



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103698358 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 02

(21) 申请号 201210369332. 8

(22) 申请日 2012. 09. 27

(71) 申请人 中国科学院金属研究所

地址 110016 辽宁省沈阳市沈河区文化路
72 号

(72) 发明人 杜克勤 郭兴华 郭泉忠 王勇
王福会

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限
公司 21002

代理人 许宗富 周秀梅

(51) Int. Cl.

G01N 27/00 (2006. 01)

C04B 38/00 (2006. 01)

C04B 35/10 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种多孔陶瓷氧化铝型湿度传感器及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种多孔陶瓷氧化铝型湿度传感器及其制备方法,属于指示环境湿度的元器件技术领域。利用暂态自反馈微弧氧化技术在高纯铝薄片上制备一层稳定的多孔 α - Al_2O_3 陶瓷膜为感湿介质层,从而使 Al_2O_3 湿度传感器改善或克服了长期漂移、结构不稳定的问题。本发明的湿度传感器测量范围宽,灵敏度高、重现性和稳定性好,可广泛应用于工业过程控制、环境湿度检测等环境。

1. 一种多孔陶瓷氧化铝型湿度传感器,其特征在于:该湿度传感器包括高纯铝片、多孔 Al_2O_3 陶瓷膜、导电电极及铜导线;所述高纯铝片作为中间层,铝片的外表面覆有多孔 Al_2O_3 陶瓷膜,多孔 Al_2O_3 陶瓷膜的上下两个表面分别镀有导电薄膜作为导电电极,铜导线通过银浆与导电电极连接;所述多孔 Al_2O_3 陶瓷膜为感湿介质层。

2. 根据权利要求1所述的多孔陶瓷氧化铝型湿度传感器,其特征在于:所述高纯铝片纯度为 99.99%。

3. 根据权利要求1所述的多孔陶瓷氧化铝型湿度传感器,其特征在于:所述 Al_2O_3 为 α 相,多孔 Al_2O_3 陶瓷膜厚度为 15 ~ 30 μm 。

4. 根据权利要求1所述的多孔陶瓷氧化铝型湿度传感器,其特征在于:所述导电电极厚度为 40 ~ 60nm 导电材料为金、钎、钼或碳。

5. 根据权利要求1-4任一所述的多孔陶瓷氧化铝型湿度传感器的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

(1) 在高纯铝片表面,利用暂态自反馈微弧氧化法制备多孔 Al_2O_3 陶瓷膜;

(2) 在多孔 Al_2O_3 陶瓷膜的两个表面分别镀一层导电薄膜作为导电电极;

(3) 利用银浆分别在两个导电电极一角制作导电点,导电点再连接铜导线,从而得到多孔陶瓷 Al_2O_3 型湿度传感器元件。

6. 根据权利要求5所述的多孔陶瓷氧化铝型湿度传感器的制备方法,其特征在于:步骤(1)中暂态自反馈微弧氧化的控制工艺为:将高纯铝薄片置于含有电解液的不锈钢槽体中,高纯铝作为工作电极,不锈钢作为对电极构成电解回路;通过向电解回路施加带有高频载波的双脉冲方波电压,对高纯铝进行氧化处理,并控制电流密度 0.2 ~ 20A/dm²,处理时间为 30-200min,处理温度不高于 50℃。

7. 根据权利要求6所述的多孔陶瓷氧化铝型湿度传感器的制备方法,其特征在于:所述的高频载波的双脉冲方波电压为母体方波电压和高频载波方波电压叠加而成;其中:母体方波电压频率为 100 ~ 400Hz,正向电压幅值为 250-400V,脉宽为 0.6ms,负向电压幅值为 450-700V,脉宽为 0.4ms;高频载波方波电压幅值范围为 50-300V,高频载波频率范围为 2000-3000Hz。

8. 根据权利要求6所述的多孔陶瓷氧化铝型湿度传感器的制备方法,其特征在于:所述电解液以水为溶剂,溶质为氢氧化钠、硅酸钠、硼酸钠、钒酸盐、硝酸盐、十二烷基苯磺酸盐、苯并三氮唑和苹果酸盐中的一种或几种,溶质的总浓度为 5 ~ 30g/L;控制电解液的 pH 为 8-12。

