

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201892841** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2020.07.31

(51) Int. Cl. *G01N 27/407* (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2018.12.29

(54) **МУЛЬТИОКСИДНОЕ ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКОЕ УСТРОЙСТВО И СПОСОБ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ**

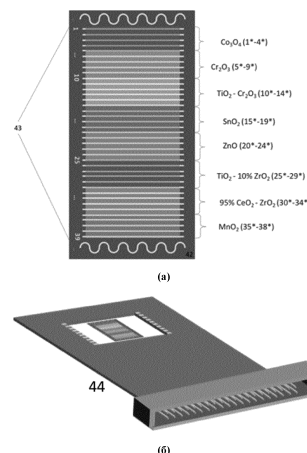
(96) 2018000173 (RU) 2018.12.29

(71) Заявитель:
**АВТОНОМНАЯ
НЕКОММЕРЧЕСКАЯ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ
ОРГАНИЗАЦИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "СКОЛКОВСКИЙ
ИНСТИТУТ НАУКИ И
ТЕХНОЛОГИЙ" (RU)**

(72) Изобретатель:
**Волков Иван Александрович, Власов
Иван Сергеевич (RU), Мэйдер Томас
(СН), Федоров Федор Сергеевич,
Насибулин Альберт Галиевич,
Кузнецов Николай Тимофеевич,
Севастьянов Владимир Георгиевич,
Симоненко Елизавета Петровна,
Симоненко Николай Петрович,
Мокрушин Артем Сергеевич,
Нагорнов Илья Алексеевич, Сысоев
Виктор Владимирович, Плугин Илья
Анатольевич, Варезников Алексей
Сергеевич (RU)**

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(57) Изобретение относится к области газового анализа, а именно к устройствам аналитического определения состава многокомпонентных газовых смесей и способам их изготовления. Предложенный мультиоксидный газоаналитический чип включает подложку со сформированным набором компланарных полосковых электродов, на которые из растворов координационных соединений, стабилизированных в органическом растворителе, методом микроплоттерной печати наносят тонкие слои ксерогелей Co_3O_4 , Cr_2O_3 , $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, SnO_2 , ZnO , $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, MnO_2 . Технический результат настоящего изобретения заключается в обеспечении высокоселективного газоаналитического устройства, позволяющего осуществлять качественный и/или количественный анализ моно- и мультикомпонентных газовых смесей за короткий промежуток времени, а также в обеспечении быстрого и эффективного способа его получения. Кроме того, указанное устройство характеризуется стабильной работой и обеспечивает воспроизводимые результаты измерений при анализе газов в реальных условиях.



201892841

A1

A1

201892841

МУЛЬТИОКСИДНОЕ ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКОЕ УСТРОЙСТВО И СПОСОБ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к области газового анализа, а именно к устройствам селективного детектирования газовых смесей и способам их изготовления.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

В настоящее время анализ газов и газовых смесей осуществляется, главным образом, с помощью газовых хроматографов или спектрометров различного вида. Тем не менее, применение таких устройств ограничено требованиями к времени получения результата, массогабаритным характеристикам и энергопотреблению. Поэтому все большее внимание уделяется применению быстродействующих и миниатюрных датчиков (сенсоров) газа. Основным недостатком практически всех типов газовых сенсоров является отсутствие селективности их отклика к разным газам и/или газовым смесям. Для решения этой задачи сенсоры объединяют в наборы или мультисенсорные линейки, совокупный сигнал которых является селективным при соответствующем выборе сенсорных элементов (Gardner J. W. A brief history of electronic noses / J. W. Gardner, P. N. Bartlett // Sensors & Actuators B. – 1994. – V. 18. – P. 211–221). При этом для задачи массового производства и миниатюризации мультисенсорные линейки стараются формировать на отдельном чипе (Сысоев В. В., Мусатов В. Ю. Газоаналитические приборы «электронный нос» // Саратов: Саратов. гос. тех. ун-т. – 2011. – 100 с).

Так, известен мультисенсорный чип для детектирования и идентификации газовых смесей, содержащих молекулярный кислород (Патент США US5783154), включающий набор хеморезистивных сегментов из полупроводникового металло-оксидного слоя, нанесенного на подложку и сегментированного компланарными электродами. Измерительным сигналом является набор сопротивлений, считываемых между каждой парой электродов. Разновидностью данного подхода является разработка чипа, в котором измеряется не распределение сопротивлений, а распределение электрического потенциала, приложенного к металло-оксидному слою (Патент РФ RU2392614).

Известны также подобные конструкции газоаналитического чипа, хеморезистивными элементами в которых выступают металло-оксидные нановолокна (Патент США US8443647, Патент Кореи KR20140103816), вискеры титаната калия (Патент РФ RU2625543), мембраны нанотрубок диоксида титана (Патент РФ RU2641017), наноструктурированный слой оксида олова (Патент РФ RU2626741).

Данные хеморезистивные элементы используют один вид материала, что требует дополнительных методов дифференциации характеристик этих элементов на чипе с целью достижения селективного мультисенсорного сигнала.

С целью повышения селективности мультисенсорных чипов возможно применение хеморезистивных элементов из различных металло-оксидных материалов. Например, известен чип, состоящий из набора хеморезистивных элементов, размерами около 100×100 мкм², каждый из которых включает микронагревательную подложку, поверх которой магнетронным распылением наносятся оксиды металлов (Патент США US5345213; The potential for and challenges of detecting chemical hazards with temperature-programmed

microsensors / D. C. Meier, J. K. Evtju, Z. Boger [et al] // *Sensors and Actuators B.* – 2007. – V. 121. – P. 282–294.). Сопротивление металло-оксидной пленки в каждом хеморезистивном элементе измеряется с помощью четырех электродов. Важным отличием этой конструкции чипа от приведенных выше является то, что рабочая температура устанавливается индивидуально для каждого хеморезистивного элемента, а также то, что мультисенсорная линейка содержит газочувствительные материалы разного вида, например, разные оксиды металлов и/или один и тот же оксид металла с различными примесными добавками. Имеются и другие подобные разработки на основе микронагревательных подложек (Патент США US2018003660; A nanoelectronic nose: a hybrid nanowire/carbon nanotube sensor array with integrated micromachined hotplates for sensitive gas discrimination / P.-C. Chen, F. N. Ishikawa, H.-K. Chang [et al] // *Nanotechnology.* – 2009. – V. 20. – 125503) или обычных подложек, оборудованных измерительными электродами (Toward the nanoscopic “Electronic nose”: hydrogen vs carbon monoxide discrimination with an array of individual metal oxide nano- and mesowire sensors / Sysoev V. V., Button B. K., Wepsiec K. et al // *Nano Letters.* – 2006. – V. 6. – P. 1584–1588). Основным отличием последних двух конструкций является то, что в качестве хеморезистивных элементов в них применяются не металло-оксидные пленки, а монокристаллические нановолокна из разных оксидов металлов. Также возможно применение углеродных нанотрубок. Например, в патенте Китая CN103293186 углеродные нанотрубки используются в качестве темплата для формирования пористой газочувствительной структуры на основе набора различных оксидов металлов. Методом трафаретной печати на керамической подложке формируют массив хеморезистивных элементов, каждый из которых включает встречно-штыревые электроды и нагреватель, а также пленку углеродных нанотрубок. Затем микрокапельным методом наносят золи-прекурсоры различных оксидов металлов, в частности, цинка, олова, кобальта, индия, меди, титана, железа и вольфрама. Далее проводят

термическую обработку до достижения достаточного окисления и удаления углеродных нанотрубок.

Применение для изготовления мультисенсорных чипов различных оксидов металлов существенно повышает селективность отклика конечного устройства к газам и/или газовым смесям. Однако себестоимость производства мультиоксидных мультисенсорных чипов с помощью отмеченных способов очень высокая, либо плохо совместима с технологиями микроэлектроники.

В последнее время активно развиваются технологии направленного синтеза планарных оксидных наноматериалов, в том числе сложного химического состава, применяемых в качестве чувствительных элементов хеморезистивных сенсоров. При этом большое внимание уделяется влиянию метода и условий синтеза на функциональные характеристики формируемых продуктов.

Так, имеется разработка способа изготовления газового сенсора на основе термовольтаического эффекта в оксиде цинка, неоднородно легированном примесями с переменной валентностью (Патент РФ RU2613488). В качестве реагентов применяют неорганические соли металлов, которые растворяют в воде в присутствии ПАВ, после чего формируют золь, плёнки которого применяют для получения слоистых наноструктур ZnO-ZnO:Cu. Авторами было показано увеличение сенсорного отклика полученного материала от десятков до 800 при рабочей температуре 300 °С. Температурная зависимость отклика является нелинейной, а при ~280°С значение отклика является максимальным, достигая 2000.

Недостатком данного способа является использование неорганических солей металлов и гетерофазных дисперсий, получаемых на их основе, что повышает

риск формирования покрытий с дефектной микроструктурой и загрязнения получаемых материалов компонентами кислотных остатков солей.

Наибольшее количество работ посвящено созданию газочувствительных материалов на основе оксида олова. Так, имеется способ получения термоэлектрического газочувствительного планарного материала толщиной до 200 нм на основе нанопорошка SnO_2 с размером частиц до 50 нм (Патент РФ RU2530442). Способ отличается тем, что после изготовления пленки из наночастиц SnO_2 ее отжигают при температуре 330 ± 20 °С или 500 ± 20 °С в течение не менее 15 минут в кислородосодержащей атмосфере, включая воздух, с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью не менее 10 °С/с. В способе получения наноструктурированного газового сенсора на озон (Патент РФ RU2642158) оксидные порошки In_2O_3 и SnO_2 получают методами совместной кристаллизации соответствующих солей и совместного осаждения гидроксидов металлов с последующей их термообработкой при 650 °С и изготовлением пасты на основе этилцеллюлозы и скипидара. Далее пасту наносят на корундовые подложки трафаретной печатью, после чего образцы обжигают при 700 °С в течение 5 часов на первом этапе и затем при 1100 °С в течение 3 часов. Способ получения газочувствительного слоя дифференциального сенсорного датчика для газоанализатора (Патент РФ RU2403563) также включает стадию приготовления пасты на основе порошков $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ для одного плеча датчика, для чего к соответствующему порошковому материалу добавляют материал-связку, например, порошок стекла, и пластификатор, например, терпинеол или глицерин, перемешивают до получения однородной массы, а затем наносят на керамическую подложку. Для дополнительного увеличения концентрации акцепторных центров авторы способа рекомендуют увеличивать удельную площадь поверхности сенсорного материала добавлением высокодисперсного золя оксида олова, например, имеющим радиус частиц в диапазоне 10-20 нм, получаемого с применением изопропилата олова.

