



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I706571 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：106131587

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 14 日

(51)Int. Cl. : **H01L31/02 (2006.01)****H01L31/0256(2006.01)****G01N1/22 (2006.01)**

(71)申請人：財團法人國家實驗研究院(中華民國) NATIONAL APPLIED RESEARCH LABORATORIES (TW)

臺北市大安區和平東路二段 106 號 3 樓

(72)發明人：薛丁仁 HSUEH, TING-JEN (TW)；蕭育仁 HSIAO, YU-JEN (TW)；林育德 LIN, YU-TE (TW)；李彥希 LI, YEN-HSI (TW)；陳永祥 CHEN, YUNG-HSIANG (TW)；謝嘉民 SHIEH, JIA-MIN (TW)

(74)代理人：蔡秀玫

(56)參考文獻：

TW 587165

TW I433270

TW I434037

TW 200519218A1

JP 2005-17242A

US 5866800

US 2006/0194332A1

審查人員：唐之凱

申請專利範圍項數：22 項 圖式數：7 共 31 頁

(54)名稱

氣體感測器之結構

(57)摘要

本發明係為氣體偵測器之結構，包含：氣體偵測器晶片，該晶片之感測材料背部係為一中空結構，感測材料下有一絕緣層，感測材料周圍有一微型加熱器，感測材料附著於感測電極上，感測材料為二金屬氧化物半導體或一金屬氧化物半導體和一反應層之粗糙表面之感測層的複合結構，其中該二金屬氧化物之間具有一界面層，其能夠增加本發明氣體感測效率；經由本發明所提供之氣體偵測器結構，可於矽基板上完成懸浮氣體感測結構，並能將晶片尺寸做到最小化。

The present invention provides a gas sensor comprising a gas sensing chip. A back of a sensing layer is a hollow structure. An insulating layer is set below the sensing layer. A micro heater is disposed surrounding the sensing layer. The sensing layer is adhered to two sensing electrode layers. The sensing layer is a complex structure including two metal oxide semiconductors, and further has a roughness surface. An interfacial layer is set between the two metal oxide layers for improving the gas sensing efficiency. The gas sensor according to the present invention provides the goal that a suspended gas sensing structure can be fabricated on a silicon substrate and the size of the gas sensing chip can be minimized.

指定代表圖：

符號簡單說明：

10 . . . 第一基板

20 . . . 介電層

30 . . . 加熱元件

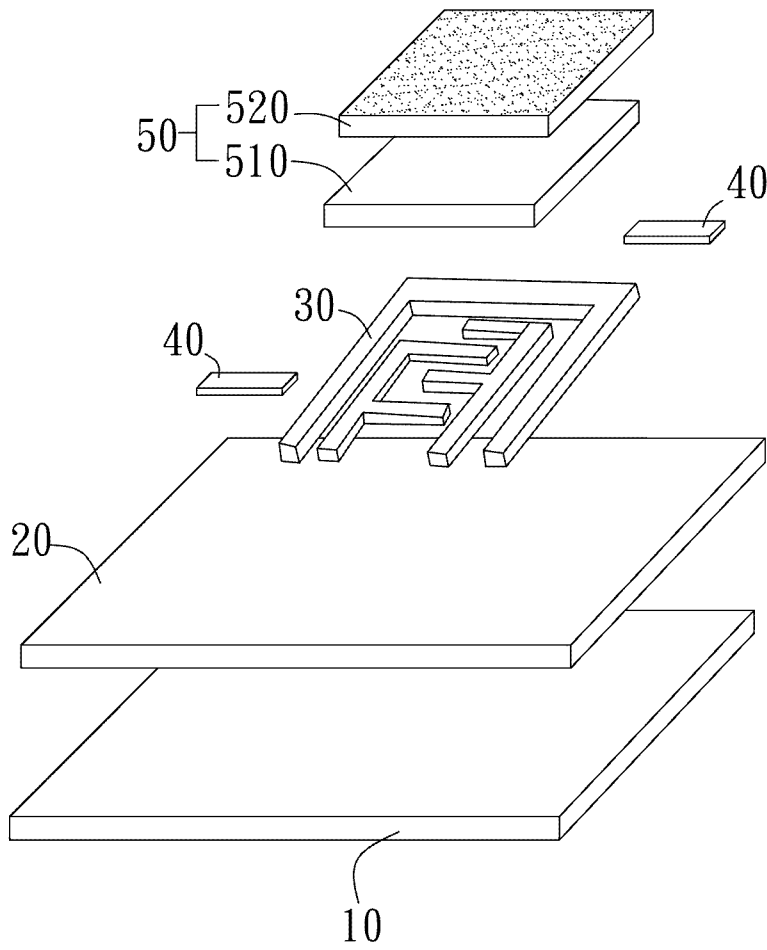
40 . . . 電極

50 . . . 感測層

510 . . . 第一金屬氧化  
化物層

515 . . . 粗糙之表面

520 . . . 反應層



第一圖

**公告本**

申請日: 106/09/14

I706571

**【發明摘要】**IPC分類: H01L 31/02 (2006.01)  
H01L 31/0256 (2006.01)  
G01N 1/22 (2006.01)**【中文發明名稱】** 氣體感測器之結構**【英文發明名稱】** MINIATURE GAS SENSOR STRUCTURE

**【中文】** 本發明係為氣體偵測器之結構，包含：氣體偵測器晶片，該晶片之感測材料背部係為一中空結構，感測材料下有一絕緣層，感測材料周圍有一微型加熱器，感測材料附著於感測電極上，感測材料為二金屬氧化物半導體或一金屬氧化物半導體和一反應層之粗糙表面之感測層的複合結構，其中該二金屬氧化物之間具有一界面層，其能夠增加本發明氣體感測效率；經由本發明所提供之氣體偵測器結構，可於矽基板上完成懸浮氣體感測結構，並能將晶片尺寸做到最小化。

**【英文】**

The present invention provides a gas sensor comprising a gas sensing chip. A back of a sensing layer is a hollow structure. An insulating layer is set below the sensing layer. A micro heater is disposed surrounding the sensing layer. The sensing layer is adhered to two sensing electrode layers. The sensing layer is a complex structure including two metal oxide semiconductors, and further has a roughness surface. An interfacial layer is set between the two metal oxide layers for improving the gas sensing efficiency. The gas sensor according to the present invention provides the goal that a suspended gas sensing structure can be fabricated on a silicon substrate and the size of the gas sensing chip can be minimized.

【指定代表圖】 第一圖

【代表圖之符號簡單說明】

- 10 第一基板
- 20 介電層
- 30 加熱元件
- 40 電極
- 50 感測層
- 510 第一金屬氧化物層
- 515 粗糙之表面
- 520 反應層

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 微型氣體感測器及其製造方法

### 【技術領域】

【0001】本發明係關於一種氣體感測器及其製造方法，特別是指一種微型之氣體感測器及其製造方法。

### 【先前技術】

【0002】隨著社會商業化及工業化的演進，越來越多的室內空間被闢建以及越來越多的載具被使用，提供了人們休憩、工作及通勤之所需，然而，當人們處於該些密閉之室內空間時，該些空間往往會因為空氣的不流通而導致有害氣體的濃度累積，輕則影響該空間內人們的生活品質，重則可能直接對人體造成危害，一般而言，室內二氧化碳濃度在1,000ppm以下時一般係認定為正常且通風良好之濃度值，當室內二氧化碳濃度提升到1,000ppm~2,000ppm時則可能導致氧氣不足、令人困倦、足以引起煩躁之情況，當室內二氧化碳濃度進一步提升到2,000ppm~5,000ppm時，則會開始造成人體的不適，包含頭痛、嗜睡，並伴有精力不集中、注意力下降、心跳加速和輕微噁心的現象，而在室內二氧化碳濃度大於5,000 ppm時，暴露在其中可能會嚴重缺氧，導致永久性腦損傷、昏迷甚至死亡。而在日常生活實際測量中，人們日常活動的空間會因室內空調的換氣效果不足或空間中人數過多等因素，使二氧化碳濃度的實測值能達到2,000ppm~3,000ppm左右，已是會讓人開始嗜睡並造成些許之微微不適的情況，此時若無進一步的對室內二氧化碳濃度進行管控，則可能會導致室內二氧化碳濃度之繼續攀升，使空間內的人們暴露於危險之中，

