

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G01N 27/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03817310.7

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 100565198C

[22] 申请日 2003.6.3 [21] 申请号 03817310.7

[30] 优先权

[32] 2002.6.3 [33] US [31] 60/385,664

[86] 国际申请 PCT/US2003/017560 2003.6.3

[87] 国际公布 WO2003/102218 英 2003.12.11

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.20

[73] 专利权人 北亚利桑那大学董事会

地址 美国亚利桑那

[72] 发明人 蒂莫西·L·波特

克莱·迈克姆伯 迈克尔·伊斯曼

[56] 参考文献

US5698931A 1997.12.16

US5482678A 1996.1.9

US4708019A 1987.11.24

US5771902A 1998.6.30

US6303288B1 2001.10.16

US5461274A 1995.10.24

JP2000-214072A 2000.8.4

审查员 黄 斌

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 秦 晨

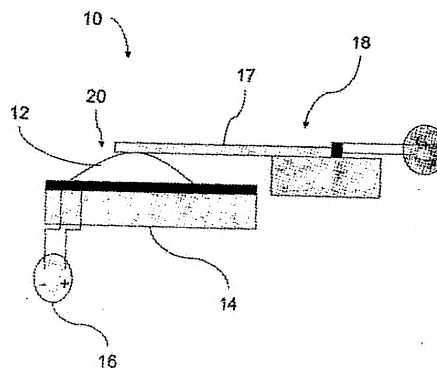
权利要求书 7 页 说明书 38 页 附图 26 页

[54] 发明名称

混合微悬臂传感器

[57] 摘要

用于感测在气体或液体介质中化学和/或生物分析物的一种装置(10)和方法,通过在提供分析物的情况下,监测传感元件(12)的阻抗和厚度变化。提供了探测方法以测量传感材料物理属性的变化,来确定分析物的存在和/或数量。还提供了混合传感器阵列,用于探测可能包括在介质中的一种特定分析物。



1. 一种用于探测至少一种分析物的混合传感器，包括：
一种传感材料，对至少一种分析物的存在至少具有体积和阻抗响应；
一个电学上与所述传感材料接触的探测器以及一个物理上与所述传感材料接触的探测器，以测量该传感材料的体积和阻抗响应；以及
一个分析仪，用于关联所述体积和阻抗响应来至少确定至少一种分析物的身份。
2. 如权利要求 1 的混合传感器，其中所述分析仪还确定至少一种分析物的浓度。
3. 如权利要求 1 的混合传感器，其中所述电学上与所述传感材料接触的探测器包括一个信号分析仪以便于测量所述传感材料的阻抗。
4. 如权利要求 1 的混合传感器，其中所述电学上与所述传感材料接触的探测器包括一个频率分析仪，用于测量所述传感材料的阻抗。
5. 如权利要求 4 的混合传感器，其中所述频率分析仪通过给传感材料施加交流电来探测阻抗。
6. 如权利要求 1 的混合传感器，其中所述物理上与所述传感材料接触的探测器包括一个含有一个偏转臂的微悬臂传感器，所述偏转臂响应传感材料的厚度变化而偏转。
7. 如权利要求 6 的混合传感器，其中所述偏转臂具有至少一个

可测物理属性,当所述臂偏转时所述至少一个可测物理属性发生变化,并且,所述物理上与所述传感材料接触的探测器还能够测量所述至少一个可测物理属性的变化。

8. 如权利要求 6 的混合传感器,其中所述物理上与所述传感材料接触的探测器包括一个转换器,所述转换器适合于将所述偏转臂的偏转转换成一个可测的电信号。

9. 如权利要求 6 的混合传感器,其中所述偏转臂包括形成于其中或其上的压阻部件,并且,所述电学上与所述传感材料接触的探测器包括一个电路,该电路适合测量所述压阻部件的由于所述偏转而产生的电阻变化。

10. 如权利要求 9 的混合传感器,其中所述压阻部件包括钛酸钡。

11. 如权利要求 1 的混合传感器,其中所述传感材料淀积在一个另外的衬底上。

12. 如权利要求 6 的混合传感器,其中所述传感材料形成在一个表面上,所述偏转臂物理上接触所述传感材料,并在静止位置时基本上平行于所述表面。

13. 如权利要求 1 的混合传感器,其中所述传感材料包括由聚合物形成的一种化学传感材料,在暴露于所述至少一种分析物时所述聚合物经受了阻抗和体积改变。

14. 如权利要求 1 的混合传感器,其中所述传感材料包括一种生物传感材料,该生物传感材料由层状生物分子或者包括生物分子的

复合物材料之一形成,该生物传感材料适合吸附所述至少一种分析物,并且作为所述吸附的结果体积上和电学上发生改变。

15. 如权利要求 14 的混合传感器,其中所述生物传感材料包括抗体。

16. 如权利要求 14 的混合传感器,其中所述生物传感材料包括放置在一个衬底上的一种功能性 DNA 链。

17. 如权利要求 16 的混合传感器,其中所述至少一种分析物包括双链 DNA 的互补 DNA 链。

18. 如权利要求 1 的混合传感器,其中所述传感材料包括至少一种聚合物矩阵材料,所述至少一种聚合物矩阵材料选自聚乙酸乙烯酯,聚异丁烯,聚乙烯乙酸乙烯酯,聚(4-乙烯基苯酚),聚(苯乙烯共烯丙醇),聚(甲基苯乙烯),聚(N-乙烯吡咯烷酮),聚(苯乙烯),聚(砜),聚(甲基丙烯酸甲酯),以及聚(环氧乙烷)。

19. 如权利要求 1 的混合传感器,其中所述传感材料包括至少一种分析物敏感掺杂剂,所述至少一种分析物敏感掺杂剂选自乙酸镍, Pd, Pt, 和高氯酸锂。

20. 如权利要求 1 的混合传感器,其中所述传感材料包括形成一个表面上的一种分立淀积物材料。

21. 如权利要求 6 的混合传感器,其中所述偏转臂包括氮化硅作为它的一个成分。

22. 如权利要求 1 的混合传感器,其中所述至少一种分析物包

括在一种气体介质和一种液体介质中的之一中。

23. 如权利要求 6 的混合传感器,其中所述偏转臂的厚度范围为 10 微米到 50 微米,宽度范围为 25 微米到 75 微米,长度范围为 100 微米到 200 微米。

24. 如权利要求 6 的混合传感器,其中所述物理上与所述传感材料接触的探测器适合于测量所述偏转臂的偏转程度。

25. 如权利要求 1 的混合传感器,其中所述电学上与所述传感材料接触的探测器测量在频率 0.01Hz - 65kHz 之间的传感材料的阻抗。

26. 如权利要求 1 的混合传感器,其中所述电学上与所述传感材料接触的探测器测量在频率 10Hz - 178Hz 之间的传感材料的阻抗。

27. 如权利要求 1 的混合传感器,其中所述电学上与所述传感材料接触的探测器测量在电压 0.01 - 0.1 伏之间的传感材料的阻抗。

28. 如权利要求 1 的混合传感器,其中所述分析物是一种可挥发有机材料。

29. 用于探测分析物的一种混和传感器阵列, 包括:

在一个表面上形成的多个分立传感材料,每个传感材料在存在至少一种分析物下经受阻抗和体积的改变;

与每个传感材料对应的两个探测器,其中一个探测器电学上与所述传感材料接触,另一个探测器物理上与所述传感材料接触,以测量所述传感材料的体积和阻抗响应; 以及

一个分析仪,用于关联所述体积和阻抗响应来至少确定至少一种

分析物的身份。

30. 如权利要求 29 的混合传感器阵列，其中每个传感材料与其它传感材料不同。

31. 如权利要求 29 的混合传感器阵列，其中所述分析仪还确定每个分析物的浓度。

32. 如权利要求 29 的混合传感器阵列，其中每个传感材料响应不同分析物的存在而经历体积变化。

33. 如权利要求 29 的混合传感器阵列，其中每个物理上与所述传感材料接触的探测器包括一个含有偏转臂的微悬臂传感器，该偏转臂与传感材料物理上接触。

34. 如权利要求 33 的混合传感器阵列，其中每个所述微悬臂传感器包括接触所述偏转臂的一个压阻元件。

35. 如权利要求 34 的混合传感器阵列，其中由于在所述相应的传感材料中的体积变化，作为偏转臂偏转的结果，每个所述压阻元件经受电阻的变化，每个电学上与所述传感材料接触的探测器进一步包括一个测量压阻元件电阻的电路。

36. 如权利要求 33 的混合传感器阵列，其中每个所述偏转臂具有至少一个可测物理属性，当所述臂偏转时所述至少一个可测物理属性发生变化，并且，所述物理上与所述传感材料接触的探测器适合测量每个偏转臂的所述至少一个可测物理属性中的变化。

37. 如权利要求 29 的混合传感器阵列，其中每个所述偏转臂

对不同的分析物进行不同的测量响应。

38. 一种探测介质中分析物的方法，包括：

形成一种传感材料，在存在所述分析物下所述传感材料至少经受阻抗和体积的响应；

提供一个电学上与所述传感材料接触的探测器和一个物理上与所述传感材料接触的探测器，来测量该传感材料的体积和阻抗响应；

将包含所述分析物的一种介质引入到所述传感材料中，所述介质是液体和蒸气中的一种；

用所述探测器测量所述体积和阻抗响应；以及

分析所述体积和阻抗响应，来至少确定至少一种分析物的身份。

39. 如权利要求 38 的方法，其中所述物理上与所述传感材料接触的探测器包括一个可偏转的微悬臂的臂，该微悬臂的臂物理上接触所述传感材料，所述可偏转的微悬臂的臂至少含有一个可测物理属性，当所述微悬臂的臂偏转时所述至少一个可测物理属性发生变化；以及

其中所述测量所述体积响应的步骤包括测量所述至少一个可测物理属性的变化。

40. 如权利要求 39 的方法，其中所述微悬臂的臂包括在其中或其上的一个压阻部件，并且，所述测量的步骤包括测量所述压阻部件的由于一种所述偏转而发生的电阻变化。

41. 如权利要求 39 的方法，其中所述微悬臂的臂包括两个耦合到所述压阻部件的导电引线，所述测量的步骤包括测量两个导电引线之间的电阻。

42. 如权利要求 38 的方法，其中所述测量的步骤包括测量所

述传感材料的电阻，来确定所述引入步骤之前和之后的每个传感材料的阻抗变化。

43. 如权利要求 38 的方法，其中所述电学上与所述传感材料接触的探测器包括一个信号分析仪，该信号分析仪信号联系所述传感材料，以测量所述传感材料的阻抗。

44. 如权利要求 38 的方法，其中所述分析的步骤包括确定分析物的浓度。

混合微悬臂传感器

技术领域

本发明总体上涉及用于传感化学或生物分析物的微传感器，以及更一般而言本发明涉及混合传感器，适合于同时测量暴露在一种特殊化学和/或生物分析物中的一层聚合物薄膜厚度和导电率的变化，以传感该特殊化学和/或生物分析物的存在。

背景技术

坚固、便宜、可靠和小的化学微传感器的构建可以根据一个可测的电信号如 DC 导电率进行，这在当前是非常感兴趣的。当前研究发展的目标是构建能够探测和鉴别单独的化学和/或生物分析物或它们的混合物的器件。理想地，这样的传感器应该能够在或者一种液体或者一种蒸气环境中工作。

需求巨大的领域是用于环境研究，医药，以及反恐的挥发性气体探测。传感有机气体已经通过测量有机薄膜厚度和导电率的变化而得到。特别地，当可挥发性大气传播的有机物溢出或偶然释放到空气中可以对仪器的内部操作和生物产生有害影响。及早的探测可以将损害减小到最小并加快清除程序。

鉴别和量化大气传播的有机物例如苯，四氢呋喃，乙醇，氯仿以及其它有机物已经由 Freund 和 Lewis (Proceedings of the National Academy of Sciences, 92, 2652, (1995)) 通过使用基于“有机鼻”传感单元的聚吡咯材料展示。该传感器通过在一个电容的横截切面上淀积一层聚吡咯薄膜形成。该横截面含有平行排的金属，引线粘着在上面。导电聚合物在跨接金属之间的空隙，完成前面的断路。聚合物对暴露的空气传播气体敏感，将它们吸附在薄膜上。这样的传感单元阵列在暴露到不同有机分析物气体其电阻改变，产生一个化学可逆和一致图

形。这种图形对每种分析物是可重复的和唯一的。

在医学上,探测生物成因胺的能力可以帮助医生诊断疾病。例如,苯胺和邻甲苯胺根据报道是肺癌的生物标志物质,而根据肾衰竭病人的观察,已经报道二甲胺和三甲胺是鱼腥尿毒症呼吸的起因。这种胺类物质的早期探测可以加快病人的诊断和治疗。这种技术也允许住在没有适当卫生保健区域的病人的医生进行遥控诊断。掺杂碳黑的聚苯胺聚合物已经产生了一类化学电阻探测器,能够以比人类嗅觉系统还要敏感 1000, 000 倍的灵敏度传感胺类物质 (G..Sotzing,et al.,Chem.Mater.,12,593-595,(2000))。当胺类分析物例如丁胺暴露于聚合物薄层,在聚合物薄膜中膨胀。在薄膜矩阵中,该膨胀移动导电的碳原子,使其在薄膜矩阵中彼此远离。由于导电的碳原子之间的距离增大,薄膜的电阻增强。测出的胺类物质的电阻增强是唯一的,可以和其它的响应区分开。

最后,考虑到出现的恐怖主义的威胁,通过可靠的传感设备探测公共建筑物和运输领域的神经性毒气或其它挥发性/有毒的气体的能力已经变得更加重要了。掺杂高氯酸锂的聚环氧乙烷聚合物化学电阻器,已经被用来准确的探测和分辨神经性毒气的模拟装置甲基膦酸二异丙酯 (DIMP), 二甲基膦酸甲酯 (DMMP), 二甲基甲酰胺 (DMF) (R. Hughes, et al., Journal of The Electrochemical Society, 148,1-8, (2001))。在这种系统中,聚合物分子在分析物被吸收时薄膜膨胀的过程中进行重新排列。系统的导电性增强了,因为移动电荷有更多的路径移动。系统的交流阻抗显著降低,每种气体产生了一种信号阻抗。

早在 1986 年,已经展示了化学电阻器探测器的一般原理。早期的传感试验,使用掺杂散步在相嵌 (IDA) 电极表面的酞菁染料薄膜的金属原子,表明当暴露于有机分析物气体时薄膜有电阻变化。这些系统基于这样一个事实,给定薄膜的电阻取决于暴露于传感器的气体类型 (和其浓度)。气体暴露的一致电阻响应通过掺杂导电离子和软化剂的基于有机聚合物系统得到展示。其它材料例如粘土也使用的很成功。

有机聚合物系统通过分析物气体扩散（融解或分配）到聚合物薄膜矩阵的过程进行工作。通过聚合物的薄膜膨胀或收缩，或者改变了导电原子之间的距离，或者改变了移动电荷形成的路径，从而改变了聚合物的导电性。最简单的系统采用自然导电的有机聚合物，例如聚乙炔黑色素。这样系统的导电性可以通过添加一种在聚合物矩阵中作为介电材料的增塑剂而得到增强。这增强了分子间的电容，如同在一个平行板极系统中的一种电介质一样。聚合物导电性还可以通过添加一种掺杂剂例如一种导电盐或碳黑渣滓来增加。这两种材料通过不同的方式增加了聚合物的电荷携带能力。添加一种导电盐增加了薄膜中移动电荷载流子的数目，允许电流更加容易地流动。

