

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2015 年 4 月 30 日 (30.04.2015)



(10) 国际公布号
WO 2015/058495 A1

- (51) 国际专利分类号:
G01N 27/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2014/074881
- (22) 国际申请日: 2014 年 4 月 8 日 (08.04.2014)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201310491742.4 2013 年 10 月 21 日 (21.10.2013) CN
- (71) 申请人: 苏州大学 (SOOCHOW UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路 199 号, Jiangsu 215123 (CN)。
- (72) 发明人: 孙旭辉 (SUN, Xuhui); 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路 199 号, Jiangsu 215123 (CN)。 张平 (ZHANG, Pingping); 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路 199 号, Jiangsu 215123 (CN)。 张书敏 (ZHANG, Shumin); 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路 199 号, Jiangsu 215123 (CN)。
- (74) 代理人: 南京经纬专利商标代理有限公司 (NANJING JINGWEI PATENT & TRADEMARK AGENCY CO., LTD); 中国江苏省南京市鼓楼区中山路 179 号 12 楼 B 座, Jiangsu 210005 (CN)。

- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR MULTI-LAYER METAL OXIDE POROUS FILM NANO GAS-SENSITIVE MATERIAL

(54) 发明名称: 一种多层金属氧化物多孔薄膜纳米气敏材料的制备方法

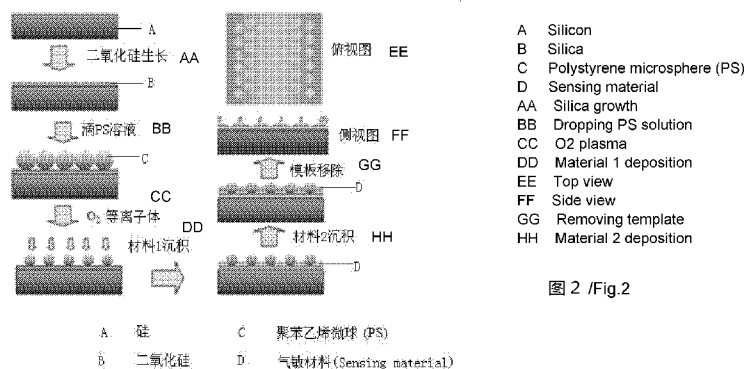


图 2 /Fig.2

(57) Abstract: A preparation method for a multi-layer metal oxide porous film nano gas-sensitive material. A microsphere aqueous solution is self-assembled on a substrate (A) covered with an insulating layer (B) to form a compact single-layer array template (C); the surfaces of microsphere are etched by means of a plasma etching method to reduce the distances between the microspheres; then a metal oxide film is deposited by means of a physical deposition method; then the template is removed by means of an ultrasonic treatment with a solvent to prepare a porous array metal oxide film; the metal oxide porous film gas-sensitive material (D) is prepared by means of the annealing process in air atmosphere. The method can be used for preparing a regular porous array film gas sensitive material, the aperture of the prepared porous film material is uniform and controllable, and the combination of the material can be controlled.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2015/058495 A1



一种多层金属氧化物多孔薄膜纳米气敏材料的制备方法，将微球水溶液自组装在覆盖有绝缘层（B）的基底（A）上，形成致密的单层阵列模板（C），用等离子刻蚀的方法刻蚀微球的表面，减小微球的间距，然后用物理沉积的方法沉积金属氧化物薄膜，之后用溶剂超声处理，去除模板，制备出多孔阵列金属氧化物薄膜，在空气气氛下退火处理即得到金属氧化物多孔薄膜气敏材料（D）。用该方法制备出规整的多孔阵列薄膜气敏材料，制得的多孔薄膜材料的孔径大小均一，材料的组合可控，孔径大小可控。

说明书

一种多层金属氧化物多孔薄膜纳米气敏材料的制备方法

技术领域

本发明涉及气体传感器的气敏材料领域，具体涉及的是一种多层金属氧化物多孔薄膜纳米气敏材料的制备方法。

背景技术

随着人类生活水平的提高，生活中的有毒有害气体遍布生活的每个角落，这些有毒气体给人们的身体带来很大的伤害。所以，研究出高性能（高灵敏，高选择性，很好的稳定性）的毒性气体传感器对于研究工作者来说是一项很艰巨的任务。金属氧化物作为一种成熟的气敏材料，由于其具有成本低，性能稳定，对多种气体能达到低检测极限的敏感检测的优点，现在越来越受到研究者的追捧。气敏材料的气敏性能与材料的比表面积有着很大的关系，材料的比表面积越大，与气体接触的反应位点越多，反应灵敏度在一定程度上会越高。因此把金属氧化物做成更小尺寸以增大其比表面积来提高气敏材料响应是现代研究气敏材料的一种研究趋势。

金属氧化物多孔薄膜材料作为一种很好的气敏材料，因其比表面积比块体薄膜材料大，其对气体的灵敏度有很大的提高。所以近几年，把金属氧化物薄膜做成多孔的结构从而提高气敏材料的气敏响应也慢慢成为一种趋势，同时也越来越受到研究者的重视。

有序的多孔阵列薄膜材料因为有很高的比表面积和很完美，规整的孔状阵列结构所以可以很好的应用于气敏传感器中，也使其在气体传感器方面的应用也越来越成为一种趋势。在污染性气体检测方面，期望用金属氧化物微孔材料作为气敏材料来提高气体传感器的选择性，重复性和稳定性对于污染性气体检测来说也是一种挑战。但这种完美的策略是需要先合成出这种完美的微孔结构材料，所以这种微孔材料的合成就成为制约其在高效气敏器件中广泛应用的十分重要的因素。现阶段，一些金属氧化物多孔材料也陆续用水热法，模板法等制备出来，金属氧化物多孔材料，金属掺杂的金属氧化物多孔材料和混合金属氧化物多孔材料也陆续有人报道。根据多种气敏材料的互增理论，两种不同金属氧化物的共同协助效应使得两种不同金属氧化物气敏材料组合的气敏响应比单一气敏材料的气敏响应更高，各种气敏参数有所提高。因此制备出两种或多

种不同材料的多层多孔薄膜在气敏材料的研究中也慢慢成为一种焦点，在未来的气敏传感器的领域也有很大的应用前景。

发明内容

本发明的目的在于克服现有技术存在的以上问题，提供一种多层金属氧化物多孔薄膜纳米气敏材料的制备方法，能够制备出规整多孔阵列薄膜气敏材料，并通过不同材料的组合来提高材料的气敏性能。

