

# UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

# 23548

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

**B82B 1/00** (2006.01)

**B82B 3/00** (2006.01)

**G01N 27/02** (2006.01)

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLUVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2011 - 24570**

(22) Přihlášeno: **07.07.2011**

(47) Zapsáno: **20.03.2012**

(73) Majitel:

Vysoké učení technické v Brně, Brno, CZ

(72) Původce:

Hubálek Jaromír doc. Ing. Ph.D., Brno, CZ

Kizek René doc. Ing. Ph.D., Bořitov, CZ

Adam Vojtěch RNDr. Ph.D., Brno, CZ

(54) Název užitého vzoru:

**Konstrukce chemického pole nanosenzorů a prostorové struktury nanosenzorů**

**CZ 23548 U1**

## Konstrukce chemického pole nanosenzorů a prostorové struktury nanosenzorů

### Oblast techniky

Technické řešení se týká konstrukce chemického pole nanosenzorů vytvářejícího prostorové struktury 1D, 2D a 3D a umožňujícího dosažení limitu detekce roztoků i plynů 1 ppb a méně.

### 5 Dosavadní stav techniky

Miniaturní chemické senzory jsou obvykle tvořeny planární (sendvičovou) strukturou vrstev obsahující nanokrystaly nebo molekuly, přičemž elektrody jsou obvykle v jedné rovině. Chemické senzory pracují na principu redox nebo výměnné reakce na elektrodě a teplotně-odporové senzory plynů pracují na principu změny odporu polovodivého oxidu kovů mezi elektrodami v přítomnosti kyslíku za zvýšené pracovní teploty tohoto materiálu. Redox reakce probíhá obvykle na Au, Pt nebo uhlíkové elektrodě. Na elektrody mohou být navázány jednoduché i složitější molekuly zvyšující specifickou citlivost na určité chemické nebo biologické látky. Na detekci plynů se užívají citlivé polovodivé oxidové materiály, jako jsou např.  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  a další.

15 Doposud byly hledány materiály s vysokou citlivostí, hlavně na bázi polovodivých oxidů kovů deponovány planárně [1,2], které byly z hlediska konstrukce mikrosenzoru použity kompromisně mezi aktivní plochou a celkovými rozměry senzoru. Citlivosti bylo dosahováno různými způsoby jako například změnou pracovní teploty [3] nebo tenkou mikromembránou s nanočásticemi [4-6]. Díky dobrým citlivostem materiálu bylo možné dosáhnout detekčních limitů pod 1 ppm, některé práce dosáhly až na úroveň desítek ppb. Při velmi malých plochách u mikrosenzorů je však odezva poměrně malá, čímž je obtížné dosáhnout velmi nízkých detekčních limitů. U teplotně-odporových senzorů plynů se citlivost vyjadřuje jako poměr mezi odporem v přítomnosti plynu a odporem ve vzduchové atmosféře; zvětšení plochy nanostrukturami není podstatné, protože se projeví stejnou změnou odporu na obou stranách poměru. Existuje také provedení vytvořené pomocí lokální anodizace [7] vytvořené pomocí moderní techniky na bázi SPM, obvykle jako možnost mikroskopu AFM, který může za pomoci hrotu se špičkou o velikosti několik desítek nanometrů vytvářet anodizované nanopole, která však netvoří nanosenzory podle technického řešení.

30 Prokázalo se, že nanomateriály jsou schopné vytvořit nanostrukturovaný povrch elektrody a tím zvětšit její plochu a navíc se ukazuje, že materiály s nanometrickými rozměry mohou kvalitativně změnit chování senzoru, například směrem ke zvýšení citlivosti a/nebo snížení limitů detekce. Pro vytváření nanostruktur v pórech lze využít technik naprašování, impregnace ze sol-gel roztoku, chemické nebo elektrochemické depozice. Současné technologie umožňující využití nanočástic dosáhly velmi dobrých citlivostí.

35 Dosud však nebyl vytvořen nanosenzor, pro detekci kapalin i plynů s citlivostí menší než 1 ppm, který by měl široké praktické využití a jehož výroba by byla snadná a finančně nenáročná.