【0003】另一方面，一氧化碳亦係為人們日常生活中需要多加留意管控其濃度之氣體，由於一氧化碳係為一種無色無味且經由含碳物質的燃燒不完全所生成的化學物質，因此於我們的生活當中所發生之天然氣瓦斯燃燒的不完全或機車排氣燃燒的不完全等等情況，皆仍使我們於生活環境中接觸到一氧化碳，有相當密切的關係。而一氧化碳由於與人體的血紅蛋白的親和力較氧氣與血紅蛋白的親和力高出兩三百倍之多，因此當人體吸入一氧化碳時，一氧化碳將會與人體內的氧氣競爭結合於血紅蛋白上的機會，取代氧氣與血紅蛋白結合，造成人體血液的含氧量降低，使人們在察覺不到異狀的情況下，逐漸喪失意識、昏迷進而因心臟及腦受損導致死亡，有鑑於一氧化碳中毒對性命造成危害，密閉空間對於一氧化碳濃度升高的早期發現是相當重要的一個關鍵。

【0004】目前一般坊間所使用的氣體感測器，主要係為紅外線式類型之氣體感測器，其係以紅外線提供能量激發氣體，以產生溫度、位移或頻率等變化，藉由紅外線被氣體吸收的程度，並檢測特徵吸收峰位置的吸收情況，以判斷氣體的種類及濃度。藉由紅外線感測氣體，雖然測量結果準確率高，但其相當容易受到周圍溫度之影響，且體積大、價格高、不易微型化，在使用推廣上造成一定程度的困難。

【0005】另外，另有一種氣體感測器係以半導體形式進行氣體之偵測，其係將金屬氧化材料燒結為半導體，利用發熱器保持高溫的狀態下，使半導體金屬氧化物與可燃性氣體接觸，以期望電阻變化與氣體濃度呈現一定關係以達到一氧化碳氣體偵測之效果，經由此一方式進行監測，雖然裝置簡單，但其仍容易受溫度及濕度影響其線路，且易受到半導體的熱電效應影響，干擾偵測器的準確率。

【0006】基於上述內容，可以了解到氣體濃度探測對於室內空間的安全性有極大的關聯，但目前坊間的氣體感測器都有其使用上的限制，因此，如何提供一種微型且準確的氣體感測器，即成為此領域亟欲突破之技術門檻。

#### 【發明內容】

【0007】本發明之主要目的，係提供一種微型氣體感測器，該微型氣體感測器體積小，偵測反應靈敏，可廣泛利用於各種密閉空間、攜帶裝置或載具等，利用性高。

【0008】本發明之另一目的，係提供一種微型氣體感測器，該微型氣體感測器使用之感測材料靈敏度高，可有效降低感測層進行感測時所需要之溫度，避免熱能對於在感測過程中帶來之不良影響。

【0009】本發明之再一目的，係提供一種微型氣體感測器的製造方法，利用此一方法，可將感測材料披覆於基材上，並使該感測材料具良好附著性與厚度控制。

【0010】為了達到上述之目的，本發明揭示了一種微型氣體感測器，其包含一基板，該基板上設置有一介電層，其中該介電層包含一加熱元件及二電極，另外提供一感測層，其係設置於該加熱元件之上並與該二電極相連接，且該感測材料層係為一金屬氧化物層及一反應層所組成，其中該反應層係設置於該金屬氧化物層之上，該反應層之表面為一粗糙面。

【0011】本發明之一實施例中，其亦揭露該加熱裝置及該二電極可進一步設置於該介電層之上。

【0012】本發明之一實施例中，其亦揭露該基板係為不連續結構，使該介電層係架空於該基板之上，產生未與該基板直接接觸之一散熱區域。

【0013】本發明之一實施例中，其亦揭露該反應層之材料係為選自於碳酸鏷及奈米金所構成之組合中之一者。

【0014】本發明之一實施例中，其亦揭露該金屬氧化物層之材料係為選自於氧化鎢、氧化鋅及氧化錫所構成之組合中之一者。

【0015】本發明之一實施例中，其亦揭露該加熱元件之材料係為選自於鈦、鉑、銀及鉭所構成之組合中之一者。

【0016】本發明之一實施例中，其亦揭露該介電層之材料係為選自於氮化矽、氧化矽或氮氧化矽所構成之組合中之一者及其任意之組合。

【0017】為了達到上述之目的，本發明另外揭示了一種微型氣體感測器，其係為一半導體式之氣體感測器，包含一基板、一介電層一加熱元件、二電極及一感測層，其係設置於該加熱元件之上並與該二電極相連接，且該感測層具有一第一金屬氧化物層及一第二金屬氧化物層，其中該第二金屬氧化物層係設置於該第一金屬氧化物層之上，該第一金屬氧化物層以及該第二金屬氧化物層之材料分別為氧化錫及氧化鎢。

【0018】本發明之一實施例中，其亦揭露該第二金屬氧化物層之表面為一粗糙面。

【0019】本發明之一實施例中，其亦揭露該加熱元件及該二電極可進一步設置於該介電層之上，其中該加熱元件之材料係為選自於鈦、金、鉑、銀及鉭所構成之組合中之一者。

【0020】本發明之一實施例中，其亦揭露該基板係為不連續結構，使該介電層係架空於該基板之上，產生未與該基板直接接觸之一散熱區域。

【0021】本發明之一實施例中，其亦揭露該感測層上更設置一反應層。

【0022】本發明之一實施例中，其亦揭露該加熱元件及該二電極可進一步設置於該介電層之上。



【0023】本發明之一實施例中，其亦揭露該介電層之材料係為選自於氮化矽、氧化矽或氮氧化矽所構成之組合中之一者及其任意之組合。

【0024】本發明之一實施例中，其亦揭露該第一氧化物金屬層之表面更包含一奈米金屬層，該奈米金屬層係設置於該第一金屬氧化物層之表面上。

【0025】本發明之一實施例中，其亦揭露該第一氧化物金屬層與該第二金屬氧化物層之間具有一界面層。

【0026】本發明之一實施例中，其亦揭露該界面層係經由該第一金屬氧化物層與該第二金屬氧化物層之氧化鎢與氧化鋅之熱擴散與相變化反應後，而形成具有氧化鎢與氧化鋅之混合材料。

【0027】為了達到上述之目的，本發明另外揭示了一種微型氣體感測器，其係為一半導體式之氣體感測器，其包含一基板，至少一介電層，該介電層係設置於該基板之上並包含一加熱元件及二電極，以及一感測層，其係設置於該加熱元件之上並與該二電極相連接，且該感測層係為至少為一第一金屬氧化物層所組成，且該介電層之應力係介於1MPa至20MPa。

【0028】本發明之一實施例中，其亦揭露該感測層之材料為氧化鋅或氧化鎢之材料。

【0029】本發明之一實施例中，其亦揭露該介電層係之材料為選自於氮化矽、氧化矽或氮氧化矽所構成之組合中之一者及其任意之組合。

【0030】本發明之一實施例中，其亦揭露該第一金屬氧化物層之表面為粗糙之表面。

【0031】本發明之一實施例中，其亦揭露該第一氧化物金屬層之表面更包含一奈米金屬層，該奈米金屬層係設置於該第一金屬氧化物層之表面上。

【0032】本發明之一實施例中，其亦揭露該奈米金屬層之材料為鈦、金、鉑、銀、鈮及鉭所構成之組合中之一者。

【0033】本發明之一實施例中，其亦揭露該介電層之厚度介於2000埃至25000埃之間。

### 【圖式簡單說明】

#### 【0034】

第一圖：其係為本發明之一較佳實施例之側視分解圖；

第二圖：其係為本發明之另一較佳實施例之剖視圖；

第三A圖至第三C圖：其係為本發明之一較佳實施例之氣體偵測功效示意圖。

第四圖：其係為本發明之第二實施例之側視分解圖；

第五圖：其係為本發明之第二實施例之剖視圖；

第六圖：其係為本發明之第二實施例之氣體偵測功效示意圖；以及

第七圖：其係為本發明之第三實施例之剖視圖。

### 【實施方式】

【0035】為使 貴審查委員對本發明之特徵及所達成之功效有更進一步之瞭解與認識，謹佐以較佳之實施例及配合詳細之說明，說明如後：

【0036】在本發明中，針對目前氣體感測器體積大、價格高、不易微型化且準確率不足的情況，提供一種新穎的微型氣體感測器結構。利用半導體式結構作為該微型氣體感測器之基礎，可有效的縮減氣體感測器所需之體積，增加其應用性，此外，藉由設置反應層，其材料為碳酸鏷或奈米金作為半導體式氣體感測器之感測材料或者設置二金屬氧化層，其材料為氧化鋅或氧化鎢作為半導體式氣體感測器之感測材料，以針對不同氣體做感測，亦能有效提高氣體感測器之感測靈敏度，提高該氣體感測器之準確度。

