементарного вольфрама. Комбинация оксида вольфрама и элементарного вольфрама образует по меньшей мере 60 мас.% чувствительного слоя 2. Присутствие оксида вольфрама и элементарного вольфрама подтверждается результатами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS).

Чувствительный слой 2 имеет толщину приблизительно 200 нм и шероховатость, измеренную с помощью атомно-силовой микроскопии (AFM), составляющую 2,9 нм.

Первый и второй электроды 3 содержат, например, платину. Первый и второй электроды 3 предпочтительно отделены друг от друга промежутком, составляющим от 10 до 30 мкм. В качестве первого и второго электродов 3 могут быть подходящим образом использованы гребенчатые электроды.

Нагревательный элемент 4 содержит, например, платину и позволяет нагревать чувствительный слой 2 до рабочей температуры выше 100°C.

Датчик 6 температуры содержит, например, металлический слой, предпочтительно из платины.

Изолирующий слой 7 представляет собой, например, слой из SiO_2 , например слой SiO_2 , имеющий толщину 500 нм.

Изобретение дополнительно иллюстрируется приведенными ниже не ограничивающими примерами.

Примеры

Пример 1.

Газовый датчик в соответствии с настоящим изобретением был изготовлен так, как описано ниже. Подложка из кремния <100> р-типа размером 1×1 см была сначала очищена в растворе RCA-1 ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$) и затем очищена в растворе RCA-2 ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:6$). После этого кремниевая подложка была промыта деионизованной водой и погружена в разбавленный раствор HF для удаления любого оксида на поверхности.

На очищенной подложке был сформирован слой SiO_2 путем термического оксидирования в пирогенной печи с проведением процесса путем чередования сухого-мокрого-сухого оксидирования. Печь перед загрузкой в неё подложек сначала была плавно (с линейным увеличением температуры) нагрета до 600°C. Затем температура в печи была плавно повышена до 1100°C в атмосфере азота (расход азота 5 л/мин). После установления температуры в печи, равной 1100°C, продувка печи азотом была прекращена, и производили сухое оксидирование в течение 15 мин в атмосфере кислорода с расходом 5 л/мин с получением хорошей контактной поверхности между элементарным кремнием и сформированным оксидом кремния SiO_2 .

Поскольку скорость формирования слоя оксида, достигнутая посредством сухого оксидирования, была низкой, после сухого оксидирования проводили мокрое оксидирование в течение 3 ч в атмосфере водорода H_2 (расход 4 л/мин) и кислорода O_2 (расход 2 л/мин). Мокрое оксидирование приводит к более быстрому, но с более низким качеством, росту слоя оксида SiO_2 по сравнению с качеством слоя SiO_2 , полученного путем сухого оксидирования. В связи с этим осуществлялась другая стадия сухого оксидирования в течение 15 мин в атмосфере O_2 (расход 5 л/мин) для формирования SiO_2 поверх SiO_2 , сформированного посредством мокрого оксидирования. Затем температуру в печи плавно уменьшили до 500°C и образцы были выгружены из печи.

На оксидированную кремниевую подложку был осажден чувствительный слой, содержащий оксид вольфрама и элементарный вольфрам, с использованием напылительного магнетрона постоянного тока (TECPORT DC). Мишень для напыления представляла собой вольфрамовую (W) мишень размером 3". Расстояние между мишенью для напыления и оксидированной кремниевой подложкой было зафиксировано равным 7,5 см. Вакуумная камера была сначала вакуумирована до базового давления 6×10^{-6} Т. Затем в камеру был введен газ аргон (расход 200 см³/мин) для создания при осаждении давления 6×10^{-4} Т. К мишени подключили источник постоянного тока мощностью 100 Вт, затем было произведено предварительное напыление в течение 1200 с. Затем в вакуумную камеру был введен газообразный кислород (расход 200 см³/мин) с целью создания плазмы для осаждения оксида вольфрама. Чтобы подвергнуть образцы действию плазмы, была открыта заслонка мишени. Длительность времени осаждения составляла 2300 с, в результате чего был сформирован чувствительный слой толщиной 170 нм. Полученные образцы имели легкий розовый оттенок. Путем варьирования продолжительности времени осаждения может быть получен чувствительный слой различной толщины.