### Podstata technického řešení

Výše uvedený nedostatek řeší konstrukce chemického pole nanosenzorů, jehož princip spočívá v tom, že je tvořen alespoň jednou nanotyčinkou obsahující alespoň jeden nanomateriál, umístěnou ve vertikální poloze mezi dvěma (spodní a horní) planárními elektrodami, připevněnými na nosné desce. Základní jednotka nanosenzoru (nanosloupek) vytváří prostorovou strukturu 1D s jednou nanotyčinkou (obr. 3) umístěnou ve vertikální poloze mezi dvěma planárními elektrodami. Nanosenzor může vytvářet také prostorovou strukturu 2D s alespoň dvěma nanotyčinkami umístěnými ve vertikální poloze v jedné řadě mezi dvěma planárními elektrodami nebo může tvořit prostorovou strukturu 3D s alespoň dvěma paralelními řadami nanotyčinek umístěnými ve vertikální poloze mezi dvěma planárními elektrodami. Tato konstrukce nanosenzoru umožňuje dosažení limitu detekce 1 ppb a méně.

Tyčinka nanosenzoru je podle technického řešení tvořena jedním nebo dvěma typy nanomateriálu (obr. 3). Tyčinka nanosenzoru může být tvořena jedním nanomateriálem citlivým na chemické látky.

Podle výhodného provedení podle technického řešení je tyčinka nanosenzoru tvořena dvěma typy nanomateriálů, kde jeden nanomateriál tvoří elektrodu a druhý nanomateriál nanotyčinky je dielektrický materiál.

Podle jiného výhodného provedení podle technického řešení je tyčinka nanosenzoru tvořena dvěma typy nanomateriálů, kde jeden nanomateriál tvoří citlivou část a druhý nanomateriál působí jako katalyzátor nebo zvyšuje citlivost prvního nanomateriálu.

V případě, že je nanotyčinka tvořena dvěma typy nanomateriálů, je rozdělena na tři části, kdy krajní citlivé části jsou spojeny s planární horní a spodní elektrodou a prostřední část je nanomateriál katalyzátoru nebo krajní části tvoří elektrodu a jsou spojeny s planární horní a spodní elektrodou a prostřední část je dielektrická. Délkou dielektrické části lze nastavit vzdálenost elektrod podle potřeby aplikace. Podle potřeby použití nanosenzoru se tak může zvolit různé vzájemné uspořádání nanomateriálů s různou funkcí. Planární elektrody jsou vyrobeny například z korundu, pyrexu, křemíku s vrstvou  $\text{SiO}_2$ , připevněné na nosné desce (obr. 1, 2).

Výhodou vertikálního provedení je možnost vytvoření 2D nebo 3D pole nanosenzorů (obr. 4). Nanosenzory jsou uspořádány vertikálně jako pole shora a ze spodu uzavřené planárními elektrodami, čímž vzniká velké množství nanokanálu, dohromady tvořící jeden mikrokanál, čímž toto pole dohromady tvoří pseudoporézní materiál, jímž může proudit roztok nebo plyn. Je tak možné dosáhnout velmi nízkých limitů detekce na úrovni jednotek ppb, ale také méně než 1 ppb, a dalšího kvalitativní zlepšení parametrů, což běžně používanými vrstevnými metodami nelze dosáhnout ani při využití nanočástic ve vrstvě, v podobě nanosloupků, nanotubic či nanodrátků na povrchu elektrod, protože tato provedení nemají druhou elektrodu shora, ale vedle sebe a netvoří tak nanosenzory.

Místo dosavadního vrstvení citlivého materiálu různými technikami (vakuovými, tiskem, spin-coating, chemickou oxidací kovů) na elektrodách popř. pod elektrodami byl tak navržen systém nanostruktur s vysokou uspořádaností na ploše vytvořený za pomoci porézní masky realizované litograficky nebo za využití samouspořádání při anodizaci některých kovů, popř. kombinací obou. Vysoká uspořádanost nanostruktur zajišťuje vysokou hustotu a přitom poskytuje prostor pro difúzi iontů nebo molekul, které jsou detekovány.