9. 根据权利要求5所述的多孔陶瓷氧化铝型湿度传感器的制备方法,其特征在于:步骤(1)之前对高纯铝片进行预处理,其预处理工艺为:高纯铝片在超声波作用下采用丙酮除油 15 ~ 20min,再将除油后的高纯铝片在 1mol/L 的 NaOH 水溶液中放置 2~10min。

一种多孔陶瓷氧化铝型湿度传感器及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及指示环境湿度的元器件技术领域,具体涉及一种多孔陶瓷氧化铝(Al_2O_3)型湿度传感器及其制备方法。

背景技术

[0002] 湿度测量在冶金、电子、航空航天领域的应用越来越广泛。目前,湿度传感器主要有电解质型、高分子型和半导体性型,但它们都存在一定的局限性,主要表现在:电解质湿度传感器具有测量范围窄、可重复性差、使用寿命短等缺点;高分子化合物湿度传感器具有感湿性能好、灵敏度高等优点,但在高温和高湿条件下性能变差、稳定性差、抗腐蚀和抗沾污能力差;半导体陶瓷材料湿度传感器具有感湿性能较好、生产简单、成本低、响应时间短、可加热清洗等优点,但精确度较低、高温下性能差、难以集成化。

[0003] 近些年,纳米氧化铝薄膜湿度传感器是目前性能非常优良的湿度传感器之一,主要因为它具有感湿范围宽,响应速度快,抗结露及抗污染能力强,无须加热清洗及长期使用性能稳定可靠,能满足干燥过程中微量水分检测的需要,以及可集成化等优点。目前制备纳米氧化铝的常规方法为低场和高场阳极氧化法。采用低场法制备的纳米氧化铝薄膜在高湿度的环境中一段时间后,会导致电容特性的漂移和灵敏度的降解现象,这主要归因于水在孔中的渗透现象。在高场氧化工艺中,阳极电火花沉积能够产生多孔的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜,这种方法得到的传感器在湿度传感器中几乎不会发生降解现象。火花沉积通常在熔融的盐(通常在碱性盐)中进行。由于瞬时电流密度很大($\sim 10^4\text{A}/\text{cm}^2$)释放的能量很大,已经沉积的 Al_2O_3 阻碍型薄膜发生击穿,并且产生电火花。及其高的电火花使得 Al_2O_3 局域化熔解,导致产生多孔结构。在一定酸性溶液和较低的电压下,重新氧化多孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 能够有效的增加薄膜电阻。通过这种方法得到的有良好的灵敏性和快速的响应。因此,高场氧化工艺成为目前主要的研究方向。

发明内容

[0004] 本发明目的在于提供一种多孔陶瓷氧化铝型湿度传感器及其制备方法,通过采用暂态自反馈微弧氧化法,在高纯铝表面形成一种立体式多孔网状薄膜,提高湿度传感器的稳定性、灵敏性和响应速率,同时其工艺流程简单、高效、可靠性强。

[0005] 本发明的技术方案为:

[0006] 一种多孔陶瓷氧化铝型湿度传感器,包括高纯铝片、多孔氧化铝(Al_2O_3)陶瓷膜、导电电极及铜导线;所述高纯铝片作为中间层,铝片的外表面覆有多孔 Al_2O_3 陶瓷膜,多孔 Al_2O_3 陶瓷膜的上下两个表面分别镀有导电薄膜作为导电电极,铜导线通过银浆与导电电极连接;所述多孔 Al_2O_3 陶瓷膜为感湿介质层。

[0007] 所述高纯铝片纯度为99.99%。

[0008] 所述 Al_2O_3 为 α 相,多孔 Al_2O_3 陶瓷膜厚度为15~30 μm 。

[0009] 所述导电电极厚度为40~60nm,导电电极材料为金、钎、钼或碳。

[0010] 上述多孔陶瓷 Al_2O_3 型湿度传感器的制备方法,包括如下步骤:

[0011] (1) 在高纯铝片表面,利用暂态自反馈微弧氧化法制备多孔 Al_2O_3 陶瓷膜;