在这些系统中在这方面引起注意的是碳黑有机聚合物复合物，通过在交叉梳状阵列上旋涂或滴涂淀积。将碳黑元素包括进有源传感器材料中的专门目的是通过非导电有源聚合物材料获得一个可测的 DC 导电性。引入分析物材料导致聚合物膨胀以及聚合物复合薄膜随之的电阻变化。为了从一系列可能的物质中鉴别特定的蒸气和确定该蒸气的浓度或对多成分系统进行相似的测量，这都需要构建传感元件的阵列。图形识别技术或一个传感器阵列输出的主要成分分析能用于分析物鉴别和量化。

在这样的系统中，碳黑用作原子之间的导电桥。当原子靠在一起，电荷更容易流动，当聚合物膨胀和增加碳原子间距时，电荷更难流动。碳黑传感器能区分像分子对映体一样紧密相关的东西。例如，在一个系统中，一种手征性聚合物掺有碳黑，然后暴露在 + 和 - 形式的对映体气体中。在 + / - 情况下气体被吸收的不同并且在整个电阻响应下在两种分子之间观察到了 10 - 20 欧姆的差值（E. Severin et al., Anal. Chem. 70, 1440-1443, (1998)）。

然而，使用碳黑有机聚合物合成物会产生一系列的缺点。首先，由于在合成物构建中的不可控变化，很难可靠地复制一给定系列的化学电阻元件的性能特性。第二，旋涂或滴涂的碳黑聚合物合成物在自然界中是固有的亚稳定并且能随时间变化或退化。第三，亚稳定的合

成物系统不能可靠地粘着在衬底表面上。第四，亚稳定传感元件反复地暴露在分析物蒸气中可能导致性能特性易误解的漂移和/或变化。第五，随着暴露到分析物中，合成物材料中的碳可以慢慢释放出分析物材料，这样含有一个缓慢的恢复时间。第六，交叉梳状阵列通常包括两个元件 - 一个玻璃衬底和一个沿界面区域的金属薄膜或线。这种复杂结构可以导致粘着问题。进一步碳黑不能用于生物传感，因为基于生物分子和附着到衬底上的传感器不能有效地结合例如碳黑这样的材料。

从而，存在一个增强的微传感器的需要，它含有改进的敏感度以鉴别一种特殊分析物的存在和量化它的浓度。

发明内容

本发明提供了用于确定生物和/或化分析物存在和数量的一个方法和仪器，使用一个混合传感器，适合于同时测量一种材料的体积和电特性，该材料对感兴趣的特殊生物或化学分析物的存在产生响应。

在一个实施例中，根据本发明的混合传感器通过同时监控暴露于一种样品下的传感器材料的阻抗和厚度变化来分析该样品。

在另一个实施例中，传感器材料是一个掺杂高氯酸锂的聚环氧乙烷薄膜。

仍然在另一个实施例中，通过一个频率分析仪以信号联系一个传感材料来测量阻抗，以及/或通过一个偏转微悬臂传感器接触传感材料的表面测量厚度。

仍然在另一个实施例中，混合传感器设计成确定一个样品中一种特殊分析物的同一性和浓度。

仍然在另一个实施例中，本发明贯注于包括一个分立混合传感器阵列的一个混合传感器系统。

仍然在另一个实施例中，本发明贯注于根据本发明构建一个混合传感器的方法。

仍然在另一个实施例中，本发明贯注于使用在此描述的混合传感

器，确定在一个样品中的一种分析物的同一性和/或浓度中至少的一个。

附图说明

通过下面详细的描述并结合附图能更好地理解本发明。要强调的是，根据一般惯例，附图的各种特征没有按照比例画出。相反，为了清晰，各种特征的尺寸任意扩展或减小。附图中包括的是下面的图形：

图 1 是根据本发明一个混合传感器的典型实施例的示意图；

图 2 是根据本发明，用于模拟一个混合传感器“储能电路”的典型实施例的示意图；

图 3 是图 2 所示“储能电路”的一些电特性的奈奎斯特图；

图 4 是图 2 所示“储能电路”的阻抗特性图；

图 5 是根据本发明一个示例的频率响应分析仪的框图；

图 6 是根据本发明一个典型混合传感器的阻抗传感器图；

图 7 是根据本发明一个典型混合传感器的奈奎斯特图；

图 8 是根据本发明一个示例的混合传感器的阻抗图；

图 9 是根据本发明一个典型混合传感器的奈奎斯特图；

图 10 是根据本发明对一个典型混合传感器的阻抗 - 电压图；

图 11a 和 11b 是根据本发明示例的交叉梳状阵列图片；

图 12 是在掺锂的聚环氧乙烷中“跳跃”现象的一个分子示意图；

图 13a 和图 13b 是根据本发明暴露在 100 % 水蒸气中的混合传感器的阻抗响应图；

图 14a 和 14b 是根据本发明暴露在 100 % 水蒸气中的混合传感器的位相偏移响应图；

图 15a 是一张根据本发明的一个典型混合传感器的图片；

图 15b 是一张根据本发明的一个典型混合传感器的图片；

图 15c 是一张根据本发明典型混合传感器的微悬臂的偏转臂照片；

图 16 是根据本发明一个典型混合传感器的厚度响应图；

图 17a 是根据本发明暴露在 100 % 水蒸气后的典型混合传感器的厚度响应图;

图 17b 是根据本发明暴露在 50 % 水蒸气后的典型混合传感器的厚度响应图;

图 18a 表明了一种典型 PEO 传感器材料的一张 SEM 图片;

图 18b 表明了暴露于水后的一种典型 PEO 传感器材料的一张 SEM 图片;

图 19 是根据本发明暴露于水后的一个典型混合传感器的阻抗、厚度、相移响应图;

图 20 是根据本发明暴露于水后的一个典型混合传感器的阻抗、厚度、位相偏移响应图;

图 21 是一个联系如图 20 所示的阻抗和厚度响应图;

图 22a 是一个根据本发明暴露于水后的一个典型混合传感器在不同频率下的阻抗响应图;

图 22b 是一个根据本发明暴露于水后的一个典型混合传感器在不同频率下的厚度响应图;

图 22c 是一个根据本发明暴露于水后的一个典型混合传感器在不同频率下的位相偏移响应图;

图 23a 和图 23b 是一个根据本发明暴露于水后的一个典型混合传感器的阻抗和厚度响应图;

图 24a 和 24b 是根据本发明暴露于 190 标准乙醇后的一个典型混合传感器的阻抗和厚度响应图;

图 24c 和 24d 是根据本发明暴露于 200 标准乙醇后的一个典型混合传感器的阻抗和厚度响应图;

图 25a 和 25b 是根据本发明暴露于 b 丙酮后的一个典型混合传感器的阻抗和厚度响应图;

图 26a 和 26b 是根据本发明暴露于 n - 辛烷后的一个典型混合传感器的阻抗和厚度响应图;

图 27 是图 23 - 26 所示数据的厚度对阻抗的响应图;

图 28a 和 28b 分别是图 23 - 26 所示数据对溶解度参数的厚度和阻抗响应图;

图 29a 是根据本发明暴露于水、乙醇 (标准 200)、丙酮和 n-辛烷后的一个典型混合传感器的厚度对浓度响应图;

图 29b 是根据本发明暴露于不同浓度的丙酮后的一个典型混合传感器的厚度对阻抗响应图;

图 30 是根据本发明使用一个典型传感器基于测量得到的, 用于在一个样品中鉴别和量化一种分析物的图; 以及

图 31a, 31b 和 31c 示出了根据本发明使用一个典型无定形聚合物材料测量的图。

具体实施方式

本发明针对一个混合传感器, 适用于通过同时测量一个有机聚合物或合成物材料薄膜的厚度和导电率变化来分析分析物蒸气。

在涉及本发明的细节之前, 下面是本申请中使用的缩写:

DIMP - 甲基膦酸二异丙酯

DMF - 二甲基甲酰胺

DMMP - 二甲基膦酸甲酯

FRA - 频率响应分析仪

GPIB - 通用接口总线

IDA - 交叉梳状阵列

LiClO₄ - 高氯酸锂

PEO - 聚环氧乙烷

PEVA - 聚 (乙烯乙酸乙烯酯)

PIB - 聚 (异丁烯)

PVA - 聚 (乙酸乙烯酯)

USB (通用串行总线)

在一个典型实施例中, 即在图 1 中所提供的示意图, 混合传感器 10 由将一个传感材料 12 放置在一个衬底 14 上, 或者与一个信号分析

仪设备 16 直接集成，或者与一个信号分析仪设备以信号联系的方式，然后放置一个压电微悬臂 18 的偏转臂 17 接触传感材料 12 的一个表面 20。

在这个实施例中，压电微悬臂 18 用于厚度测量，以及一个信号分析仪 16 例如一个频率响应分析仪用于阻抗测量。在操作过程中同时测量厚度和阻抗，表征了薄膜暴露于一种特定气体或液体样品的响应。由于膨胀导致了一个样品中一个特定分析物的高敏感性多变量“指纹”，那么聚合物传感薄膜中的阻抗变化可以联系同时测量的厚度变化。每个变量的变化然后可以被量化并用于样品中分析物类型和分析物浓度之间的区分。

传感材料可以是一种化学传感器材料例如一种聚合物或一种生物传感器材料，例如一种生物分子或几种材料的合成物。传感材料可以在分立沉淀物中以电学联系导电率传感器并在一部分微悬臂传感器上形成，例如在微悬臂的偏转臂顶端上，或者传感元件的一个连续涂层可以形成在表面上使得一部分偏转臂掩埋于此。

如上描述，本混合传感器同时监测一个传感器材料的导电率和厚度，以对一种特定分析物获得一个“指纹”。例如，在上面描述的系统，优选使用交流电（AC）以测量掺锂盐 PEO 系统的阻抗。在这样一个典型系统中，薄膜中一种电流的阻抗（Z）是 AC，等效于材料的直流（DC）电阻，然而，在 AC 阻抗中路径长度并不是像在 DC 电阻中一样是一个因子。同样优选 AC 探测电路因为应用 DC 能导致感应电荷聚集，即介质的极化。使用 AC 减轻这种极化现象，因为信号是正弦波它持续改变方向，不允许介质中电荷的聚集或分离。

测量的阻抗依赖于通过介质或元件施加波的频率，使得阻抗可以以极坐标符号（ r, θ ）表示， r 等于信号幅度， θ 等于电流后面的电压的相移。总阻抗还可以以直角坐标（ a, b ）表示，实部（ a ）和虚部（ b ）通过复关系给出：

$$R = a + bi \quad (1)$$

或者方程：

$$Z^* = Z' + jZ'' \quad (2)$$

其中 Z' 是实部 (a), Z'' 是虚部 (b) Z^* 是总阻抗。

根据本发明混合传感器系统的测量总体上模仿包括电容和电阻串联和并联的电路。电阻模仿沿聚合物矩阵内部或外部发生的流动电荷轻微漂移量, 电容模仿流动电荷当通过有机衬底运动的行为。流动电荷运动通过矩阵的容易程度依赖于流动离子的浓度以及可以获得的流动电荷能够移动到的位置数目。流动电荷使用的沟道和位置的开和关依赖于衬底的状态。从而, 电阻和电容以串联和并联结合可以用于构成“储能电路”, 以模拟聚合物系统的响应, 改变条件以确定正确的频率用于施加给一个给定的聚合物系统。

对一个含有多电容与一个电阻并联的系统, 典型的储能电路示于图 2, 其相应的奈奎斯特图示于图 3。如图所示, 在图 3 中一个频率扫描加在如图 2 所示的并联 RC 电路, 便绘制出一个半圆形。确实, 如果频率范围足够大的话, 在奈奎斯特图上可以看到多个半圆形。在半圆形右边最远的点相应于电路的电阻。半圆的最高峰点是系统中电阻和电容具有相同效果的点。左边最远点由于高频波忽略或分路平行板, 而相应于电容的一个有效旁路。

传感器电路的数学表达还可以从阻抗的基本定义中模拟。然后这些方程可以用于计算理论期望值。对于图 2 所示的储能电路, 3 个电容的总和 ($C_2 + C_3 + C_4 = C_p$) 等于一个电容并联 R_1 和 C_1 并关联于一个阻抗 $Z_1 = -jx_1$ 。电阻/电容元件 R_1 和 C_1 由 $Z_2 = R_1 - jx_2$ 表示。阻抗 Z 以粗体表示是因为它们是相量。相量是联系一个谐函数的矢量 (含有一个幅度和相移)。电容以并联相加作为它们每个电容的总和。并且阻抗以并联相加作为它们倒数的和。根据下面导出:

$$\frac{1}{\tilde{Z}} = \frac{1}{\tilde{Z}_1} + \frac{1}{\tilde{Z}_2}$$

$$\text{其中 } \tilde{Z}_1 = -jx_1 \text{ 以及 } \tilde{Z}_2 = R - jx_2$$

$$\tilde{Z}_t = \frac{(-jx_1)(R - jx_2)}{-jx_1 + R - jx_2}$$

$$\tilde{Z}_t = \frac{-x_1x_2 - jx_1R}{R - j(x_1 + x_2)}$$

$$Z_t = \sqrt{\widetilde{Z}\widetilde{Z}^*}$$

$$Z_t = \sqrt{\frac{(x_1 x_2)^2 + (x_1 R)^2}{R^2 + (x_1 + x_2)^2}}$$

$$\text{其中: } x_1 = \frac{1}{2\pi f C_1} \text{ 以及 } x_2 = \frac{1}{2\pi f C_p}$$

使用这些方程对系统根据 (r, θ) 其中 $Z = r$, 可以计算出期望值。对如图 2 所示的模型电路, 这些计算的阻抗值的理论图提供在图 4 的图中。

尽管测量阻抗可以通过使用一个直接测量电路实现, 如上面所描述的, 在本发明混合传感器的阻抗测量还可以使用一个频率响应分析仪 (FRA) 间接实现。它产生一个 AC 电压 (正弦波形状) 以串联形式加在传感器和分路电阻 (它的形状类似传感器的形状) 上。该仪器通过频率步进, 并分析在每一步沿传感器 (V_c) 和旁路 (V_s) 的压降。这两个的比值被显示出 (沿相角) 当该结果是分路电阻 (R_s) 的倍数时, 就可以知道传感器的阻抗 ($R_c = Z$) 的幅度。

在这样一个系统中, 相角指的是传感器电压和施加电流之间的相位差。总的复阻抗可以在一个奈奎斯特图 (a, b) 中画出, 作为阻抗对 $\text{Log}(\text{频率})$ ($Z, \text{Log}(f)$) 的函数, 或者相移对 $\text{Log}(\text{频率})$ ($\theta, \text{Log}(f)$) 的函数。这种方法详细描述于参考 (P.Bruce, Polymer Electrolyte Review, “电测量聚合物电解质”Elsevier Applied Science, London; New York, 1987 p.266-269), 它的公开在此引用作为参考。