Způsob výroby nanosenzorů je velmi jednoduchý s minimálními požadavky na rozlišení litografie, kdy není nutné používat nákladnou nanolitografii.

#### Přehled obrázků na výkresech

Obr. 1: Vertikální uspořádání nanosenzorů v pohledu zepředu.

Obr. 2: Vertikální uspořádání nanosenzorů v pohledu z boku.

Obr. 3: Detail nanosenzoru.

Obr. 4: Jednotlivé typy uspořádání nanosenzorů - 1D, 2D a 3D.

Obr. 5: Odezva pole 3D nanosenzorů z  $\text{TiO}_2$  na kyslík o koncentraci 20 ppb.

Technické řešení je dále popsáno pomocí příkladu, který však žádným způsobem neomezuje případná další provedení v rozsahu nároků na ochranu.

#### Příklady provedení technického řešení

##### Příklad 1

Vytvořilo se 3D pole nanosenzorů 6 o celkové velikosti  $100 \times 100 \mu\text{m}$ , obsahující cca 2,86 milionů nanotyčinek 3, kde nanomateriálem 4, 5 byl  $\text{TiO}_2$ , o průměru  $50 \text{ nm}$  a délce  $1 \mu\text{m}$ . Horní a spodní planární elektrody 2 byly realizovány ze zlata a byly připevněné k nosné desce 1. Hotové

pole nanosenzorů 6 se umístilo do komůrky s vyhříváním na teplotu až 500 °C. Měření se provádělo při různých teplotách a při průtoku dusíku s různou koncentrací kyslíku. Resistance pole nanosenzorů byla kolem  $10^7 \Omega$ , byla zjištěna logaritmická citlivost  $S = 2,1 \times 10^7 \Omega/\text{ppb}$  ( $S = 2,3 + \log c_{\text{O}_2}$ ) při teplotě 300 °C (kde  $c_{\text{O}_2}$  je koncentrace kyslíku v ppb). Při měření se používalo rozlišení minimálně 100 hodnot na jednom řádu resistance. Dle uvedené logaritmické citlivosti při měření koncentrace kyslíku 1 ppb odpovídá odezva  $2,3 \times 10^7 \Omega$ . Odezva pole na kyslík o koncentraci 20 ppb při teplotě 300 °C je uvedena na grafu obrázku 5. Byla potvrzena dosažitelnost limitu detekce na úrovni 20 ppb.

#### Průmyslová využitelnost

Provedení nanosenzorů podle technického řešení s limitem detekce 1 ppb a méně má využití v podobě miniaturizovaných inteligentních systémů a nanostrukturovaných elektrod pro chemické, biologické a farmaceutické aplikace s uplatněním například i jako elektronický nos nebo elektronický jazyk. Využití je možné také v podobě tepelně-izolační soustavy dvou desek s možností chlazení plynem nebo kapalinou pro mikrozařízení. Tento druh senzorů je možné uplatnit v chemickém průmyslu, v oblasti bezpečnostních pomůcek, protichemické ochrany i ve vojenském průmyslu. Výroba není náročná ani finančně nákladná.

#### Literatura:

1. Wang Xd, Carey Wp, Yee Ss, Monolithic Thin-Film Metal-Oxide Gas-Sensor Arrays With Application To Monitoring Of Organic Vapors, Sensors And Actuators B-Chemical, Vol. 28 Issue: 1 Pages: 63-70, Jul 1995.
2. Tsai PP, Chen IC, Ho CJ, Ultralow power carbon monoxide mocosensor by micromachining techniques, Sensors And Actuators B-Chemical, Vol. 76 Issue: 1-3 Pages: 380-387, 2001.
3. Tiffany J, Cavicchi RE, Semancik S., Microarray study of temperature dependent sensitivity and selectivity of metal/oxide sensing interfaces, Advanced Environmental And Chemical Sensing Technology, Vol. 4205 Pages: 240-247, 2001.
4. Ivanov P, Llobet IE, Vergara A, et al., Towards a micro-system for monitoring etylene in warehouses, Sensors And Actuators B-Chemical. Vol. 111 Special Issue: Sp, Iss. SI Pages: 63-70, 2005.
5. Graf M, Gurlo A, Barsan N, et al., Microfabricated gas sensor systems with sensitive nanocrystalline metal-oxide films, Journal Of Nanoparticle Research, Vol. 8 Issue: 6 Pages: 823-839, 2006.
6. Tricoli A, Graf M, Mayer F, et al., Micro-patterning layers by flame spray aerosol deposition, NSTI NANOTECH 2008, VOL 1, Technical Proceedings - Materials, Fabrication, Particles, And Characterization Pages: 546-547, 2008.
7. Archanjo BS, Silveira GV, Goncalves AMB, et al., Fabrication of Gas Nanosensors and Microsensors via Local Anodic Oxidation, Langmuir, Vol. 25 Issue: 1 Pages: 602-605, 2009.

