



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101870446 B

(45) 授权公告日 2012.05.23

(21) 申请号 201010214415.0

行, 第 17 页第 7, 8 行, 附图 1.

(22) 申请日 2010.06.30

审查员 祁恒

(73) 专利权人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

(72) 发明人 丁桂甫 陆闻静 王艳 邓敏

周镇威

(74) 专利代理机构 上海汉声知识产权代理有限

公司 31236

代理人 郭国中

(51) Int. Cl.

B81B 7/02(2006.01)

B81C 1/00(2006.01)

(56) 对比文件

US 2008/0218074 A1, 2008.09.11, 全文.

CN 101101903 A, 2008.01.09, 说明书附图

4E.

WO 2006/022859 A2, 2006.03.02, 说明书第

14 页第 7 行 - 第 15 页第 12 行, 第 16 页第 13, 14

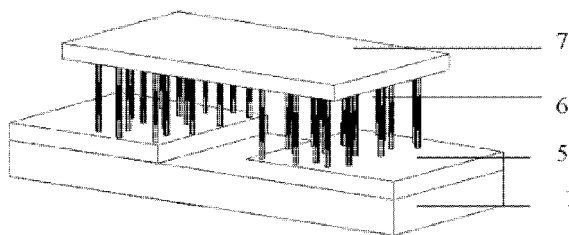
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

多通道碳纳米管传感器制备方法

(57) 摘要

一种微电子技术领域的多通道碳纳米管传感器及其制备方法, 包括: 基片、金属下电极、碳纳米管和金属上电极, 其中: 基片位于整体结构的最底端, 金属下电极位于基片之上, 若干根碳纳米管呈垂直分布形成阵列且两端分别与金属下电极和金属上电极相连接形成碳纳米管导电通道, 金属下电极、碳纳米管导电通道和金属上电极构成若干个串联单元结构。本发明制备所得传感器能够实现上下集成, 与 IC 集成电路兼容, 可以制造阵列传感器, 实现器件的多样化和集成化制造。



1. 一种多通道碳纳米管传感器的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

第一步,在基底上构建碳纳米管复合膜,并进行碳纳米管复合膜的图形化处理;

所述的在基底上构建碳纳米管复合膜具体是指采用以下两种方式中任一种实现:

1. 1) 基底上定向生长均匀的碳纳米管阵列,用牺牲层材料填充碳纳米管的间隙,直到高出所有碳纳米管顶端即得到碳纳米管复合膜;

1. 2) 将碳纳米管进行纯化、分散、切断处理后与牺牲层材料混合均匀后涂覆在基底表面,得到碳纳米管复合膜;

第二步,碳纳米管复合膜的平整化处理及刻蚀:对表面进行研磨处理,然后利用与牺牲层材料对应的刻蚀剂进行刻蚀;

所述刻蚀,其深度小于研磨后的碳纳米管复合膜的厚度;

第三步,表面金属化、金属图形化处理:在刻蚀后的碳纳米管复合膜的表面沉积金属,得到金属下电极;

第四步,倒装键合,去除基底:将碳纳米管复合膜结构表面金属化的一面与基片键合,将原先的基底去除将碳纳米管复合膜结构的未金属化一面露出;

第五步,重复第二步和第三步获得金属上电极,依次去除牺牲层材料、去除图形化留下的光刻胶以及去除金属性碳纳米管,获得多通道碳纳米管传感器。

2. 根据权利要求1所述的多通道碳纳米管传感器的制备方法,其特征是,所述的碳纳米管复合膜的图形化处理通过以下三种方法中的任一种实现:

方法一、在使用生长法得到碳纳米管时,通过催化剂的前期图形化处理直接实现碳纳米管阵列的图形化;

方法二、对碳纳米管阵列进行选择性涂覆牺牲层,暴露出来的碳纳米管可以通过反应离子刻蚀去除;

方法三、在制备碳纳米管复合膜结构之前在基底上先进行图形化,基底表面部分覆盖碳纳米管复合膜,最后去除牺牲层材料之后只有存在碳纳米管复合膜结构的地方才会有碳纳米管导电通道露出,达到图形化的目的。

3. 根据权利要求1或2所述的多通道碳纳米管传感器的制备方法,其特征是,所述的碳纳米管复合膜的厚度为 $1\ \mu\text{m}$ - 1mm 。

4. 根据权利要求1所述的多通道碳纳米管传感器的制备方法,其特征是,第二步中所述的刻蚀的深度为 10nm - $10\ \mu\text{m}$ 。

5. 根据权利要求1所述的多通道碳纳米管传感器的制备方法,其特征是,所述的金属上电极和金属下电极的厚度为 $10\ \mu\text{m}$ - $100\ \mu\text{m}$ 。