为实现上述技术目的，达到上述技术效果，本发明通过以下技术方案实现：

一种多层金属氧化物多孔薄膜纳米气敏材料的制备方法，包括以下步骤：

步骤 1) 将微球模板通过 LB 膜法、溶液蒸发法、旋涂法或浸涂法中的一种自组装在覆盖有绝缘层的基底上，形成致密的单层阵列模板；

步骤 2) 用刻蚀的方法减小微球的间距，间距范围为 $1\text{nm}-1\mu\text{m}$ ；

步骤 3) 物理沉积金属氧化物薄膜；

步骤 4) 去除模板, 制备出多孔阵列金属氧化物薄膜, 退火处理即得到金属氧化物多孔薄膜气敏材料。

进一步的, 所述步骤 1 中的绝缘层优选为 SiO_x , $1 \leq x \leq 2$, 所述绝缘层的厚度为 100nm-10 μ m 之间, 所述基底为 Si、SiC、 Si_3N_4 、陶瓷片中的一种, 优选为 SiO_2 的 Si 基片。

进一步的, 所述步骤 1 中的微球模板为聚苯乙烯微球水溶液或二氧化硅微球水溶液中的一种, 优选为聚苯乙烯微球水溶液, 所述聚苯乙烯微球水溶液的体积质量浓度为 0.5%-3%mg/ml, 优选为 1%mg/ml, 所述微球模板的直径为 100nm-5 μ m, 优选为 500nm。

进一步的, 所述步骤 2 的刻蚀的方法包括等离子干法刻蚀或 HF 溶液的湿法刻蚀, 所述微球模板为聚苯乙烯微球水溶液, 选用等离子干法刻蚀, 所述微球模板为二氧化硅微球水溶液, 选用 HF 溶液的湿法刻蚀或等离子干法刻蚀, 所述等离子干法刻蚀的等离子体来自等离子体刻蚀机或反应离子刻蚀机。

进一步的, 所述步骤 3 中的物理沉积为磁控溅射物理沉积或电子束蒸发物理沉积。

进一步的，所述微球模板为聚苯乙烯微球水溶液，选用有机溶剂超声处理去除模板，所述微球模板为二氧化硅微球水溶液，选用HF溶液超声处理，所述步骤4中退火处理的温度为200°C-1000°C，时间为0.5h-10h。

本发明的方法制备的金属氧化物多孔薄膜气敏材料的气敏响应取决于材料的组合方式，孔状薄膜中的孔洞的直径大小。孔洞的直径大小取决于等离子刻蚀的时间的特征。如，若使用500nm的PS小球，用90W的O₂等离子体激发功率，刻蚀1min以后，PS的直径变成450nm，刻蚀2min后，PS微球的直径为400nm。当多孔薄膜是单纯的一种金属氧化物时，多孔薄膜的孔径越大，得到的气敏响应越高。当孔状薄膜的孔洞直径，薄膜的厚度相同时，制备出的两层不同的金属氧化物的多孔薄膜的气敏响应比单纯的一种金属氧化物时高，制备出的三层不同的金属氧化物的多孔薄膜的气敏响应比两层金属氧化物时有所提高。

本发明的有益效果是：

本发明能够制备出高质量单层或多层金属氧化物多孔薄膜气敏材料，制备的金属氧化物多孔薄膜气敏材料完整性好，孔状结构直径均一，气敏性能优越。

附图说明

图 1 为制备单层金属氧化物多孔薄膜气敏材料的步骤示意图；

图 2 为制备双层和多层金属氧化物多孔薄膜气敏材料的步骤示意图；

图 3 为实施例 1 中聚苯乙烯微球自组装为单层薄膜后的扫描电子显微镜（SEM）的形貌图；

图 4 为实施例 1 中聚苯乙烯微球经过等离子体刻蚀后的扫描电子显微镜（SEM）的形貌图；

图 5 为实施例 1 中刻蚀完聚苯乙烯微球后先后沉积了金属氧化物薄膜后的扫描电子显微镜（SEM）的形貌图；

图 6 为实施例 1 中去除模板再退火后制备的两层金属氧化物多孔薄膜的扫描电子显微镜（SEM）的形貌图；

图 7 为实施例 1 中制备出的两层金属氧化物多孔薄膜的原子力显微镜（AFM）的 2D 形貌图；

图 8 为实例 1 中制备的不同金属氧化物多孔薄膜的 X 射线衍射（XRD）谱图；

图 9 为实例 1 中制备的不同金属氧化物多孔薄膜在不同温度下对 1000ppm 乙醇的灵敏度曲线对比图；

图 10 为本发明实例 1 中制备的多层金属氧化物多孔薄膜在 150°C 的温度下对不同浓度的乙醇的灵敏度曲线图。

图 11 为实例 1 中制备的多层金属氧化物多孔薄膜在 150°C 的温度下对 1000ppm 乙醇的选择性图表；

图 12 为实施例 2 中制备的三层金属氧化物多孔薄膜的扫描电子显微镜 (SEM) 的形貌图，其形貌类似于实例 1 制备出的多层金属氧化物多孔薄膜；

图 13 为实例 2 中制备的不同多层金属氧化物多孔薄膜在 150°C 的温度下对 1000ppm 的乙醇的灵敏度比较图；

具体实施方式

下面将参考附图并结合实施例，来详细说明本发明。

一种多层金属氧化物多孔薄膜纳米气敏材料的制备方法，包括以下步骤：

步骤 1) 将微球模板通过 LB 膜法、溶液蒸发法、旋涂法或浸涂法中的一种自组装在覆盖有绝缘层的基底上，形成致密的单层阵列模板；

步骤 2) 用刻蚀的方法减小微球的间距, 间距范围为 $1\text{nm}-1\mu\text{m}$;

步骤 3) 物理沉积金属氧化物薄膜;

步骤 4) 去除模板, 制备出多孔阵列金属氧化物薄膜, 退火处理即得到金属氧化物多孔薄膜气敏材料。

进一步的, 所述步骤 1 中的绝缘层优选为 SiO_x , $1 \leq x \leq 2$, 所述绝缘层的厚度为 $100\text{nm}-10\mu\text{m}$ 之间, 所述基底为 Si 、 SiC 、 Si_3N_4 、陶瓷片中的一种, 优选为 SiO_2 的 Si 基片。

进一步的, 所述步骤 1 中的微球模板为聚苯乙烯微球水溶液或二氧化硅微球水溶液中的一种, 优选为聚苯乙烯微球水溶液, 所述聚苯乙烯微球水溶液的体积质量浓度为 $0.5\%-3\%\text{mg/ml}$, 优选为 $1\%\text{mg/ml}$, 所述微球模板的直径为 $100\text{nm}-5\mu\text{m}$, 优选为 500nm 。

进一步的, 所述步骤 2 的刻蚀的方法包括等离子干法刻蚀或 HF 溶液的湿法刻蚀, 所述微球模板为聚苯乙烯微球水溶液, 选用等离子干法刻蚀, 所述微球模板为二氧化硅微球水溶液, 选用 HF 溶液的湿法刻蚀或等离子干法刻蚀, 所述等离子干法刻蚀的等离子体来自等离子体刻蚀机或反应离子刻蚀机。