Для наложения электродов полученные образцы были подвергнуты стадии фотолитографии, стадии осаждения электрода и стадии взрывной литографии. При этом сначала образцы были очищены ацетоном и изопропанолом соответственно. После этого образцы были промыты деионизованной водой, затем была проведена продувка азотом и сушка. На следующей стадии образцы были подвергнуты термической обработке на горячей пластине при температуре 250°C в течение 15 мин для дегидратации.

Слой позитивного фоторезиста AZ 5214E был нанесен с помощью метода покрытия центрифугированием в режиме со скоростью вращения 500 об/мин в течение 5 с, со скоростью 4000 об/мин в течение 40 с и 500 об/мин в течение 5 с. Затем образцы немедленно были подвергнуты предварительной термической обработке в течение 1:10 мин при температуре 110°C и были оставлены в течение 2 мин для релаксации. После этого образцы были подвергнуты воздействию УФ-излучения через хромированный фотошаблон с рисунком гребенчатого конденсатора (IDC). Воздействие УФ-излучения осуществлялось с использованием установки одностороннего совмещения и экспонирования (EVG Mask Aligner). Доза УФ-излучения составляла 45 мДж/см². После воздействия УФ-излучения образцы в течение 25 с были проявлены с использованием проявителя Developer MF 26A и затем незамедлительно были погружены в воду. Наконец, образцы были промыты деионизованной водой и высушены путем продувки сухим газообразным азотом N_2 .

После проведения стадии фотолитографии образцы были загружены в магнетронную напылительную систему (магнетрон TECPORT) для напыления Ti/Pt.

Напыление было произведено из мишени Ti и Pt размером 3 дюйма при давлении 6×10^{-6} Т. Время варьирования изменяли в интервале от 10 с до 90 с, в результате были получены электроды толщиной в интервале от 10 до 90 нм. Расход газообразного аргона поддерживали равным 200 см³/мин. Осаждение Ti производилось в течение 40 с с использованием источника энергии постоянного тока мощностью 150 Вт. Осаждение Pt производили в течение 300 с с использованием источника энергии постоянного тока мощностью 35 Вт.

Для проведения процесса обратной взрывной литографии образцы размещали в чашке Петри, за-

полненной ацетоном и выдерживали в ультразвуковом аппарате в течение 1 мин. Это приводит к ускоренной обратной литографии металла, покидающего чистую структуру гребенчатого индикаторного электрода на верхней поверхности образцов. Затем образцы были промыты в изопропанол, после чего промыты в деионизованной воде и просушены потоком газообразного азота N_2 .

Сравнительный пример А.

Другой газовый датчик в соответствии с настоящим изобретением был изготовлен путем отмытки и оксидирования подложки из кремния р-типа таким же образом, что и в примере 1.

Далее на подложку из оксидированного кремния с помощью магнетрона радиочастотного (RF) напыления (TECPORT RF) был осажден чувствительный слой, содержащий оксид вольфрама. Мишень для напыления представляла собой мишень из оксида вольфрама (WO_3) размером 3 дюйма. Расстояние между мишенью напыления и подложкой из оксидированного кремния было зафиксировано равным 7,5 см. Вакуумная камера сначала была вакуумирована до базового давления 6×10^{-5} Т (тор). Затем газообразный аргон (расход 200 $см^3/мин$) был введен в камеру для создания при осаждении давления 6×10^{-3} Т. Для облучения мишени использовали радиочастотный источник мощностью 100 Вт, и было осуществлено предварительное напыление в течение 900 с. Чтобы подвергнуть образцы действию плазмы, была открыта заслонка мишени. Длительность осаждения составляла 1800 с, и в результате чувствительный слой имел толщину в интервале от 160 до 170 нм. Полученные образцы имели розоватый оттенок. За счет варьирования длительности осаждения могут быть получены чувствительные слои различной толщины.

После осуществления указанных действий образцы были подвергнуты стадии фотолитографии, стадии электродного отложения и стадии взрывной литографии, как в примере 1.

Пример 2.