开始于关系式 $V = I \times R$ (R 实际上是 Z 的幅度, 没有相移), 我们可以数学上导出上面表明的关系, 注意电流 (I) 在最终表达中并不存在。这是很重要的, 因为包括在这些混合传感器中的电流非常小, 并且很难测量而不影响其值。电压源的幅度值可以被调制, 在电化学系统中推荐一个 0.01V-0.1V 的小电压, 以满足低功耗的需要并避免损坏系统。对用于本发明的 FRA 的一个典型实施例电路图提供于图 5。对这样一个 FRA 的数学导出如下:

$$V_s = IR_s \quad V_c = IR_c$$

$$\underline{V_c = IR_c}$$

$$V_s = IR_s$$

$$\frac{V_c}{V_s} = \frac{R_c}{R_s}$$

$$\frac{V_c}{V_s} * R_s = R_c \Rightarrow Z$$

在这样一个系统中，如前面所描述的，阻抗（Z）数据可以由机器以直角（a，b）或极坐标（r，θ）如前面所描述的返回。

因为本发明传感器的阻抗测量依赖于用于监测器件的频率，理解传感器的频率依赖性是很重要的。例如，使用一种包括 PEO: LiClO₄ 混合物的传感材料薄膜构成的传感器，重量的浓度比 10: 1，使用一个 FRA 在传感器上加上一个频率扫描。对传感器的扫描数据示于图 6，相移数据（初始收集的为负值）根据电化学惯例转换成正度数。

然后根据上面描述的转换方程直角坐标转化成极坐标，以极坐标收集的传感器数据转到奈奎斯特图，如图 7 所示。观察到的半圆相应于先前由“储能电路”模拟所预测的模型。

如所讨论的，每个点表示一个给定的频率，低频值在右边高频值在左边。最大值在半圆的顶部在 178Hz 频率。这个最大值相应于电阻元件和电容元件分布相等的点。基本上纯电阻的点发生在最左边和最右边。高频值在左边下降，含有的值几乎等于零，相应于通过材料的信号为低电阻。低频值在右边可以找到，它通过材料含有最大的电阻。

比较图 6 和图 7 的图，示出了 10Hz 的信号频率位于极坐标图（在 Log（F）= 1）高阻抗台阶上的中间，以及在奈奎斯特图上在半圆底部的最远右边（约（12，0.1））。该频率在极坐标图上的平台区域含有最大电阻，意味着在该频率的测量将产生该传感材料只是电阻的测量。

频率扫描数据也收集在直角坐标中，然后转化成极坐标，如图 8 和 9 所示。应注意到在奈奎斯特图上测量的 b 值为负，对极坐标图所有测量的角都转化为正。将极坐标转化成直角坐标以及反之示出了每个坐标系之间的一致性结果。另外，该数据相应于前面示出的储能

电路值，和在低频范围的值在 10.0×10^5 欧姆量级在高频范围值在 0.5×10^5 欧姆量级的理论模型。

尽管对于一个典型实施例进行频率扫描数据用于监测阻抗，应该理解应该得到这样的数据以确定根据本发明混合传感器系统的频率依赖性。

如前面所讨论的，对一个特定的测量除了确定恰当的频率外，保持传感系统功耗越小越好也是很重要的。太高的电压消耗相当大的功率，在通过电化学反应时能够潜在地损坏电路，而电压太低在测量的数据中表现出噪声水平的增加。

图 10 示出了一个频率扫描图以确定当加上不同电压时传感器中噪声的差异。在该图中从 0.01Hz-65kHz 的频率扫描加到一个传感器上，使用 0.01 伏信号和 0.1 伏信号确定两个信号之间的噪声差。如图所示，在中和高频在两个信号之间没有重大差异。但是，观察低频响应我们看到在 0.01Hz 水平直到 10Hz ($\log(F) = 1$) 对阻抗有巨大差异，直到 1Hz ($\log(F) = 0$) 对相移有差异。0.01 伏信号比 0.1 伏信号在这些低频水平处更有噪声以及更加不稳定。10Hz 频率已经示出能给出最大电阻响应，并且该频率位于对于 0.01 伏信号的噪声区边缘。因此，尽管某些频率对传感器系统的电阻响应更好，选择一个频率能够兼容传感器使用的电压也是很重要的。

尽管上面讨论了特定的频率测量，应该理解这种频率扫描测量阻抗可以用于在任何合适传感器中阻抗测量的校验传感器工作以及鉴别理想频率和电压。

例如，由 FRA 返回的值在初始频率扫描储能电路和典型传感器，在低频 10×10^5 欧姆量级到在高频 0.5×10^5 欧姆量级。这些值与上面计算的理论预测值的幅度在同一量级。

此外，使用频率对时间图和奈奎斯特图，还可以确定最佳测量信号的鉴别。例如，在上面描述的测量中，测量的最大阻抗在 0.01Hz-100Hz 频率范围为 10×10^5 欧姆量级。10Hz 的值确定为用于信号测量的有希望的频率，由于它的位置在这个峰值的中央以及环绕周

围测量它缺乏噪声。178Hz 的信号频率确定为另一个有希望的频率，因为它是半圆奈奎斯特圆的最大值。尽管优选这些值，应该理解可以使用不太理想的值以获得根据本发明混合传感器的阻抗测量。

测量中电压对噪声的影响对 0.1 伏和 0.01 伏来确定。满足微传感器低功耗的需要要求使用低电压信号。经确定 0.1 伏能够满足这种需要以及低噪声约束。对这个电压噪声在 0.1Hz 的频率扫描下呈现出消失状态，而 0.01 伏信号直到 1Hz 也显示出很大的噪声，功率接近 10 倍于 10Hz 测量的信号。结合这些测量可以确定，根据本发明混合传感器的一个优选实施例是使用 10Hz 或 178Hz 的频率以及电压幅度 0.1 伏。

尽管上面描述了一个频率分析仪阻抗传感器，应该理解任何适合测量传感器材料中导电率变化的信号分析仪都可以用于本发明混合传感器。

与此同时，微悬臂传感器形成在一个与包括传感材料的表面隔开的衬底上。传统半导体工艺技术可以用于形成微悬臂。例如，在一个实施例中，如图所示，微悬臂可以包括一个悬垂部分，延伸至悬垂衬底的边缘，并允许含有传感材料的衬底和表面位置近似互相靠近，使得微悬臂的偏转臂可以至少部分粘着并/或粘着在传感材料中。一个微操纵器例如扫描隧道显微镜（STM）台可以用于定位及对准元件。

微悬臂的偏转臂优选由对分析物、引入到排列中的以及可以包括目标分析物的气体和液体介质的攻击有抵抗性的半导体材料。微悬臂的偏转臂可用于气体和液体环境。微悬臂的偏转臂包括至少一个可测的物理属性，当产生应力时在偏转臂中通过偏转该偏转臂的掩埋部分而发生变化，从而对周围传感材料的体积变化进行响应。

包括偏转臂的混合探测器的微悬臂尺寸将根据各种实施例而改变。在一个典型实施例中，偏转臂的长度范围从 100 微米到 200 微米，高度范围为 10 微米到 50 微米，宽度范围为 25 微米到 75 微米，但是作为选择可以使用其他尺寸。进一步，应注意到偏转臂的基本水平配置在它示例的剩余部分中仅仅是典型的，并且当它在其剩余部分时，

该偏转臂可以关于水平线向下倾斜地形成。在那种情况下，偏转臂的轴关于每个衬底的顶部和底部可以形成一个锐角。

构成偏转臂的材料应该选择使得偏转臂的弯曲响应于传感材料在垂直方向的一个体积变化，即使该偏转臂浸没在一种液体介质中，例如可以被引入到传感材料用于分析。

偏转臂进一步包括至少一个可测物理属性，当应力通过臂的偏转加在臂上时发生变化，从而对周围传感材料的垂直体积扩展进行响应，如将在随后的图中示出。当偏转臂偏转时一个可测物理属性变化的实例是电阻。为提供一个当偏转臂偏转时变化的电阻，一个压阻部件形成在偏转臂中。根据其它典型实施例，该压阻部件可以形成在偏转臂顶的表面或下面。

根据一个典型实施例，压阻部件可以为一层薄膜例如钛酸钡，在微悬臂制作工艺过程中集成地形成在偏转臂中。当偏转臂弯曲时，压阻部件的电阻由于部件中的机械应变而改变。根据一个典型实施例，微悬臂的无应变电阻可以在 2k 欧姆的量级。该典型的可测物理属性因此由于弯曲而改变。探测方法用于测量这种在电阻上的变化。微悬臂的敏感性以及探测方法精度使得仅仅十分之几埃的弯曲将导致一个可测的电阻变化。

根据一个典型实施例为测量电阻变化，导线可以通过接触耦合到压阻部件。在这样一个实施例中，每个接触将通过偏转臂的表面延伸以接触压阻部件。然后导线可以耦合到一个适合测量压阻部件电阻的传统电路中。

应该理解电阻作为压阻的可测物理属性仅仅是示例性的。根据其它典型实施例，当偏转臂弯曲时可以变化的各种其它物理属性都可以和相联系的适合测量这种变化的探测方法一道使用。根据一个优选实施例，探测方法适合测量偏转程度。反过来可以提供一个电路或其它方法以便于测量可测物理属性的改变。当测量这种变化时，可测物理属性在弯曲之前和之后测量，结果比较于探测的一个变化以及变化程度。然后该变化本身可以联系待探测的分析物的存在，物理属性的变

化程度将优选相应于臂偏转的程度，反过来将优选相应于分析物存在的浓度量。根据另一个典型实施例，当臂偏转时，偏转臂可以包括多于一个可测物理属性。

本发明还提供了探测方法例如各种电路，来探测可测物理属性或偏转臂特性的变化。可测物理属性将优选在引入可以包括待探测分析物的介质之前和之后测量。介质的引入以密切地接触传感材料。

传感材料可以使用传统方法形成在表面上。对示出的典型实施例，其中传感材料作为材料的分立衬垫形成，该材料和阻抗分析仪以信号相联系而形成在表面上，并部分包住偏转臂的悬垂部分，传感材料可以通过滴剂淀积形成，例如使用微毛细管，或使用喷墨式印刷机技术来形成直接在偏转臂悬垂部分顶部的小滴。作为选择，还可以使用其它用于淀积传感材料的方法。传感材料淀积物可以呈现坑洼，衬垫或小滴的形状。作为选择，表面或一部分偏转臂本身可以在淀积传感材料之前得出，以促进粘着。

如上面讨论的，任何合适的传感材料可以用于本发明的混合传感器中。在本发明中确定一种材料用于作为一种传感材料的适合性，溶解度参数(δ)提供了一个钥匙，用于检验需要传感所有可能的空气传播的溶剂的聚合物薄膜类型和数目。溶解度参数是一种材料中分子的吸引长度或内聚能，并最初用于计算混合流体自由能。这个概念已经延伸到溶剂（气体或液体）和聚合物，因为溶剂与近似相同 δ 的一种给定聚合物含有接近的零的混合焓，从而自发地混合。Eastman 和 Hughes 示出了聚（异丁烯）（PIB）对具有小 δ 值的分析物具有最大的敏感性，而聚（乙酸乙烯酯）最好响应于具有大 δ 值的溶剂（Eastman et al., Journal of the Electrochemical Society, 146, 3907-3913(1999)）。使用该参数，对一个给定的溶剂空间可以理论上提出一个通用传感器阵列。使用的聚合物的数目和类型将基于它们的溶解度参数预选出来，以涵盖定义的溶剂空间的高，低，和中间值。

表 1 普通溶剂的 Hildebrand 溶解度参数

溶剂	溶解度参数 (δ , $\text{Mpa}^{1/2}$)	分配系数 水/辛醇 $\log$ P (calc.)	饱和蒸气压强 p_{sat} 在 23 ⁰ C (Torr)
异辛烷	14.1	4.46	45
环己胺	16.7	3.39	89
1, 11 - 三氯乙烷	17.5	2.1	117
四氯化碳	17.7	2.86	100
m - 二甲苯	18	3.14	7
甲苯	18.2	2.68	26
苯	18.7	2.22	83
氯仿	18.9	1.76	178
甲基乙基酮	19	0.37	90
四氢呋喃	19.5	0.33	160
氯苯	19.5	2.81	10
氯乙酮	19.6	0.76	4
苯甲醛	19.7	1.64	0.8
DIMP	20	0.9	0.7
四氯乙烷	20	2.17	12
乙醛	20.1	-0.16	890
1,1,2 - 三氯乙烷	20.2	1.68	22
三氯乙烷	20.2	2.26	68
丙酮	20.5	-0.16	212
嘧啶	21.8	0.73	18
DMMP	22	-0.86	3
甲酚	22.7	1.94	0.1
聚环氧乙烷	24.2		
N,N-二甲基甲酰胺	24.9	-1.01	3.3
乙醇	26	-0.2	52
甲醇	29.3	-0.72	114
水	48	-1.38	21

传感材料可以对化学或生物材料敏感。对于一种化学传感材料的情况，纯聚合物或聚合物结合的复合物材料可以用于探测液相或气相

分析物。形成之后，在一个典型实施例中聚合物传感材料呈现出某种弹性一致性。聚合物化学传感材料的选择使得在存在至少一种待探测分析物存在的情况下，经受体积膨胀或收缩。这在分析物吸引并与传感材料结合时发生，典型地通过，吸附，吸收，分割，或结合。示例的聚合化学传感器材料包括聚（乙酸乙烯酯）（PVA），聚（异丁烯）（PIB），聚（乙烯乙酸乙烯酯）（PEVA），聚（4-乙烯基苯酚），聚（苯乙烯共烯丙醇），聚（甲基苯乙烯），聚（N-乙烯吡咯烷酮），聚（苯乙烯），聚（砜），聚（甲基丙烯酸甲酯），以及聚（环氧乙烷）（PEO）。

根据另一个典型实施例，聚合化学传感材料可以为一种复合材料，包括多于一种上面或其它示例化合物。作为选择还可以使用其它传感材料。暴露于目标分析物时，化学传感器经受包括垂直方向的体积变化，当分析物由传感材料吸附时，以在偏转臂上以垂直方向施加一个应力。

传感材料还可以是一个生物传感器，例如生物分子，它在选择作为待探测分析物存在情况下经受构象的变化。根据一个典型实施例，传感材料可以为一种硫醇单线DNA（脱氧核糖核酸）粘着一个由金形成的衬底上。DNA单线的硫醇端与金有很好的粘附。这种生物传感器可以用于探测互补DNA线。DNA优选以双线配置存在。如果互补DNA线（分析物）包括在引入到传感元件的介质中，该互补线将非常牢固地结合在硫醇线上，有效地增加了金衬底上DNA层的厚度，或者作为选择，在垂直方向产生体积膨胀。

根据一个生物传感器的另一个典型实施例，对要传感的希望分析物特定的一层抗体，例如一种特定病毒，形成在表面上。当存在分析物病毒时，它牢固地粘着并随之结合抗体层。在这种方式下，层的厚度增加并表示了垂直方向的体积变化。根据其它典型实施例，可以使用其它生物传感元件，它响应选择作为待传感分析物的存在而经受一个物理或形态学变化。在每个情况下，传感材料吸附分析物并在体积的垂直方向膨胀或收缩，偏转了偏转臂的掩埋部分以及在偏转臂粘着

基底的部分上生成一个可测应力。仍然根据另一个典型实施例，生物传感器可以选择为体积在垂直方向收缩，以响应选择作为待探测分析物的存在。

在一个典型实施例中，传感材料包括在一个交叉梳状阵列 (IDA) 上的一种掺高氯酸锂的聚环氧乙烷 (PEO) 薄膜，例如在图 11a 和 11b 中提供的任何一张示例性显微照片所示的。PEO 是一种特别优选的聚合物用于作为一层薄膜传感材料，因为当 PEO 掺杂锂盐时，结果是改进了室温导电性。