В качестве недостатка данных подходов следует отметить сложности при формировании сплошных покрытий сложного химического состава толщиной менее 100 нм.

Имеется способ получения тонких пленок ряда химических соединений (Патент РФ RU2469124), который заключается в том, что малорастворимое и нелетучее соединение металла, тонкую пленку которого необходимо получить (исходное соединение), переводят в раствор посредством осуществления реакции разнолигандного комплексообразования, т. е. присоединяя к исходному соединению дополнительный лиганд с целью образования растворимого разнолигандного комплекса (РЛК). Далее тонкую пленку образовавшегося РЛК наносят на подложку любым известным способом, которую далее подвергают термической обработке, в результате чего разнолигандный комплекс разлагается, дополнительный лиганд удаляется, а на подложке образуется тонкая пленка исходного соединения (целевой продукт).

Применение данного подхода ограничивается необходимостью подбора донорного лиганда (кетоимины, сложные эфиры и полиэфиры и др.), обладающего комплексом необходимых требований для обеспечения растворимости получаемого РЛК и последующего удаления с образованием плёнки целевого состава.

Применение алкоголятов других металлов для получения тонкоплёночных газочувствительных слоёв газовых сенсоров с помощью золь-гель технологии достаточно распространено (Патент США US7640789B2). Так, способ создания системы контроля эффективности автомобильных катализаторов (Европейский патент EP0769096) включает стадию получения гетеролигандных прекурсоров, в частности, алкоксоацетилацетонатов, при

добавлении ацетилацетона к раствору изопропоксида титана или растворением ацетилацетоната индия в тетрагидрофуране при добавлении пропоксида олова, этаноламина и воды.

Можно отметить, что использование алкоголятов металлов в качестве прекурсоров сопряжено с рядом технологических трудностей, связанных с повышенной гидролитической активностью, что затрудняет их эксплуатацию при контролируемом формировании тонкоплёночных оксидных наноструктур.

Имеется способ получения газового сенсора с повышенной чувствительностью к низким концентрациям (20 ppm и ниже) метанола, этанола, ацетона и формальдегида (Патент Китая CN104897726), который основан на получении газочувствительного материала в виде нанодисперсного оксида меди с помощью золь-гель технологии путем использования в качестве прекурсора моногидрата ацетата меди, растворяемого в изопропанол в присутствии этаноламина в качестве стабилизатора. Также известен способ получения нанопластин MoO_3 в качестве чувствительного материала газовых сенсоров (Патент Китая CN107337473), который основан на применении в качестве прекурсора ацетилацетоната молибденила, который растворяют в уксусной кислоте с добавлением деионизированной воды. Далее полученным раствором пропитывают трубки из оксида алюминия с последующей термообработкой, приводящей к формированию MoO_3 . Полученный таким образом датчик обладает хорошей селективностью к триэтиламинам и имеет улучшенную чувствительность. Имеется ряд других способов получения газочувствительных материалов с использованием ацетатов металлов.

В качестве недостатка данного подхода следует отметить повышенную гидролитическую активность ацетатов металлов, что осложняет их

эксплуатацию и возможность контролировать процесс получения тонкоплёночных наноматериалов с заданными свойствами.

Важным аспектом изготовления газового сенсора хеморезистивного типа или мультисенсорной линейки является возможность формирования слоев газочувствительных материалов с применением методов адресного нанесения функциональных чернил (суспензий). Для решения этой задачи в европейском патенте EP3159684 описан способ, заключающийся в том, что на чип, представляющий собой полупроводниковую подложку (например, кремниевую) с нанесенными электродами, расстояние между которыми составляет менее 100 мкм, методом бесконтактной струйной печати наносится суспензия, дисперсная фаза которой представляет собой оксидный наноматериал (оксид олова, оксид цинка, оксид титана, оксид вольфрама, оксид индия, оксид галлия или их смесь, которые могут быть допированы благородными металлами, такими как Au, Pt, Pd, Ru, Rh, Re и Ir). Данные материалы могут быть использованы для детектирования летучих органических соединений, NO₂, метана, аммиака, сероводорода, паров воды, углекислого газа, NO_x, этанола, СО, озона, формальдегида, ксилола. После нанесения первого слоя выполняется отжиг, например, с помощью интегрированного микронагревателя. Толщину одного слоя варьируют в диапазоне 10 – 2000 нм. Для увеличения толщины слоя формируемого газочувствительного материала процедуру нанесения и отжиг повторяют требуемое количество раз.

В европейском патенте EP2713157 также описан способ изготовления двумерной матрицы газовых сенсоров (сенсорных ячеек). Суспензии газочувствительных материалов наносят методом струйной печати на подложку в выделенные области размером менее 50 x 50 мкм², содержащие встречно-штыревые электроды. При этом желательно, чтобы электроды были изготовлены из золота, платины или алюминия, имели толщину в диапазоне

40- 250 нм и были сформированы на поверхности слоя оксида или нитрида (например, оксида кремния, нитрида кремния или оксида алюминия). В качестве газочувствительных материалов могут использоваться наночастицы оксидов металлов (оксид олова, оксид цинка, оксид титана, оксид вольфрама, оксид индия, оксид галлия). Сенсор, изготовленный по описанной методике, может детектировать такие газофазные примеси как CO_2 , NO_x , этанол, CO , озон, аммиак, формальдегид или ксилол.

К недостаткам способов, описанных в отмеченных патентах, следует отнести сложность процесса бесконтактной капельной печати, поскольку функциональные чернила должны удовлетворять жестким требованиям по вязкости и скорости высыхания, а сам процесс печати сопряжен с необходимостью постоянного контроля качества эжекции чернил из дюз печатающей головки.

В патенте Германии DE10119405 описан газовый сенсор для детектирования CO , H_2 , NO_x , углеводородов и способ его изготовления с использованием суспензий оксидного материала (например, оксида цинка). Данный сенсор содержит мембрану с нанесенным на ее поверхность микронагревателем круговой формы и заключенными внутри него измерительными встречно-штыревыми электродами, на которые в виде отдельных капель наносят суспензию оксидного материала, дисперсная фаза которой после сушки и отжига формирует чувствительный слой сенсора.

Недостатком данного способа является сложность контролируемого нанесения суспензии газочувствительного материала.

С учетом вышеописанного уровня техники существует задача обеспечения высокоселективного газоаналитического устройства, позволяющего осуществлять качественный и/или количественный анализ моно- и

мультикомпонентных газовых смесей за короткий промежуток времени. Кроме того, указанное устройство должно характеризоваться стабильной работой в течение максимально возможного времени и обеспечивать воспроизводимые результаты измерений при анализе газов в реальных условиях.

Еще одной задачей является обеспечение простого и надежного способа получения вышеуказанного газоаналитического устройства.

Указанные задачи решаются с помощью настоящего изобретения, раскрытого в нижеследующих разделах описания.

РАСКРЫТИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Согласно первому аспекту настоящего изобретения предложен способ изготовления мультиоксидного газоаналитического устройства в виде чипа, включающего:

(i) обеспечение первого раствора прекурсора газочувствительного материала в, по меньшей мере, одном органическом растворителе в концентрации от 0,001 до 2 моль/л,

(ii) обеспечение подложки чипа, содержащей набор измерительных электродов;

(iii) нанесение раствора прекурсора газочувствительного материала в дозированном количестве на первый участок подложки чипа, включающий, по меньшей мере, два электрода;

(iv) повторение стадий (i)-(iii) со вторым раствором прекурсора газочувствительного материала, наносимым на второй участок подложки чипа, содержащего, по меньшей мере, два электрода;

(v) повторение стадий (i)-(iii) с третьим раствором прекурсора газочувствительного материала, наносимым на третий участок подложки

чипа, содержащего, по меньшей мере, два электрода;

(vi) отжиг при температуре, по меньшей мере, 200 °С в течение, по меньшей мере, одного часа с получением пленок ксерогеля газочувствительного материала на поверхности подложки;

(vii) обеспечение корпуса чипа.

Согласно одному варианту реализации вышеуказанный способ дополнительно включает перед стадией отжига (vi) повторение вышеуказанных стадий (i)-(iii) с по меньшей мере еще одним раствором прекурсора газочувствительного материала, наносимым на, по меньшей мере, еще один участок подложки, содержащий по меньшей мере два электрода. При этом по меньшей мере еще один раствор прекурсора газочувствительного материала и по меньшей мере еще один участок подложки чипа включают значения от 4 до 50, предпочтительно от 4 до 30, более предпочтительно от 4 до 15. В результате указанного способа получают устройство в виде чипа, подложка которого включает от 3 до 50 сенсорных участков, каждый из которых включает газочувствительный материал, обладающий определенной чувствительностью к различным газам и газовым смесям. Предпочтительно, оптимальное количество сенсорных участков на подложке составляет от 10 до 20.