6. 根据权利要求1所述的多通道碳纳米管传感器的制备方法,其特征是,所述的去除金属性碳纳米管是指:用电流冲击将导电通道内金属性碳纳米管烧除只留下半导体型的碳纳米管作为敏感元件,基片上的金属下电极与测试电路相连接。

多通道碳纳米管传感器制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及的是一种微电子技术领域的装置及制备方法,具体是一种多通道碳纳米管传感器及其制备方法。

背景技术

[0002] 传感器作为实现自动检测和自动控制系统的首要环节,已经广泛渗透到如工业生产、环境保护、医学诊断、生物工程等领域。现代传感器的研发进展取决于用于传感器技术的新材料和敏感元件的开发,半导体以及介质材料的应用为发展的主要趋势。碳纳米管(CNT)自1991年被Iijima发现以来,便以其独特的物理化学性质如独特的金属性半导体导电机制和半导体性质、良好的吸附能力、较多的催化活性位点、较大的比表面积、极高的机械强度、高长径比等等被广泛的尝试应用于各种不同场合,以期充分发挥其独特功能优势,创造新型复合材料和新功能器件,传感器是最有前途的发展方向之一。将碳纳米管作为传感器的敏感元件不仅可以大大提高器件的灵敏度、分辨力、响应速度、可重复性等重要参数,还可以拓展感应传统传感器的检测领域。

[0003] 经过对现有技术的文献检索发现, Jianxiu Wang等在《Analytical Chemistry》72(2002),1993-1997上发表的文章“Direct Electrochemistry of Cytochrome c at a Glassy Carbon Electrode Modified with Single-wall Carbon Nanotubes”(单壁碳纳米管修饰玻碳电极对细胞色素C的直接电化学检测)中提出一种碳纳米管修饰电极的制作方法。将纯化过的单壁碳纳米管超声分散在二甲基甲酰胺中形成黑色溶液,滴加在前处理后的玻碳电极表面,在红外灯下烘干即可。检索中还发现, L. Valentini等在《Diamond and Related Materials》13(2004),1301-1305上发表的文章“Highly Sensitive Sensors Based on Carbon Nanotubes Thin Film for Molecular Detection”(用作分子检测的高选择性和灵敏度的碳纳米管薄膜传感器)中提出用原位生长法制备碳纳米管。在氮化硅/硅基底上沉积镍作为催化剂,在射频等离子增强型化学气相沉积条件下生长碳纳米管薄膜。以上两种制作方法代表了两种典型的碳纳米管与导电基体的结合方式。前者碳纳米管与电极的结合依赖于范德华力,类似该结合方式的还有原子力显微镜微操作,将单根碳管移到基体表面。基于此类结合方式制作方式的器件接触电阻大,稳定性差,对碳纳米管的分布难以控制,不能用于器件批量和集成的制造。后者原位生长法得到的碳纳米管与金属催化剂的结合牢靠,但是金属催化剂在生长得到的碳纳米管内所处的位置不确定,为考虑碳纳米管与基体的机械结合稳定性需要后续处理。此外,该工艺条件成本高,需要考虑生长工艺与其他微结构的兼容性。最重要的是,在碳纳米管的两端都需要连接导电基体并要求结合牢靠的情况,只使用原位生长工艺不能满足要求。

[0004] 此外, Jing Kong等在《Science》287(2000),622-625上发表的文章“Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors”(利用碳纳米管分子导线化学传感器)中提出一种利用单根半导体性的碳纳米管吸附气体分子前后造成电流的变化来检测气体的传感器。这样的传感器使用单根碳纳米管导电,可靠性差,电流微弱,不能推广到大规模的集成制造

和使用。中国申请号为 200680048146.7 的专利提出一种碳纳米管叉指型传感器,实现了多根水平碳纳米管两端与金属叉指电极的连接,在金属催化剂本身与碳纳米管的连接基础上原位制作电极,但是这种方法利用生长得到的碳纳米管与电极的接触不可靠,与 IC 集成电路的兼容性差,碳管的水平排布结构不利于器件的改进和大规模集成化。

