

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

305 229

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

B82B 1/00 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 15/00 (2011.01)

G01N 33/50 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

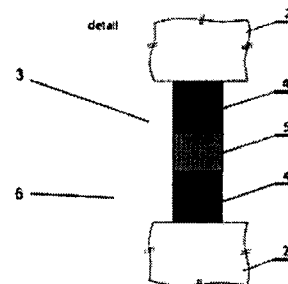
(21) Číslo přihlášky: **2011-411**
(22) Přihlášeno: **07.07.2011**
(40) Zveřejněno: **16.01.2013**
(Věstník č. 3/2013)
(47) Uděleno: **13.05.2015**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **24.06.2015**
(Věstník č. 25/2015)

(56) Relevantní dokumenty:

WO 2002117659 A.; WO 2011050307 A.; WO 2010144157 A.; WO 2008133656 A..

(73) Majitel patentu:
Vysoké učení technické v Brně, Brno, CZ

(72) Původce:
doc. Ing. Jaromír Hubálek, Ph.D., Brno, CZ
doc. Ing. René Kizek, Ph.D., Bořitov, CZ
RNDr. Vojtěch Adam, Ph.D., Brno, CZ



(54) Název vynálezu:
Konstrukce chemického nanosenzoru

(57) Anotace:
Řešení se týká konstrukce chemického odporového nanosenzoru tvořeného alespoň jednou nanotyčinkou (3) s odporovým chováním jako základní jednotkou vyrobenou ze dvou nebo více typů nanomateriálů (4, 5), kde nanotyčinka (3) je umístěna ve vertikální nebo horizontální poloze mezi dvěma planárními elektrodami (2), připevněnými na nosné desce. Chemický nanosenzor umožňuje dosažení limitu detekce kapalin i plynů 1 ppb a méně.

CZ 305229 B6

Konstrukce chemického nanosenzoru

Oblast techniky

5

Vynález se týká konstrukce chemického monosenzoru jako pasivního odporového převodníku umožňujícího dosažení limitu detekce roztoků i plynů 1 ppb a méně.

Dosavadní stav techniky

10

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. Jedná se tedy o odporový princip převodu chemických látek. 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. WO_3 , SnO_2 , TiO_2 , ZnO , In_2O_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 podstatný, 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 vynálezu.

25

30

35

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.

40

Nanosenzor založený na nanodrátech z jednoho materiálu mezi elektrodami z každé strany je znám [8]. Nanodrát je mnohem delší než jeho průměr, což činí problémy s jeho mechanickou stabilitou. Princip snímání je založen na generování potenciálu materiálem mezi elektrodami v závislosti na koncentraci detekované látky, nejde tedy o odporový charakter snímání.

45

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.

50

Podstata vynálezu

Výše uvedený nedostatek řeší konstrukce chemického nanosenzoru, jehož princip spočívá v tom, že je tvořen alespoň jednou nanotyčinkou tvořenou minimálně ze dvou nanomateriálů, umístěnou

55

ve vertikální nebo horizontální poloze mezi dvěma planárními elektrodami, připevněnými na nosné desce, přičemž se v závislosti na měřené detekované látce mění odpor nanosenzoru, kde konstrukce vytváří pasivní odporový převodník. Tato konstrukce nanosenzoru umožňuje dosažení limitu detekce 1 ppb a méně.

5

Tyčinka nanosenzoru je podle vynálezu tvořena minimálně dvěma typy nanomateriálu (obr. 3). Tyčinka nanosenzoru může být tvořena jedním a více nanomateriály citlivých na chemické látky.

10

Podle výhodného provedení podle vynálezu je tyčinka nanosenzoru tvořena dvěma typy nanomateriálů, kde jeden nanomateriál tvoří vodivý nebo odporový prvek a druhý nanomateriál nanotyčinky je dielektrický materiál.

15

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

20

V případě, že je nanotyčinka tvořena dvěma a více typy nanomateriálů, je rozdělena na tři části, kdy krajní části jsou spojeny s planární horní a spodní elektrodou a prostřední část je tvořena jedním a více citlivými materiály a katalyzátory s odporovým nebo vodivým charakterem nebo krajní části jsou vodivé nebo odporové 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 SiO₂, připevněné na nosné desce (obr. 1, 2).

25

Jedním nebo více takovými nanosenzory je možné dosáhnout velmi nízkých limitů detekce na úrovni jednotek ppb, ale také méně než 1 ppb, a dalšího kvalitativního zlepšení parametrů.

30

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

Literatura:

35

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

40

2. Tsai PP, Chen IC, Ho CJ, Ultralow power carbon monoxide microsensor 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

45

4. Ivanov P, Llobert E, Vergara A, et al., Towards a micro-system for monitoring ethylene 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

50

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.