В рамках настоящего описания под газочувствительным материалом понимают главным образом оксиды металлов, выбранные из группы, включающие оксид марганца, оксид церия, оксид титана, оксид циркония, оксид цинка, оксид олова, оксид хрома, оксид кобальта и их любую комбинацию. В качестве газочувствительного материала могут выступать различные смешанные (сложные) оксиды металлов, включая без ограничения $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, и $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$. В результате взаимодействия указанных оксидов с определенным газом или газовой смесью, изменяются, помимо прочего, их электрохимические свойства, в частности, электрическое

сопротивление, что фиксируется путем измерения при анализе газовых смесей. Измерительным сигналом мультиоксидного газоаналитического чипа является векторный мультисенсорный сигнал – набор сопротивлений линейки хеморезистивных элементов и/или их относительных изменений при изменении состава газовой среды, обладающий высокой селективностью к воздействию различных газов или газовых смесей. Многомерная обработка сигналов, полученных от набора газочувствительных материалов при воздействии определенной газовой смеси, позволяет установить ее качественный а, в ряде случаев, и количественный составы.

Газочувствительный материал получают с помощью раствора прекурсора газочувствительного материала, представляющего собой согласно одному варианту реализации координационное соединение вида $[M(O_2C_5H_7)_x(OR)_y]$, в котором

M представляет собой металл, выбранный из группы, включающей Mn, Ce, Zr, Ti, Zr, Zn, Sn, Cr и Co;

R представляет собой $-C_{2-5}$ алкил, выбранный из группы, включающей $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_4H_9$ или $-C_5H_{11}$;

x и y независимо принимают значения от 1 до 4.

Гидролитически активные гетеролигандные комплексы металлов - алкокси- β -дикетонаты вида $[M(O_2C_5H_7)_x(OR)_y]$, получают в рамках золь-гель технологии, известной из патента РФ № 2521643, включенным в настоящее описание во всей полноте посредством ссылки. Указанные прекурсоры после нанесения на подложку за счёт влаги воздуха подвергаются гидролизу и поликонденсации с образованием после отжига (сушки) покрытия ксерогеля, представляющего собой пространственную сетку, противодействующую разделению кристаллических фаз при синтезе оксидов сложного состава, а также способствует формированию сплошных бездефектных покрытий.

Тонкие плёнки алкоксо- β -дикетонатов наносят на поверхность подложек различными методами, включая без ограничения способ нанесения растворов прекурсоров путем вращения подложек («spin-coating») или способом погружения подложек в раствор («dip-coating»). Вместе с тем авторами настоящего изобретения было обнаружено, что получение указанных оксидных пленок ксерогеля с помощью растворов алкоксо- β -дикетонатов, используемых в качестве «функциональных чернил», значительно упрощает и ускоряет получение мультиоксидного газоаналитического чипа с помощью струйной или микроплоттерной печати, не вызывая засорения головок (дюз) печатающих устройств по сравнению со способами, в которых в качестве исходных «чернил» используют дисперсии наночастиц оксидов металлов, требующих стабилизации до и при нанесении для исключения седиментации или неравномерного распределения по поверхности подложки, соответственно. Кроме того, способ нанесения оксидных пленок из ксерогеля на поверхность подложки газоаналитического чипа, является более быстрым и дешевым по сравнению со способом магнетронного напыления, также известного в настоящей области техники, описанного, например, в патенте US 5783154 .

Концентрация прекурсора газочувствительного материала в, по меньшей мере, одном органическом растворителе составляет от 0,001 до 2 моль/л. Указанный диапазон концентраций определяется тем, что при $c < 0,001$ моль/л, как правило, не формируется сплошная структура, а при $c > 2$ моль/л появляются структурные дефекты, влияющие на воспроизводимость результатов измерений.

Как указано выше, пленки оксидов металлов, предпочтительно, наносят методами струйной печати (бесконтактная капельная печать) или, более предпочтительно, микроплоттерной печати (контактная печать капиллярным диспенсером). Указанные методы позволяют обеспечить необходимую

толщину покрытия на отдельно взятом сенсорном участке газоаналитического устройства от 100 нм до 10 мкм. Как правило, толщина пленки на отдельно взятом участке мультиоксидного газоаналитического устройства, с точки зрения задания оптимальных электрохимических характеристик при анализе, составляет не более 2 мкм. Кроме того, применение микроплоттерной печати также гораздо эффективней, чем, например, применение теневой маски при магнетронном напылении, поскольку позволяет прецизионно наносить разные слои в микронном масштабе на локальном уровне.

Конкретные значения концентрации прекурсоров и толщины пленки определяются, исходя из следующих особенностей. При использовании устройств, позволяющих измерять более высокие значения сопротивления, возможно применять более тонкие рецепторные слои оксидов металлов, образующиеся при использовании растворов прекурсоров с меньшей концентрацией. Однако получаемые в данном случае материалы будут менее пригодны для использования в обычных бытовых устройствах, для которых желательно применение материалов, обладающих не очень большими значениями электрического сопротивления. При этом использование более тонких чувствительных плёнок, как правило, приводит к уменьшению времени отклика и более явному проявлению размерного фактора, что является положительным эффектом. Таким образом, концентрация прекурсоров влияет на микроструктурные и функциональные характеристики получаемых оксидных плёнок, рецепторные свойства которых могут быть определены с помощью различных измерительных приборов.

Согласно еще одному варианту реализации в качестве органического растворителя для прекурсоров газочувствительных материалов используют растворитель, выбранный из группы, включающей ацетилацетон, этанол, пропанол, изопропанол, 1-бутанол, 2-бутанол, изобутанол, третбутанол и их смеси. Иные растворители, потенциально пригодные для получения растворов

алкоксо- β -дикетонатов также являются пригодными для целей настоящего изобретения.

Способ согласно настоящему изобретению включает термообработку устройства после нанесения прекурсоров газочувствительных материалов при температуре по меньшей мере 200 °С, предпочтительно 200 -1000 °С, более предпочтительно 300 – 500 °С, и наиболее предпочтительно 300-350 °С в течение по меньшей мере одного часа. Указанные условия термообработки плёнок ксерогелей способствуют получению желаемой микроструктуры пленок, включая размер частиц, пористость, толщину плёнки, фазовый состав формирующихся оксидных покрытий, что, соответственно, определяет их функциональные характеристики (электропроводность, сорбционная способность и т.п.). Используемые условия термообработки выбраны, исходя из необходимости стабилизации кристаллической структуры целевых материалов, а, по данным термического анализа, в указанном диапазоне температур завершаются основные процессы, связанные с окислением органических компонентов и формированием кристаллической структуры изучаемых плёнок при сохранении высокодисперсного состояния. При указанных условиях формируются плёнки, обладающие такими значениями электропроводности, которые возможно измерить с использованием имеющегося оборудования. Кроме того, термообработка способствует усадке слоев газочувствительного материала.

После получения подложки чипа с нанесенными пленками ксерогеля оксидов металлов обеспечивают корпус чипа путем разваривания чипа в мульти-штырьковый корпус или держатель, имеющий количество выводов не менее суммы числа измерительных электродов, выводов терморезисторов и нагревателей.

Факультативно производят отжиг чипа при температуре 300-350 °С в

кислородсодержащей атмосфере по меньшей мере в течение суток для обеспечения стабильности его работы перед осуществлением измерений. В результате осуществления вышеописанного способа получают газоаналитическое устройство в виде чипа, пригодного для подсоединения к внешним устройствам для считывания и обработки полученных сигналов.

Согласно второму аспекту настоящего изобретения предложено газоаналитическое мультисенсорное устройство, изготовленное вышеуказанным способом, включающее подложку с набором измерительных электродов и нагревателей, *характеризующееся тем, что* указанная подложка содержит по меньшей мере три сенсорных участка, каждый из которых включает по меньшей мере два электрода, при этом в качестве газочувствительного материала на каждом из указанных участков нанесена пленка ксерогеля оксида металла, выбранного из группы, включающей оксид марганца, оксид церия, оксид титана, оксид циркония, оксид цинка, оксид олова, оксид хрома, оксид кобальта и их любую комбинацию.

Согласно одному варианту реализации измерительные электроды имеют толщину до 1 мкм. Указанные электроды выполняют из благородных металлов, таких как золото или платина, а также возможно хрома, никеля или их сплавов, и наносят на подложку любым способом известным в данной области техники, например, путем вакуумного распыления через теневые маски или с использованием фотолитографии.

Согласно одному из предпочтительных вариантов реализации подложка чипа (монокристалл) представляет собой подложку, выполненную из окисленного Si, кварца, Si₃N₄, оксида алюминия (Al₂O) или керамики.

Помимо электродов подложка чипа включает нагреватели в виде меандров, выполненных на стороне, обратной стороне с нанесенными электродами, а

также терморезисторы для контроля температуры. Указанные нагреватели могут быть использованы для осуществления отжига подложки или всего чипа, а также для создания по мере необходимости определенных температурных условий на конкретных участках подложки для осуществления анализа газов. Терморезисторы и нагреватели, как правило, выполняют также из золота или платины.

Техническими результатами настоящего изобретения по первому и второму аспектам являются без ограничений:

- обеспечение высокой совокупной чувствительности предложенного газоаналитического устройства к разнообразным газам и газовым смесям, включающим, в частности, воздух, кислород, водород, СО, СО₂, азот, оксиды азота, сероводород, метанол, этанол, изопропанол, аммиак, ксилол и другие газы;

- уменьшение корреляции сенсорного отклика чувствительных элементов чипа по сравнению с известными газоаналитическими устройствами, выполненными из одного конкретного газочувствительного материала;

- обеспечение широкой рабочей температуры газоаналитического устройства в диапазоне от 100 °С – 400 °С;

- обеспечение обратимого взаимодействия с газами, обуславливающее многоразовое использование газоаналитического устройства при анализе;

- обеспечение время отклика устройства в диапазоне от 1-5 секунд до 1-5 минут в зависимости от концентрации анализируемых газов и др.

Указанные и иные преимущества настоящего изобретения будут поняты с учетом нижеследующего раздела «осуществление изобретения» и представленных конкретных примеров реализации изобретения.

ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Некоторые предпочтительные варианты реализации настоящего изобретения далее поясняются более подробно с помощью Фигур 1–6.

На Фиг. 1 представлена схема рабочей установки для нанесения растворов прекурсоров поверх полосковых электродов мультиэлектродного чипа, где позициями обозначены: 1–39 – полосковые электроды мультиэлектродного чипа, 40 – игла микроплоттера, 41 – пьезоэлектрический элемент.