【0037】因此，本發明提供一新穎之微型氣體感測器結構，係以半導體式氣體感測器結構為基礎，該半導體結構包含有一加熱感測元件，設置一感測材料層於該加熱元件之上時，該感測層之反應層具有碳酸鏽或奈米金可藉由與氣體接觸並發生反應後產生游離電子，由於碳酸鏽或奈米金與氣體接觸的反應相當敏感，因此其產生的電位變化容易被加熱感測元件接量測，且藉由其電阻值的變化推估氣體濃度，達到高靈敏度的檢測目的。

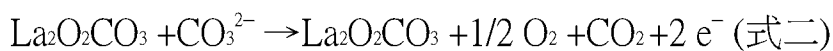
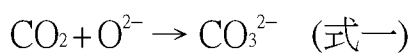
【0038】下針對本發明之微型氣體感測器所包含之元件以及性質進行進一步之說明：

【0039】請參閱第一圖，其係為本發明之第一實施例之微型氣體感測器之側視分解圖。如圖所示，本發明提供一基板10以及一介電層20，該介電層20係設置於該基板10之上，其中，該介電層20包含有一加熱元件30及二電極40，接著，設置一感測層50於該加熱元件30之上，且該感測層50係與該二電極40相連接，該感測層50係為一第一金屬氧化物層510及一反應層520所組成，其中該反應層520係設置於該第一金屬氧化物層510之上，且該反應層520之表面為一粗糙之表面515，其係為了增加檢測氣體之接觸面積，增加反應效率。

【0040】基於上述之感測器結構，本發明所提供之氣體感測器可藉由提供不同的反應層材料，而可對不同的氣體進行感測，以下將一一進行說明。

【0041】本發明所提供之微型氣體感測器，當該反應層520之材料係為碳酸鏽時，可用以針對二氧化碳氣體進行偵測，其係因為當空氣中的氧離子( $O^{2-}$ )與高濃度的二氧化碳進行反應時會形成碳酸根離子( $CO_3^{2-}$ )（如式一所示），此時，該碳酸根離子將會與該反應層之碳酸鏽接觸並進行反應，生成碳酸鏽、氧氣、二氧化碳及游離電子（如式二所示），此時，所分離的游離電子將使該感測層50之表面導電性增加進而使電阻率下降，同時該電阻值具

有隨環境中二氧化碳濃度的增加而下降的現象，藉由此一變化推估環境中二氧化碳之濃度，進而達到本發明氣體感測器之設置目的。另外，當空氣中的二氧化碳濃度下降時，環境中游離的碳酸根離子含量將不足以與該反應層之碳酸鏷進行反應產生電子，此時，於感測過程中游離至該感測層50之游離電子將回到該反應層，而感測器之電阻值將回復至起始之狀態，用以準備進行下一次的氣體濃度感測。



**【0042】**另外，當本發明所提供之微型氣體感測器，當該反應層520之材料係為奈米金時，則係可用以針對一氧化碳氣體進行偵測。當通入一氧化碳氣體並隨著溫度上升時，一氧化碳會分解成二氧化碳及游離電子（如式四所示），所分離的游離電子亦會使該感測層50之表面導電性增加進而使電阻率下降，同樣產生電阻值具有隨濃度的增加而下降的現象，進而有效檢測環境中一氧化碳之濃度。



**【0043】**如前所述之微型氣體感測器，其中，本發明所提供之該基板10係用以承載該半導體式微型氣體感測器，為使晶片於製備過程中維持基板材料之基本物理性質，不因製備過程中之高溫而改變，係選用於高溫操作環境下具有充分穩定性之基板材料進行製備。同時，為避免基板材料影響整

體晶片結構之導電性，進而誤導氣體感測結合後之導電表現，因此該基板材料應不具導電性，基於上述之性質，本發明所提供之基板10可進一步選自於玻璃、矽及石英所組成之群組中之一者或為其任意之組合。

【0044】如前所述之微型氣體感測器，其中，本發明所揭露之該介電層20係用以作為半導體之多層結構之電氣隔離之用，以提高該微型氣體感測器之感測效率，該介電層20之材料在大部分情況下係為絕緣體，當存在外加電場時，其所包含的電子、離子、或分子會因而產生極化，藉以增加該微型氣體感測器之電容量。基於上述之性質，本發明所提供之介電層20可進一步選自氮化矽、氧化矽或氮氧化矽中之一者及其任意之組合。較佳者，係使用氮化矽及氧化矽，且該氮化矽材料係披覆於該氧化矽材料之上。

【0045】承續上段所述，本發明所揭露之該介電層20包含有一加熱元件30及二電極40，該加熱元件30及該二電極40係可埋設於該介電層20之中，亦可直接設置於該介電層20之上，該加熱元件30係與一電源相連接，用以接收該電源之電能並將其轉換成熱能，以提供本發明之氣體感測器檢測氣體之用，而為使其提供之熱能穩定，本發明所提供之該加熱元件30之材料係以貴金屬為首選，基於上述之性質，該加熱元件30之材料係選自於鈦、鉑、金、銀及鉭所構成之組合中之一者。另外，該二電極40係與該加熱元件30以電性隔離之方式進行設置，且該二電極40係與該感測層50相連接，以量測該感測層50經由反應所產生之電流及電位變化量，以進行環境中氣體濃度含量之判斷。

【0046】如前所述之微型氣體感測器，其中，本發明所提供之該感測層50係用以接觸監測環境中的目標氣體並進行反應，當目標氣體與該感測層50之材料接觸並進行反應時，會產生游離電子造成該感測層50之電位變化並產生電流，再經由與該感測層50連接之該二電極40進行量測以達到氣體感

測之目標。該感測層50包含有一第一金屬氧化物層510及一反應層520，其中該反應層520之材料及其與目標氣體之反應過程皆已於前述內容提供，於此不再贅述；此外，本發明所提供之該第一金屬氧化物層510，係作為導體用以傳遞電子之用，為使其傳遞電子的功能更為迅速及敏銳，本發明所提供之該金屬氧化物層510係使用單一物質進行設置，基於上述之內容，本發明所提供之該第一金屬氧化物層510係選自氧化鎢、氧化鋅及氧化錫所構成之組合中之一者及其任意之組合，其中氧化鎢材料可為三氧化鎢( $WO_3$ )，氧化錫材料可為二氧化錫( $SnO_2$ )。

【0047】請參閱本發明圖示之第二圖，其係為於本發明所提供之另一較佳實施例，如圖所示，該氣體感測器之該基板10係為不連續之結構，藉由此一設計，該介電層20係架空於該基板10之上，產生未與該基板10直接接觸之一散熱區域201，藉由該散熱區域201之設置，使該介電層20於進行氣體感測之作用時，得以有效調節因該加熱元件30所產生之熱能，使該氣體感測器整體溫度不至於過高，如此一來不僅可以減少熱電效應之產生，增加氣體感測器的量測穩定度及準確度。

【0048】以下，以具體實施之範例作為此發明之組織技術內容、特徵及成果之闡述之用，並可據以實施，但本發明之保護範圍並不以此為限。

【0049】[實施例1] 含鑰化合物微型氣體感測器結構性質測試

【0050】請參照第三A圖，其係為本發明所提供之含鑰化合物微型氣體感測器進行二氧化碳氣體感測時，其感測時間及電阻變化之示意圖，如圖所示，前120秒時，感測環境中的二氧化碳濃度係為600ppm，在接下來的十分鐘內，依每次增加400ppm二氧化碳的方式提高感測環境中的二氧化碳濃度七次，並觀察含鑰化合物微型氣體感測器之電阻值變化；從圖中可以觀察到，每提高一次感測環境中的二氧化碳濃度，該氣體感測器的電阻值即會快速

下降到達一穩定值，並維持於該穩定值直到下一次提高感測環境中的二氧化碳濃度，且起始電阻值與最終電阻值之差異可達六萬歐姆，顯見該氣體感測器其氣體感測能力之穩定及感測範圍之寬廣；最後，當將二氧化碳氣體停止供應，使感測環境中的二氧化碳濃度回復起始狀態時，該氣體感測器之電阻值亦能在很短的時間內回復至初始值，且其電阻值與感測開始前之電阻值差異不大，足見此一氣體感測器之高量測穩定度。

**【0051】**請參照第三B圖，其係為本案所提供之含鏷化合物微型氣體感測器與現有技術下之二氧化碳感測器之量測結果比較圖，方形點之數據係為目前市售之二氧化碳氣體感測器所測得之內容，圓形點的則係本發明所提供之含鏷化合物微型氣體感測器所測得之內容，如圖所示，本發明所提供之氣體感測器，其不僅能在較大的二氧化碳濃度範圍下進行感測，且更能準確的反應出環境中實際的二氧化碳濃度，顯見本發明所提供之含鏷化合物微型氣體感測器確實能突破現有技術的技術門檻，提供更為靈敏且有效的二氧化碳氣體感測器。