Чувствительные слои датчиков в соответствии с примером 1 и сравнительным примером А были подвергнуты рентгеновскому анализу (XRD, Rigaku, Cu-K α), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS, Krotos, Al-K α radiation) и сканирующей электронной спектроскопии (Carl Zeiss FESEM) для определения и получения характеристик их структуры, химического состава, морфологии и распределения элементарного вольфрама в сравнении с оксидами вольфрама.

Спектры рентгенодифракционного анализа подтвердили моноклинную фазу WO_3 в обоих чувствительных слоях. Вычисленный размер зерен в обоих слоях составил приблизительно 10 нм. Спектры рентгенодифракционного анализа показали присутствие пиков вольфрама и оксида вольфрама в чувствительном слое, полученном напылением на постоянном токе в примере 1, в то время как для чувствительного слоя, полученного высокочастотным (радиочастотным) напылением в сравнительном примере А, наблюдались только пики оксида вольфрама. Это свидетельствует лишь о частичном превращении вольфрама в оксид вольфрама при напылении на постоянном токе.

Пример 3.

Чувствительность газового датчика в соответствии с примером 1 и сравнительным примером А для H_2S была испытана внутри газовой камеры с регулируемым нагреванием подложки. Атмосфера внутри газовой камеры строго регулировалась с помощью системы смешивания газа, использующей электронные регуляторы массового расхода. Измерения проводили с помощью источника-измерителя производства компании Keithley, объединяющего в одном корпусе источник и измеритель тока и напряжения (SMU-237).

Определяли быстродействие (отклик) газового датчика в соответствии с настоящим изобретением для случая снижения концентрации сероводорода, поддерживая в то же время температуру чувствительного слоя в интервале от 250 до 270°C. Результаты испытания быстродействия датчика представлены на фиг. 2 и фиг. 3.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Газовый датчик (1) для детектирования газового компонента, содержащий чувствительный слой (2), содержащий от 20 до 95 мас.% оксида вольфрама и от 5 до 80 мас.% элементарного вольфрама, при этом комбинация оксида вольфрама и элементарного вольфрама образует по меньшей мере 60 мас.% чувствительного слоя (2);
 - первый электрод и второй электрод (3), при этом указанные первый электрод и второй электрод (3) электрически соединены через чувствительный слой (2);
 - нагревательный элемент (4), способный нагревать чувствительный слой (2) до температуры по меньшей мере 150°C.
2. Газовый датчик (1) по п.1, в котором толщина чувствительного слоя (2) находится в интервале от 50 до 1000 нм.
3. Газовый датчик (1) по п.1 или 2, в котором чувствительный слой (2) имеет шероховатость поверхности менее 50 нм.
4. Газовый датчик (1) по любому из пп.1-3, дополнительно содержащий датчик (6) температуры, способный генерировать выходной сигнал, который является показателем температуры чувствительного

слоя (2).

5. Газовый датчик (1) по любому из пп.1-4, выполненный с возможностью детектирования одного или большего числа летучих сернистых соединений, выбранных из сероводорода, метантиола и диметилсульфида.

6. Газовый датчик (1) по п.5, выполненный с возможностью генерирования выходного сигнала, который является показателем концентрации одного или большего числа летучих сернистых соединений в газе, находящемся в непосредственном контакте с чувствительным слоем (2).

7. Газовый датчик (1) по п.5 или 6, в котором предел чувствительности детектирования для одного или большего числа летучих сернистых соединений составляет менее 50 частей на миллиард.

8. Газовый датчик (1) по любому из пп.5-7, который имеет время срабатывания для одного или большего числа летучих сернистых соединений менее 10 с.

9. Газовый датчик (1) по любому из пп.5-8, который имеет время восстановления для одного или большего числа летучих сернистых соединений менее 10 с.

10. Газовый датчик (1) по любому из пп.1-9, содержащий слоистый материал, содержащий

слой (5) подложки;

нагревательный слой (4);

изолирующий слой (7); и

чувствительный слой (2),

при этом нагревательный слой (4) и изолирующий слой (7) расположены между слоем (5) подложки и чувствительным слоем (2), а изолирующий слой (7) расположен между нагревательным слоем (4) и чувствительным слоем (2).