## N Á R O K Y   N A   O C H R A N U

1. Konstrukce chemického pole nanosenzorů (6), vyznačující se tím, že je tvořena alespoň jednou nanotyčinkou (3) obsahující alespoň jeden nanomateriál (4) a/nebo (5), umístěnou ve vertikální poloze mezi dvěma planárními elektrodami (2), připevněnými na nosné desce (1), přičemž jeden nanosenzor (6) vytváří prostorovou strukturu s jednou nanotyčinkou (3) umístěnou ve vertikální poloze mezi dvěma planárními elektrodami (2) nebo prostorovou strukturu s alespoň dvěma nanotyčinkami (3) umístěnými ve vertikální poloze v jedné řadě mezi dvěma planárními elektrodami (2) nebo prostorovou strukturu s alespoň dvěma paralelními řa-

dami nanotyčinek (3) umístěnými ve vertikální poloze mezi dvěma planárními elektrodami (2) a limit detekce nanosenzoru (6) je 1 ppb a méně.

5 2. Konstrukce chemického pole nanosenzorů (6) podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že nanomateriály (4) a/nebo (5) nanotyčinky (3) nanosenzoru (6) jsou shodné a citlivé na chemické látky.

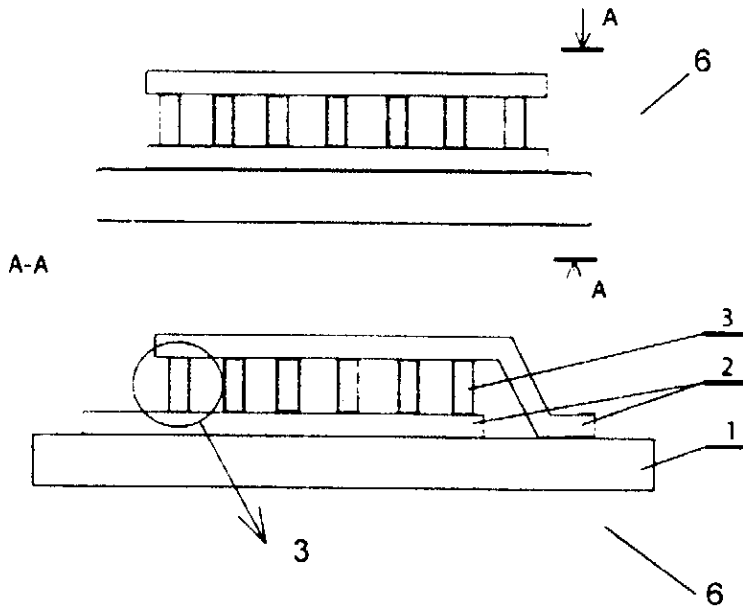
3. Konstrukce chemického pole nanosenzorů (6) podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že nanotyčinka (3) nanosenzoru (6) je tvořena dvěma různými nanomateriály (4) a (5), kde nanomateriál (4) tvoří elektrodu a nanomateriál (5) je citlivý materiál.

10 4. Konstrukce chemického pole nanosenzorů (6) podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že nanotyčinka (3) nanosenzoru (6) je tvořena dvěma různými nanomateriály (4) a (5), kde nanomateriál (4) tvoří citlivou část a nanomateriál (5) působí jako katalyzátor nebo zvyšuje citlivost nanomateriálu (4).