尽管不受理论束缚，在 PEO 材料中导电性的变化认为是联系锂例子通过 PEO 矩阵移动能力。在这种实施例中，PEO 聚合物薄膜的响应将是单个气体的特征并将作为一个“指纹”，可以存储在库中并在以后作为鉴别未知气体的参考。除了聚合物的导电性，使用 PEO 作为衬底的其它好处包括随时间的耐久性，以及它暴露于分析物气体停止时自身“复位”到基准状态的能力。PEO 还显示了好的热耐久性，对各种挥发性有机化合物大的阻抗响应，以及暴露后比较快及完全地复位。另外，产生敏感结果需要相对较小量的聚合物。

如前面讨论的，PEO 具有溶解度值 $24.2\text{Mpa}^{1/2}$ ，处在表 1 的中间，并相应于许多有机分析物。乙醇 ($26\text{Mpa}^{1/2}$) 和丙酮 ($20.5\text{Mpa}^{1/2}$) 在表中落在 PEO 的两边并且应该容易混合。而异辛烷 ($24.1\text{Mpa}^{1/2}$) 和水 ($48\text{Mpa}^{1/2}$) 离 PEO 很远位于很远的两端，应该不会混合的很好。然而，当 PEO 掺有高氯酸锂，室温导电性增加，因为当允许干 PEO 形成长螺旋状或 Z 字形一致构造，提供了一个 Li 阳离子在聚合物矩阵中具有移动性。正移动电荷可以沿 PEO 分子以一个成为“跳跃”的过程移动到负性的不同区域，以图 12 中所示。

尽管不受理论束缚，认为 PEO 薄膜的导电性联系以薄膜矩阵中 Li^+ 阳离子流的电阻。因此，在工作过程中，分析物气体分子进入聚合物矩阵的内部过道区，重新排列电荷流的瓶颈电阻，允许更多或更少空间用于移动电荷移动。该行动改变了 AC 阻抗（其中 DC 电阻是一个分量），对给定分析物产生了一个标记电阻变化。唯一的变化是

由于分析物气体的物理和化学特性。气体在大小和极化的差异影响将吸收进聚合物薄膜中的多少和多快。

尽管 PEO 对 Li^+ 的任何合适比值都可以用于本发明, PEO: Li^+ 的一个优选的范围位于重量为 6: 1-15: 1 的区域。PEO: Li^+ 比在这样一个范围内已经发现能产生活跃的导电薄膜。较低浓度的 Li^+ 一般不能够提供足够的电荷载流子沿系统自由移动以增加导电性, 使用较高浓度的 Li^+ (例如, 混合物重量接近 1: 1), 并且聚合物薄膜将不会变干以形成一层膜, 却将保持一种发粘的油状状态。

尽管在上面讨论了 PEO 系统, 应该理解其它纯聚合物以及掺杂聚合物系统可以用于本发明。例如, 移动 Li^+ 沿沟道在聚合物矩阵中的负区之间“跳跃”或“隧穿”也已经在聚苯胺-聚环氧乙烷系统中观察到。

实例

根据本发明对一个传感器实施例进行了一系列示例性传感研究。在下面的研究中, 各种化学物质用于进行传感器和图像研究。用于制备薄膜传感材料的有机聚合物是聚环氧乙烷, 分子量 4000000g/摩尔, 从 Aldrich Chemical 购得。PEO 掺有高氯酸锂 (Baker Analytical, LiClO_4) 以增加导电性。PEO 和 LiClO_4 都溶解在极性疏质子溶剂 (Aldrich, CH_3CN) 中。传感器系统包括有机聚合物薄膜涂在 Microsensor System 制作的交叉梳状阵列 (IDA) 上。引线使用从 Ablestik 和 Loctite 购得的两种类型导电环氧树脂粘着 IDA。Ablebond 84-1LMISR4 在 175°C 的烘箱的硬化时间为 2 小时, 或者对 Loctite 3888 环氧树脂在室温一整夜。IDA 使用 Elmer 橡胶泥安装在铁棒上。用于起泡器装置的压缩氮气气罐用作运载气体。

阻抗和相移数据使用 Solartron/Schlumberger 1250 频率响应分析仪 (FRA) 得到, 它产生一个频率调制信号, 在经过电路单元后进行恢复和分析。厚度变化通过使用一个从 Microscopes Inc. 购得的压电悬臂测量, 型号 # PLCT-SAMT。悬臂的弯曲产生使用 Keithley

Multimeter 199 DMM 的一个电阻响应。一个便携手持 Wavelek X15 万用表用于所有其它电学故障诊断。LabView 绘图程序软件和从 National Instruments 的一个通用接口总线 (GPIB/USB) 插头用于将 FRA 和 Multimeter 与 Sony (900MHz Athlon 处理器/40GB 内存) 微型计算机连接, 用于数据收集和监测目的。成像和悬臂安装的使用一台 Park Scientific Scanning Force Microscope (SFM) 完成。薄膜通过一台 Mitutoyo 制造的可调节薄膜涂布机均匀涂布。输送变化气体浓度, 使用一个玻璃和 Tygon 管道起泡器系统将干氮气气罐和分析物起泡器气罐连接到一个适合 SFM 密封混合传感器系统的头罩上。

SFM 成像在聚合物薄膜表面使用地形 (示出表面特征) 和相衬 (示出材料组成的差别) 设置进行。在 5 微米和 2 微米水平进行扫描。聚合物如上面来制备, 薄膜的制备通过对铁棒滴涂聚合物并使用涂布机将其涂布平坦。对纯 PEO 聚合物, PEO 掺杂 Li^+ 以 7: 1, 10: 1, 15: 1 和 20: 1 重量浓度, 以及在 25, 50, 75 和 100 % 水蒸气下进行成像。

制作传感单元开始于预检查 IDA。使用粘着在万用表上的针尖探头在电极衬垫上测量电阻。当阵列中没有指接触到相邻的指时, 返回的值应该是无穷的。IDA 的表面在视觉上检查清洁度, 任何灰尘或尘土使用压缩空气去除。然后使用乙腈洗涤表面并增加粘着薄膜。传感器接线使用硝酸在端点剥掉绝缘性。然后使用蒸馏水清洗和化学擦拭暴露的导线。测量接线电阻并丢弃大电阻导线。使用一片载玻片作为基底, 以将 IDA 和引线向下捆住以绷紧。加上导电环氧树脂并允许在烘箱中或在室温下硬化。当环氧树脂硬化后, 结果的连接通过测量跨过接头的电阻来检查, 通过将导线上的引线和金衬垫放在中间的环氧树脂区。高的 (或无穷) 读数相应于坏的 (断路) 连接。

掺杂 LiClO_4 的 PEO 以 10: 1 比值 (重量) 用作有机薄膜传感材料。大约 0.200 克 PEO 粉末和 0.020 克 LiClO_4 盐放在预先称重的 10ml 烧杯中。5ml 的乙腈吸进 LiClO_4 的烧杯中。一个磁搅拌棒放在溶液中, 烧杯放在一个磁搅拌盘上。固体搅拌 5 分钟这时 LiClO_4 完全溶解。这

时 PEO 粉末加到锂溶液中。添加后 PEO 烧杯称重, 另外 4ml 乙腈加到混合物中。一个干净的 #4 绿制动器放置在烧瓶顶部并允许混合物一整夜搅拌。制动器密封该容器并阻止溶剂蒸发。结果是滴浇在 IDA 表面上的一种云状凝胶, 在使用橡胶泥将 IDA 安装在一个铁棒撒谎那个之前, 薄膜允许一整夜干化。然后将传感器引线焊接在一个同轴转换栅栏上, 用于粘着 FRA 的后部同轴插头。

在测量过程中, 阻抗(Z)和相移(θ)的基线测量通过从 0.01-65kHz 进行一次对数扫描频率, 以确保正确的 FRA 操作和传感器阻抗。对于厚度测量, 压电悬臂降低到薄膜表面上直到基线电阻观察到 1-3 欧姆的跳动。弯曲预加载在悬臂中以防止在薄膜收缩相失去与薄膜表面的接触。

初始设置和检查后, 传感器的阻抗和厚度单元已经准备好气体暴露。在此时气体线打开头罩放在传感器上。 N_2 运载气体通过起泡器仪器流动, 它拾起待检验的分析物气体。待检验的分析物包括蒸馏水, 乙醇 190 试验 (Aldrich, C_2H_4OH), 乙醇 200 试验 (Aldrich), 丙酮 (Aldrich, $CH_3CO CH_3$), 以及 n -辛烷 (Lancaster, C_8H_{18})。输送的分析物气体浓度从 0-100% 使用起泡器控制和指示器来调节。传感器暴露在 N_2 中 15 分钟以在引入分析物蒸气之前复位传感器。典型的暴露循环时间包括 30 秒基线读出, 在添加分析物蒸气直到薄膜饱和和发生前进行。然后再接着进行干 N_2 直到当所有分析物离开聚合物时得到一个水平基线。由于聚合物暴露在蒸气中厚度的变化通过悬臂得到的电阻响应数据来监测。FRA 测量阻抗变化, 除非否则要注明, 发生器设置在 0.1 伏和 10Hz。数据转化为电子表格并在图形上和数学上相关联。

实例 1

在第一典型实施例中, 阻抗的测量使用一个 IDA 传感器连接到一台 FRA, 涂有一层薄膜有机聚合物传感材料, 如上面描述。测量或者存储到 FRA 文件存储器中或者使用 GPIB/LabView 连接计算机下

载到计算机。然后测量阻抗变化和相移，作为暴露在由 N_2 运载到传感器的 100% 水蒸气的过程中时间的函数。检验分成两部分，当薄膜膨胀时测量 99 个数据点以及松弛时测量 99 个点。第一部分中，传感器从 0 - 530 秒暴露在 100% 水蒸气中。头帽从 530 - 600 秒拿掉。第二部分中，传感器进行完全饱和（如部分 1）然后暴露于干 N_2 从 600 - 1200 秒，在这个时间过程中测量阻抗和相移数据。

阻抗和相移测量结果分别示于图 13a 和 13b 以及 14a 和 14b。如图所示，当“a”图和“b”图相配合时显示了电流流经聚合物时阻抗和相移的对称变化，意味着不仅根据本发明传感器的阻抗敏感地响应于水分析物的存在，而且传感器能恢复这样可以再使用。特别地，传感器的阻抗在图 13a 中开始于 8.3×10^5 欧姆，结束于图 13b。对两部分阻抗低点都为约 7.6×10^5 欧姆。这给出了阻抗的总体变化 0.7×10^5 欧姆，薄膜阻抗变化百分比为 $(0.7/8.3) \times 100 = 8.4\%$ 。相移数据显示高的在 14a 为 39° ，在 14b 为 38° ，低的在 14a 和 14b 都为 33.5° 。这相应于对 14a 的差为 5.5° ，对 14b 差为 4.5° ，以及对 14a 和 14b 变化百分比分别为 $(5.5/39) \times 100 = 14\%$ 和 $(4.5/38) \times 100 = 12\%$ 。

实例 2

尽管于此描述的，在传感材料中使用阻抗变化已经示出了一些分析物之间的差异，本混合传感器设计成使用额外的以及同时地测量传感材料厚度的变化，以增加传感器的分辨率，使它们对分析物浓度和类型更加敏感。

如前面描述的，当暴露于有机蒸气中时聚合物薄膜膨胀。数据显示了厚度响应对单个气体和它们的浓度是特征性的并且唯一的。在本发明的一个实施例中，由于不同气体和浓度，使用一个放置在接触传感材料一个表面的压电悬臂测量膨胀量。一个典型的微悬臂照片示于图 15a。

在这样一个实施例中，放置悬臂的臂接触传感材料薄膜的表面。可以使用任何适合的安装悬臂的臂到传感材料，例如，通过安装悬臂

的臂到扫描力显微镜 (SFM)。SFM 台调整以及光学显微镜允许微小调整, 而代替悬臂顶端调整到有机薄膜传感材料的表面。这精确地将顶端放置在表面并避免了悬臂受到损坏。

如图 15b 和 15c 所示, 悬臂是一个有角度的刀刃, 粘着在一个微电路上。当悬臂的刀刃 (示于图 15c 中的特写) 接触聚合物的表面时, 它便弯曲。悬臂端点的材料含有一个永久的偶极矩, 当它的晶格结构的平面受应力时它会变化。在弯曲的应力下的内电场变化, 产生了一个电信号。这种弯曲从一个默认值改变了粘着刀刃的电路的电阻。

当聚合物膨胀时, 刀刃弯曲更厉害, 增加了电阻的改变。电阻响应持续变化, 以每 1 埃膨胀 1-4 微欧的速率膨胀。通过平均 1-4 微欧范围到 2.5 微欧可以发现一个转换常数。由此得出 2.5 微欧等于 1 埃, 以及 1 欧响应等于 400 埃 ($1\Omega = 400\text{A}$) 的薄膜膨胀。该技术用于确定不同气体对一选择的聚合物厚度的效应, 包括 PVA, PIB, 以及聚 (乙烯乙酸乙烯酯) (PEVA)。这三种不同材料暴露在 5 种不同蒸气中。收集的数据显示对暴露在每种聚合物的每种气体, 具有重大的不同以及唯一的厚度变化 (作为电阻响应测量的)。

构造上面描述的典型传感器, 以在标准传感条件下提供传感材料种厚度变化的测量。在该实例中, 一个传感器构建并放置在接触一个铁棒表面上, 薄膜传感材料包括浓度 7: 1 的 PEO: Li 放置在顶部。该传感器和棒放置在一台 SFM 的磁安装台上, 使用 SFM 的光学显微镜和校准将一个传感器的悬臂降低到每个有机薄膜表面上。

然后传感器暴露在干 N_2 气体 100 秒, 然后 100% 的水蒸气起泡通到 N_2 运载气体中从 100-700 秒, 然后传感器再次暴露到 N_2 中从 700-1100 秒, 最后传感器暴露在大气条件下从 1100-1200 秒。图 16 中所示的图形给出了悬臂中由于有机薄膜作为时间的函数膨胀产生的欧姆变化。薄膜膨胀的量可以使用悬臂在 100-700 秒范围内的响应计算出。从 100-700 秒的高值和低值之间的差异为 5.2 欧姆。使用上面讨论的近似转换 $1\text{ 欧姆} = 400\text{ 埃} = 0.04\text{ 微米}$, 可以计算出总体厚度范围微 2100 埃或 0.21 微米。

图 17a 示出了传感器接触 7: 1 薄膜传感材料, 当经历了三个 100 % 水蒸气并用 N_2 作运载气体的暴露循环时, 传感器厚度响应的测量, 图 17b 示出了当暴露在三个 50 % 水蒸气并用 N_2 作运载气体的循环时的传感器。像以前一样铁棒安装在以及悬臂放置在 SFM 台上。薄膜暴露在干 N_2 下 30 秒, 然后是水蒸气浓度从 30 - 600 秒, 以及再次干 N_2 从 600 - 1500 秒。

对所有试验一般的趋势互相一致, 含有一个陡峭的初始膨胀相以及在靠近材料饱和点 (在 700 秒) 的一个平稳相。当暴露在 N_2 下聚合物收缩回接近它的前膨胀水平。每个相继试验开始于前面稍微之上的水平。但是对每个试验的总体差别保持一致, 在总体差别中对每个相继运行仅有轻微的降低。对水蒸气暴露的厚度响应差别通过从前五个低值的平均值减去最后五个高值的平均值来计算。这降低了任何极端的数据的影响。