[0012] (2) 在多孔 Al_2O_3 陶瓷膜的两个表面分别镀一层导电薄膜作为导电电极;

[0013] (3) 利用银浆分别在两个导电电极一角制作导电点,导电点再连接铜导线,从而得到多孔陶瓷 Al_2O_3 型湿度传感器元件。

[0014] 步骤(1)中暂态自反馈微弧氧化的控制工艺为:将高纯铝薄片置于含有电解液的不锈钢槽体中,高纯铝作为工作电极,不锈钢作为对电极构成电解回路;通过向电解回路施加带有高频载波的双脉冲方波电压,对高纯铝进行氧化处理,并控制电流密度 $0.2 \sim 20\text{A}/\text{dm}^2$,处理时间为 $30\sim 200\text{min}$,处理温度不高于 50°C 。

[0015] 所述的高频载波的双脉冲方波电压为母体方波电压和高频载波方波电压叠加而成,采用正负双极性脉冲电源提供电能;其中:母体方波电压频率为 $100 \sim 400\text{Hz}$,正向电压幅值为 $250\sim 400\text{V}$,脉宽为 0.6ms ,负向电压幅值为 $450\sim 700\text{V}$,脉宽为 0.4ms ;高频载波方波电压幅值范围为 $50\sim 300\text{V}$,高频载波频率范围为 $2000\sim 3000\text{Hz}$ 。

[0016] 所述电解液以水为溶剂,溶质为氢氧化钠、硅酸钠、硼酸钠、钒酸盐、硝酸盐、十二烷基苯磺酸盐、苯并三氮唑和苹果酸盐中的一种或几种,溶质的总浓度为 $5\sim 30\text{g}/\text{L}$;控制电解液的 pH 为 $8\sim 12$ (利用稀释的 NaOH ,或者稀硝酸溶液调节)。

[0017] 采用暂态自反馈微弧氧化法在高纯铝表面制备的多孔 Al_2O_3 陶瓷膜为致密层,硬度 $\geq 1200\text{Hv}$,耐盐雾时间 $\geq 1800\text{h}$,表面粗糙度 $\text{Ra}0.10\mu\text{m} \sim 0.3\mu\text{m}$ 。

[0018] 在步骤(1)之前还需要对高纯铝片进行预处理,其预处理工艺为:高纯铝片在超声波作用下采用丙酮除油 $15 \sim 20\text{min}$,再将除油后的高纯铝片在 $1\text{mol}/\text{L}$ 的 NaOH 溶液中放置 $2\sim 10\text{min}$,以除去自然氧化层。

[0019] 本发明的优点及有益效果如下:

[0020] 1、本发明所述的暂态自反馈微弧氧化法是一种在高场条件下的氧化,所施加的是一种带有高频载波的脉冲方波电压,所施加的脉冲电压的幅值要明显小于常规微弧氧化过程形成微等离子体弧光放电所要求临界火花电压,但高于普通阳极氧化的电压,属于阳极氧化法拉第电位区。这样有利于在一般阳极氧化的法拉第电位区形成微等离子体并产生 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相变,提升多孔 Al_2O_3 陶瓷型湿度传感器薄膜微结构化学稳定性。

[0021] 2、本发明施加高频方波载波,可以控制微弧喷发强度与烧结强度的转化,抑制微等离子体的在冲击氧化时的弧光喷发现象,使能量施加合理有效地用于 Al_2O_3 相转化,优化两种晶态共同生长转化过程。利用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 调整微结构的化学稳定性,控制其生长分布状态,调控晶粒大小、晶格取向,可以有效地调控微结构与相转化之间的相互作用,同时获得具有孔隙均匀、微结构稳定、相变充分的多孔 Al_2O_3 陶瓷型湿度传感器薄膜。

附图说明

[0022] 图1为本发明多孔陶瓷 Al_2O_3 型湿度传感器结构示意图;其中:1-多孔 Al_2O_3 陶瓷膜;2-导电电极;3-导电点;4-铜导线。

[0023] 图2为本发明多孔陶瓷 Al_2O_3 型湿度传感器 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜微观照片。