进一步的，所述步骤 3 中的物理沉积为磁控溅射物理沉积或电子束蒸发物理沉积。

进一步的，所述微球模板为聚苯乙烯微球水溶液，选用有机溶剂超声处理去除模板，所述微球模板为二氧化硅微球水溶液，选用 HF 溶液超声处理，所述步骤 4 中退火处理的温度为 200°C-1000°C，时间为 0.5h-10h。

实施例 1

图 1 为单层金属氧化物多孔薄膜制备步骤图，图 2 所示的双层金属氧化物多孔薄膜制备步骤示意图中，所得金属氧化物多孔薄膜的基底是覆盖有 150nm 厚度单晶 SiO₂ 氧化层的硅片基底。使用的 PS 微球模板是直径为 500nm 的非功能化 PS 水溶液，其水溶液的质量体积浓度是 1% mg/ml。使用溶液蒸发法把聚苯乙烯微球单层模板自组装在覆盖有 SiO₂ 的 Si 基底上，使用反应离子刻蚀方法刻蚀 PS 模板，减小 PS 的间距，使用反应离子刻蚀机的过程中所通 O₂ 的流量控制在 40sccm，腔体的压力控制在 37mTorr，激发 O₂ 等离子体所加的功率控制在 90W，O₂ 等离子体刻蚀的时间控制在 1min。使用磁控溅射的物理沉积方法在处理完的四个基底上分别沉积 80nm 的 ZnO，80nm TiO₂，40nm ZnO + 40nm TiO₂（氧化钛在

下层，氧化锌在上层)，40nm TiO₂+ 40nm ZnO (氧化锌在下层，氧化钛在上层)。磁控溅射物理沉积金属氧化物薄膜的过程中激发 Ar 等离子体的功率为 80W，腔体的压力为 3mTorr。然后把样品放在甲苯里超声处理 2min，去除 PS 模板，最后在 550°C 的温度，空气的气氛下退火处理 4h。磁控溅射使用的靶材分别是氧化钛和氧化锌的陶瓷靶材。

使用此法制备金属氧化物多孔薄膜气敏材料的过程中所到的 PS 模板自组装的形貌，等离子体处理完 PS 后的形貌，沉积完全金属氧化物后的形貌，和去除 PS 模板后的多孔薄膜的形貌见图 3、4、5、6、7，由图中可以看到，制备的金属氧化物多孔薄膜的孔状直径非常均齐，在 450nm 左右。使用此法制备多种金属氧化物多孔薄膜气敏材料的 X 射线薄膜衍射见图 8，由图中可以看到，制备出的金属氧化物多孔薄膜的拥有比较好的晶型。使用此法制备金属氧化物多孔薄膜气敏材料在不同温度下的乙醇气敏响应，双层金属氧化物多孔薄膜在不同浓度乙醇下的气敏响应和双层金属氧化物多孔薄膜在一定温度下对一定浓度乙醇的选择性图表见图 9、10、11，由图 9 可以看出制备出的单层金属氧化物多孔薄膜的气敏响应要低于双层金属氧化物多孔薄膜的气敏响应，也可以看出材料的气敏响

应在一定的温度范围内随着温度的增加而有所提高且三种金属氧化物多孔薄膜的气敏响应都满足以上关系，在一定的温度范围内温度越高他们的气敏响应越高。由图 10 可以看出制备出的金属氧化物多孔薄膜的气敏响应随着气体浓度的增加而有所提高的。由图 11 可以看出制备出的双层金属氧化物多孔薄膜的对乙醇有很好的选择性。

实施例 2

图 2 所示的多层金属氧化物多孔薄膜制备步骤示意图中，所得金属氧化物多孔薄膜的基底是覆盖有 150nm 厚度单晶 SiO₂ 氧化层的硅片基底。使用的 PS 微球模板是直径为 500nm 的非功能化聚苯乙烯小球（PS）水溶液，其水溶液的质量体积浓度是 1% mg/ml。使用溶液蒸发法把聚苯乙烯微球单层模板自组装在覆盖有 SiO₂ 的 Si 基底上，使用反应离子刻蚀方法刻蚀 PS 模板，减小 PS 之间的间距，所通 O₂ 的流量控制在 40sccm，腔体的压力控制在 37mTorr，激发 O₂ 等离子体所加的功率控制在 90W，O₂ 等离子体刻蚀的时间控制在 1min。使用磁控溅射的物理沉积方法在处理完的四个基底上分别沉积 40nm Cu₂O + 40nm In₂O₃（氧化铟在下层，氧化亚铜在上层），40nm In₂O₃ + 40nm Cu₂O（氧化亚铜在下层，氧化铟在上层）。

层), 30nm Cu_2O +20nm In_2O_3 + 30nm Cu_2O (氧化铟为中间层), 30nm In_2O_3 +20nm Cu_2O + 30nm In_2O_3 (氧化亚铜为中间层)。磁控溅射使用的靶材分别是氧化铟, 氧化亚铜的陶瓷靶材, 激发Ar等离子体的功率为 80W, 腔体的压力为 3mTorr。然后把样品放在甲苯里超声处理, 去除PS模板, 最后在 550°C的温度, 空气的气氛下退火处理 4h。

使用此法制备出的金属氧化物多孔薄膜气敏材料形貌见图 12, 由图 12 可以看出制备出的多层金属氧化物多孔薄膜气敏材料的形貌类似于实例 1 方法制备出来的金属氧化物多孔薄膜的形貌。使用此法制备双层金属氧化物多孔薄膜气敏材料与三层金属氧化物多孔薄膜的气敏响应对比图见图 13, 由图 13 可以看出三层金属氧化物多孔薄膜气敏材料的气敏响应高于两层金属氧化物多孔薄膜的气敏响应。

权 利 要 求 书

1、一种多层金属氧化物多孔薄膜纳米气敏材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

步骤 1) 将微球模板通过 LB 膜法、溶液蒸发法、旋涂法或浸涂法中的一种自组装在覆盖有绝缘层的基底上，形成致密的单层阵列模板；

步骤 2) 用刻蚀的方法减小微球的间距，间距范围为 $1\text{nm}-1\mu\text{m}$ ；

步骤 3) 物理沉积金属氧化物薄膜；

步骤 4) 去除模板，制备出多孔阵列金属氧化物薄膜，退火处理即得到金属氧化物多孔薄膜气敏材料。

2、根据权利要求 1 所述的多层金属氧化物多孔薄膜纳米气敏材料的制备方法，其特征在于：所述步骤 1 中的绝缘层优选为 SiO_x ， $1 \leq x \leq 2$ ，所述绝缘层的厚度为 $100\text{nm}-10\mu\text{m}$ 之间，所述基底为 Si、SiC、 Si_3N_4 、陶瓷片中的一种，优选为 SiO_2 的 Si 基片。