На Фиг. 2 представлена схема распределения тонких слоев Co_3O_4 , Cr_2O_3 , TiO_2 - Cr_2O_3 , SnO_2 , ZnO , TiO_2 - ZrO_2 , CeO_2 - ZrO_2 , MnO_2 на полосковых электродах мультиэлектродного чипа, где позициями обозначены: 42 – подложка из окисленного кремния ($\text{Si}:\text{SiO}_2$), 43 – платиновые меандровые терморезисторы для контроля температуры, 1*–38* – хеморезистивные элементы мультиэлектродного чипа на основе Co_3O_4 (1*-4*), Cr_2O_3 (5*-9*), TiO_2 - Cr_2O_3 (10*-14*), SnO_2 (15*-19*), ZnO (20*-24*), TiO_2 - ZrO_2 (25*-29*), CeO_2 - ZrO_2 (30*-34*), MnO_2 (35*-38*), 44 – керамическая подложка (держатель) с электрическими дорожками, выполненными методом трафаретной печати для соединения измерительных электродов чипа и выходного разъема для подсоединения внешних устройств.

На Фиг. 3 представлена схема измерения хеморезистивного отклика мультиоксидного газоаналитического чипа, где позициями обозначены: 45 – газосмесительный блок, предназначенный для генерации смеси тестового газа с воздухом, 46 – газопровод для подачи тестовой газовой смеси в камеру, содержащую мультиоксидный газоаналитический чип, 47 – герметичная камера, 48 – мультиоксидный газоаналитический чип, 49 – электроизмерительный блок, предназначенный для измерения сопротивления мультиоксидного газоаналитического чипа, 50 – газопровод, предназначенный для вывода тестовой газовой смеси из камеры, содержащей

мультиоксидный газоаналитический чип.

На Фиг. 4 показаны вольтамперные характеристики хеморезистивных элементов мультиоксидного газоаналитического чипа, функционирующих при температуре 350 °С.

На Фиг. 5 показаны изменения сопротивлений хеморезистивных элементов мультиоксидного газоаналитического чипа, функционирующих при температуре 350 °С, при воздействии паров изопропанола, концентрации 2, 5, 10 кррт, в смеси с лабораторным воздухом.

На Фиг. 6 представлен результат обработки векторного сигнала мультиоксидного газоаналитического чипа, изготовленного заявляемым способом, к воздействию паров изопропанола, этанола и ацетона, концентрация 5, 10 кррт при рабочей температуре, равной 350 °С, методом линейно-дискриминантного анализа (ЛДА).

Способ изготовления мультиоксидного газоаналитического чипа может быть осуществлен следующим образом.

Мультиэлектродный чип изготавливают на основе подложки (Фиг. 2, поз. 42), например, из окисленного кремния, кварца или керамики, путем нанесения методом катодного, магнетронного, ионно-лучевого, термического и т.п. напыления на ее фронтальную сторону набора компланарных полосковых электродов из благородного металла, например, из платины или золота, шириной 1–100 мкм, толщиной 0,1–1 мкм и межэлектродным зазором 10–100 мкм, в количестве не менее четырех, используя для этого теньевую маску или литографические методы. Указанные размеры определяются доступностью масок и разрешением стандартного микроэлектронного оборудования для их изготовления. Также на фронтальную сторону диэлектрической подложки по

краям наносят методом катодного, магнетронного, ионно-лучевого, термического напыления с использованием теневых масок или литографических методов тонкопленочные терморезисторы (Фиг. 2, поз. 43) либо из того же материала, что и компланарные полосковые электроды, или из другого. На обратную сторону диэлектрической подложки наносят методом катодного, магнетронного, ионно-лучевого, термического напыления с использованием теневых масок или литографических методов тонкопленочные меандровые нагреватели либо из того же материала, что и компланарные полосковые электроды, или из другого.

Систему тонкопленочных меандровых нагревателей формируют таким образом, чтобы иметь возможность устанавливать рабочую температуру функционирования мультиоксидного чипа либо постоянной вдоль всего чипа на уровне, требуемом для активации всех используемых оксидов, либо переменной вдоль всего чипа в случае, если оксиды требуют различной температуры активации.

Полученный таким образом мультиэлектродный чип разваривают в держатель (Фиг. 2, поз. 44) в виде, например, керамической платы, с размерами 32x45 мм, оборудованной металлическими дорожками для электрического подсоединения к компланарным полосковым электродам, тонкопленочным терморезисторам и меандровым нагревателям мультиэлектродного чипа, а также мульти-штырьковым разъемом, количество выводов которого не менее количества всех элементов мультиэлектродного чипа. При этом дорожки выполняют, например, из тонкой пленки золота или платины методом трафаретной печати или методом литографии, а мульти-штырьковый разъем соответствует известным стандартам, например, Erni SMC с шагом 1,27 мм или IDC с шагом 2,54 мм, или др. Электрические дорожки держателя пассивируют сверху диэлектрическим слоем, устойчивым к нагреву до температуры 400 °С.

Слои индивидуальных оксидов, Co_3O_4 , Cr_2O_3 , SnO_2 , ZnO , MnO_2 , а также составов в системах $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ формируют с использованием растворов их координационных соединений, например, гетеролигандных комплексов состава $[\text{M}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_x(\text{OR})_y]$, где R представляет собой $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_4\text{H}_9$ или $-\text{C}_5\text{H}_{11}$, растворённых в одном или более растворителе, выбранном из группы, включающей ацетилацетон, этанол, пропанол, изопропанол, 1-бутанол, 2-бутанол, изобутанол или третбутанол, с помощью микроплоттерной или струйной печати. Для этого приготавливают раствор прекурсоров отмеченных оксидов, концентрацией от 0,001 до 2 моль/л, содержащий координационное соединение и органические растворители. Указанный раствор используют в качестве «чернил» для нанесения на подложку при печати. Данные растворы помещают в компартмент микроплоттера - специальный резервуар, размещаемый рядом с рабочим столом микроплоттера. Мультиэлектродный чип помещают на рабочей поверхности микроплоттера и фиксируют на ней при помощи вакуумного прижима или специальных фиксаторов. Далее осуществляют забор раствора из компартмента в иглу микроплоттера и позиционирование иглы в начальной точке нанесения на чипе, например, над или около первого измерительного электрода (Фиг. 1, поз. 1). Для нанесения слоя используют либо шаблон, нарисованный при помощи встроенного программного обеспечения микроплоттера, либо ручное управление. В процессе печати управляют следующими параметрами: 1) скорость перемещения иглы в плоскости чипа; 2) амплитуда управляющего сигнала, подаваемого на пьезоэлектрический элемент; 3) путь, который должна пройти игла до автоматического забора новой порции раствора; 4) полный путь до завершения печати заданного элемента формируемой структуры; 5) необходимость поиска поверхности перед печатью каждого элемента. Значения данных параметров определяют в зависимости от состава наносимого раствора, типа подложки и количества наносимых слоев. В

частности, для наилучшего нанесения растворов на поверхность скорость передвижения иглы по осям X и Y выставляют в диапазоне 10^{-4} – 10^{-2} м/с. Амплитуду управляющего сигнала варьируют в диапазоне 0,5–10 В. В случае очень вязких растворов, плохой смачиваемости поверхности чипа или необходимости нанесения значительного количества раствора на большую площадь применяют функцию эжекции раствора из иглы микроплоттера. Объем раствора заданного состава, дозируемого из иглы микроплоттера, варьируют в диапазоне до 50 мкл для формирования одного слоя на чипе. Точность позиционирования иглы микроплоттера составляет до 5 мкм, что позволяет наносить несколько слоев заданного раствора на одну и ту же область чипа. При этом площадь зоны, покрываемой раствором за один цикл печати (до опорожнения иглы), определяется расходом раствора при печати и скоростью перемещения иглы, и может составлять до 10 мм². Среднюю толщину слоя геля подбирают таким образом, чтобы средняя толщина слоя после отжига газочувствительного материала не превышала 2 мкм. После нанесения слоя из первого раствора иглу микроплоттера промывают с помощью растворителя, например, деионизированной воды, этанола, пропанола, изопропанола, 1-бутанола, 2-бутанола, изобутанола или третбутанола, находящегося в отдельной ёмкости рядом с рабочим столиком микроплоттера.

Затем повторяют данную последовательность для нанесения других растворов комплексов $[M(O_2C_5H_7)_x(OR)_y]$, где M – катионы церия, циркония, титана, цинка, олова, хрома и кобальта. При этом каждый раствор наносят на различные части мультиэлектродного чипа. В результате всех последовательных процессов печати формируют линейку хеморезистивных элементов на чипе, состоящую из слоев Co_3O_4 , Cr_2O_3 , $TiO_2-Cr_2O_3$, SnO_2 , ZnO , TiO_2-ZrO_2 , CeO_2-ZrO_2 , MnO_2 ; (Фиг. 2). После этого проводят отжиг чипа при температуре не менее 200 °С в течение не менее одного часа для удаления летучих компонентов и образования плёнок ксерогеля различного состава.

Прекурсоры газочувствительных материалов после нанесения на подложку за счёт влаги воздуха подвергаются гидролизу и поликонденсации с образованием после сушки покрытия ксерогеля, представляющего собой пространственную сетку, что противодействует разделению кристаллических фаз при синтезе оксидов сложного состава, а также способствует формированию сплошных бездефектных покрытий. Пленки ксерогеля обеспечивают стабильную работу газоаналитического чипа при различных условиях.

Полученный таким образом мультиэлектродный чип разваривают в держатель (Фиг. 2, поз. 44) в виде, например, керамической платы, с размерами 32x45 мм, оборудованной металлическими дорожками для электрического подсоединения к компланарным полосковым электродам, тонкопленочным терморезисторам и меандровым нагревателям мультиэлектродного чипа, а также мульти-штырьковым разъемом, количество выводов которого не менее количества всех элементов мультиэлектродного чипа. Затем отжигают чип при 300-350 °С в течение суток в кислородсодержащей атмосфере либо с помощью внешнего устройства в виде печи, либо с помощью нагрева чипа нагревателями, расположенными непосредственно на чипе.