[0024] 图3为本发明多孔陶瓷 Al_2O_3 型湿度传感器 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 谱图。

具体实施方式

[0025] 下面结合附图及实施例详述本发明。

[0026] 如图 1 所示,本发明多孔陶瓷 Al_2O_3 型湿度传感器,包括高纯铝片、多孔 Al_2O_3 陶瓷膜(多孔陶瓷 Al_2O_3 湿度敏感薄膜) 1、导电电极 2 及铜导线 4;高纯铝片作为中间层,通过暂态自反馈微弧氧化技术在铝片的表面制备多孔 Al_2O_3 陶瓷膜 1,多孔 Al_2O_3 陶瓷膜 1 的上下两个表面分别镀有导电薄膜作为导电电极 2,铜导线 4 通过导电点 3 与导电电极 2 连接;所述导电点 3 为导电银浆,经常温固化 24 小时后形成的;所述多孔 Al_2O_3 陶瓷膜为感湿介质层。

[0027] 所述导电电极材料可以是钎、钼、化学沉积碳等,但并不限于此;导电电极材料可以通过离子刻蚀镀膜仪喷镀金属;所述导电点材料也可以用钎、钼等材料,但并不限于此。

[0028] 实施例 1

[0029] 本实施例多孔陶瓷 Al_2O_3 型湿度传感器制备工艺如下:

[0030] 1、高纯铝试片的预处理

[0031] 本实施例中高纯铝试样的尺寸为 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.5\text{mm}$,纯度为 99.99%。其预处理工艺为,在超声波作用下采用丙酮除油 15 ~ 20min。在除油后在 1mol/L 的 NaOH 溶液中放置约 5min,以除去自然氧化层,待用。

[0032] 2、采用暂态自反馈微弧氧化技术制备多孔陶瓷 Al_2O_3 湿度敏感薄膜

[0033] 将预处理完成后的高纯铝试片置于含有电解液的不锈钢槽体中,高纯铝作为工作电极,不锈钢作为对电极构成回路。利用杜尔考特 IV 型大功率脉冲电源向电解回路施加带有高频载波的双脉冲方波电压对高纯铝进行氧化在铝片的表面制备多孔 Al_2O_3 陶瓷膜,属于高电场下氧化的制备方法。

[0034] 电解液的主要组成为氢氧化钠 3~5g/L,硅酸钠 2~5g/L,硼酸钠 5 ~ 7g/L,钒酸钠 3 ~ 4g/L,苹果酸钠 0.7~1.2g/L,硝酸钇为 0.2 ~ 3g/L,硝酸铈 0.8 ~ 2.1g/L,十二烷基苯磺酸钠 0.1 ~ 0.5g/L,苯并三氮唑 0.5 ~ 1g/L,其余为水。电解液 pH 值为 8 ~ 11(利用稀释的 NaOH,或者稀硝酸溶液调节)。母体双脉冲方波电压脉冲频率为 240 ~ 280Hz,正向脉冲电压幅值为 350 ~ 370V,脉宽为 0.6ms,负向电压幅值为 500~550V,脉宽为 0.4ms;高频载波频率 2000Hz,高频载波幅值为 80 ~ 100V;电流密度 1.5~16A/dm²,氧化时间 140~150min,处理温度不高于 40°C。上述参数和设备仪器仅用于说明本发明,而非用于限定本发明。

[0035] 所制备的氧化膜为致密层,经测试其硬度 1600Hv,盐雾时间 3000h,表面粗糙度 Ra 0.15 μm 。其微观形貌 SEM 如图 2 所示,相结构的 XRD 谱图如图 3 所示。从图 2 和图 3 可以看出,在用上述方法制备的 Al_2O_3 陶瓷薄膜孔洞分布均匀,膜层厚度为 20 μm 左右, Al_2O_3 为 α 相。相比传统在低场下制备的 γ - Al_2O_3 ,其微结构的稳定性、灵敏性和响应速率都有很大提高,同时使工艺流程简单、高效、可靠性强。

[0036] 3、镀导电电极(金电极)