**【0052】** [實施例2] 奈米金微型氣體感測器結構性質測試

**【0053】**請參照第三C圖，其係為本發明所提供之奈米金微型氣體感測器於不同退火時間條件下，其於一氧化碳環境中，微型氣體感測器功率與靈敏度變化之趨勢圖，如圖所示，當該含金金屬層未經由退火步驟(即秒數為零)處理時，由於該含金金屬層不會形成奈米金點，故當微型氣體感測器進行操作(即感測器加熱功率上升)時，其感測氣體之能力並不會隨之提升；另外，其他經由不同退火時間所製備而成之氣體感測器，雖然不同條件下所製備之氣體感測器皆具有相類似的電阻率改變趨勢，但經退火步驟處理時間30秒所製備之微型氣體感測器不僅具有最大的靈敏度(~35%)，且變化趨勢也較退火步驟處理時間15秒及60秒之組別更為穩定，顯見其奈米金點之

分布係最為完整適當，得以吸附較多一氧化碳，並於量測範圍中得到最高且最準確之數值。

【0054】接著，請參閱第四圖，其係為本發明之第二實施例之微型氣體感測器之側視分解圖。如圖所示，本發明提供一基板10以及一介電層20，該介電層20係設置於該基板10之上，其中，該介電層20包含有一加熱元件30及二電極40，接著，設置一感測層50於該加熱元件30之上，且該感測層50係與該二電極40相連接，該感測層50係為一第一金屬氧化物層510及一第二金屬氧化物層530所組成，且該第一金屬氧化物層510係設置於該第二金屬氧化物層530之上，其中該第一金屬氧化物層510與該第二金屬氧化物層530之間，更具有一界面層535(interface layer)，該界面層535係將該第一金屬氧化物層510與該第二金屬氧化物層530進行400-600度退火後，經由熱處理之熱擴散反應以及相變化反應的關係，將該第一金屬氧化物層510及該第二金屬氧化物層530間之接合面透過熱處理之方式，而形成該界面層535於該第一金屬氧化物層510與該第二金屬氧化物層530之間，其厚度約為20-80奈米(nm)。

【0055】其中，該第一金屬氧化物層510之材料為氧化鎢，該第二金屬氧化物層530之材料為氧化錫，其中該第一金屬氧化物層以及該第二金屬氧化物層之材料係可選自於氧化鎢、氧化鋅及氧化錫所構成之組合中之一者，其中氧化鎢材料可為三氧化鎢( $WO_3$ )，氧化錫材料可為二氧化錫( $SnO_2$ )該第一金屬氧化物層510之表面為一粗糙之表面515，其係為了增加感測器之感測氣體之面積，增加感測效率。該第一金屬氧化物層510及該第二金屬氧化物層530形成該感測層50，該感測層50之厚度0.1-2um，經由上述二層金屬氧化物層之結構，其係用來偵測氨氣之濃度，其中更可再加上一奈米金屬層60催化在該感測層50之表面，增加其反應效率。或者，於該感測層50更設置該反應層520，增加其對氣體之偵測效率，其中該反應層520之材料係為碳



酸鏽時，可用以針對二氧化碳氣體進行偵測，其係因為當空氣中的氧離子( $O^2$ )與高濃度的二氧化碳進行反應時會形成碳酸根離子( $CO_3^{2-}$ )，此時，該碳酸根離子將會與該反應層之碳酸鏽接觸並進行反應，生成碳酸鏽、氧氣、二氧化碳及游離電子，此時，所分離的游離電子將使該感測層50之表面導電性增加進而使電阻率下降，同時該電阻值具有隨環境中二氧化碳濃度的增加而下降的現象，藉由此一變化推估環境中二氧化碳之濃度，進而達到本發明氣體感測器之設置目的，此外，本實施例之該界面層535將該第一金屬氧化層510為氧化鎢以及該第二金屬氧化物層530為氧化錫其經由熱處理之方式，於該第一金屬氧化層510與該第二金屬氧化物層530間產生該界面層535，經由二次離子譜分析(SIMS)對該第一金屬氧化層與該第二金屬氧化物層間之縱深元素分析，驗證其存在一層具有二化合物之該界面層535，其中該二化合物為氧化鎢及氧化錫，其厚度約為20-80nm，經由該535其有助於該第一金屬氧化物層510與該第二金屬氧化物層530之間更緊密地結合，並有助於電子的傳導至底層之該電極40，經由該界面層535之傳導，能夠更有效地偵測氨氣的濃度。

**【0056】**承上所述，本發明所提供之該基板10係用以承載該半導體式微型氣體感測器，為使晶片於製備過程中維持基板材料之基本物理性質，不因製備過程中之高溫而改變，係選用於高溫操作環境下具有充分穩定性之基板材料進行製備。同時，為避免基板材料影響整體晶片結構之導電性，進而誤導氣體感測結合後之導電表現，因此該基板10材料應不具導電性，基於上述之性質，本發明所提供之該基板10可進一步選自於玻璃、矽及石英所組成之群組中之一者或為其任意之組合。

**【0057】**如前所述之微型氣體感測器，其中，本發明所揭露之該介電層20係用以作為半導體之多層結構之電氣隔離之用，以提高該微型氣體感測器

之感測效率，該介電層20之材料在大部分情況下係為絕緣體，當存在外加電場時，其所包含的電子、離子、或分子會因而產生極化，藉以增加該微型氣體感測器之電容量。基於上述之性質，本發明所提供之介電層20可進一步選自氮化矽、氧化矽或氮氧化矽中之一者及其任意之組合。較佳者，係使用氮化矽及氧化矽，且該氮化矽材料係披覆於該氧化矽材料之上。

**【0058】**承上所述，本發明所揭露之該介電層20包含有一加熱元件30及二電極40，該加熱元件30及該二電極40係可埋設於該介電層20之中，亦可直接設置於該介電層20之上，該加熱元件30係與一電源相連接，用以接收該電源之電能並將其轉換成熱能，以提供本發明之氣體感測器檢測氣體之用，而為使其提供之熱能穩定，本發明所提供之該加熱元件30之材料係以貴金屬為首選，基於上述之性質，該加熱元件30之材料係選自於鈦、鉑、金、銀及鈿所構成之組合中之一者。另外，該二電極40係與該加熱元件30以電性隔離之方式進行設置，且該二電極40係與該感測層50相連接，以量測該感測層50經由反應所產生之電流及電位變化量，以進行環境中氣體濃度含量之判斷。

**【0059】**承上所述之微型氣體感測器結構，該感測層50係用以接觸監測環境中的目標氣體並進行反應，當目標氣體與該感測層50之材料接觸並進行反應時，會產生游離電子造成該感測層50之電位變化並產生電流，再經由與該感測層50連接之該二電極40進行量測以達到氣體感測之目標。該感測層50包含有該第一金屬氧化物層510及該第二金屬氧化物層530，其中該第二金屬氧化物層530之材料及其與目標氣體之反應過程皆已於前述內容提供，於此不再贅述；此外，本發明所提供之該第一金屬氧化物層510，係作為導體用以傳遞電子之用，為使其傳遞電子的功能更為迅速及敏銳，本發明所提供之該第一金屬氧化物層510係使用單一物質進行設置，基於上述之

內容，本發明所提供之該第一金屬氧化物層510係選自氧化鎢、氧化鋅及氧化錫所構成之組合中之一者及其任意之組合，且氧化鎢材料可為三氧化鎢( $WO_3$ )，氧化錫材料可為二氧化錫( $SnO_2$ )。

【0060】請參閱本發明圖示之第五圖，其係為於本發明所提供之第二實施例，如圖所示，該氣體感測器之該基板10係為不連續之結構，藉由此一設計，該介電層20係架空於該基板10之上，產生未與該基板10直接接觸之一散熱區域201，藉由該散熱區域201之設置，使該介電層20於進行氣體感測之作用時，得以有效調節因該加熱元件30所產生之熱能，使該氣體感測器整體溫度不至於過高，如此一來不僅可以減少熱電效應之產生，增加氣體感測器的量測穩定度及準確度。

【0061】以下，以具體實施之範例作為此發明之組織技術內容、特徵及成果之闡述之用，並可據以實施，但本發明之保護範圍並不以此為限。

【0062】[實施例3] 二金屬氧化層之氣體感測器結構性質測試

【0063】請參照第六圖，其係為本發明所提供之含有該第一金屬氧化物層510以及該第二金屬氧化物層530之微型氣體感測器進行氨氣氣體感測時，其感測時間及電流變化之示意圖，如圖所示，前100秒時，感測環境中的氨氣濃度係為50ppb，在接下來的500秒內，依每次增加100ppb氨氣的方式提高感測環境中的氨氣三次，並觀察該第一金屬氧化物層510以及該第二金屬氧化物層530之微型氣體感測器之電流值變化；從圖中可以觀察到，每提高一次感測環境中的氨氣濃度，該氣體感測器的電流值即會快速上升到達一穩定值，並維持於該穩定值直到下一次提高感測環境中的氨氣濃度，且起始電流值與最終電流值之差異可達0.000001安培，顯見該氣體感測器其氣體感測能力之穩定及感測範圍之寬廣。