三次 100 % 水蒸气试验的厚度响应为 11.2, 9.5 和 9.5 欧姆。对于 50: 50 的试验三次响应为 5.7, 5.5, 4.8 欧姆。这些差别通过 400 埃 = 1 欧姆的比例转化成距离。100 % 和 50 % 试验的薄膜膨胀的中间值分别是 3800 埃和 2200 埃。试验之前通过 Dektak 机器在一种低湿度环境中测量的整个薄膜的初始厚度为 315000 埃 (31.5 微米)。用原始厚度除膨胀变化并乘以 100, 计算出膨胀百分数为 1.2 % (100 % 水蒸气) 和 0.69 % (50 % 水蒸气)。数据计算总结在下面的表 2 中, 中间值为黑体。

表 2 在 100 % 和 50 % 水蒸气下的厚度变化

试验数和 % 水	欧姆差值	埃差值	微米差值	薄膜尺寸 微米	膨胀百分 比
1-100%	11.2	4500	0.45	31.5	1.4
2-100%	9.5	3800	0.38	31.5	1.2
3-100%	9.5	3800	0.38	31.5	1.2
1-50%	5.7	2300	0.23	31.5	0.7
2-50%	5.5	2200	0.22	31.5	0.7
3-50%	4.8	1900	0.19	31.5	0.6

如图所示, 暴露在干氮气, 100 % 水蒸气, 以及正常大气压表明在 PEO 薄膜中产生显著量的膨胀。这种效应不是随机地发生, 但是一致于重复暴露在 100 % 和 50 % 水蒸气中。当暴露于 100 水蒸气下厚度增加 3800 埃, 这种效应还是可测的。这是薄膜厚度有 1.2% 的增加。在 50 % 水蒸气下的结果是 100 % 下结果的一般, 显示出薄膜敏感度是对应分析物浓度。在循环分析物蒸气和干 N₂ 下连续的试验过程中, 观察到每次循环的开始点稍微高于下一个并且对每个相继的运作差值降低。这是由于剩余分析物在薄膜中。更长地暴露于干 N₂ 下将允许过量的分析物逃逸出薄膜以及得到更一致的开始点。

实例 3

然后使用一个典型压电悬臂/万用表和 IDA 传感器/FRA 设置与数字处理器连接, 进行同时测量 PEO 薄膜厚度和阻抗变化。然后当传感器暴露于分析物蒸气中进行试验同时测量厚度和阻抗变化, 并量化厚度和阻抗之间的变化。第二进行这些实验确定 10Hz 和 178Hz 频率之间的最大电阻响应, 以及响应和溶解度参数之间的关系。

第一研究使用典型传感器, 使用 100 % 水蒸气进行, 并提供阻抗

和厚度数据可以同时收集和相关的证据。如所示,由 FRA 产生的信号是一个 178Hz 和 0.1 伏的正弦波。在实验过程中,降低悬臂并将头帽放置在传感器上,在进行测量前使用干 N_2 暴露 15 分钟。暴露循环包括干 N_2 0 - 30 秒,然后 100 % 水蒸气从 30 - 570 秒,最后 570 - 600 秒拿掉头帽。

图 18a 和 18b 示出了当 PEO 聚合物薄膜暴露在水蒸气下,表面发生的变化的 SFM 图像。图 18a 中的 SFM 图像示出了当暴露在干 N_2 下,含有 (10: 1) PEO: Li 比的一种 PEO 传感材料样品,图 18b 示出了相同传感材料暴露在 50: 50 (水蒸气: 干氮气) 的混合下。在 5 微米水平的表面进行地形和相衬扫描。5 微米相位对比扫描如下面所示。众所周知,图 18b 扫描中的聚合物线束比初始扫描中的更明显。

联系成像实验和厚度与阻抗测量,可以看出金属离子掺杂水平和分析物暴露气体改变聚合物束的结构,使得它们膨胀及变得更加导电。

另外,各种浓度的 PEO 薄膜成像产生的结果显示未掺杂,掺有高氯酸锂,以及重掺杂薄膜之间的结构差异。掺杂的目的是增加薄膜的导电性。在表面上进行相衬成像扫描以显示薄膜中材料类型之间的差异。在 PEO 薄膜中暗区支配着图像扫描,仅存在有较亮材料的薄分支束。在掺杂薄膜中,亮颜色区凸出并变得更厚 (21.4:1),在高掺杂图像中 (7: 1) 那些线束变成几乎分离的束。在 3: 1 和 1: 1 扫描的油性表面上不能进行扫描。掺杂水平改变了薄膜中的结构变成更短和更圆的束,随着锂浓度的增加。

在扫描暴露在水蒸气浓度下,如图 18a 和 18b 所示,观察到了同样的效果凸出影响长线束。干薄膜含有明显的浅颜色材料线束,暴露在水蒸气线束凸出,与增加掺杂水平所示的具有同样的方式。在同时厚度和阻抗测量中,阻抗在暴露到分析物中下降,而聚合物膨胀并变得更厚。这导致了以导电盐掺杂一种聚合物或者暴露在一种分析物蒸气中,在聚合物薄膜中形成了显著的束结构,这增加了薄膜的厚度和导电性。

定量研究结果示于图 19。在相同图中值的标定适合所有趋势线。

通过对最后 5 个 30 - 570 循环的平均值，并从 0 - 30 秒内的前 5 个值的平均值减去它们，计算出总体厚度的变化。计算的值为 10.6 欧姆，转化成厚度为 4300 埃。从 0 - 30 秒的高值和 550 - 570 秒的低值之间的差异计算出阻抗变化。差值为 1.2×10^5 欧姆或者 121200 欧姆。相位角也从 42.45° 的高值剧烈变化到的 29.4° 低值，差值为 13.05° 。

该数据系列的试验 5 选择为数学模拟以量化每埃厚度变化的阻抗变化。图 20 中提供的图示出了厚度，阻抗，以及相移以高低数据的总体差异作为时间的函数。图 21 中的图以线性和立方数学最佳适配相关联于阻抗 (10^5 欧姆) 和厚度 (欧姆)。由于极低的值约 3 度以及变化 0.77 度忽略了相移。该图是对称的，一个线性区在数据中间。最后一个图模拟了阻抗变化 (欧姆) 对厚度 (埃)，以线性最佳匹配线：

$$Z = 190 \text{ (欧姆/埃)} \times T - 36000 \text{ (欧姆)}$$

斜率将膨胀的每个埃关联到一个阻抗变化 (在负方向) 190 欧姆。y - 截距值为 36000 欧姆并联系聚合物某种类型的装载相位，其中在最初气体暴露下，厚度随着阻抗剩余常数 (或者实际的增加是在 178Hz 的情况下) 而改变。相关系数 $R^2 = 0.945$ 可以通过限制最佳匹配来对准该图的线性区。

第二研究包括一种传感薄膜聚合物 (7: 1 PEO: Li) 传感材料暴露在 100 % 水蒸气下的厚度和阻抗测量。使用一个 178Hz 的信号频率完成两次试验，使用 10Hz 频率完成三次试验。在每个试验中传感器暴露在 100 % 水蒸气下从 0 - 600 秒。然后传感器暴露在干 N_2 下从 600 - 1500 秒。试验三的例外是允许 100 % 水蒸气运行直到 1200 秒。由于 FRA 数据存储的约束，在第一个 600 秒过程中测量阻抗和相移数据。

实验 2 的数据同时进行但是为了给出方便分开进行。厚度变化数据示于图 22a。178Hz 和 10Hz 之间的趋势非常一致。阻抗变化数据示于 22b。10Hz 数据开始于较高的值约 12×10^5 欧姆，在 30 - 60 秒的相位处是平坦的。178Hz 数据开始于较低的约 8.5×10^5 欧姆，在初始的 30 - 60 秒相位下阻抗增加。相移数据如图 22c 所示。178Hz 数据开始于较高的约 40 度且变化显著。10Hz 数据开始于较低的 ~ 3 度且只显

示了数值的较小变化。

178Hz下得到的数据值显示了厚度的不同,高低均值为2.9和3.5,平均为3.2欧姆或1300埃。从开始的和最后的30秒内,变化为1.392和 1.131×10^5 欧姆,平均值为 1.262×10^5 或126600欧姆的高低数值中,计算出阻抗变化。从开始和最后30秒的数据减去高低数值,计算出相移的不同。这返回了11.71和8.80度的数值,均值为10.26度。

10Hz下得到的数据值与178Hz的计算相似,给出厚度变化为4.0,4.3和4.2欧姆,中间值为4.2欧姆或1700埃。阻抗数据显示了2.535,2.812和 2.490×10^5 欧姆的差异,中间值为 2.535×10^5 或253500欧姆。相移的不同为1.48和0.77度,均值为1.13度。

如上所示,178Hz和10Hz情形下测量的阻抗有很大不同,10Hz下的信号返回了一个更强烈的响应。然而,厚度值的不同,只是稍微有些不同,需要进一步分析。相移数据表明了178Hz下角度产生了预期的高变化,而10Hz下没有实际上的变化。下面的表3总结了频率变化下的不同数据。

表 3: 178Hz 和 10Hz 下的变化总结

公认数值	厚度差别	阻抗差别	相移差别
178Hz	1300 埃	126600 欧姆	10.26 度
10Hz	1700 埃	253500 欧姆	1.13 度

第三研究包括在一个有传感材料(10: 1 PEO:Li)的传感器暴露于分析物蒸气水中,测量厚度和阻抗变化。试验是在分析物:干氮气为100: 0比率的每种蒸气下进行的。对于水的试验,第0-30秒干氮气暴露于传感器下,100: 0的混合物30-530秒,再次干氮气530-4200秒。对于乙醇试验,第0-30秒干氮气暴露于传感器下,乙醇蒸气100%的混合物30-360秒,再次干氮气最后的360-2500秒。最后,丙酮实验暴露循环为干氮气第0-30秒,100%的丙酮蒸气30-420秒,干氮气240-900秒。循环在时间上是不同的,依赖于分析物

蒸气被吸收进 PEO 薄膜有多快和它激发材料有多快。

暴露于 100 % 水、乙醇（190 和 200 标准）、丙酮和 n - 辛烷蒸气下三次试验结果在图 23 到 26 中出示出，在表四和图 27 中总结。三次试验是在每种分析物浓度为 100 % 下完成的。对于每种分析物的每次试验，从 0 - 30 秒干氮气被吹进头罩来确定基线厚度和阻抗读数。然后传感器暴露于 100 % 的分析物蒸气下，直到厚度和阻抗读数稳定，在这点上，认为聚合物完全饱和。最后一个阶段又是干氮气通过传感器，直到读数回到基线。三次试验是在 100 % 水蒸气、乙醇（190 和 200 标准）、丙酮和 n - 辛烷下完成的。每种分析物的中间试验是在它的膨胀相用于薄膜膨胀每一埃的变化和阻抗变化之间的关系进行了图表上和数学上的模拟。

表 4: 水、乙醇和丙酮差异的总结

分析蒸气	厚度差异 (增加) (Ω)	厚度变化 ($\text{\AA}$)	阻抗差异 (增加) (Ω)	相移差异 (增加) (θ)
水	9.5	3800	527,100	13.43
水	13.6	5400	399,000	9.76
水	12.8	5400	390,800	9.46
溶解度参数	$=48\text{Mpa}^{1/2}$	饱和蒸气压强	$=21$ 托	
乙醇(190 标准)	10.1	4000	293,700	6.28
乙醇(190 标准)	8.6	3400	210,100	4.00
乙醇(190 标准)	9.4	3800	219,600	4.34
溶解度参数	$=26-48\text{Mpa}^{1/2}$	饱和蒸气压强	$=21-52$ 托	
丙酮	3.8	1500	64,300	0.21
丙酮	3.5	1400	62,300	0.21
丙酮	4.4	1800	67,100	0.20
溶解度参数	$=20.5\text{Mpa}^{1/2}$	饱和蒸气压强	$=212$ 托	
乙醇(200 标准)	5.2	2100	115,800	2.06
乙醇(200 标准)	4.3	1700	79,100	1.14
乙醇(200 标准)	4.0	1600	67,300	0.88
溶解度参数	$=26\text{Mpa}^{1/2}$	饱和蒸气压强	$=52$ 托	
n-辛烷	16.8	6700	$\sim 100,000$	小
n-辛烷	5.2	2100	73,900	0.78
n-辛烷	0.4	200	-800(增加)	-0.05
溶解度参数	$=14.1\text{Mpa}^{1/2}$	饱和蒸气压强	$=45$ 托	

在检验的分析物中，所有试验都显示了厚度增加（膨胀），阻抗下降（增强的导电性），和相移增加（除了 n-辛烷的试验 3）。利用开始五个预暴露的基线点（取得不同值可以产生正值）的均值减去分析物暴露下收集的最后五个数据点均值，计算出厚度、阻抗和相移差异。每种分析物的三次试验中每一次的中间值确定是可接受的值。每种分析物的数据和溶解度参数、饱和蒸气压强在上面的表四已列出。每种有机分析物的三个数据项被标出，包括响应（ ΔT ， ΔZ 和 Δ 饱和的时间）、恢复时间（回到基线状态的时间）和在检验过程中出现的任何问题。

在检验的分析物中，水（图 23）有最大厚度（ 12.8Ω ， $5100 \text{ \AA}$ ）和阻抗（ 399000Ω ）响应，但是到达饱和（30 - 540 秒）时间最长。它还有最长的恢复时间约 4200 秒或 70 分钟。水在溶解度参数（ $48\text{Mpa}^{1/2}$ ）离 PEO 最远，有最低的饱和蒸气压强（21torr）。

190 标准乙醇（图 24）具有第二大厚度（ 9.4Ω ， $3800 \text{ \AA}$ ）和阻抗（ 219000Ω ）响应，达到饱和的时间较长（30 - 420 秒）。恢复时间有约 1500 秒之长。190 标准乙醇含有大量水，导致了比纯乙醇返回的数值大。因为样本中水的浓度不知，给出的溶解度参数和饱和蒸气压强是一个范围（表 4），从纯乙醇到水。200 标准乙醇比 190 标准乙醇含水少，比对应物（190 标准）显示了较小的厚度（ 4.3Ω ， $1700 \text{ \AA}$ ）和阻抗（ 79100Ω ）响应。达到饱和的时间较短，30 - 330 秒。恢复时间与丙酮相当约 1000 秒。由于较少的含水量，200 标准乙醇比 190 标准乙醇厚度和阻抗变化小，恢复时间更快。

丙酮（图 25）具有最小的厚度（ 3.8Ω ， $1500 \text{ \AA}$ ）和阻抗（ 64300Ω ）变化，达到饱和的时间最快（30 - 240 秒）。恢复时间也是最短的，约 1000 秒。丙酮也具有最高的饱和蒸气压强 212torr。

对于 n-辛烷（图 26），厚度测量为 16.8Ω 到 0.4Ω （ $6700 \text{ \AA}$ 到 $200 \text{ \AA}$ ），中间值为 5.2Ω （ $2100 \text{ \AA}$ ）。阻抗变化从约 100000Ω 降低到 800Ω 增加，以中间值 73900Ω 降低。所有响应慢慢达到饱和（30 - 530 秒）。恢复时间范围从不再恢复到约 3000 秒（50 分钟）。试验以大范围的