Изготовленный мультиоксидный газоаналитический чип помещают в камеру (Фиг. 3, поз. 47), оборудованную вводом (Фиг. 3, поз. 46) и выводом (Фиг. 3, поз. 50) потока смеси детектируемых газов с воздухом, и экспонируют к потоку газовой смеси. В качестве измерительного сигнала используют сопротивления хеморезистивных элементов мультиоксидного газоаналитического чипа, измерения которых проводят с помощью стандартных электрических схем; для последовательного опроса сопротивлений хеморезистивных элементов используют мультиплексор.

Набор хеморезистивных элементов мультиэлектродного чипа образует мультисенсорную линейку из $i \in \{1, n\}$ элементов. В этом случае сопротивления этих элементов R_i или их хеморезистивный отклик S_i являются компонентами вектора $\{R_1, R_2, R_3, \dots, R_n\}$ или $\{S_1, S_2, S_3, \dots, S_n\}$, различного для различных тестовых газов. Величину хеморезистивного отклика S определяют как относительное изменение сопротивления хеморезистивного элемента линейки в тестовом газе R_g по отношению к сопротивлению в опорной атмосфере R_b , например, чистом воздухе, в процентах:

$$S = \left(\frac{R_g}{R_b} - 1 \right) * 100\% \text{ – в случае, если в тестовом газе сопротивление возрастает}$$

по отношению к сопротивлению в опорной атмосфере,

$$S = \left(\frac{R_b}{R_g} - 1 \right) * 100\% \text{ – в случае, если в тестовом газе сопротивление}$$

уменьшается по отношению к сопротивлению в опорной атмосфере.

В случае, если хеморезистивные элементы чипа основаны на одном виде оксида (Co_3O_4 , Cr_2O_3 , SnO_2 , ZnO , MnO_2), основой газового отклика является изменение удельной проводимости слоев этих оксидов металла и изменение потенциальных барьеров в местах соединения отдельных зерен поликристаллического слоя друг с другом. Различие в плотности поликристаллического слоя и вида оксидного слоя ведет к различиям в газовом отклике между хеморезистивными элементами в мультисенсорной линейке, что используется для построения «образа» детектируемого газа или газовой смеси (Sysoev V. V., Strelcov E., Kolmakov A. Multisensor micro-arrays based on metal oxide nanowires for Electronic nose applications / Глава в кн.: Metal oxide nanomaterials for chemical sensors, M. Carpenter, S. Mathur, A. Kolmakov (eds.). – Springer: New York, 2013. – P. 465–502). Для поликристаллических слоев, основанных на гибридных структурах ($\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$), газовый отклик таких хеморезистивных элементов может определяться, помимо отмеченных выше факторов, наличием гетеро-переходов, в том числе

p-n типа, которые также могут давать дополнительный вклад в его вариацию при изменении состава окружающей газовой среды.

Полученные векторные сигналы мультиоксидного газоаналитического чипа при воздействии разных газов обрабатывают методами распознавания образов (например, метод главных компонент, и/или линейно-дискриминатный анализ (ЛДА), и/или корреляционный анализ, и/или искусственные нейронные сети) на предмет выявления «фазовых» характеристик или признаков (в каждом методе распознавания – собственные признаки; например, в ЛДА – это ЛДА компоненты), соответствующих калибровочной газовой среде (Сысоев В. В., Мусатов В. Ю. Газоаналитические приборы «электронный нос» // Саратов: Саратов. гос. тех. ун-т. – 2011). На этапе калибровки мультиоксидного газоаналитического чипа к воздействию известных тестовых газовых сред полученные признаки записывают в базу данных, сохраняемую в персональном компьютере или другом вычислительном комплексе. На этапе измерения неизвестной газовой среды с помощью газоаналитического чипа процедуру получения векторного сигнала от хеморезистивных элементов проводят таким же образом, как и на этапе калибровки. При этом фазовые характеристики, полученные с помощью метода распознавания образов при воздействии неизвестной газовой среды, сравнивают с фазовыми характеристиками, имеющимися в базе данных по результатам калибровки, и принимают решение об отнесении неизвестной газовой среды к газу, на который проводилась калибровка, т.е. происходит «распознавание» состава газовой среды.

Так как хеморезистивные элементы мультисенсорной линейки выполнены из различных металло-оксидных материалов, их сигнал слабо коррелирован, что позволяет получить более высокую селективность векторного отклика мультиоксидного газоаналитического чипа (или, другими словами, более различающиеся «фазовые» характеристики) по сравнению с селективностью

мультисенсорных линеек, сформированных на основе одного оксида металла. При этом возможности получения дву-оксидных хеморезистивных элементов мультисенсорной линейки, выбранные из группы, включающей $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, в рамках данного способа с формированием гетеропереходов дополнительно расширяют номенклатуру состава чипа для оптимизации в конкретных применениях.

Таким образом, в результате выполнения способа получают мультиоксидный газоаналитический чип, состоящий из диэлектрической подложки, на фронтальную сторону которой нанесен набор компланарных полосковых электродов из благородного металла и тонкопленочных терморезисторов, а на обратную сторону – система тонкопленочных меандровых нагревателей, в котором в качестве газочувствительных материалов используют поликристаллические ксерогелевые слои Co_3O_4 , Cr_2O_3 , $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, SnO_2 , ZnO , $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, MnO_2 , нанесенные на различные части мультиэлектродного чипа из растворов координационных соединений (например, гетеролигандных) металлов, стабилизированных в органическом растворителе, с помощью микроплоттерной печати, которые в совокупности формируют линейку хеморезистивных элементов, у которых изменяется сопротивление под воздействием примесей органических паров в окружающем воздухе.

ПРИМЕРЫ

Описанный способ был реализован на примере изготовления мультиоксидного газоаналитического чипа, в котором в качестве газочувствительных материалов использовали поликристаллические слои Co_3O_4 , Cr_2O_3 , $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, SnO_2 , ZnO , $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, MnO_2 .

Поликристаллические слои указанных оксидов наносили на полосковые платиновые электроды мультиэлектродного чипа (Фиг. 1, поз. 1–39), каждый толщиной около 1 мкм и шириной около 100 мкм с межэлектродным расстоянием от 50 до 70 мкм, сформированные на диэлектрической подложке из окисленного кремния ($\text{Si}:\text{SiO}_2$) (Фиг. 2, поз. 42) методом катодного распыления. На фронтальную сторону диэлектрической подложки методом катодного распыления наносили тонкопленочные платиновые терморезисторы (Фиг. 2, поз. 43), которые были предназначены для контроля рабочей температуры при нагреве мультиэлектродного чипа во время функционирования, а на тыльную сторону – тонкопленочные меандровые платиновые нагреватели, каждый шириной около 100 мкм и толщиной около 1 мкм, с целью обеспечения рабочей температуры мультиэлектродного чипа до 350 °С во время функционирования. Количество полосковых электродов на диэлектрической подложке составляло 39; при этом каждая пара полосковых электродов образовывала отдельный хеморезистивный элемент. Таким образом, мультиэлектродный чип представлял собой линейку из 38 хеморезистивных элементов.

Получение растворов прекурсоров осуществляли путём трансформации координационной сферы β -дикетонатов марганца, церия, циркония, титана, цинка, олова, хрома и кобальта путём частичного деструктивного замещения хелатных лигандов на алкоксильные фрагменты при термообработке их спиртовых растворов. В качестве растворителей и источников алкоксильных фрагментов применяли спирты с температурой кипения 75–120 °С (этанол, пропанол, изопропанол, 1-бутанол, 2-бутанол, изобутанол или третбутанол).

Перед началом печати растворы из указанного перечня помещали в отдельные компартменты рядом с рабочим столиком микроплоттера. Мультиэлектродный чип фиксировали на рабочей поверхности столика при помощи вакуумного насоса подкачки или специальных фиксаторов; иглу

микроплоттера позиционировали над ним в области электродов 1-5. Затем переносили иглу микроплоттера в компартмент, содержащий первый раствор (для получения слоя Co_3O_4), и набирали его в иглу в течение 10 секунд, чего было достаточно, учитывая расход раствора при печати и необходимую для непрерывной линии высоту столба жидкости в игле. Далее выставили параметры печати микроплоттера, такие как скорость перемещения печатной иглы в диапазоне $3 \cdot 10^{-4}$ – 10^{-2} м/с, и амплитуду управляющего сигнала, подаваемого на пьезоэлектрический элемент, равной 1 В. Затем подводили иглу микроплоттера к требуемой части чипа - области, ограниченной измерительными электродами 1-5, и осуществляли последовательное нанесение первого раствора на эту область в один слой.

После нанесения слоя первого раствора иглу микроплоттера промывали с помощью растворителя (деионизированная вода), находящегося в отдельной емкости рядом с рабочим столиком микроплоттера. Затем повторяли данную последовательность для нанесения других растворов для получения целевых составов (Cr_2O_3 , $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, SnO_2 , ZnO , $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, MnO_2). При этом второй раствор был нанесен на область чипа, заключенную между электродами 5-10, третий раствор - между электродами 10-15, четвертый раствор - между электродами 16-20, пятый раствор - между электродами 21-25, шестой раствор - между электродами 26-30, седьмой раствор - между электродами 31-35, восьмой раствор - между электродами 35-39 (Фиг. 2, поз. 1-39).

После нанесения плёнок ксерогелей и их термообработки мультиэлектродный чип был разварен в 50-штырьевой керамический держатель (Фиг. 2, поз. 44), оборудованный разъёмом Egm1 SMC с шагом 1,27 мм, выводы которого соответствовали отдельным измерительным электродам, тонкопленочным меандровым платиновым терморезисторам и тонкопленочным меандровым платиновым нагревателям.