发明内容

[0005] 本发明针对现有技术存在的上述不足,提供一种多通道碳纳米管传感器及其制备方法,基于微加工技术,实现了多根碳纳米管的两端与金属电极紧密结合,碳纳米管中段暴露于检测环境中,通过电流响应来表征环境的变化。碳纳米管作为导电通道的串联结构在工艺上易于制造和集成。该结构可以实现上下集成,与 IC 集成电路兼容,可以制造阵列传感器,实现器件的多样化。

[0006] 本发明是通过以下技术方案实现的:

[0007] 本发明涉及一种多通道碳纳米管传感器,包括:基片、金属下电极、碳纳米管和金属上电极,其中:基片位于整体结构的最底端,金属下电极位于基片之上,若干根碳纳米管呈垂直分布形成阵列且两端分别与金属下电极和金属上电极相连接形成碳纳米管导电通道,金属下电极、碳纳米管导电通道和金属上电极构成若干个串联单元结构。

[0008] 所述的基片为绝缘基片,如沉积有 SiO_2 绝缘层的硅片、玻璃片等绝缘基体中的一种。

[0009] 所述的金属上电极、金属下电极由 Cr、Cu、Au、Ti、Ni 等金属单质或合金中的一种或两种复合沉积得到,结合传感器的具体工作环境来选择金属的种类。

[0010] 所述的金属下电极内设有集成检测控制电路,作为传感器集成制造的一部分。

[0011] 所述的碳纳米管为单壁碳纳米管或多壁碳纳米管或其组合。

[0012] 所述的金属上电极、金属下电极、碳纳米管导电通道的形状、尺寸、组合方式通过图形化工艺得到,碳纳米管密度、修饰等前处理取决于具体传感器器件。图形的尺寸限制在微加工线宽允许范围之内。

[0013] 本发明涉及上述多通道碳纳米管传感器的制备方法,包括以下步骤:

[0014] 第一步,通过以下两种方式中的任意一种在基底上构建碳纳米管复合膜,然后进行碳纳米管复合膜的图形化处理:

[0015] 1.1) 基底上定向生长均匀的碳纳米管阵列,用牺牲层材料填充碳纳米管的间隙,直到高出所有碳纳米管顶端即得到碳纳米管复合膜。

[0016] 1.2) 将碳纳米管进行纯化、分散、切断处理后与牺牲层材料混合均匀后涂覆在基底表面,得到碳纳米管复合膜。

[0017] 所述基底作为中间材料中途需要去除,常见的如硅片、金属等。

[0018] 所述牺牲层材料与其刻蚀剂相对应,牺牲层材料的选取以去除方便、可以控制刻蚀的材料为宜。

[0019] 所述的碳纳米管复合膜的厚度为 $1\ \mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ 。

[0020] 所述的碳纳米管复合膜的图形化处理通过以下三种方法中的任一种实现:

[0021] 方法一、在使用生长法得到碳纳米管时,通过催化剂的前期图形化处理直接实现碳纳米管阵列的图形化;

[0022] 方法二、对碳纳米管阵列进行选择涂覆牺牲层,暴露出来的碳纳米管可以通过反应离子刻蚀 (RIE) 方法去除;

[0023] 方法三、在制备碳纳米管复合膜结构之前在基片上先进行图形化,基体表面部分覆盖碳纳米管,最后去除牺牲层材料之后只有存在碳纳米管复合膜结构的地方才会有碳纳米管导电通道露出,达到图形化的目的。

[0024] 第二步,碳纳米管复合膜的平整化处理及刻蚀:对碳纳米管复合膜的表面进行研磨处理,然后利用与牺牲层材料对应的刻蚀剂进行刻蚀,

[0025] 所述的刻蚀的深度为 $100\text{nm} \sim 10\ \mu\text{m}$,通过控制刻蚀剂的浓度和刻蚀时间得到。

[0026] 第三步,表面金属化、金属图形化处理:在刻蚀后的碳纳米管复合膜的表面沉积金属,得到金属下电极;

[0027] 所述的表面金属化处理具体采用溅射、蒸镀或电镀实现。

[0028] 所述的金属图形化处理通常采用前期光刻图形化的加法工艺进行,或者后期的图形化掩膜选择性去除的减法工艺进行。

[0029] 所述的金属上电极和金属下电极的厚度为 $10\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 。