【0064】請繼續參閱第七圖，其係為本發明之第三實施例之微型氣體感測器之剖視圖。如圖所示，本發明提供一基板10、至少一介電層20，該介電層20係設置於該基板10之上，其中，該介電層20上包含有一加熱元件30及二電極40，接著，設置一感測層50於該加熱元件30之上，且該感測層50係與該二電極40相連接，該感測層50係至少為一第一金屬氧化物層510所組成，此外，該介電層之厚度介於2000埃至25000埃之間，該介電層之應力係介於1MPa至20MPa之間。

【0065】其中，該感測層50之材料為氧化鎢、氧化錫或氧化鋅，其中該氧化鎢材料可為三氧化鎢( $\text{WO}_3$ )，氧化錫材料可為二氧化錫( $\text{SnO}_2$ )，且該感測層50之表面為一粗糙之表面515，其係為了增加感測器之感測氣體之面積，且該感測層50之表面更包含一奈米金屬層60，該奈米金屬層60係設置於該感測層50之表面上，且該奈米金屬層60之材料為鈦、金、鉑、鈮、銀及鈿所構成之組合中之一者。經由上述感測層之結構，其可用來偵測氨氣之濃度，並藉由該感測層50之該第一金屬層510之該粗糙之表面515以及該奈米金屬層60之結構，增加其偵測氨氣之感測效率。

【0066】承上所述，該介電層20係用以作為半導體之多層結構之電氣隔離之用，以提高該微型氣體感測器之感測效率，該介電層20之材料在大部分情況下係為絕緣體，當存在外加電場時，其所包含的電子、離子、或分子會因而產生極化，藉以增加該微型氣體感測器之電容量。基於上述之性質，本發明所提供之介電層20可進一步選自氮化矽、氧化矽或氮氧化矽。較佳者，係使用氮化矽及/或氧化矽，且該氮化矽材料係披覆於該氧化矽材料之上，其中該基板10上設置該介電層20能夠使該介電層20上之該感測層50不易破裂，此外，該基板10係為不連續之結構，藉由此一設計，該介電層20係架空於該基板10之上，產生未與該基板10直接接觸之一散熱區域201，且

藉由該架空之結構，使其不會產生皺摺或加熱不均的問題，其中，該介電層20為二層以上之結構時，該介電層20所受到壓縮應力以及伸張應力，能夠藉由雙層之該介電層20之結構產生應力平衡，使得雙層之該介電層20之殘留應力會小於單層之該介電層20之殘留應力。

【0067】綜上所述，本發明確實提供一具高度穩定度之微型氣體感測器及其製備方法，藉由於半導體結構上設置不同材料之感測層，得以有效地針對感測環境內的不同氣體進行監測，本發明揭示以碳酸鏷以偵測二氧化碳，以奈米金偵測一氧化碳，透過本發明之氣體感測器結構利用半導體製程技術，藉此縮小氣體感測器之體積，解決目前氣體感測器，特別是二氧化碳氣體感測器，其體積大、價格高、不易微型化的情況，可有效的縮減氣體感測器所需之體積，增加其應用性，以提供一種新穎的微型氣體感測器結構。此外，利用氧化鎢( $WO_3$ )、氧化錫及氧化鋅作為半導體式氣體感測器之感測材料，最為感測氨氣，如同實施例所示，確實亦有效提高氣體感測器之感測靈敏度及其準確度。鑑此，本案所提供之發明確實具有相較於現有技術更為卓越精進之功效，符合專利申請所需之要求。

【0068】惟以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，並非用來限定本發明實施之範圍，舉凡依本發明申請專利範圍所述之形狀、構造、特徵及精神所為之均等變化與修飾，均應包括於本發明之申請專利範圍內。

#### 【符號說明】

##### 【0069】

- 10 基板
- 20 介電層
- 30 加熱元件

- 40 電極
- 50 感測層
- 510 第一金屬氧化物層
- 515 粗糙之表面
- 520 反應層
- 530 第二金屬氧化物層
- 535 界面層
- 60 奈米金屬層

## 【發明申請專利範圍】

- 【第1項】 一種微型氣體感測器，其包含一基板，一介電層，該介電層係設置於該基板之上並包含一加熱元件及二電極，以及一感測層，其係設置於該加熱元件之上與該加熱元件間形成一空隙，並與該二電極相連接，其特徵在於：
- 該感測層係為一第一金屬氧化物層及一反應層所組成，其中該反應層係設置於該第一金屬氧化物層之上，且該反應層之表面經退火處理形成一含有奈米金點之粗糙面；
- 其中，該反應層之材料係為碳酸鏷。
- 【第2項】 如申請專利範圍第1項所述之微型氣體感測器，其中該加熱元件及該二電極可進一步設置於該介電層之上。
- 【第3項】 如申請專利範圍第1項所述之微型氣體感測器，其中該基板係為不連續結構，使該介電層係架空於該基板之上，產生未與該基板直接接觸之一散熱區域。
- 【第4項】 如申請專利範圍第1項所述之微型氣體感測器，其中該第一金屬氧化物層之材料係為選自於氧化鎢、氧化鋅及氧化錫所構成之組合中之一者，且氧化鎢材料可為三氧化鎢，氧化錫材料可為二氧化錫。
- 【第5項】 如申請專利範圍第1項所述之微型氣體感測器，其中該加熱元件之材料係為選自於鈦、金、鉑、銀及鉭所構成之組合中之一者。
- 【第6項】 如申請專利範圍第1項所述之微型氣體感測器，其中該介電層之材料係為選自於氮化矽、氧化矽或氮氧化矽所構成之組合中之一者及其任意之組合。
- 【第7項】 一種微型氣體感測器，其包含一基板，一介電層，該介電層係設置於該基板之上並包含一加熱元件及二電極、一感測層，其係設置於該加熱元件之上並與該二電極相連接，其特徵在於：該感測層係為一第一金屬氧化物層及一第二金屬氧化物層所組成，其中該第一金屬氧化物層係設置於該第二金屬氧化物層之上，且該第一金屬氧化

物層以及該第二金屬氧化物層之材料分別為氧化鋅、氧化鎢及氧化錫所構成之組合中之一者，且氧化鎢材料可為三氧化鎢，氧化錫材料可為二氧化錫，該第一金屬氧化物層之表面經退火步驟處理時間30秒所製備形成一粗糙之表面；