Для проведения измерения хеморезистивного отклика мультиоксидного газоаналитического чипа его размещали в камере из нержавеющей стали (Фиг. 3, поз. 47), оборудованной вводом (Фиг. 3, поз. 46) и выводом (Фиг. 3, поз. 50) газового потока, и экспонировали к воздействию паров изопропанола, этанола и ацетона, концентрации 2, 5, 10 кррт, генерируемых с помощью газосмесительного блока барботажем соответствующих растворов (Фиг. 3, поз. 45). Разбавление органических паров осуществляли путем смеси чистого лабораторного воздуха и воздуха, обогащенного насыщенными парами органических соединений.

Сопротивления хеморезистивных элементов в мультисенсорной линейке регистрировали с помощью электроизмерительной схемы (Фиг. 3), включающей мультиплексор с временем опроса не менее 30 мсек на каждый хеморезистивный элемент. Рабочую температуру мультиоксидного газоаналитического чипа устанавливали равной 350 °С, как оптимальную для наблюдения хеморезистивного эффекта во всех использованных металлооксидных материалах хеморезистивных элементов чипа.

На Фиг. 4 показаны характерные вольтамперные характеристики хеморезистивных элементов на основе поликристаллических слоев Co_3O_4 , Cr_2O_3 , $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, SnO_2 , ZnO , $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, MnO_2 . Как видно из рисунка, характеристики близки к линейным, что указывает на отсутствие значимых потенциальных барьеров в контакте поликристаллических слоев с электродами.

На Фиг. 5 показаны хеморезистивные отклики – кривые изменения сопротивления хеморезистивных элементов мультиоксидного чипа, нагретых до 350 °С, к парам изопропанола, концентрация 2, 5, 10 кррт. При воздействии органических паров сопротивление хеморезистивных элементов на основе

оксидов олова и цинка, так же, как и гибридных структур $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ уменьшается и обратимо растёт при удалении паров, а сопротивления хеморезистивных элементов на основе поликристаллических слоёв Co_3O_4 , Cr_2O_3 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, MnO_2 увеличиваются и обратимо уменьшаются при удалении органических паров. Это обусловлено различиями типов основных носителей заряда в этих оксидах и влиянием *p-n* гетеропереходов. Подобные отклики получены и при воздействии паров этанола, концентрации 2, 5, 10 кррт, и ацетона, концентрации 2, 5, 10 кррт. Хеморезистивный отклик является воспроизводимым, устойчивым и превышает 3х-кратную амплитуду электрического шума при воздействии данных концентраций газов. Это позволяет рассматривать данный мультиоксидный газоаналитический чип как пригодный для практического использования.

Совокупный векторный отклик мультиоксидного газоаналитического чипа, изготовленного заявляемым способом, был сформирован из хеморезистивных откликов всех хеморезистивных элементов чипа при воздействии органических паров изопропанола, этанола и ацетона в смеси с комнатным воздухом при рабочей температуре, равной 350 °С, и обработан методом ЛДА. Результаты представлены на Фиг. 6, из которой видно, что построенные кластеры воздуха, изопропанола, этанола и ацетона значительно удалены друг от друга, что даёт возможность их технически разделить и селективно определить. Среднее расстояние между кластерами данных, относящихся к разным газовым средам, составляет 45 ед.

Таким образом, векторный сигнал мультиоксидного чипа позволяет селективно определить вид тестового газа. Концентрация соответствующей измеряемой газовой компоненты может быть получена из калибровочной кривой зависимости сопротивления отдельных хеморезистивных элементов чипа от концентрации, как и в случае обычного дискретного газового сенсора.

ИЗМЕНЕННАЯ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ
(к ответу на уведомление Экспертизы от 26.04.2019)

1. Способ изготовления мультиоксидного газоаналитического устройства в виде чипа, включающего:

(i) обеспечение первого раствора прекурсора газочувствительного материала в, по меньшей мере, одном органическом растворителе в концентрации от 0,001 до 2 моль/л;

(ii) обеспечение подложки чипа, содержащей набор измерительных электродов;

(iii) нанесение раствора прекурсора газочувствительного материала в дозированном количестве на первый участок подложки чипа, включающий, по меньшей мере, два электрода;

(iv) повторение стадий (i)-(iii) со вторым раствором прекурсора газочувствительного материала, наносимым на второй участок подложки чипа, содержащего, по меньшей мере, два электрода;

(v) повторение стадий (i)-(iii) с третьим раствором прекурсора газочувствительного материала, наносимым на третий участок подложки чипа, содержащего, по меньшей мере, два электрода;

(vi) отжиг при температуре, по меньшей мере, 200 °С в течение, по меньшей мере, одного часа с получением пленок ксерогеля газочувствительного материала на поверхности подложки;

(vii) обеспечение корпуса чипа.

2. Способ по п. 1, дополнительно включающий перед стадией отжига (vii) повторение вышеуказанных стадий (i)-(iii) с, по меньшей мере, еще одним раствором прекурсора газочувствительного материала, наносимым на, по меньшей мере, еще один участок подложки, содержащий по меньшей мере два электрода.

3. Способ по п. 2, характеризующийся тем, что по меньшей мере еще один раствор прекурсора газочувствительного материала и по меньшей мере еще один участок подложки чипа включают значения от 4 до 50, предпочтительно от 4 до 30, более предпочтительно от 4 до 15.

4. Способ по п. 1, характеризующийся тем, что раствор прекурсора газочувствительного материала представляет собой координационное соединение вида $[M(O_2C_5H_7)_x(OR)_y]$, в котором

M представляет собой металл, выбранный из группы, включающей Mn, Ce, Zr, Ti, Zr, Zn, Sn, Cr и Co;

R представляет собой $-C_{2-5}$ алкил, выбранный из группы, включающей $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_4H_9$ или $-C_5H_{11}$;

x и y независимо принимают значения от 1 до 4.

5. Способ по п. 1, характеризующийся тем, что в качестве органического растворителя используют растворитель, выбранный из группы, включающей ацетилацетон, этанол, пропанол, изопропанол, 1-бутанол, 2-бутанол, изобутанол и третбутанол.

6. Способ по п. 1, характеризующийся тем, что количество дозируемого раствора варьируют в диапазоне до 50 мкл.

7. Способ по любому из п. 1-6, характеризующийся тем, что стадии (i)-(iv) с каждым из растворов прекурсоров газочувствительных материалов повторяют в количестве раз, необходимом для получения толщины слоя газочувствительного материала на каждом из участков подложки чипа не более 2 мкм.

8. Способ по п. 1, характеризующийся тем, что нанесение раствора прекурсора газочувствительного материала в дозированном количестве на подложку чипа

осуществляют способом микроплоттерной печати (контактная печать капиллярным диспенсером) или струйной печати (бесконтактная капельная печать).

9. Способ по п. 1, *характеризующийся тем, что* отжиг подложки чипа проводят с помощью внешнего устройства в виде печи, или с помощью нагрева чипа нагревателями, расположенными непосредственно на подложке.

10. Способ по п. 1, *характеризующийся тем, что* измерительные электроды чипа толщиной до 1 мкм нанесены на подложку методом вакуумного распыления через теневые маски или с использованием фотолитографии.

11. Способ по п. 1, *характеризующийся тем, что* обеспечение корпуса чипа осуществляют путем разваривания чипа в мульти-штырьковый корпус или держатель, имеющий количество выводов не менее суммы числа измерительных электродов, выводов терморезисторов и нагревателей.

12. Способ по п. 1, дополнительно включающий стадии (viii) отжига чипа при температуре 300-350 °С в кислородсодержащей атмосфере по меньшей мере в течение суток.

13. Мультисенсорное газоаналитическое устройство в виде чипа, включающее подложку с набором измерительных электродов и нагревателей, *характеризующийся тем, что* указанная подложка содержит по меньшей мере три сенсорных участка, каждый из которых включает по меньшей мере два электрода, при этом в качестве газочувствительного материала на каждом из указанных участков нанесена пленка ксерогеля оксида металла, выбранного из группы, включающей оксид марганца, оксид церия, оксид титана, оксид циркония, оксид цинка, оксид олова, оксид хрома, оксид кобальта и их любую комбинацию.

14. Мультисенсорное газоаналитическое устройство по п. 13, характеризующееся тем, что газочувствительный материал представляет собой смешанные оксиды металлов, выбранные из группы, включающей $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

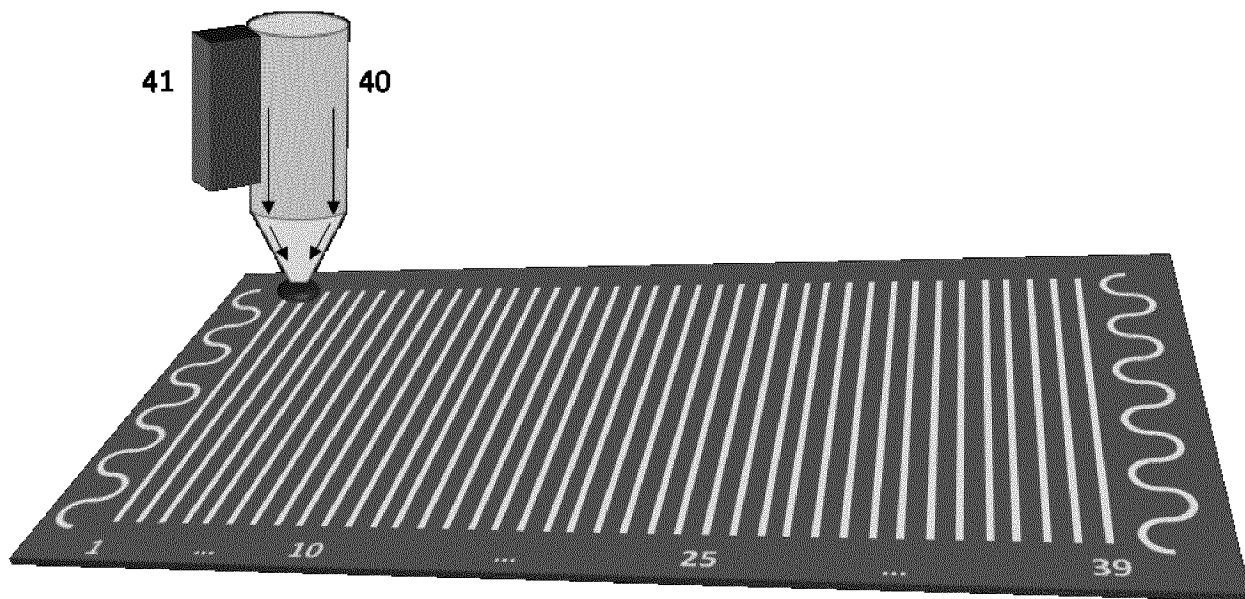
15. Мультисенсорное газоаналитическое устройство по п. 13, характеризующееся тем, что количество сенсорных участков составляет от 4 до 50, предпочтительно от 4 до 30, более предпочтительно от 4 до 15.