2、根据权利要求 1 所述的多层金属氧化物多孔薄膜纳米气敏材料的制备方法，其特征在于：所述步骤 1 中的微球模板为聚苯乙烯微球水溶液或二氧化硅微球水溶液中的一种，优选为聚苯乙烯微

球水溶液，所述聚苯乙烯微球水溶液的体积质量浓度为 0.5%-3%mg/ml, 优选为 1%mg/ml，所述微球模板的直径为 100nm-5 μ m，优选为 500nm。

3、根据权利要求 1 所述的多层金属氧化物多孔薄膜纳米气敏材料的制备方法，其特征在于：所述步骤 2 的刻蚀的方法包括等离子干法刻蚀或 HF 溶液的湿法刻蚀，所述微球模板为聚苯乙烯微球水溶液，选用等离子干法刻蚀，所述微球模板为二氧化硅微球水溶液，选用 HF 溶液的湿法刻蚀或等离子干法刻蚀，所述等离子干法刻蚀的等离子体来自等离子体刻蚀机或反应离子刻蚀机。

4、根据权利要求 1 所述的多层金属氧化物多孔薄膜纳米气敏材料的制备方法，其特征在于：所述步骤 3 中的物理沉积为磁控溅射物理沉积或电子束蒸发物理沉积。

5、根据权利要求 1 所述的多层金属氧化物多孔薄膜纳米气敏材料的制备方法，其特征在于：所述微球模板为聚苯乙烯微球水溶液，选用有机溶剂超声处理去除模板，所述微球模板为二氧化硅微球水溶液，选用 HF 溶液超声处理，所述步骤 4 中退火处理的温度为 200°C-1000°C，时间为 0.5h-10h。