[0030] 第四步,倒装键合,去除基底:将碳纳米管复合膜结构表面金属化的一面与基片键合,将原先的基底去除,将碳纳米管复合膜结构的未金属化一面露出。

[0031] 所述的与基片键合是指:采用金硅共熔键合、阳极键合或玻璃焊料烧结等方式连接基片以及金属电极材料。

[0032] 第五步,重复第二步和第三步获得金属上电极,依次去除牺牲层材料、去除图形化留下的光刻胶以及去除金属性碳纳米管,获得多通道碳纳米管传感器。

[0033] 所述的去除金属性碳纳米管是指:利用电流冲击将碳纳米管导电通道内的金属性碳纳米管烧除,只留下半导体型的碳纳米管作为敏感元件,将基片上的金属下电极与测试电路的连接。

[0034] 本发明具有以下有益效果:

[0035] 该传感器采用多根碳纳米管作为敏感导电通道,检测灵敏度高,有效地提高了可靠性和稳定性,相同条件下增加了电流量级利于检测。制造工艺基于微细加工技术,虽然不能在纳米尺度上确定每根碳纳米管的状况,但是可以在微米精度上实现碳纳米管可控图形化排布。得到的器件虽然不能保证每根碳纳米管接触良好且工作正常,但对于制得的整个碳纳米管导电通道均一性较好,对纳米尺度的碳纳米管具备了有序制造的能力,提高了器件的可靠性。此外,它保证了碳纳米管与金属电极稳定可靠地结合,接触电阻小,与 IC 集成工艺兼容,使得该传感器的大规模集成制造成为可能。在此工艺条件下,碳纳米管两端都嵌入金属电极,保证了导电通道的畅通。该传感器的传感单元可以灵活地进行改造,单元的排布和功能有多种变化形式,再与检测和控制系統结合。

附图说明

[0036] 图 1 为本发明实施例的部分截面结构示意图。

[0037] 图 2 为本发明实施例单元的三维示意图。

[0038] 图 3 为实施例集成阵列传感器示意图。

具体实施方式

[0039] 下面对本发明的实施例作详细说明,本实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施,给出了详细的实施方式和具体的操作过程,但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0040] 如图 1 所示,本实施例包括:基片 1、金属下电极 2、碳纳米管导电通道 3 和金属上电极 4,其中:金属下电极 2 位于基片 1 之上,碳纳米管导电通道 3 包含多根大致竖直分布的碳纳米管组成的阵列,碳纳米管的两端“植入”金属内部分别与金属下电极 2 和金属上电极 4 相连,碳纳米管的中段裸露在空气之中,形成稳固的多通道导电沟道。

[0041] 如图 2 所示,所述的金属下电极 2、碳纳米管导电通道 3 和金属上电极 4 都进行了图形化处理。金属下电极 2 图形化对应于下电极 5,金属上电极 2 对应于上电极 7,碳纳米管导电通道 3 对应于碳纳米管导电阵列 6。碳纳米管导电阵列 6 的竖直碳纳米管两端“植入”下电极 5 和上电极 7,下电极 5 的上表面与上电极 7 的下表面只有部分连接有碳纳米管。在相邻的碳纳米管导电阵列 6 之间留有空气通道,同样与之对应的,下方相邻的下电极 5 之间也没有导通,这样可以得到多组碳纳米管导电阵列 6 的串联结构,在下电极 5 之间引线或制造检测电路得到的传感器单元工艺易于实现,阵列组合之后器件调整灵活度大。

[0042] 如图 3 所示,为包含九个图 2 所示传感器单元的阵列传感器示意图,给出同一基片上集成制造的效果。阵列传感器可以达到提高器件灵敏度、稳定性和可靠性的效果,而且不同传感器的组合搭配允许多种物质混合检测,达到更加智能化的效果。各个单元通过下电极之间的电路连接和集成可以方便地控制和处理传感器的信号,与显示设备连接以后就可以形成完整的传感器系统。

[0043] 上述实施例通过以下方式制备得到:

[0044] 以定向生长的碳纳米管阵列为基础的多通道碳纳米管传感器制备流程如下:

[0045] 1、利用常见的制备碳纳米管场发射阴极阵列的 PECVD 法(等离子体增强型化学气相沉积法)在沉积有镍金属催化剂的硅片上得到均匀定向多壁碳纳米管阵列,使用常规光刻图形化工艺使镍催化剂在硅片上图形化,从而实现对碳纳米管导电通道的图形化处理,碳纳米管的长度为 $10\ \mu\text{m}$;

[0046] 2、在基片上旋涂光刻胶覆盖碳纳米管阵列,光刻胶的厚度为 $15\ \mu\text{m}$,烘胶,用砂纸研磨光刻胶使得光刻胶的厚度约为 $8\ \mu\text{m}$