16. Мультисенсорное газоаналитическое устройство по п. 13, характеризующееся тем, что толщина слоя газочувствительного материала на каждом из участков подложки чипа составляет не более 2 мкм.

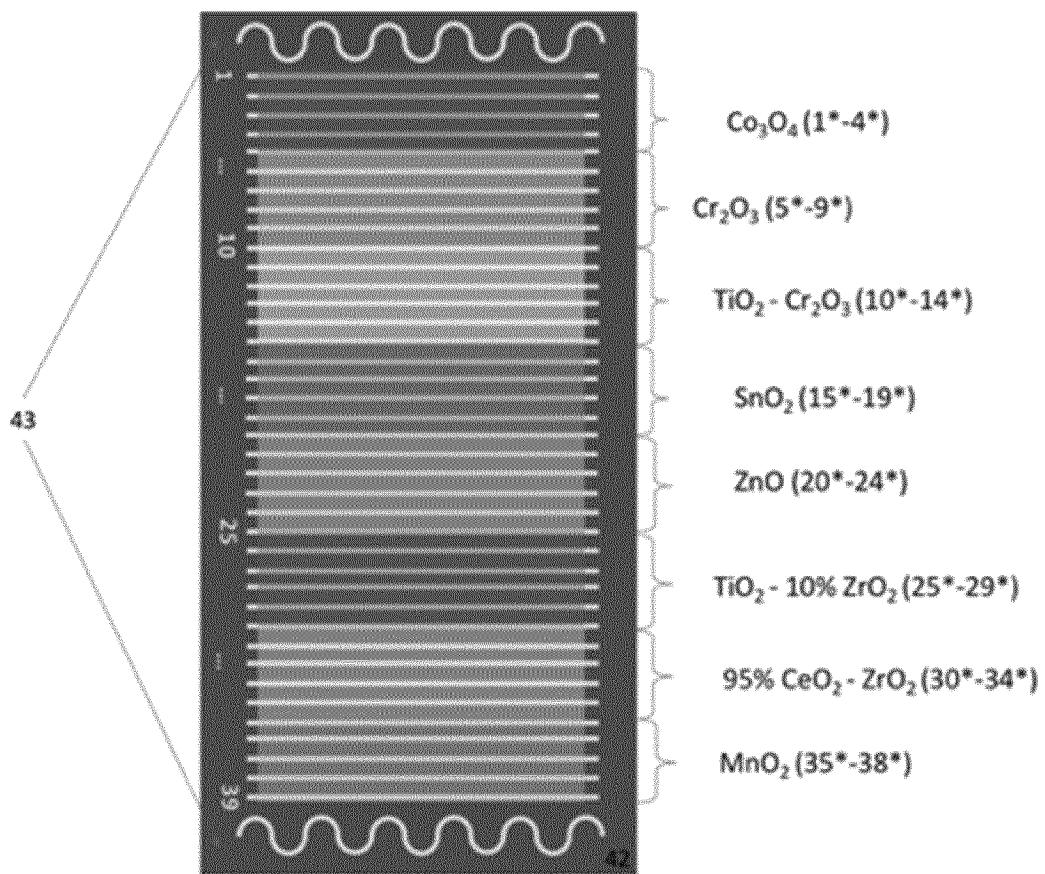
17. Мультисенсорное газоаналитическое устройство по п. 13, характеризующееся тем, что подложка чипа (монокристалл) представляет собой подложку, выполненную из окисленного Si, кварца, оксида алюминия, Si_3N_4 или керамики.

18. Мультисенсорное газоаналитическое устройство по п. 13, *характеризующийся тем, что* указанные измерительные электроды находятся на фронтальной стороне подложки, а указанные нагреватели в виде меандров на обратной стороне подложки.

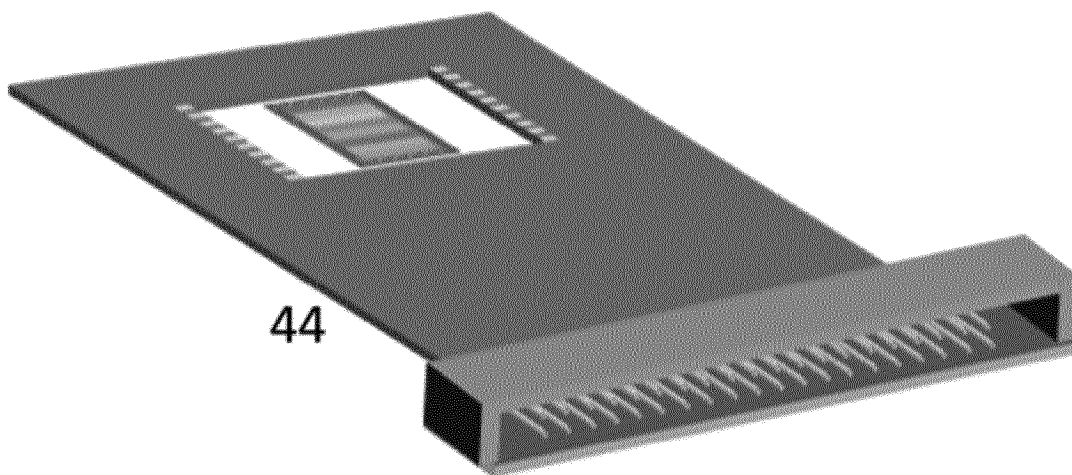
19. Мультисенсорное газоаналитическое устройство по п. 13, *характеризующееся тем, что* измерительные электроды и нагреватели выполнены из металла, выбранного из золота, платины, хрома, никеля или их любого сплава.



Фиг. 1

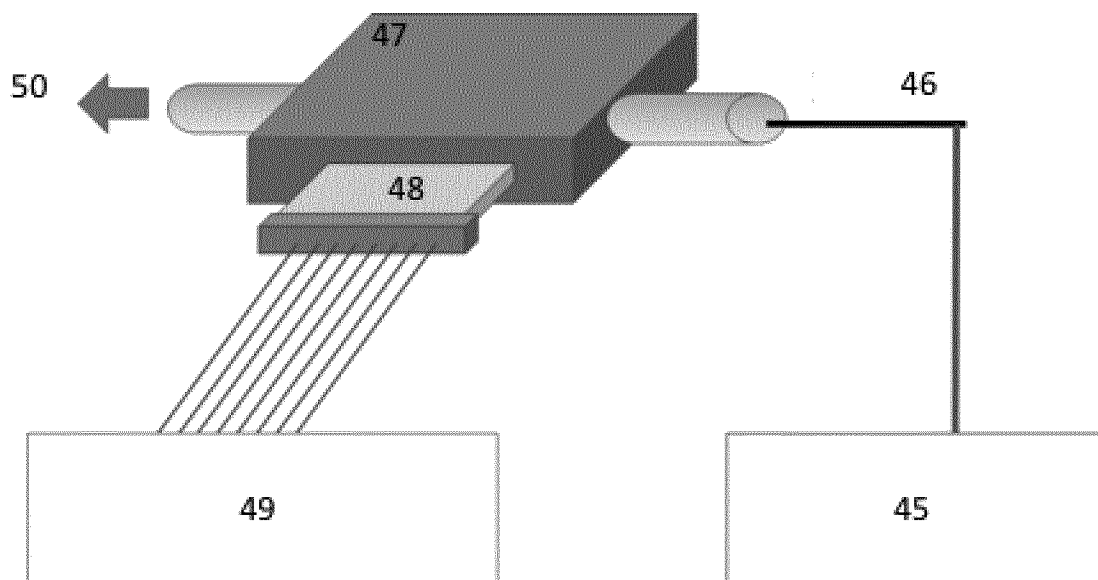


(а)

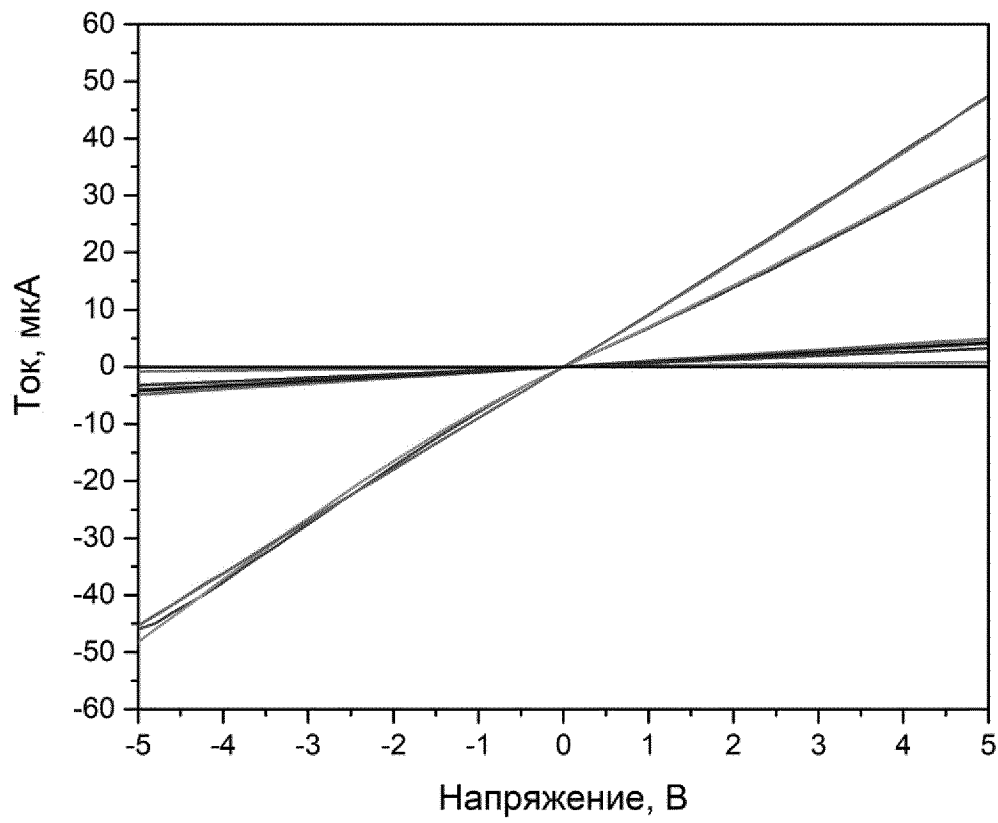


(б)