说明书附图

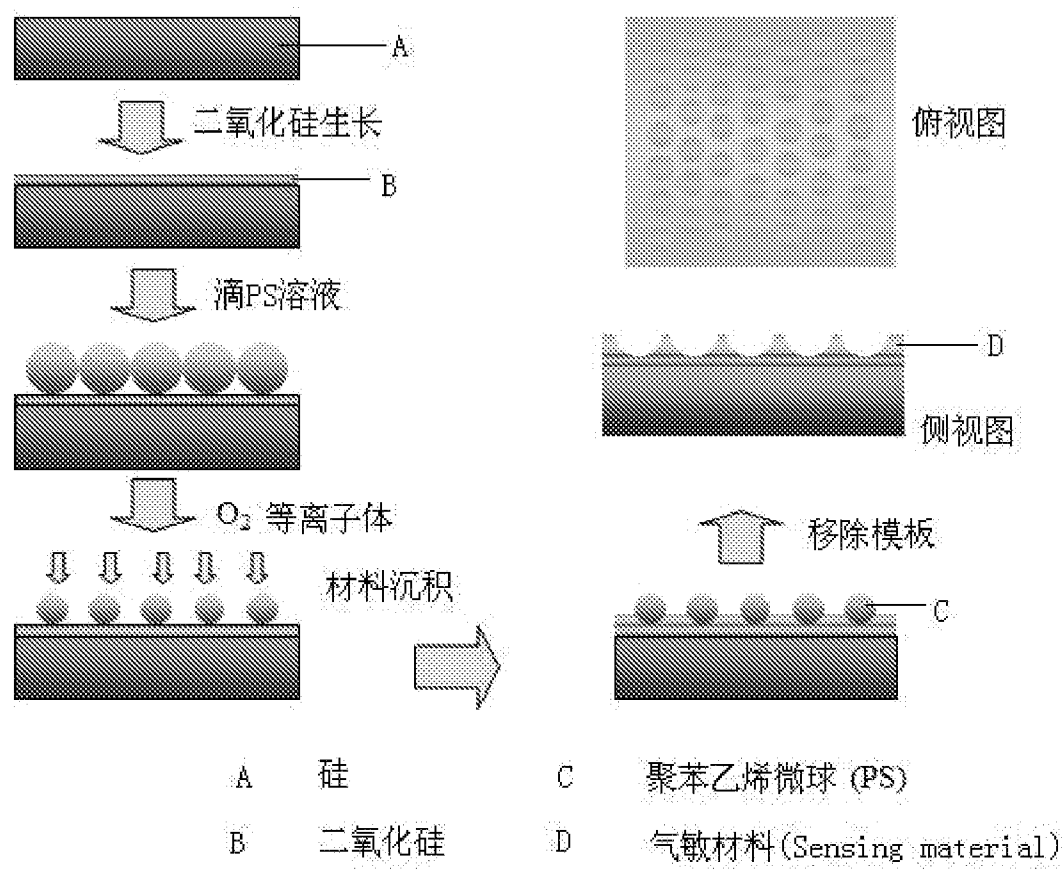


图 1

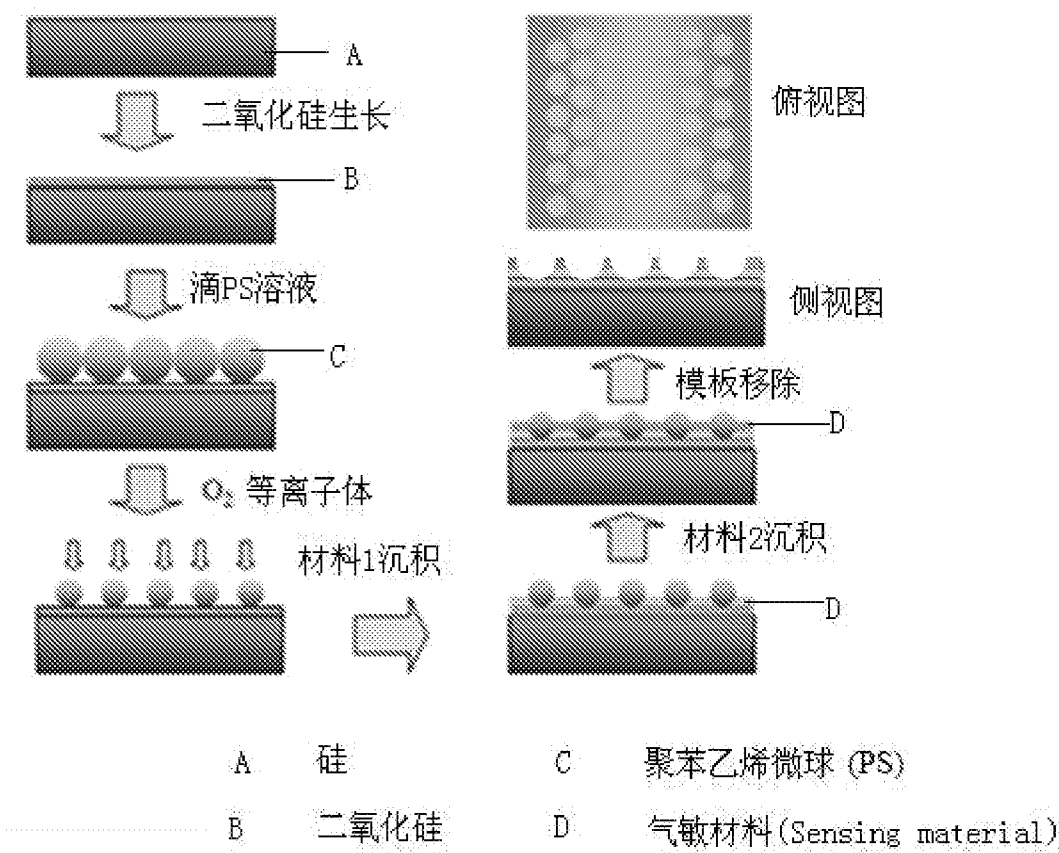


图 2

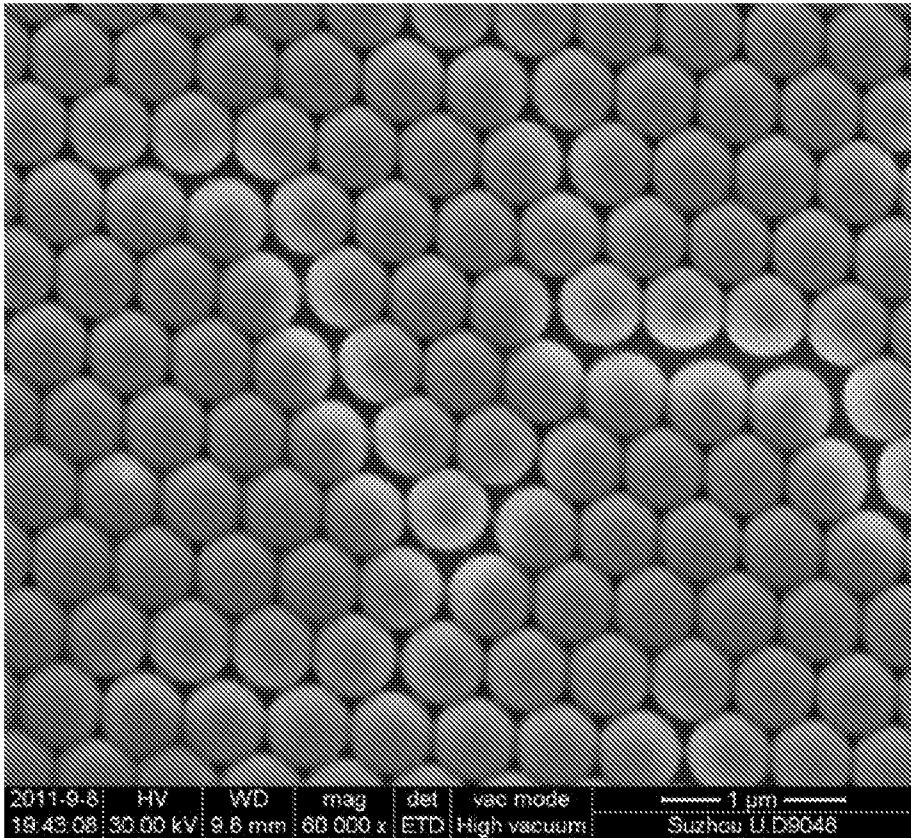


图 3

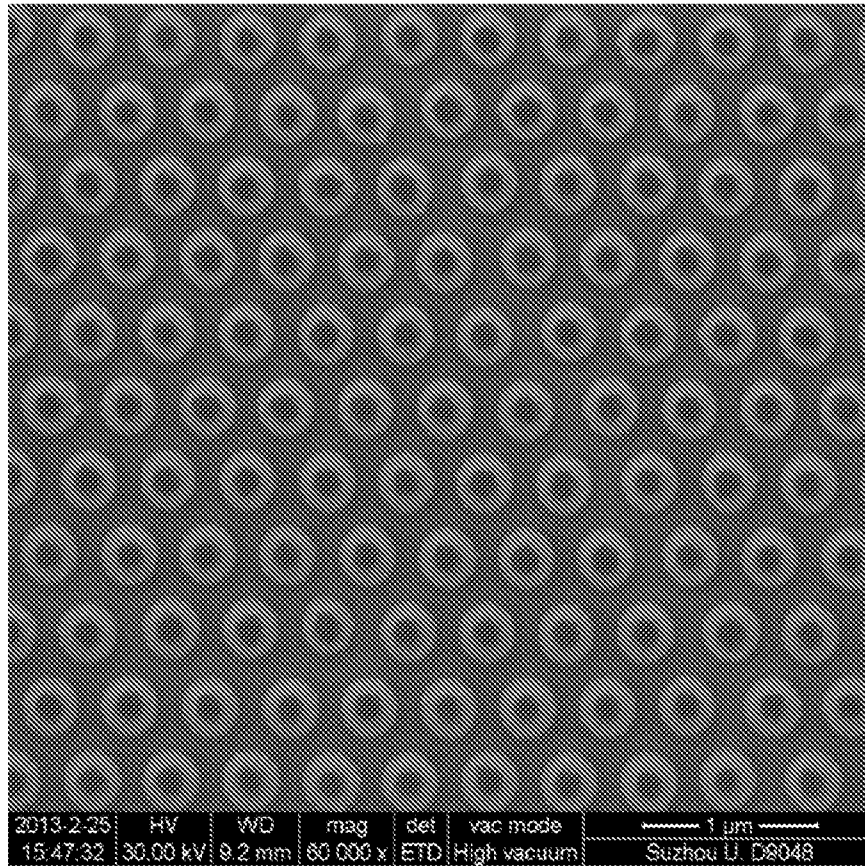


图 4

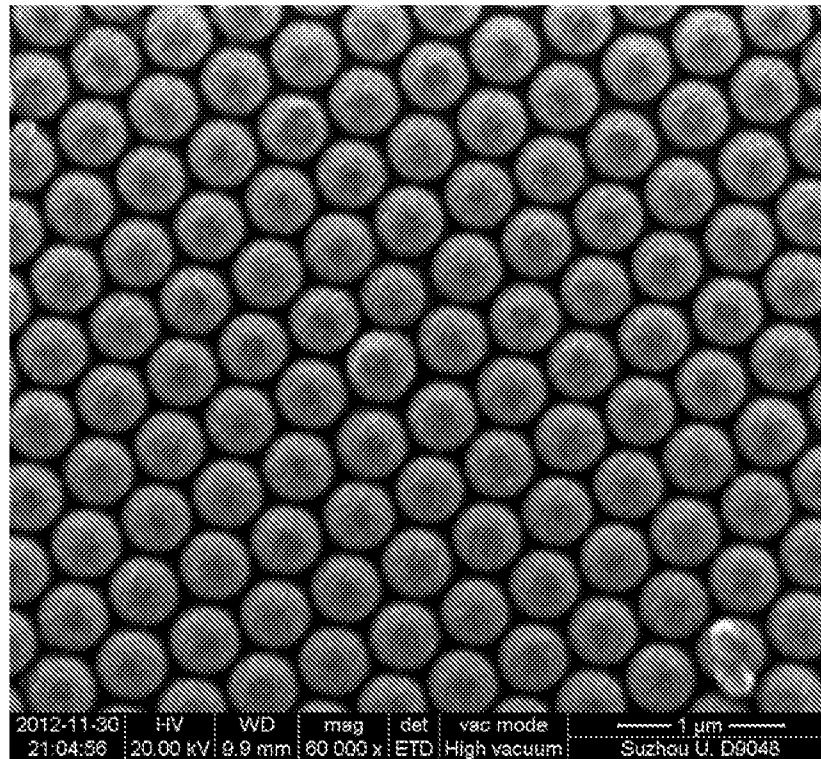


图 5

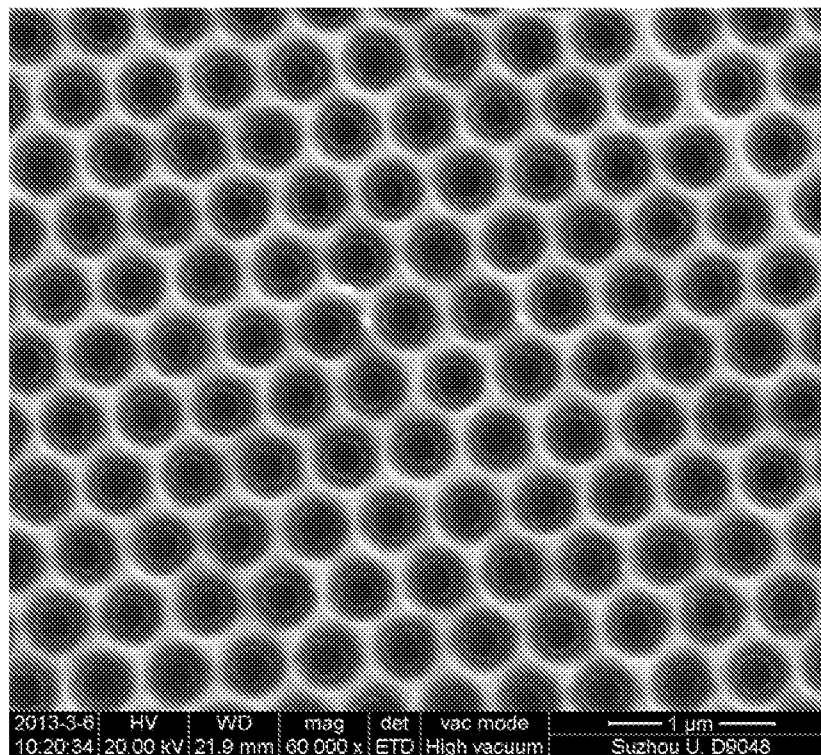


图 6

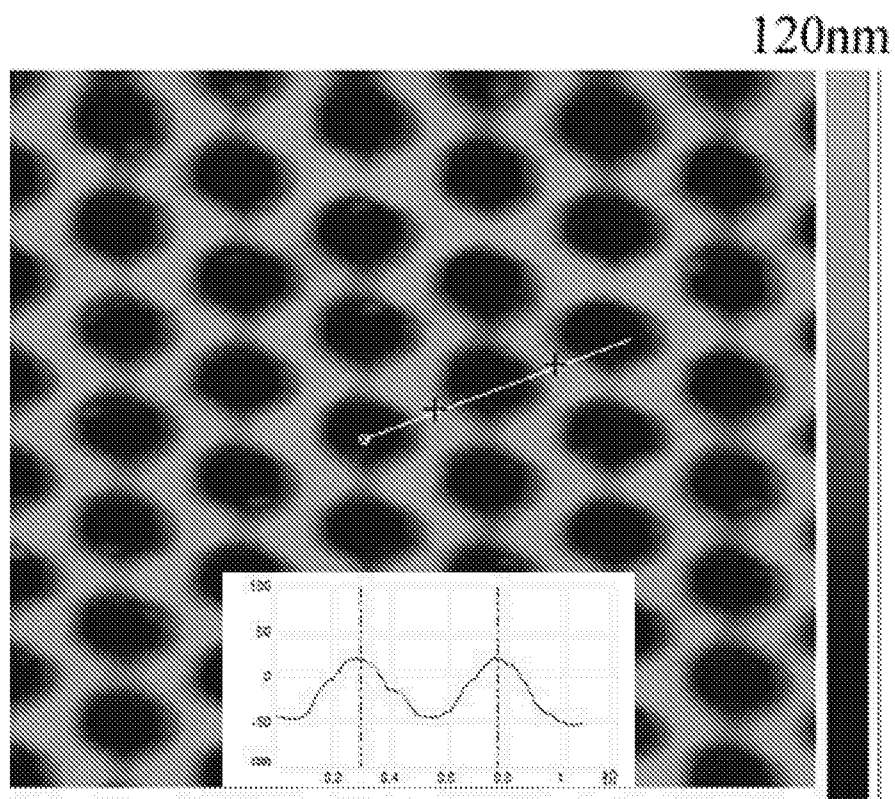


图 7

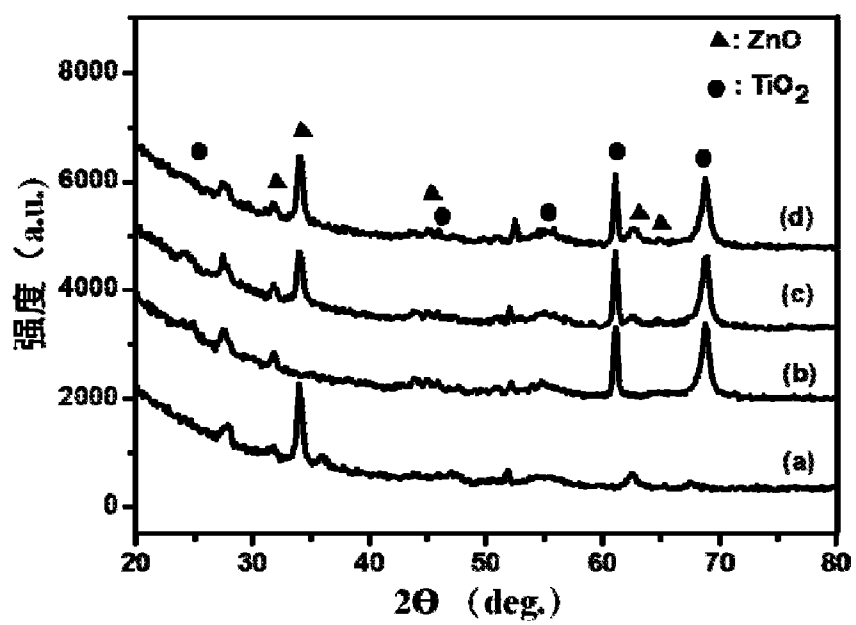


图 8

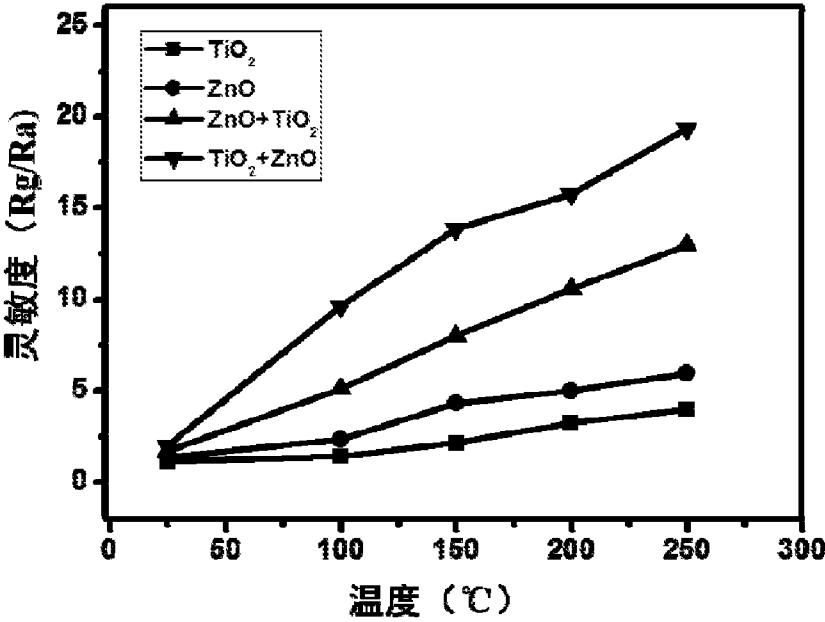


图 9

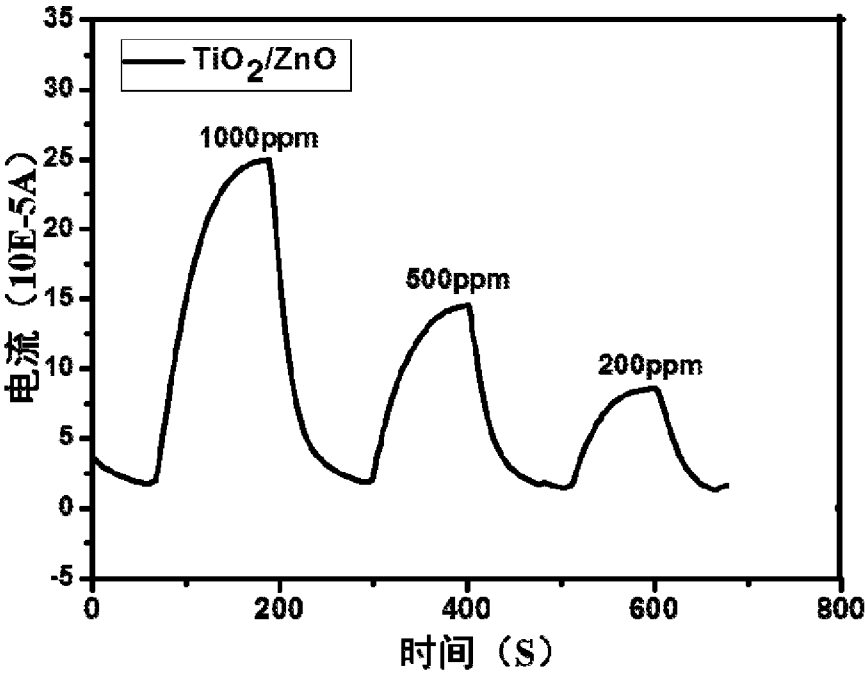


图 10

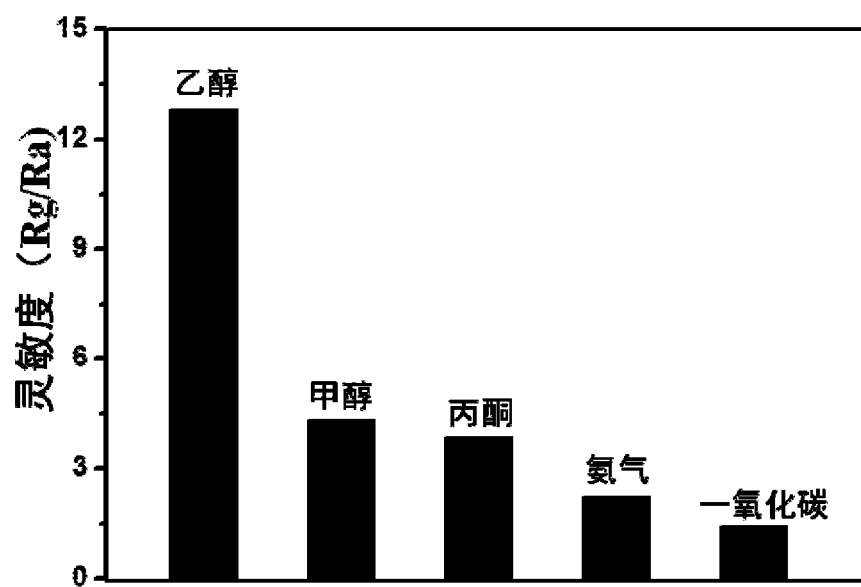


图 11

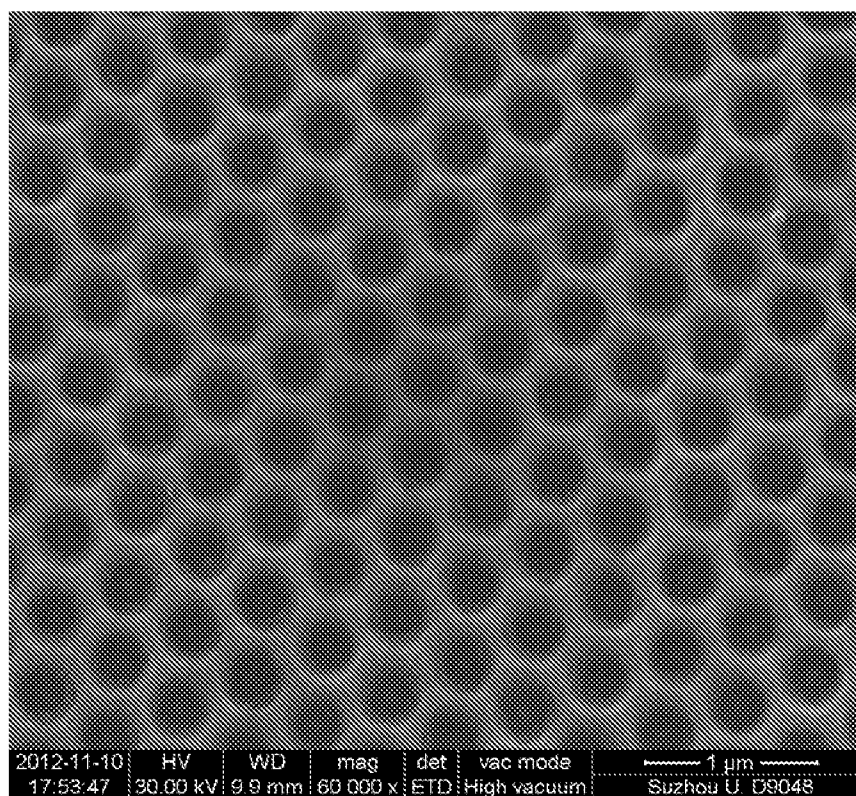


图 12

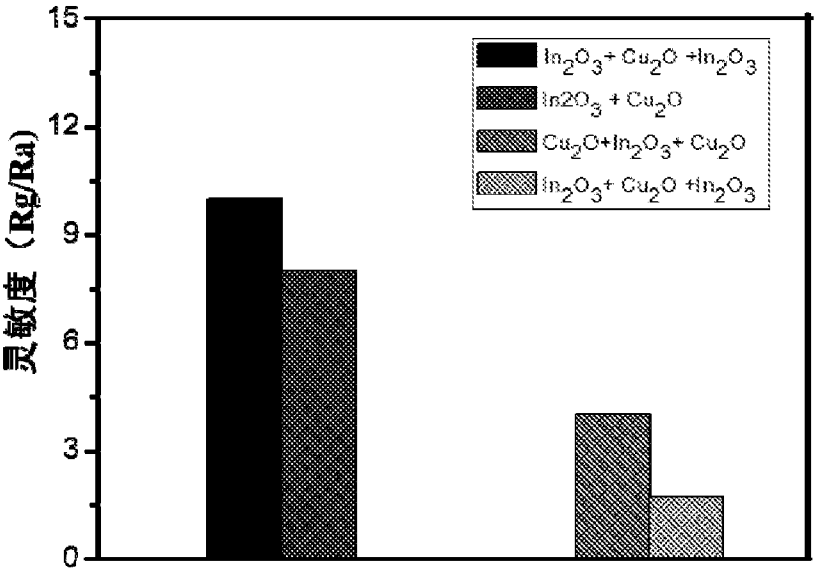


图 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/074881

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 27/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N 27/; B82Y 40/