数值从试验 1 降到试验 3。

最后，每种分析物传感材料的膨胀相的模拟，如图 27 所示。方程在上部给出，水具有最大的阻抗，每埃的变化为 $78\Omega/\text{\AA}$ 。N-辛烷和丙酮最低，分别为 $34\Omega/\text{\AA}$ 和 $33\Omega/\text{\AA}$ 。方程利用 $y=\Delta Z$ 和 $x=\Delta T$ ，所有的相关系数从 0.9 到 1.00。

水: $\Delta Z = 78(\Omega/\text{\AA})\Delta T + 16000\Omega$

190 标准乙醇: $\Delta Z = 58(\Omega/\text{\AA})\Delta T + 4800$

200 标准乙醇: $\Delta Z = 47(\Omega/\text{\AA})\Delta T + 3100$

丙酮: $\Delta Z = 33(\Omega/\text{\AA})\Delta T + 4700$

N-辛烷: $\Delta Z = 34(\Omega/\text{\AA})\Delta T - 1200$

在图中，斜率是聚合物薄膜传感材料中每膨胀一埃的阻抗变化率（欧姆）。Y 截距可以指由于聚合物预膨胀变化而产生的某种负载位相。这些问题显示了直到传感材料达到饱和时，分析物暴露后聚合物膨胀相过程中薄膜传感材料的行为。正如所指出的，传感材料对于每种分析物响应不同，提供了一个复合的厚度/阻抗“指纹”，从而允许在样本中鉴别未知分析物的性能。

特别地，模拟方程对每种分析物示出了特征斜率。斜率指每膨胀一埃的阻抗变化。水具有最大斜率为 $78\Omega/\text{\AA}$ ，丙酮和 n-辛烷合起来最低，分别为 $33\Omega/\text{\AA}$ 和 $35\Omega/\text{\AA}$ 。达到饱和的时间作为额外参数，丙酮和 n-辛烷可以容易的区分，因为相对于 n-辛烷的长饱和时间（500 秒），丙酮的饱和时间短（190 秒）。这些关系对预测和鉴别气体很有用。模拟方程给出了对于特殊气体和浓度的薄膜 PEO 响应之间的关系。

随着溶解度参数接近于 PEO 的值 $24.2\text{Mpa}^{1/2}$ 以及饱和蒸气压强的增大，分析物暴露的饱和时间减少。丙酮（ $20.5\text{Mpa}^{1/2}$ 和 212torr）和 200 标准乙醇（ $26\text{Mpa}^{1/2}$ 和 52torr）达到饱和的时间最快，水（ $48\text{Mpa}^{1/2}$ ，溶解度参数离 PEO 最远；21torr 最低饱和蒸气压强）最慢使聚合物达到饱和。在图 28a 和 28b 中，对于溶解度参数，厚度变化和阻抗变化在图上是相关的，显示了相同的一般响应曲线。根据本发明，在示例性试验进行中的 PEO 值可能不同于标准值 24.2，因为这些试验

中的 PEO 掺杂了 Li^+ 。

实例 4

尽管上述结果证明根据本发明的混合传感器能够准确地和唯一地鉴别不同分析物，本发明的传感器也能够量化一个样本中一种特殊分析物的浓度。相应地，进行研究来量化混合传感器的灵敏度和蒸气浓度。在暴露于在运载气体氮气中浓度为 70 %、75 %、50 % 和 25 % 分析物蒸气中的一个典型传感器中，测量厚度和阻抗变化。利用四种分析物水、乙醇、丙酮和 n-辛烷，测量分析物浓度。利用干氮气，基线厚度和阻抗水平达到后，输送不同浓度直到传感器薄膜达到饱和。干氮气被再次使用直到厚度基线读数匹配为止。

试验连续进行，在表 5 中总结。计算出每种浓度下，100 % 蒸气水平的 ΔT 和 ΔZ 的百分数变化。图 29a 中，得到了厚度变化对 P/P_{sat} （相对于在 100 % 饱和下的浓度的分析物百分比浓度）的图表和数学模拟。图 29b 中，对于丙酮进行附加模拟，确定从 100 % - 25 % 每个浓度下膨胀一埃的阻抗变化率。

表 5: 响应对蒸气浓度变化 (P/P_{sat})

分析物	100%	75%	50%	25%	100%
水: ΔT	没有试验	6.9	5.3	2.7	8.3
水: ΔZ		173,600	49,800	8,200	289,500
水: Ω		3.52	0.55	-0.09	7.55
$(\Delta T/\Delta T_{\text{sat}})100$	(6.9/8.3)100	=83%	64%	33%	100%
$(\Delta Z/\Delta Z_{\text{sat}})100$	(1.736/2.895)100	=60%	17%	3%	100%
标准 200 乙 醇: ΔT	4.3	3.7	2.0	0.6	没有试验
标准 200 乙 醇: ΔZ	79,100	48,000	15,600	3,700	
标准 200 乙 醇: Ω	1.14	0.45	-0.05	-0.14	
$(\Delta T/\Delta T_{\text{sat}})100$	100%	86%	47%	14%	
$(\Delta Z/\Delta Z_{\text{sat}})100$	100%	61%	20%	5%	
丙酮: ΔT	3.5	2.5	1.5	0.7	没有实验
丙酮: ΔZ	45,800	22,100	9,600	2,000	
丙酮: Ω	0.08	-0.15	-0.20	-0.13	
$(\Delta T/\Delta T_{\text{sat}})100$	100%	71%	43%	20%	
$(\Delta Z/\Delta Z_{\text{sat}})100$	100%	48%	21%	4%	
n-辛烷: ΔT	5.2	0.8	0.4	0.1	0.4
n-辛烷: ΔZ	73,900	700	-300	-400	-800
n-辛烷: Ω	0.78	-0.08	-0.04	-0.02	-0.05
$(\Delta T/\Delta T_{\text{sat}})100$	100%	15%	8%	2%	8%
$(\Delta Z/\Delta Z_{\text{sat}})100$	100%	11%	-0.4%	-0.5%	-11%

在不同的浓度数据中，显示了一个明确的趋势。对于所有四种分析物，随着蒸气百分比浓度的降低，厚度响应的峰值高度差异也降低。在图 29a 中，这种厚度变化和百分比浓度的关系以相关系数接近于 1.00 的最优线性匹配示出，并且表明本发明的传感器能够提供关于样本中一种特定分析物浓度的数量信息。N-辛烷是唯一的例外，其线性匹配有一个弱的相关系数 0.6351，将与指数曲线达到最佳匹配。如上所示，在水（如在乙醇和丙酮中）中，随着分析物蒸气百分比浓度的降低(100%，75%，50%到 25%)，厚度百分比变化也降低（100%，83%，64%到 33%）。阻抗不遵从这种线性趋势（100%，60%，17%到 3%）。N-辛烷又一次成为例外，因为其厚度或阻抗变化都不遵从 25% 阶的线性降低。这次研究的结果在表 5 中总结。

图 29b 模拟了不同浓度下薄膜传感材料的响应。每种浓度有一个不同的最优线性匹配，每次试验的斜率是不同的。这表明每一埃的阻抗变化不仅随分析物蒸气变化，而且也随该蒸气浓度而变化。在 100% 浓度下斜率为 40Ω/ Å，75% 浓度为 22Ω/ Å，50% 浓度为 16Ω/ Å，25% 浓度为 6.7Ω/ Å。完全饱和的百分数分别为 100%，55%，40%和 17%。这不符合线性降低趋势。但是，如果我们采用丙酮的中间试验方程（在早先 100% 浓度的试验中 $\Delta Z = 33\Delta T + 4700$ ），斜率值为 33Ω/ Å，百分数计算变化来适合线性降低趋势：100%，67%，49%和 20%。模拟方程在下面的表 6 中总结，在此 $y=\Delta Z$ 和 $x=\Delta T$ 。

表 6: 斜率和蒸气百分比浓度的关系				
浓度	100%	75%	50%	25%
方程	$y=40x+3800$	$y=22x+860$	$y=16x+190$	$y=6.7x+360$
P_{sat} 百分比	$40/40*100=100\%$	$22/40*100=55\%$	40%	17%
图 45 的中间值	$y=33x+4700$ $33/33*100=$	$22/33*100=$	$16/33*100=$	$6.7/33*100=$
P_{sat} 百分比	100%~100%	67%~75%	49%~50%	20%~25%

图 30 的最后模拟示出了四种分析物的最佳匹配线。斜率单位是 $[(\Omega/\text{\AA})/\% \text{ 浓度}]$ ，且鉴别出了存在的分析物蒸气。沿直线的距离表明了存在的蒸气浓度从 0 % 到 100 %。

如上所示，传感器对分析物蒸气的百分比浓度显示出了灵敏性。厚度对时间图显示了随着百分比分析物的降低，厚度变化也有明确的降低。随着蒸气浓度的降低，厚度变化也降低。 ΔT 对 P/P_{sat} 表明了所试验的四种分析物中的三种，其厚度变化和增加的分析物蒸气浓度之间的线性递增关系。随着分析物浓度的增加，厚度响应也增加。

N-辛烷是一个例外，0.6351 的低相关系数表明了一种不好的最优线性匹配。从 100 % 到 25 % 浓度下进行的试验表明了厚度变化中一个更好的指数匹配。这种线性偏移可能是因为 n-辛烷 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$) 和分子上相似的 PEO($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) 相互作用造成的。聚合物矩阵中某种类型的导电区域的粘合和填充可能会造成薄膜膨胀缺乏恢复，减小的响应和小的阻抗变化。

基于丙酮的模拟表明膨胀每埃的阻抗变化的降低不仅仅取决于分析物类型（如前所示），而且也取决于当前浓度。例如 100 % 丙酮蒸气的模拟方程斜率为 $33\Omega/\text{\AA}$ ，且被用作饱和参考。在 75 % 浓度下，参考斜率 ($22\Omega/\text{\AA}$) 为 67 %，在 50 % 蒸气参考斜率 ($16\Omega/\text{\AA}$) 为 49 %，在 25 % 蒸气参考斜率 ($6.7\Omega/\text{\AA}$) 为 20 %（直接关系）。随着蒸气百分比浓度降低， $\Delta Z/\Delta T$ 以相等的数量变化。

数学模拟提供了一套最佳匹配图，能用来鉴别蒸气的类型和浓度。斜率鉴别出四种不同蒸气中哪一种存在。沿着线的距离鉴别存在气体的浓度。因此，本申请者已经示出通过读出厚度和阻抗变化在两种不同的未知浓度，分析物气体的类型和浓度就可以通过一个根据本发明的混合传感器确定。

使用这些典型关系，本发明的混合传感器可以用于不但是鉴别，而且可以量化一个样品中的未知分析物。应该理解尽管在上面的实例中描绘了示例性传感器，分析物，和关系，这些仅仅作为本传感器功

效的证据而提供,以及可以对任何传感器确定和计算同样类型的关系,该传感器的结合适合同时测量一种传感材料中阻抗和厚度的变化,作为一种特定分析物存在的响应。

尽管前面仅仅讨论了传统聚合物,也可以使用其它聚合物。例如,在加热聚合物时薄膜改变到液体凝胶状态并不会返回固态。对阻抗进行测量并示于图 31a-31c,在无定形材料中示出了对分析物蒸气增加的敏感性。这以在 100% 水蒸气下阻抗较大地降低而示出。

尽管在上面讨论的实例中仅仅使用了单探测器,对于增大的分辨能力(不同气体之间区别的能力),还可以使用一个多聚合物阵列探测器。在这样一个实施例,多有机物传感器,每一个或多或少对某些类分析物蒸气敏感,可以连接到一起。每个单个传感器的响应数据和剩下的相关,提供了一个更大和更多样化的数据系列。当该数据系列比较于以前的已知气体的测量数据,就可以确定检验的气体的身份和浓度。

可以构建一个聚合物探测器阵列,分析数据并绘制在一个 3-D 主要支空间,对每个单一气体形成其特征群集区。这些分立的群集不仅象以前一样地显示了化学特性,而且沿着群集长度的一个点显示了该气体的浓度。这些长的群集可以作为每一种气体的一个有效“指纹”。对未知气体获得的指纹数据可以比较于已经存储的气体指纹,以寻求特性和浓度的匹配。传感器数目的增加将导致系统分辨能力的提高。在另一个典型实施例使用了混合传感器阵列,传感材料的衬底可以涂敷上一种持续传感材料的单一层,并且为了提供多读数 and 更精确地确定分析物或被探测的分析物,可以放置多个传感器与传感材料接触。

本发明者已经设计了一个混合传感器,可以准确和一致地鉴别不同有机分析物变化的浓度。这可以通过同时测量和比较传感材料薄膜的厚度变化及阻抗变化而获得。该传感器对不同溶解度参数的分析物敏感。使用关联在一起的厚度和阻抗变化已经导致了分析物区分水平的提高。使用数学模型并已知在两种不同分析物蒸气浓度下的厚度和

阻抗响应，该有机分析物蒸气的特性和当前浓度可以同时鉴别出来。

在该点应该强调，本发明并不局限于上面所示及所描述的典型实施例。相反地，本发明目的是为了涵盖包括使用一个混和传感器的方法和仪器，在存在一种特定气体分析物或选择为待探测分析物的情况下，来测量一种传感材料的阻抗和厚度变化。

前述仅仅表明了本发明的原理。将会评价本领域的技术人员将能够设计各种安排，尽管没有在此明确描述或示出，却体现了本发明的原理并包括在它的精神和范围之内。进一步，所有的实例和在此列举的条件语言主要是清楚地表明仅仅用于教学的目的，并帮助读者理解本发明的原理和概念，由发明者贡献以深化本领域，并被解释为不局限于这些特殊列举的实例和条件。而且，在此列举本发明的原理、方面和实施例及其特殊实例的所有陈述，是为了包含它的结构和功能等价物。另外，这种等价物包括当前已知的等价物和将来要发展的等价物，即，任何发展的具有同样功能的元件而不管其结构。因此，本发明的范围不局限于在此所示和描述的典型实施例。相反本发明的范围和精神由附加权利要求书所体现。