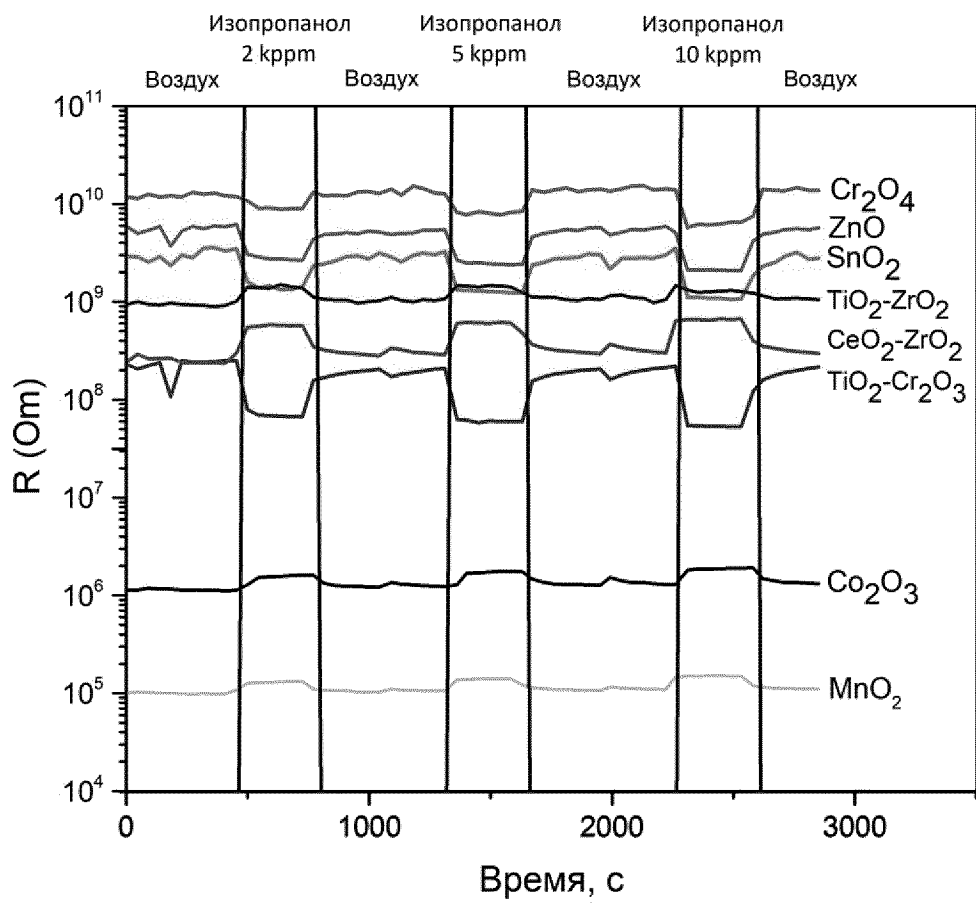
Фиг. 2



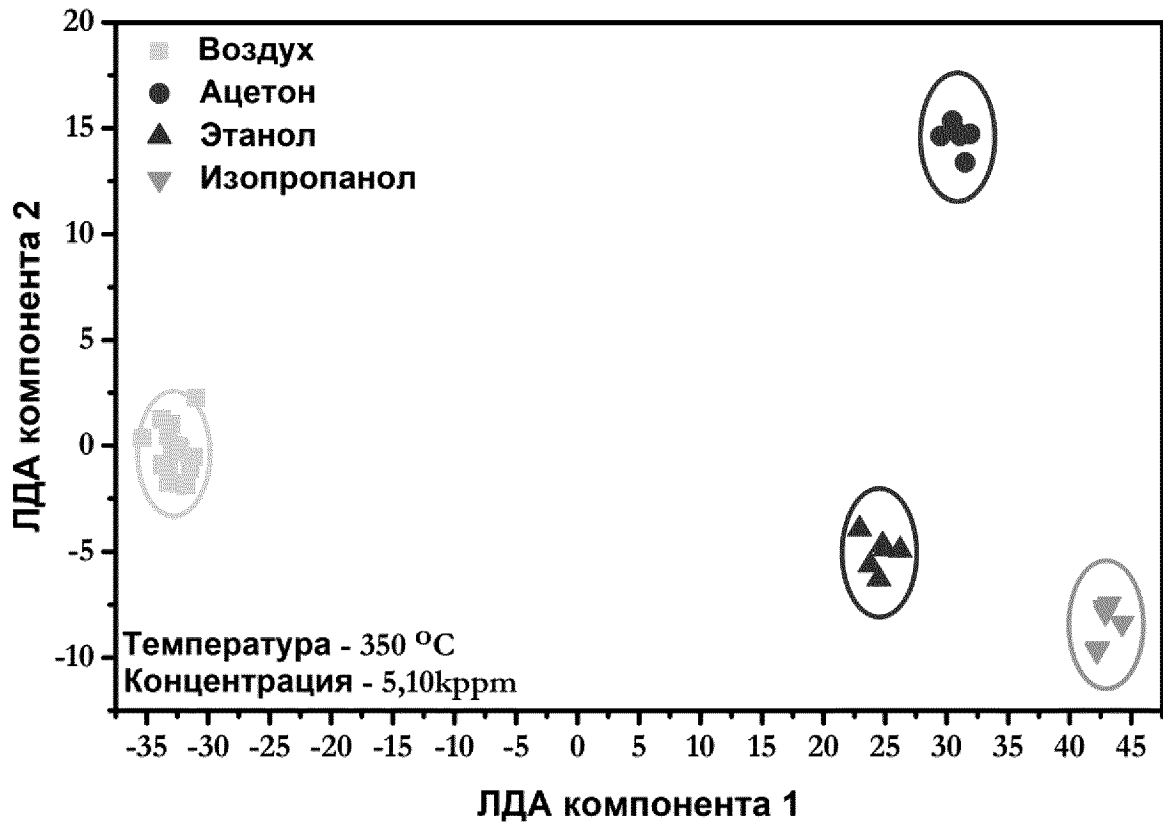
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



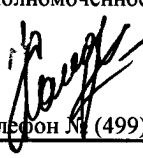
Фиг. 6

ЕВРАЗИЙСКОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ
ПОИСКЕ(статья 15(3) ЕАПК и правило 42
Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

201892841

Дата подачи: 29 декабря 2018 (29.12.2018)		Дата испрашиваемого приоритета:	
Название изобретения: МУЛЬТИОКСИДНОЕ ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКОЕ УСТРОЙСТВО, СПОСОБ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ			
Заявитель: АВТОНОМНАЯ НЕКОММЕРЧЕСКАЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ "СКОЛКОВСКИЙ ИНСТИТУТ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ"			
<input type="checkbox"/> Некоторые пункты формулы не подлежат поиску (см. раздел I дополнительного листа)			
<input type="checkbox"/> Единство изобретения не соблюдено (см. раздел II дополнительного листа)			
А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:			
МПК: G01N 27/407 (2006.01)		СПК: G01N 27/407 (2013-01)	
Согласно Международной патентной классификации (МПК) или национальной классификации и МПК			
Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:			
Минимум просмотренной документации (система классификации и индексы МПК) G01N 27/00, 27/26, 27/403, 27/406, 27/407			
Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в область поиска:			
В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ			
Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей		Относится к пункту №
A	EP 2837931 A1 (SENSIRION) 18.02.2015		1-19
A	WO 2016/190818 A1 (NANYANG TECHNOLOGICAL UNIVERSITY) 01.12.2016		1-19
A	US 2002/0118027 A1 (DMITRI ROUTKEVITCH et al.) 29.08.2002		1-19
A	US 2017/0146504 A1 (NITTO DENCO CORPORATION) 25.05.2017		1-19
A	RU 2319953 C1 (ООО НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ "СЕНСЕРИЯ") 20.03.2008		1-19
A	RU 2147120 C1 (SENTRAL RISERCH LABORENTEHRIZ LIMITED) 10.11.2014		1-19
<input type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы В		<input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в приложении	
* Особые категории ссылочных документов:		"I" более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения	
"A" документ, определяющий общий уровень техники		"X" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности	
"E" более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее		"Y" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории	
"O" документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.		"&" документ, являющийся патентом-аналогом	
"P" документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета		"L" документ, приведенный в других целях	
"D" документ, приведенный в евразийской заявке			
Дата действительного завершения патентного поиска:		12 августа 2019 (12.08.2019)	
Наименование и адрес Международного поискового органа: Федеральный институт промышленной собственности РФ, 125993, Москва, Г-59, ГСП-3, Бережковская наб., д. 30-1. Факс: (499) 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА		Уполномоченное лицо :  А.Р. Комарова Телефон № (499) 240-25-91	