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, PAJ: SUZHOU UNIVERSITY; SUN, Xuhui; ZHANG, Pingping; ZHANG, Shumin; gas sens+, gas, sensor?, metal oxide, membrane, film, nano+, porous, colloid crystal, sol-gel method, array

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 1967230 A (HEFEI INSTITUTES OF PHYSICAL SCIENCE, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 23 May 2007 (23.05.2007), abstract, claims, description, pages 1-6, and figures 1-2	1-6
A	CN 1391097 A (WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 15 January 2003 (15.01.2003), the whole document	1-6
A	CN 2124473 U (NO.23 RESEARCH INSTITUTE OF MINISTRY OF MECHANICAL ELECTRONICS INDUSTRY), 09 December 1992 (09.12.1992), the whole document	1-6
A	US 5801092 A (AYERS, M.R.), 01 September 1998 (01.09.1998), the whole document	1-6
PX	CN 103529081 A (SUZHOU UNIVERSITY), 22 January 2014 (22.01.2014), the whole document	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 16 July 2014 (16.07.2014)	Date of mailing of the international search report 25 July 2014 (25.07.2014)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer GUO, Hong Telephone No.: (86-10) 62085647

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2014/074881

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1967230 A	23 May 2007	CN 100422730 C	01 October 2008
CN 1391097 A	15 January 2003	CN 1180236 C	15 December 2004
CN 2124473 U	09 December 1992	None	
US 5801092 A	01 September 1998	WO 9912189 A2	11 March 1999
		AU 9373698 A	22 March 1999
		TW 385522 B	21 March 2000
CN 103529081 A	22 January 2014	None	

A. 主题的分类		
G01N 27/00(2006.01)i		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
G01N27/; B82Y40/		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
CNPAT, CNKI WPI, EPODOC, PAJ, 苏州大学, 孙旭辉, 张平平, 张书敏, 气敏, 气体, 传感器, 金属氧化物, 膜, 纳米, 多孔, 胶体晶体, 溶胶-凝胶法, 序列, gas sens+, gas, sensor?, metal oxide, membrane, film, nano+, porous, colloid crystal, sol-gel method, array		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 1967230A (中国科学院合肥物质科学研究院) 2007年 5月 23日 (2007 - 05 - 23) 说明书摘要, 权利要求书, 说明书1-6页, 附图1-2	1-6
A	CN 1391097A (武汉理工大学) 2003年 1月 15日 (2003 - 01 - 15) 全文	1-6
A	CN 2124473U (机械电子工业部第二十三研究所) 1992年 12月 09日 (1992 - 12 - 09) 全文	1-6
A	US 5801092A (AYERS MICHAEL R) 1998年 9月 01日 (1998 - 09 - 01) 全文	1-6
PX	CN 103529081A (苏州大学) 2014年 1月 22日 (2014 - 01 - 22) 全文	1-6
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2014年 7月 16日		2014年 7月 25日
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国		国红
传真号 (86-10)62019451		电话号码 (86-10)62085647

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2014/074881

检索报告引用的专利文件		公布日 (年/月/日)	同族专利		公布日 (年/月/日)
CN	1967230A	2007年 5月 23日	CN	100422730C	2008年 10月 01日
CN	1391097A	2003年 1月 15日	CN	1180236C	2004年 12月 15日
CN	2124473U	1992年 12月 09日	无		
US	5801092A	1998年 9月 01日	WO	9912189A2	1999年 3月 11日
			AU	9373698A	1999年 3月 22日
			TW	385522B	2000年 3月 21日
CN	103529081A	2014年 1月 22日	无		