其中，該第一氧化物金屬層與該第二金屬氧化物層之間具有一界面層，該界面層厚度為20-80奈米(nm)之間。

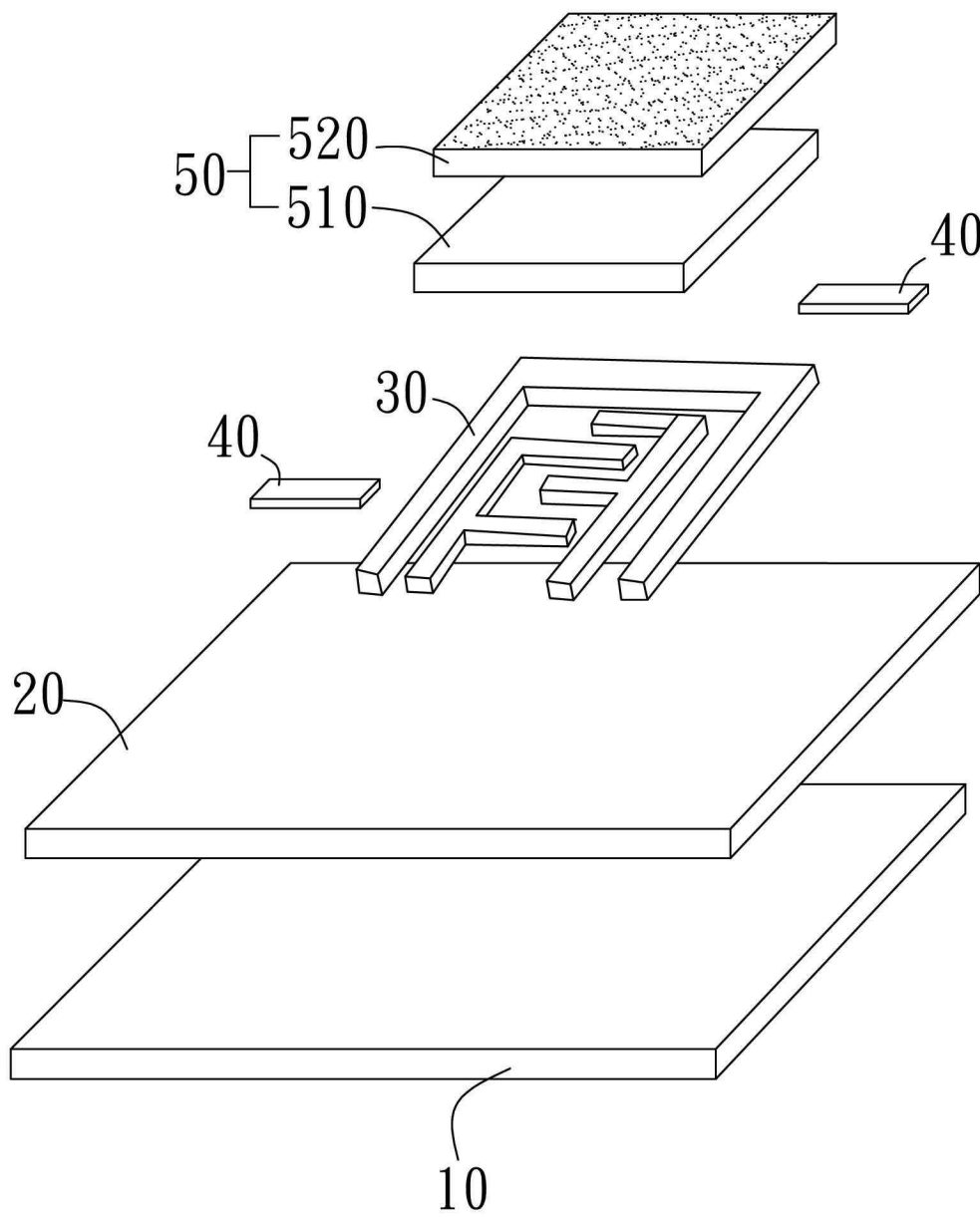
- 【第8項】如申請專利範圍第7項所述之微型氣體感測器，其中該第一金屬氧化物層之表面為粗糙之表面。
- 【第9項】如申請專利範圍第7項所述之微型氣體感測器，其中該感測層上更設置一反應層。
- 【第10項】如申請專利範圍第7項所述之微型氣體感測器，其中該加熱元件及該二電極可進一步設置於該介電層之上。
- 【第11項】如申請專利範圍第7項所述之微型氣體感測器，其中該基板係為不連續結構，使該介電層係架空於該基板之上，產生未與該基板直接接觸之一散熱區域。
- 【第12項】如申請專利範圍第7項所述之微型氣體感測器，其中該加熱元件之材料係為選自於鈦、金、鉑、銀及鉭所構成之組合中之一者。
- 【第13項】如申請專利範圍第7項所述之微型氣體感測器，其中該介電層之材料係為選自於氮化矽、氧化矽或氮氧化矽所構成之組合中之一者及其任意之組合。
- 【第14項】如申請專利範圍第7項所述之微型氣體感測器，其中該第一氧化物金屬層之表面更包含一奈米金屬層，該奈米金屬層係設置於該第一金屬氧化物層之表面上。
- 【第15項】如申請專利範圍第7項所述之微型氣體感測器，其中該界面層係經由該第一金屬氧化層與該第二金屬氧化層之氧化鎢與氧化錫之熱擴散與相變化反應後所形成。
- 【第16項】一種微型氣體感測器，其包含一基板，一介電層，該介電層係為一



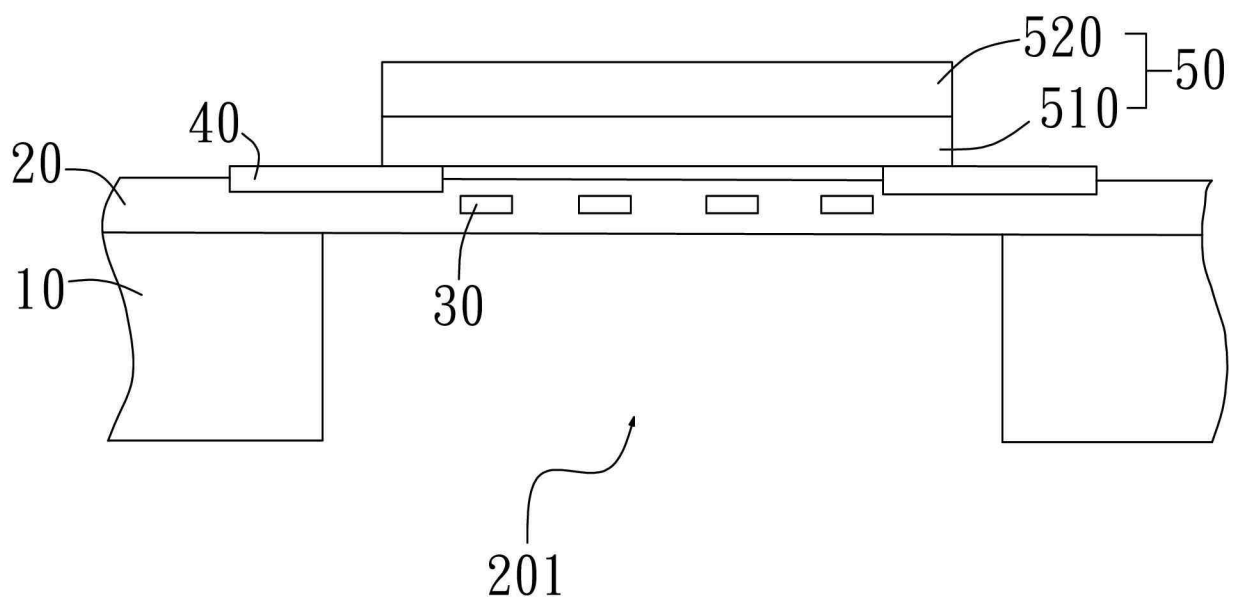
雙層介電層，其設置於該基板之上並包含一加熱元件及二電極，一感測層，其係設置於該加熱元件之上並與該二電極相連接，其特徵在於：

該感測層係為至少為一第一金屬氧化物層所組成，且該介電層之應力係介於 1MPa 至 20MPa，該第一金屬氧化物層之表面經退火步驟處理時間 30 秒所製備形成一粗糙之表面。

- 【第17項】如申請專利範圍第 16 項所述之微型氣體感測器，其中該感測層之材料為氧化錫或氧化鎢之材料，且氧化鎢材料可為三氧化鎢，氧化錫材料可為二氧化錫。
- 【第18項】如申請專利範圍第 16 項所述之微型氣體感測器，其中該介電層係之材料為選自於氮化矽、氧化矽或氮氧化矽所構成之組合中之一者及其任意之組合。
- 【第19項】如申請專利範圍第 16 項所述之微型氣體感測器，其中該第一金屬氧化物層之表面為粗糙之表面。
- 【第20項】如申請專利範圍第 16 項所述之微型氣體感測器，其中該第一氧化物金屬層之表面更包含一奈米金屬層，該奈米金屬層係設置於該第一金屬氧化物層之表面上。
- 【第21項】如申請專利範圍第 20 項所述之微型氣體感測器，其中該奈米金屬層之材料為鈦、金、鉑、銀、鈮及鉭所構成之組合中之一者。
- 【第22項】如申請專利範圍第 16 項所述之微型氣體感測器，其中該介電層之厚度介於 2000 埃至 25000 埃之間。