[0037] 多孔陶瓷 Al_2O_3 薄膜上下表面,利用美国 Gatan 公司生产的 682 型离子刻蚀镀膜仪喷镀金(Au),喷镀时间为 10min,电压为 6KeV,沉积电流为 200mA,金(Au)纯度大于 99.99%。喷镀的金层厚度约 40-60nm。上述参数和仪器设备仅用于说明本发明,而非用于限定本发明。

[0038] 4、制备导电点,连接铜导线

[0039] 采用导电 DAD-40 导电胶银浆(上海市合成树脂研究生产),将铜导线固定在多孔

陶瓷 Al_2O_3 薄膜上下表面的金电极上, 导电点要将铜导线一端完全覆盖住, 铜导线不要与金电极直接接触。上述步骤完成后, 得到湿敏元件。

[0040] 5、检测

[0041] 表 1 为本实施例所提供的湿度传感器元件性能的测试结果: 本实施例提供的湿度传感器元件具有宽量程、高精度、响应时间短、稳定性好等特性。

[0042] 湿度传感器元件基本参数

	特征参数	条件和结果
	RH 工作范围	10%RH~97%RH, 不结露
	温度工作范围	10°C~80°C
	RH 精度	$\pm 4\%$ RH, 20%RH~97%RH, 不结露, 25°C
[0043]	RH 互换性	$\pm 5\%$ RH, 20%RH~97%RH
	RH 线性度	$\pm 2\%$ RH(典型性)
	RH 湿滞	$\pm 1.8\%$ RH(典型性)
	RH 响应时间	15s
	RH 稳定性	$\pm 1.5\%$ RH(典型性, 25°C/60%RH, 半年内)

[0044] 表 1

[0045] 实施例 2

[0046] 与实施例 1 不同之处在于: 步骤 2 采用暂态自反馈微弧氧化技术制备多孔陶瓷 Al_2O_3 湿度敏感薄膜时:

[0047] 电解液的主要组成为: 氢氧化钠 3~5g/L, 硅酸钠 2~5g/L, 硼酸钠 5~8g/L, 钼酸钠 0.2~0.8g/L, 癸酸钠 0.8~1.9g/L, 苹果酸钠 0.7~1.2g/L, 硝酸铈 0.8~2.1g/L, 电解液 pH 值为 5~8 (利用稀释的 NaOH, 或者稀硝酸溶液调节)。采用杜尔考特 IV 型大功率脉冲电源向电解回路施加带有高频载波的双脉冲方波电压, 母体方波脉冲电压脉冲频率为 320~340Hz, 正向脉冲电压幅值为 330~350V, 脉宽为 0.6ms, 负向电压幅值为 540~620V, 脉宽为 0.4ms; 高频载波频率 2500~2800Hz, 高频载波电压幅值为 70~120V; 电流密度控制在 1.5~18A/dm², 氧化时间 180~220min, 处理温度不高于 40°C。

[0048] 所制备的氧化膜所制备的氧化膜为致密层, 厚度为 15~20 μm 之间, 为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。经测试其硬度 1700Hv, 盐雾时间 2400h, 表面粗糙度 Ra 0.18 μm ~0.23 μm 。相比传统在低场下制备的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 其微结构的稳定性、灵敏性和响应速率都有很大提高, 同时使工艺流程简单、高效、可靠性强。

[0049] 测试结果表明: 本实施例提供的湿度传感器元件具有宽量程、高精度、响应时间短、稳定性好等特性。

[0050] 上述实施例为本发明在铝合金表面较佳的实施方式, 但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制, 其他任何未在本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化, 均应为等效的置换方式, 都包含在本发明的保护范围之内。