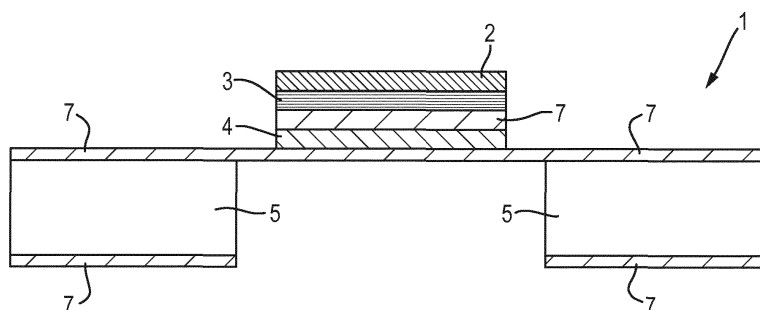
11. Газовый датчик (1) по п.10, в котором слой подложки представляет собой кремниевую пластину.

12. Газовый датчик (1) по п.10 или 11, в котором изолирующий слой (7) имеет толщину в интервале от 2 до 1000 нм и выполнен из диоксида кремния.

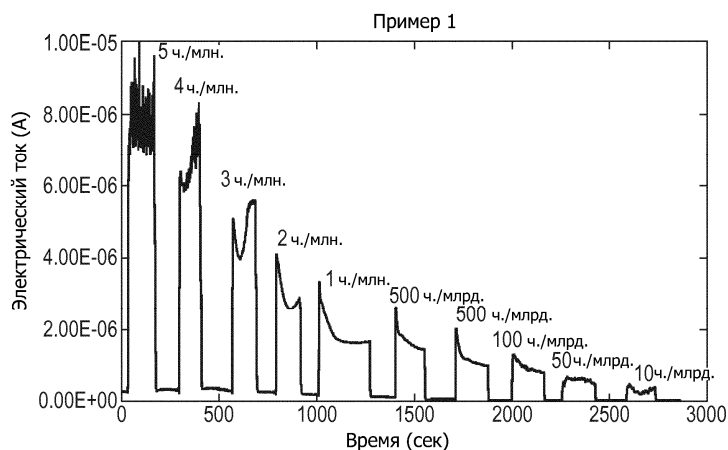
13. Газовый датчик (1) по любому из пп.10-12, в котором изолирующий слой (7) прилегает к чувствительному слою (2).

14. Способ изготовления газового датчика (1) по любому из пп.1-13, включающий осаждение чувствительного слоя с помощью метода физического осаждения из паровой фазы (PVD).

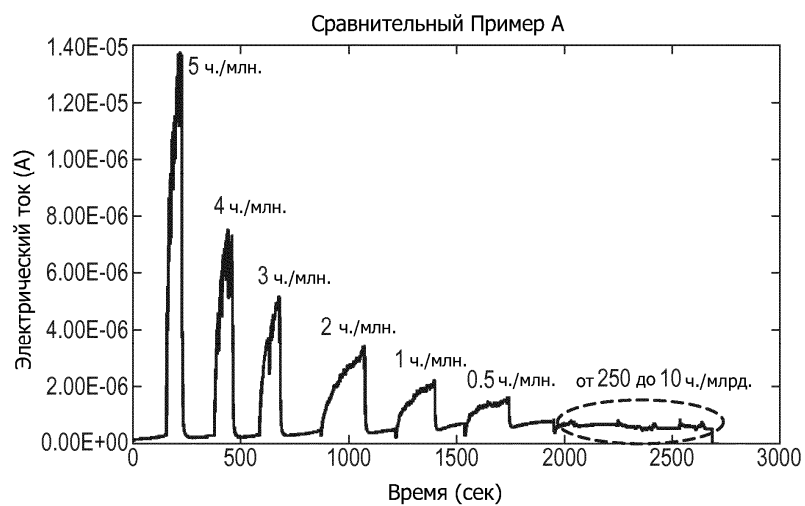
15. Способ по п.14, включающий осаждение чувствительного слоя путем напыления из вольфрамовой мишени или напыления из мишени из оксида вольфрама.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2