[0047] 3、使用浓度为 0.5% 的氢氧化钠溶液对光刻胶进行控制刻蚀,时间为 30 秒;4、在上述结构表面沉积 Cr/Cu 种子层,其中 Cr 厚度为 $100\ \text{\AA}$, Cu 厚度为 $400\ \text{\AA}$;

[0048] 5、在上述 Cr/Cu 种子层表面旋涂光刻胶并光刻胶图形化,在常规的电镀工艺条件下电镀 Au,厚度为 $10\ \mu\text{m}$;

[0049] 6、将得到的样品倒置,将金和硅片进行共熔键合,将原先的硅基底刻蚀去除;

[0050] 7、对碳纳米管导电通道进行光刻图形化,将露出的碳纳米管进行 RIE 刻蚀清除,旋涂光刻胶填平;

[0051] 8、重复步骤 3、步骤 4;

[0052] 9、在 Cr/Cu 种子层上涂覆厚度为 $5\ \mu\text{m}$ 的光刻胶并图形化,电镀 Au,厚度为 $5\ \mu\text{m}$

[0053] 10、去光刻胶,去除与光刻胶连接的 Cr/Cu 种子层,释放结构。

[0054] 11、利用电流冲击将碳纳米管导电通道内的金属性碳纳米管烧除。

[0055] 实施例 2

[0056] 1、利用常见的制备碳纳米管场发射阴极阵列的 PECVD 法（等离子体增强型化学气相沉积法）在沉积有铁金属催化剂的硅片上得到均匀定向多壁碳纳米管阵列，碳纳米管的长度为 $10\ \mu\text{m}$ ；

[0057] 2、在基片上旋涂光刻胶覆盖碳纳米管阵列，光刻胶的厚度为 $15\ \mu\text{m}$ ，烘胶，用砂纸研磨光刻胶使得光刻胶的厚度约为 $8\ \mu\text{m}$

[0058] 3、对碳纳米管导电通道进行光刻图形化，去胶后将露出的碳纳米管进行 RIE 刻蚀清除，旋涂光刻胶填平；

[0059] 4、使用浓度为 0.6% 的氢氧化钠溶液对光刻胶进行控制刻蚀，时间为 25 秒；

[0060] 5、在上述结构表面沉积 Cr/Cu 种子层，其中 Cr 厚度为 $100\ \text{\AA}$ ，Cu 厚度为 $400\ \text{\AA}$ ；

[0061] 6、在上述 Cr/Cu 种子层表面旋涂光刻胶并光刻胶图形化，在常规的电镀工艺条件下电镀 Ni，厚度为 $10\ \mu\text{m}$ ；

[0062] 7、将得到的样品倒置，将金和硅片进行共熔键合，将原先的硅基底刻蚀去除；

[0063] 8、对碳纳米管导电通道进行光刻图形化，去胶后将露出的碳纳米管进行 RIE 刻蚀清除，旋涂光刻胶填平；

[0064] 9、重复步骤 3、步骤 4；

[0065] 10、在 Cr/Cu 种子层上涂覆厚度为 $5\ \mu\text{m}$ 的光刻胶并图形化，电镀 Ni，厚度为 $5\ \mu\text{m}$

[0066] 11、去光刻胶，去除与光刻胶连接的 Cr/Cu 种子层，释放结构。

[0067] 12、利用电流冲击将碳纳米管导电通道内的金属性碳纳米管烧除。

[0068] 实施例 3

[0069] 以碳纳米管成品为基础的碳纳米管传感器制备流程如下：

[0070] 1、将通常制备方法得到的长度为 $10\ \mu\text{m}$ 的多壁碳纳米管进行纯化处理，按比例与光刻胶混合，碳纳米管和光刻胶质量比例为 1 : 8，使用球磨机混合，时间为 5 小时；

[0071] 2、在硅片上旋涂 $8\ \mu\text{m}$ 光刻胶并图形化，之后旋涂光刻胶与碳纳米管的混合物，将图形化后的光刻胶图形填平覆盖，烘干，用砂纸研磨，直至裸露出第一层光刻胶；

[0072] 3、使用浓度为 0.4% 的氢氧化钠溶液对光刻胶进行控制刻蚀，时间为 40 秒；

[0073] 4、在上述结构表面沉积 Cr/Cu 种子层，其中 Cr 厚度 $100\ \text{\AA}$ ，Cu 厚度为 $400\ \text{\AA}$ ；