## 2 výkresy

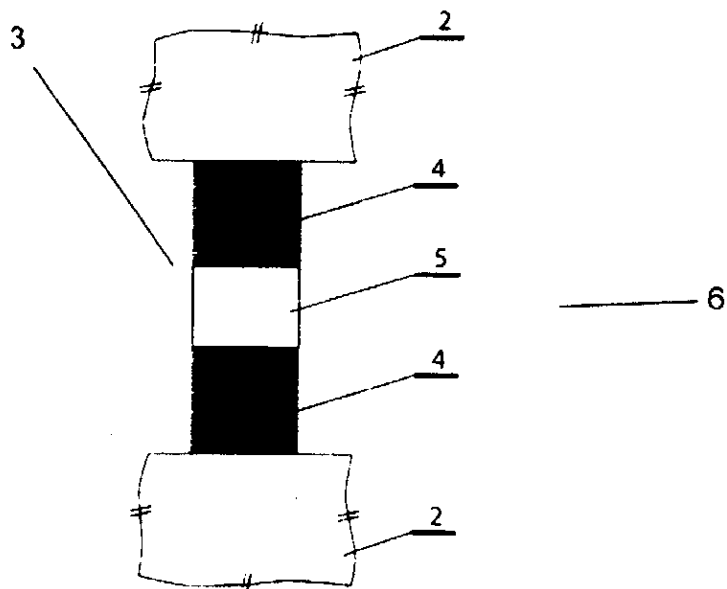
15 Seznam vztahových značek:

- 1 - nosná deska nanosenzoru
- 2 - planární elektrody
- 3 - nanotyčinka
- 4 - nanomateriál
- 20 5 - nanomateriál
- 6 - nanosenzor.

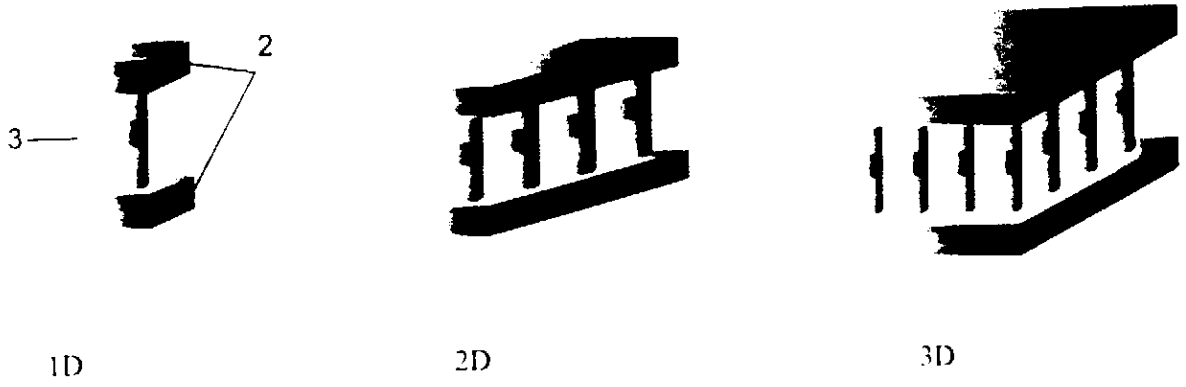


Obr.1

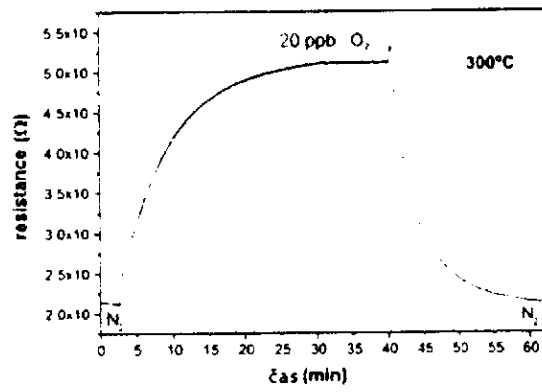
Obr.2



Obr.3



Obr.4



Obr. 5

Konec dokumentu