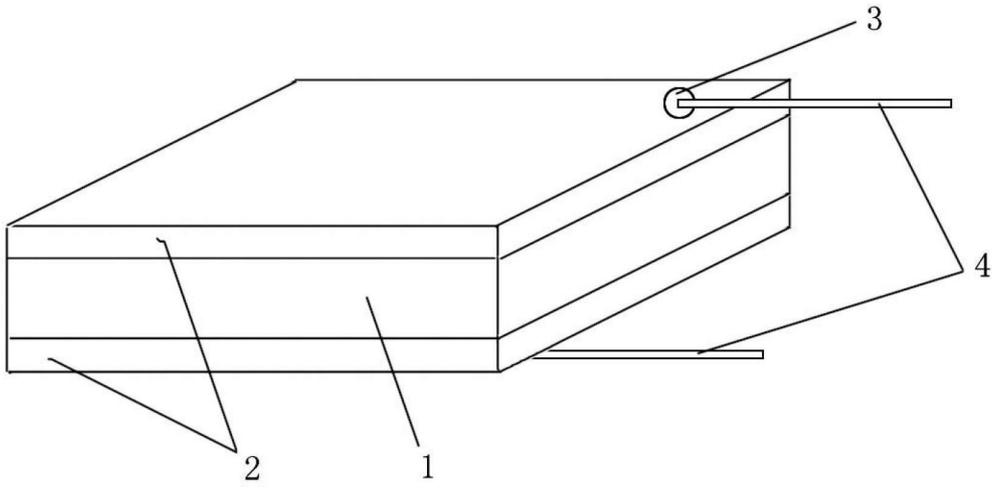


图 1

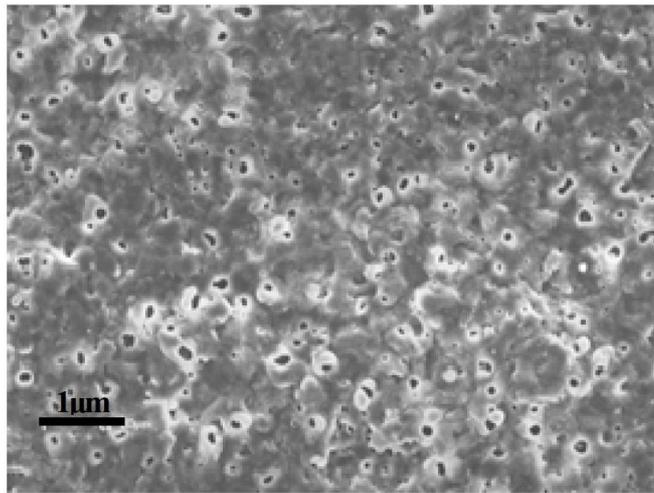


图 2

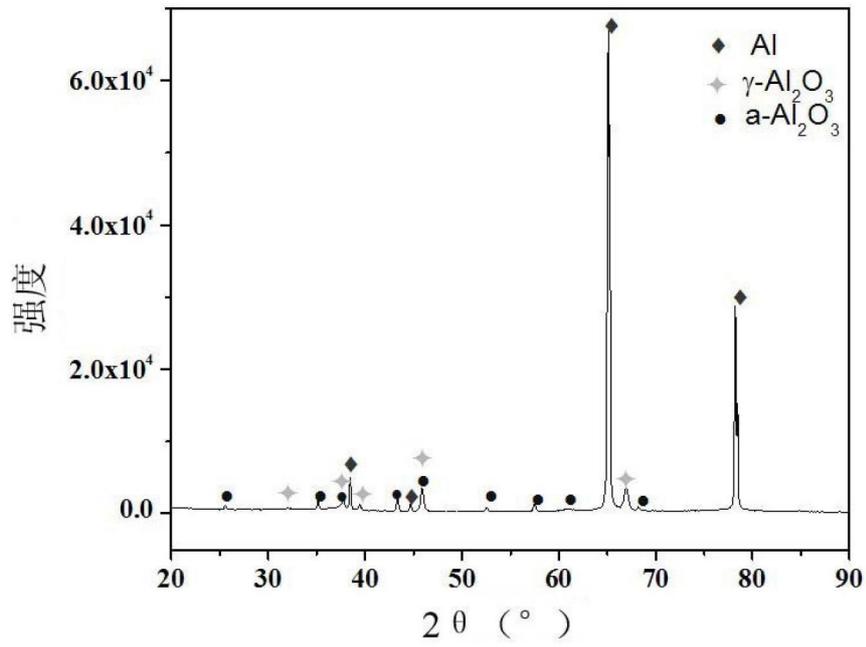


图 3