[0074] 5、在上述 Cr/Cu 种子层上旋涂光刻胶并光刻图形化，在常规的电镀工艺条件下电镀 Cu，厚度为 $10\ \mu\text{m}$ ；

[0075] 6、得到的样品倒置，将铜和玻璃键合，将原先的硅基底刻蚀掉；

[0076] 7、对碳纳米管导电通道进行光刻图形化，将露出的碳纳米管进行 RIE 刻蚀清除；

[0077] 8、去除光刻胶，重新旋涂光刻胶，厚度为 $8\ \mu\text{m}$

[0078] 9、重复步骤 3、步骤 4；

[0079] 10、在常规电镀工艺下电镀 Cu，厚度为 $20\ \mu\text{m}$ ，旋涂光刻胶并图形化，刻蚀部分 Cu，得到图形化的金属电极；

[0080] 11、去除光刻胶和与光刻胶连接的 Cr/Cu 种子层，释放结构；

[0081] 12、利用电流冲击将碳纳米管导电通道内的金属性碳纳米管烧除。

[0082] 上述实施例采用微加工方法，在微米精度上实现纳米尺度的碳纳米管可控图形化排布，而且多根碳纳米管的两端与金属可靠结合，接触电阻小，与 IC 集成工艺兼容，使得

该传感器的大规模集成制造成为可能。

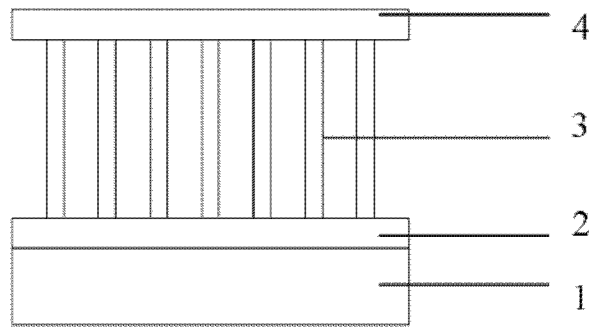


图 1

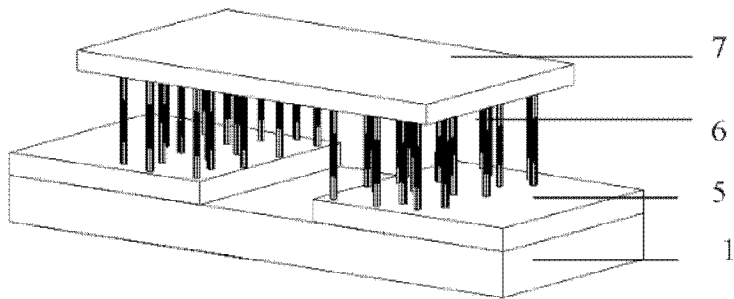


图 2

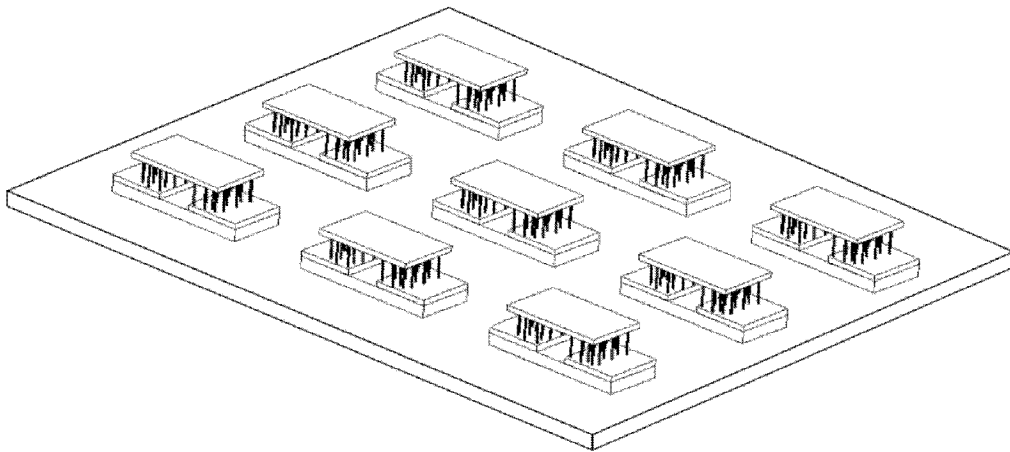


图 3