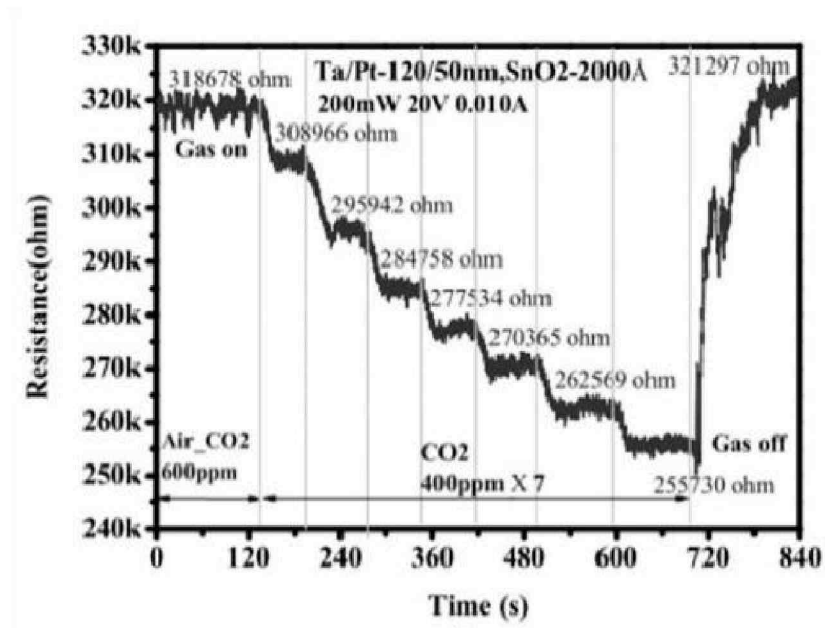


第一圖

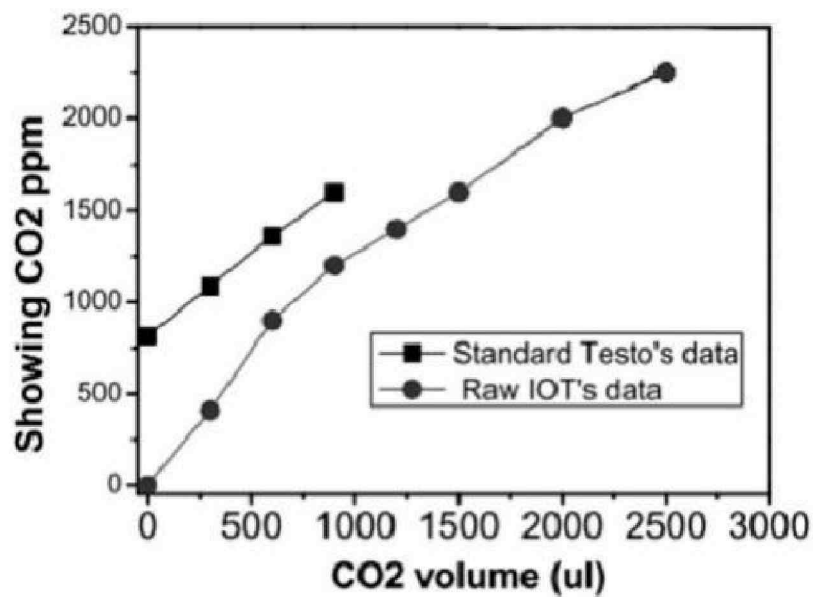


第二圖

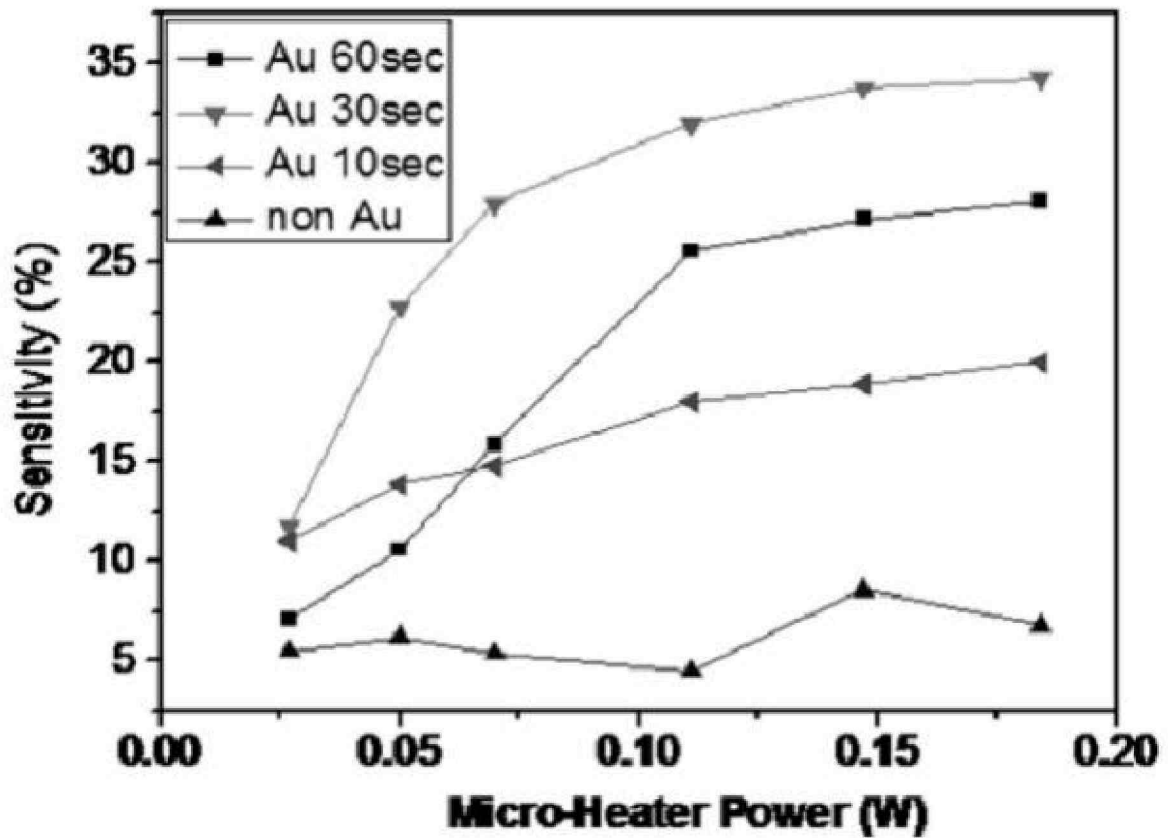
第 2 頁，共 8 頁(發明圖式)