图1

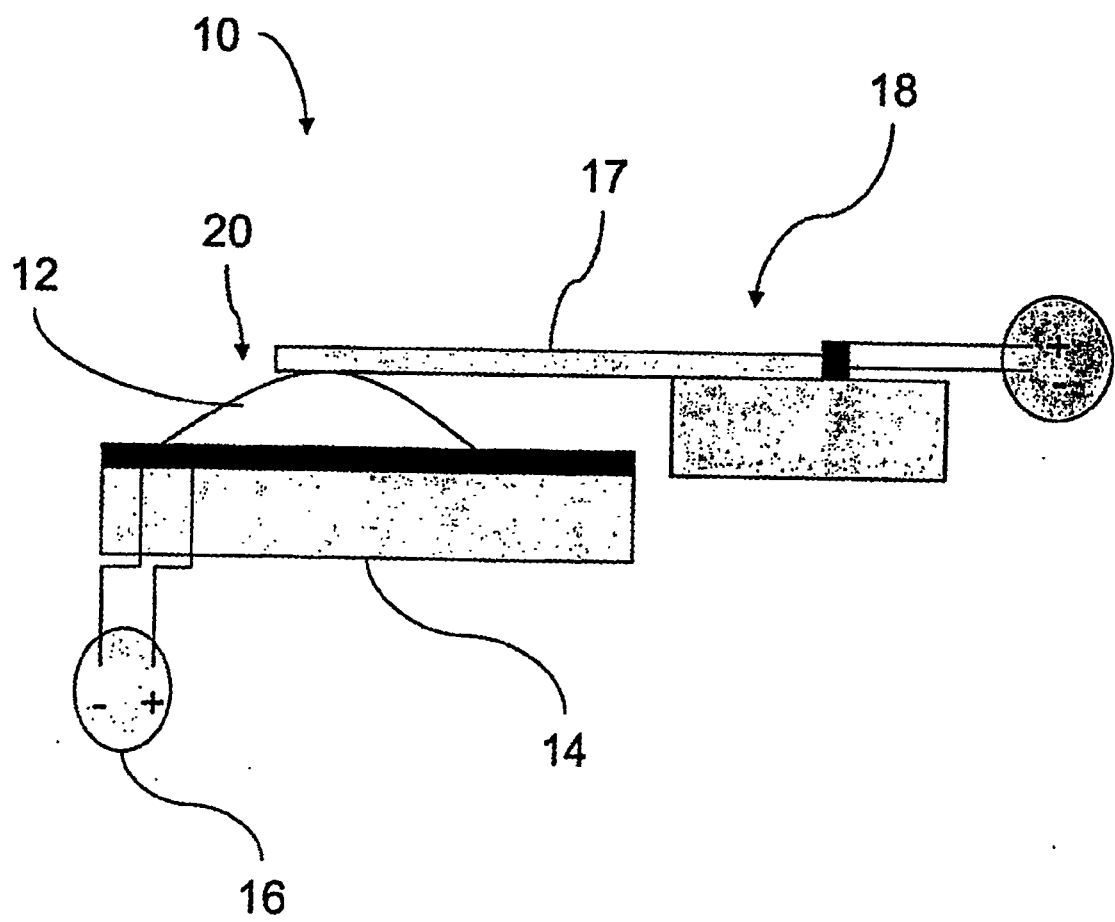


图 2

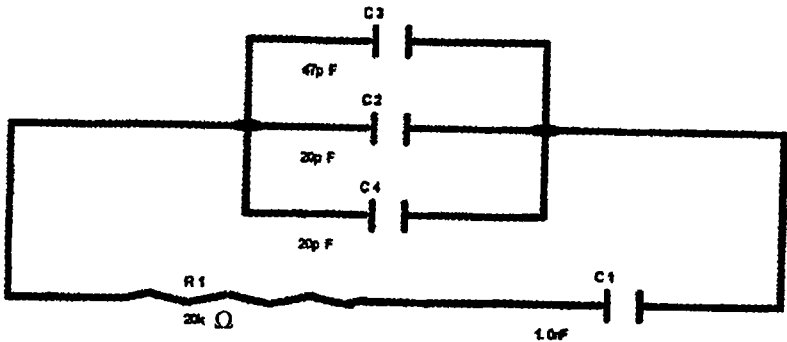


图 3

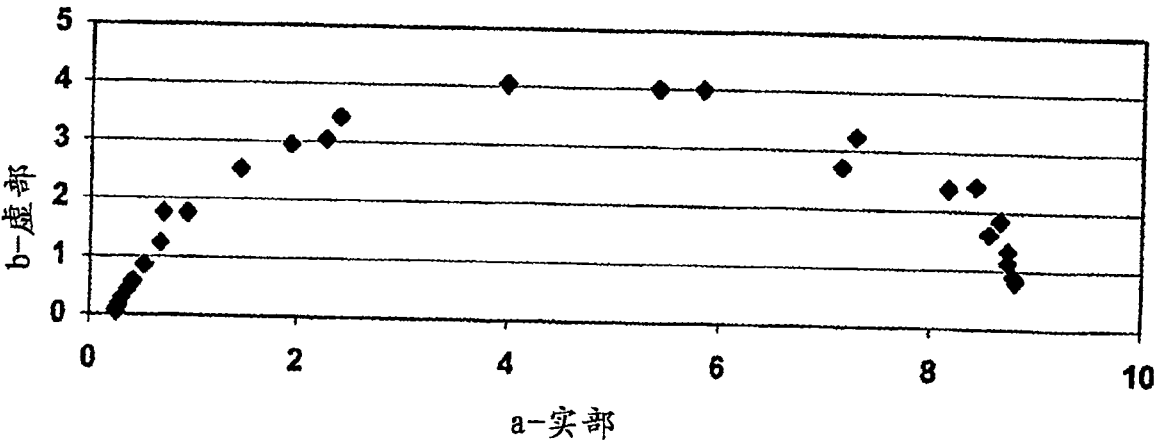


图 4

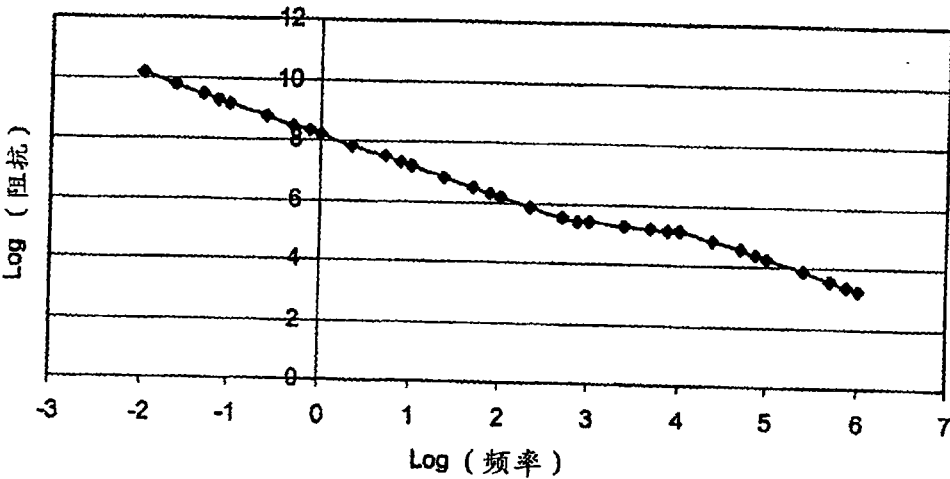


图5

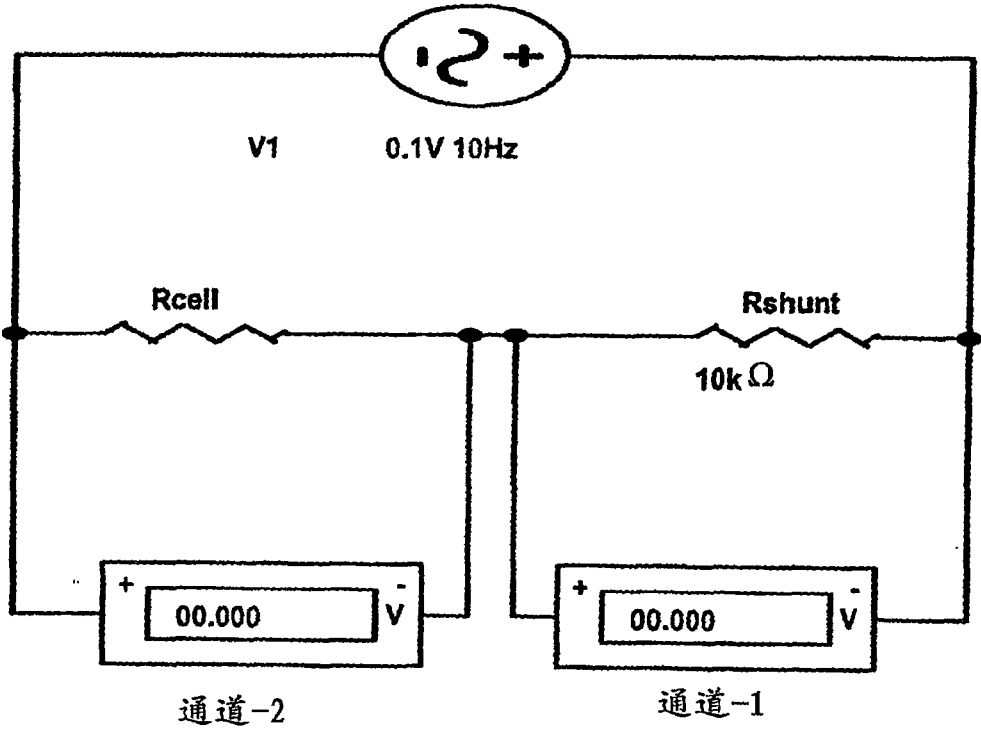


图6

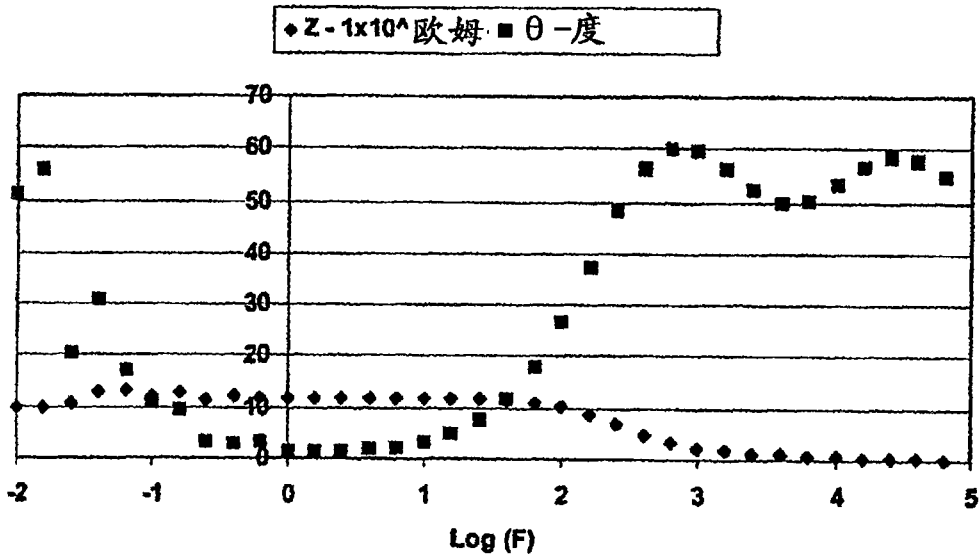


图7

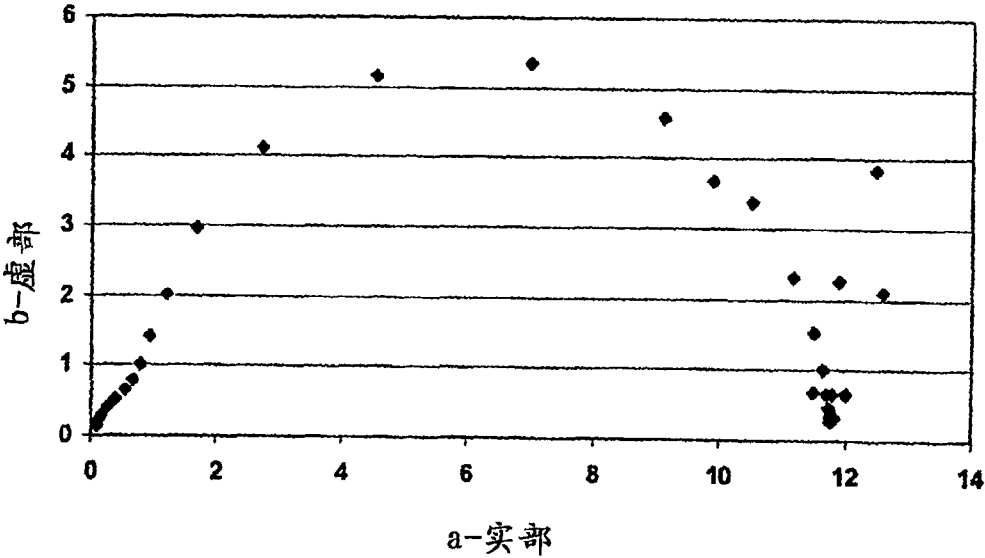


图 8

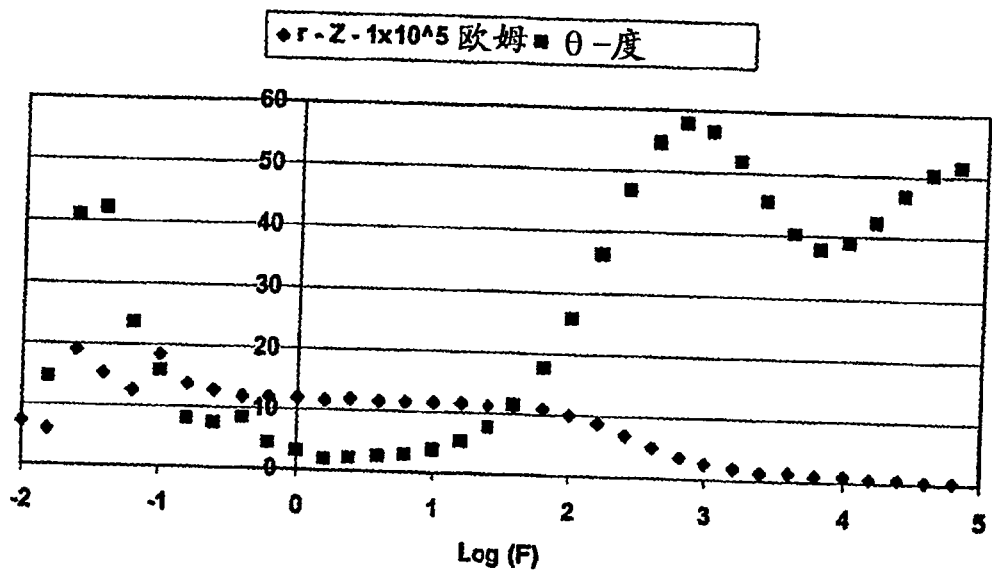


图 9

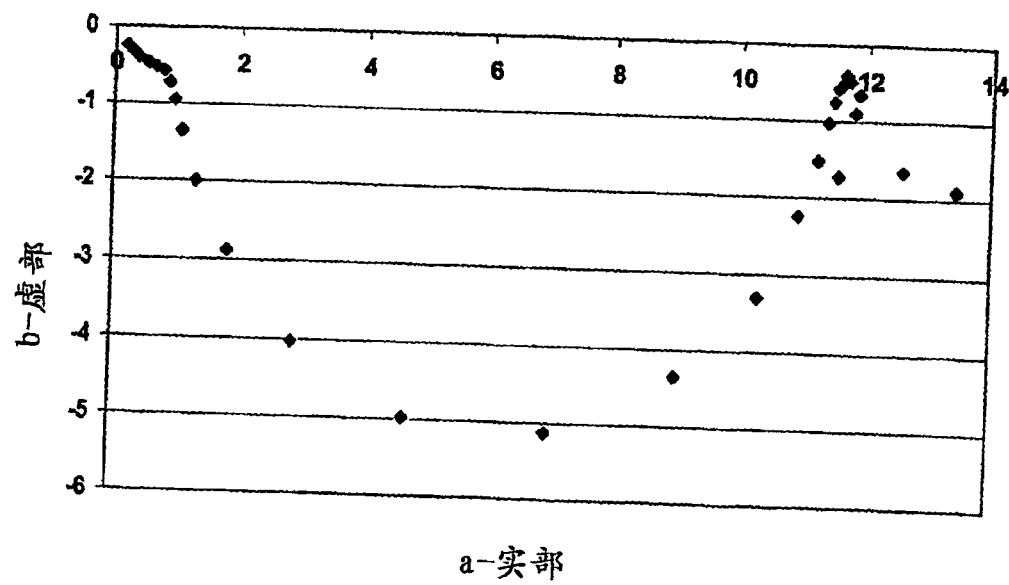


图10

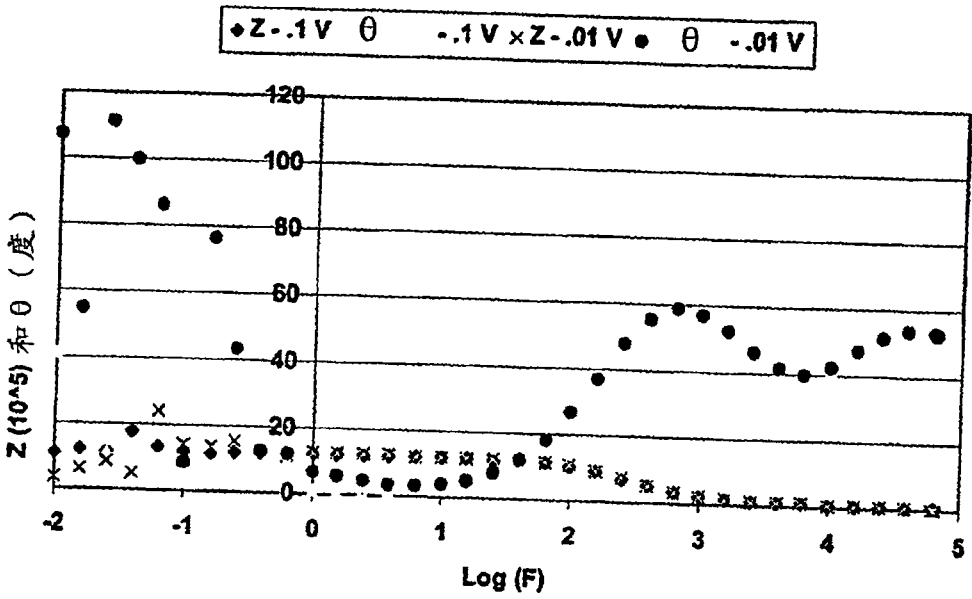


图 11a

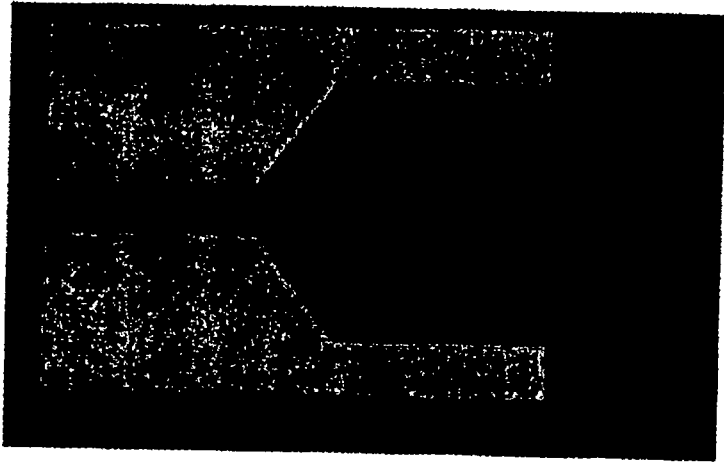