8. Lawrence Livermore National Security, Nanodevices For Generating Power From Molecules And Batteryless Sensing (WO2011050307)

5 Objasnění výkresů

Obr. 1: Detail nanosenzoru

Obr. 2: Odezva nanosenzorů z TiO₂ na kyslík o koncentraci 20 ppb

10

Vynález je dále popsán pomocí příkladu, který však žádným způsobem neomezuje případná další provedení v rozsahu patentových nároků.

15 Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

20 Vytvořil se nanosenzor 6 (obr. 1) o průměru 50 mm a délce 1 μm, kde nanomateriálem 4, 5 byl TiO₂. Horní a spodní planární elektrody 2 byly realizovány ze zlata a byly připevněné k nosné desce 1. Hotový nanosenzor 6 se umístil do komůrky s vyhříváním na teplotu až 500 °C. Měření se provádělo při různých teplotách a při průtoku dusíku s různou koncentrací kyslíku. Resistence nanosenzoru 6 byla kolem 10⁷ Ω, byla zjištěna logaritmická citlivost $S=2,1 \times 10^7 \Omega/ppb$ ($S=2,3+\log c_{O_2}$) při teplotě 300 °C (kde c_{O₂} 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 x 10⁷ Ω. Odezva nanosenzoru 6 na kyslík o koncentraci 20 ppb při teplotě 300 °C je uvedena na granu obrázku 5. Byla potvrzena dosažitelnost limitu detekce na úrovni 1 ppb.

30

Průmyslová využitelnost

35 Provedení odporových nanosenzorů podle vynálezu 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.

45

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Konstrukce chemického odporového nanosenzoru (6), **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že je tvořena alespoň jednou nanotyčinkou (3) obsahující minimálně dva nanomateriály (4) a (5), umístěnou ve vertikální poloze mezi dvěma planárními elektrodami (2), kde konstrukce vytváří pasivní odporový převodník a limit detekce nanosenzoru (6) je 1 ppb a méně.

50

2. Konstrukce chemického nanosenzoru (6) podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že nanotyčinka (3) nanosenzoru (6) je tvořena dvěma různými nanomateriály (4) a (5), kde nanomateriál (4) je vodivý nebo odporový a nanomateriál (5) je dielektrický.

55

3. Konstrukce chemického nanosenzoru (6) podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že nanotyčinka (3) nanosenzoru (6) je tvořena dvěma a více různými nanomateriály (4) a (5), kde nanomateriál (4) tvoří citlivou část a nanomateriál (5) působí jako katalyzátor nebo zvyšuje citlivost nanomateriálu (4), popřípadě je tvořen dalšími citlivými materiály.

5

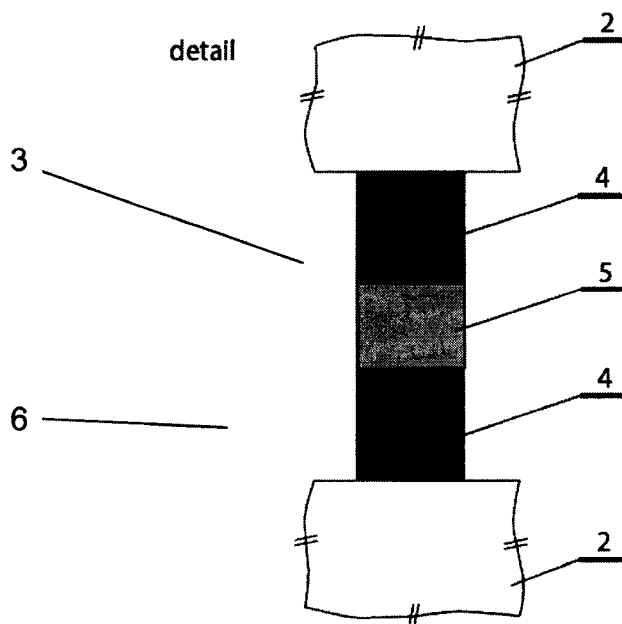
1 výkres

10

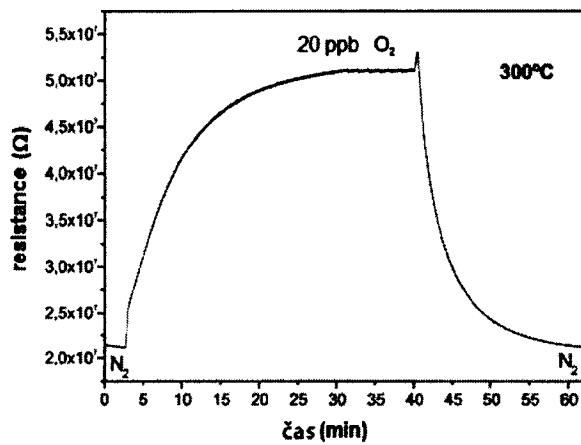
Seznam vztahových značek:

15

- 2 – planární elektrody
- 3 – nanotyčinka
- 4 – nanomateriál
- 5 – nanomateriál
- 6 – nanosenzor



Obr.1



Obr. 2

Konec dokumentu