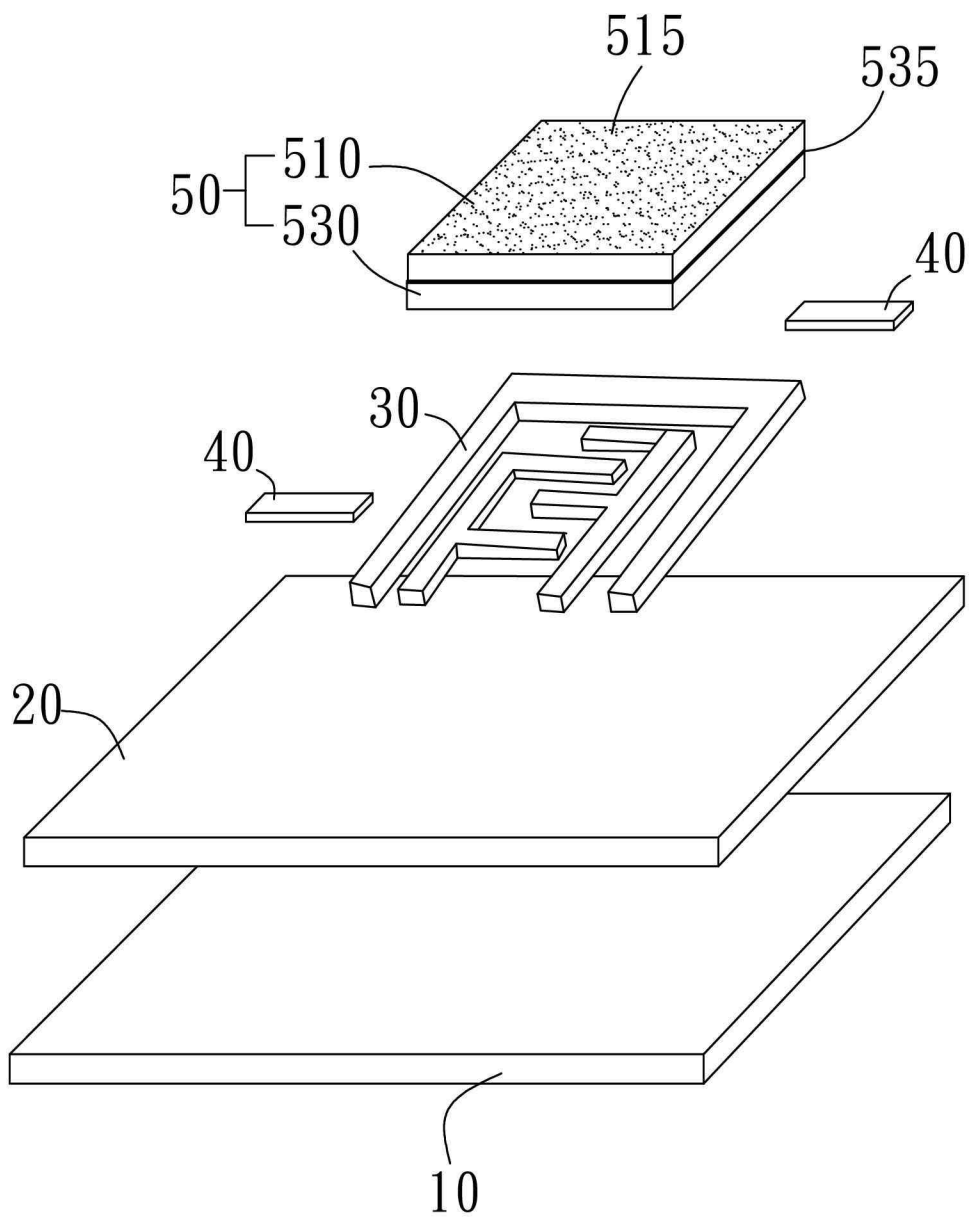
第三A圖



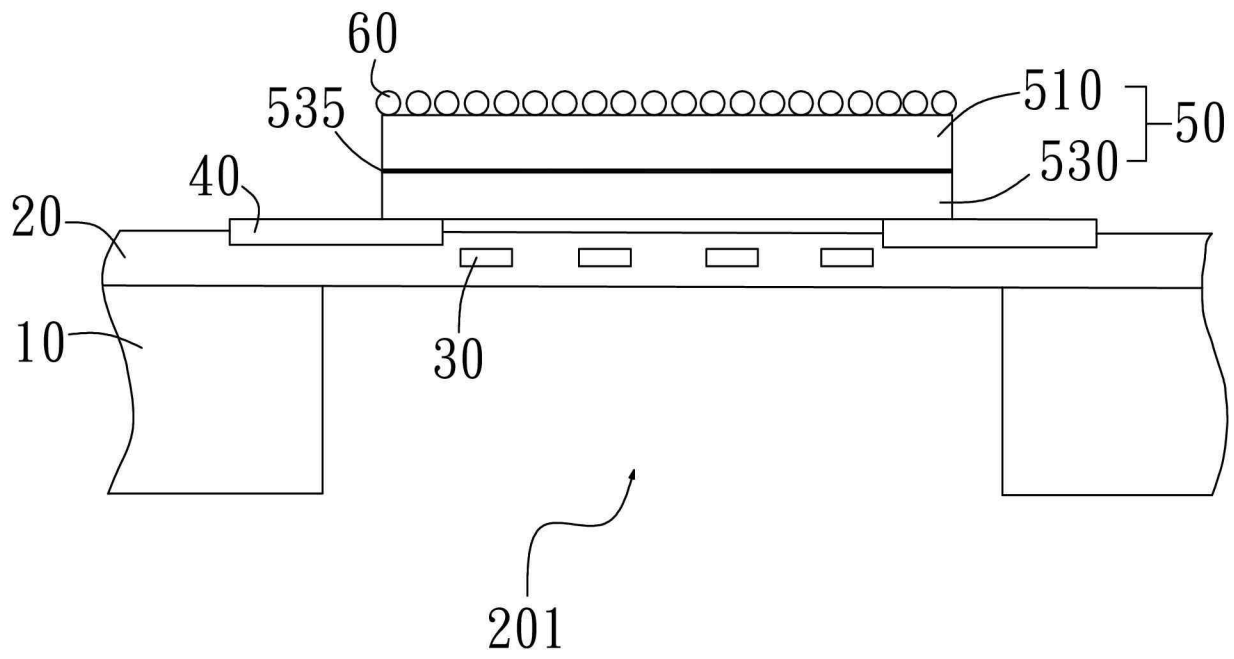
第三B圖



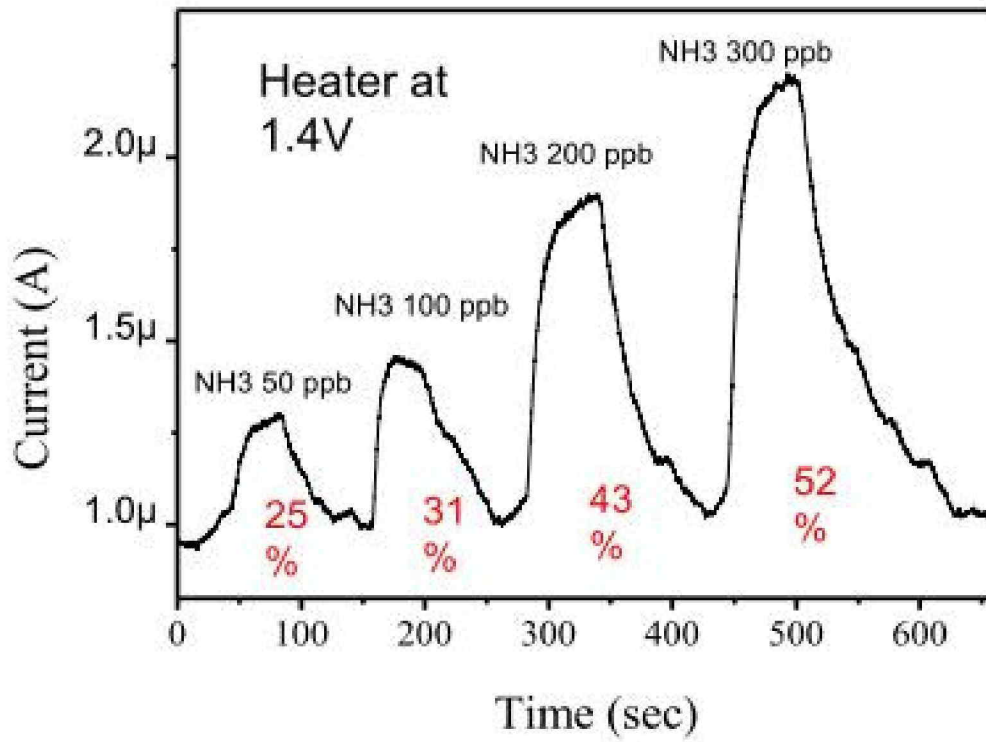
第三C圖



第四圖

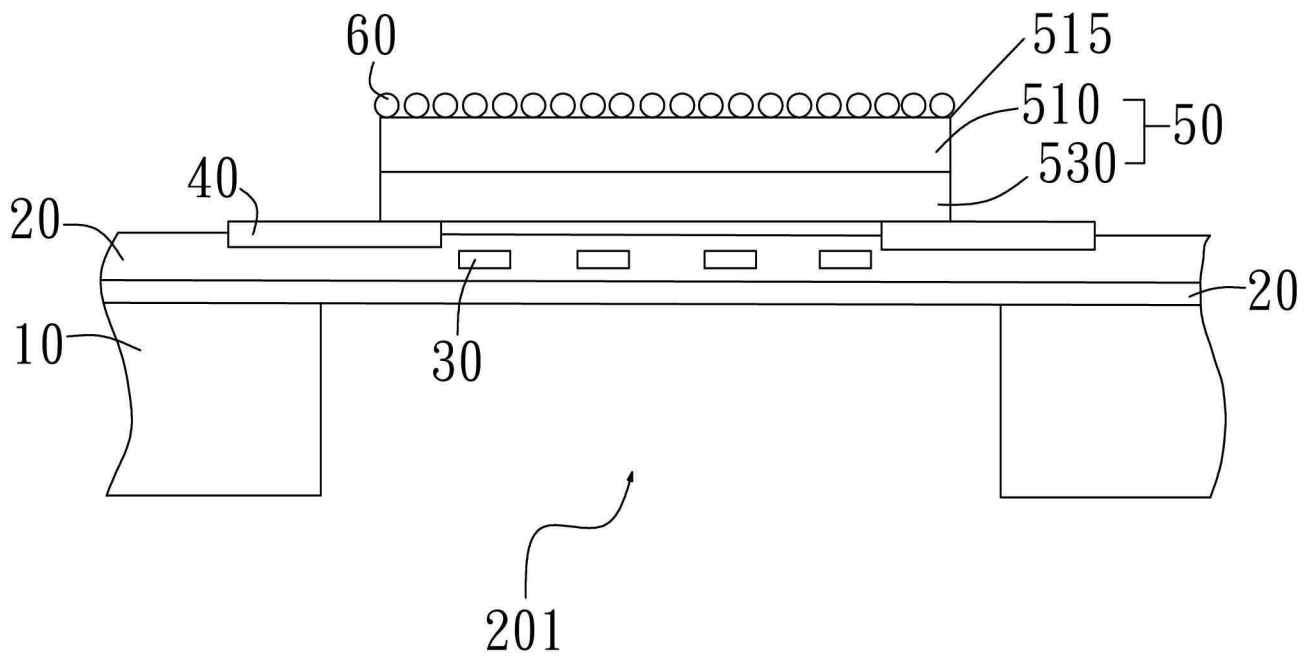


第五圖



第六圖





第七圖