图 11b

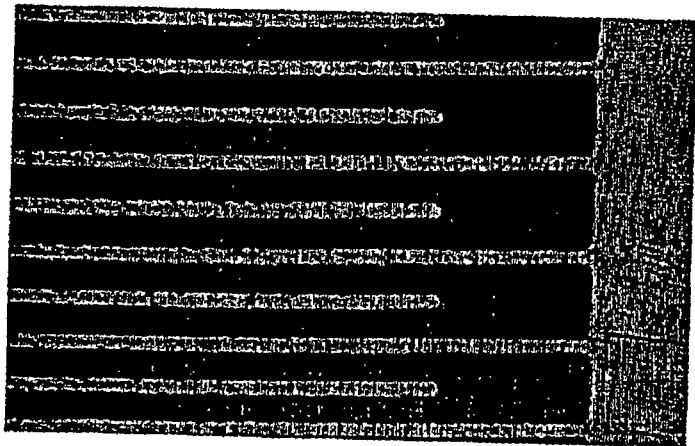


图12

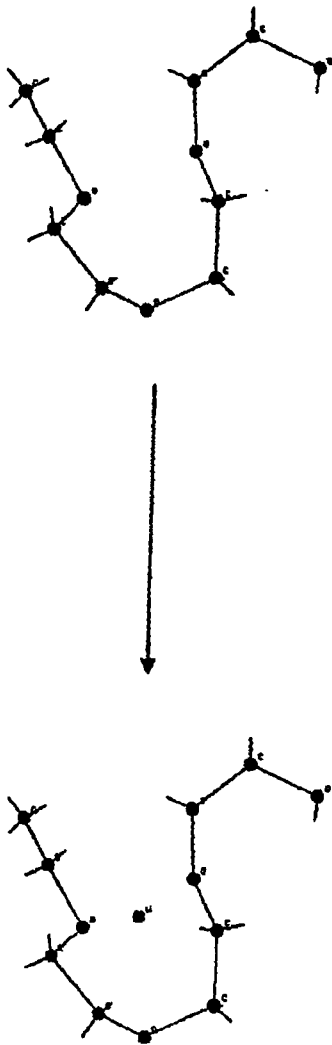


图13a

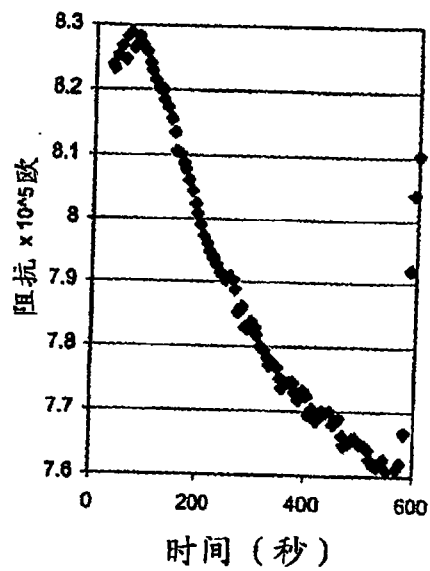


图13b

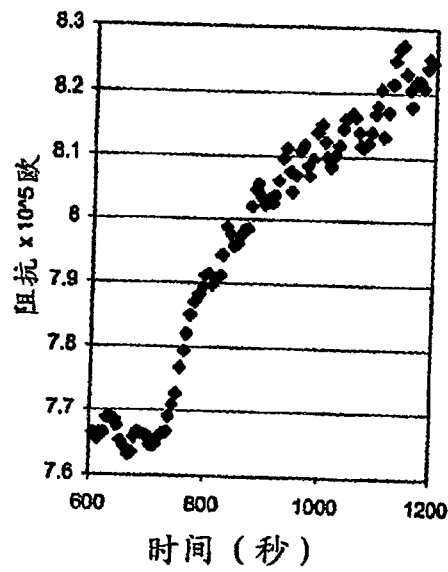


图14a

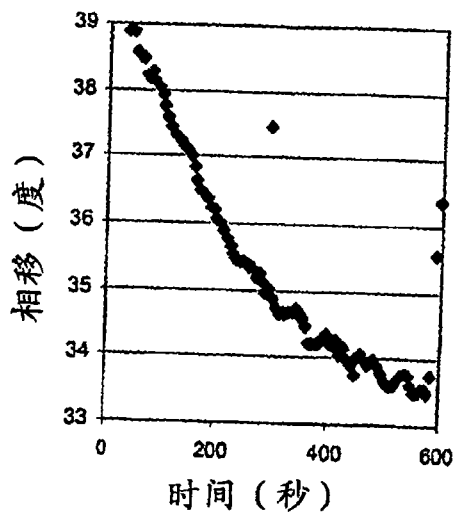


图14b

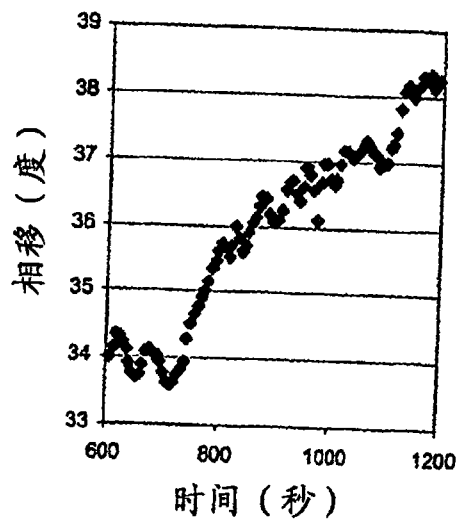


图15a



图15b

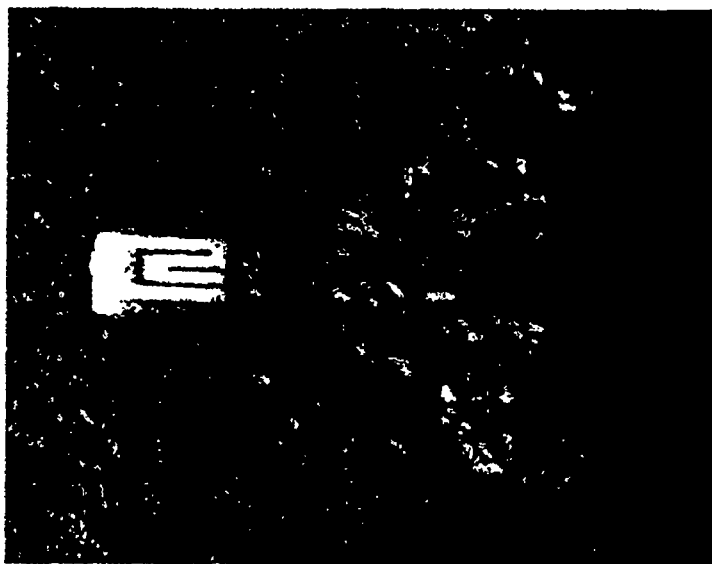


图15c

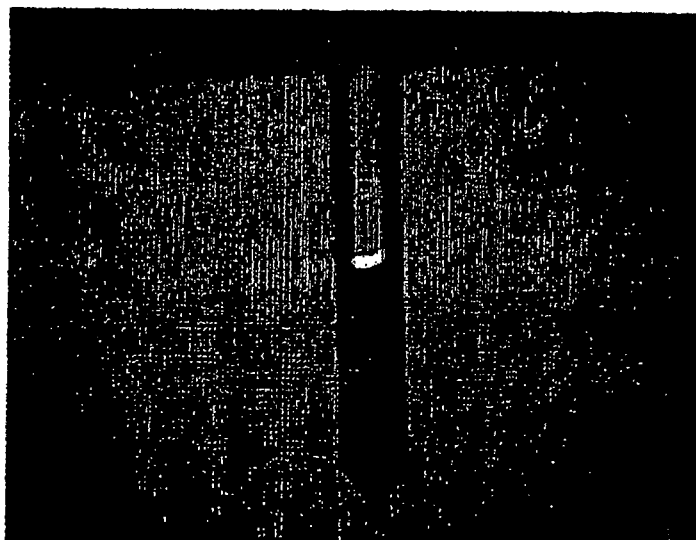


图16

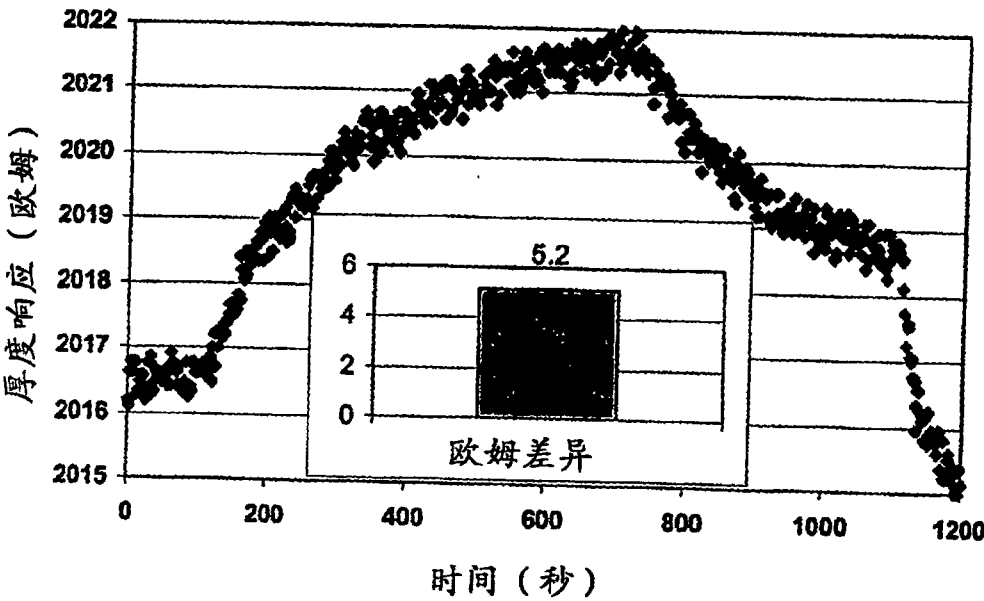


图17a

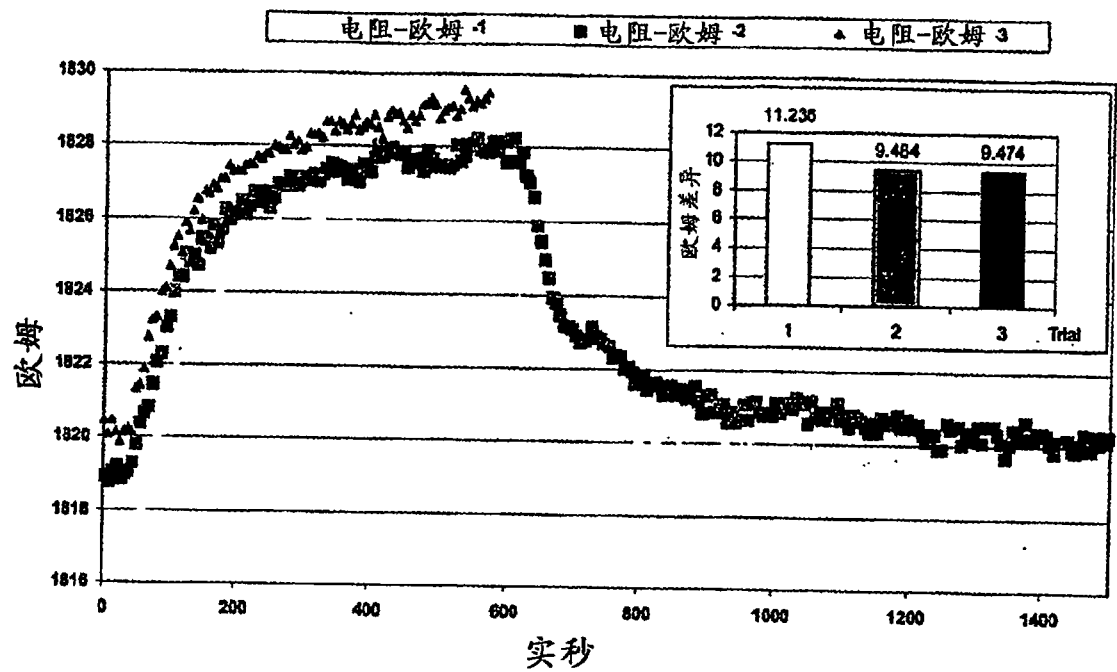


图17b

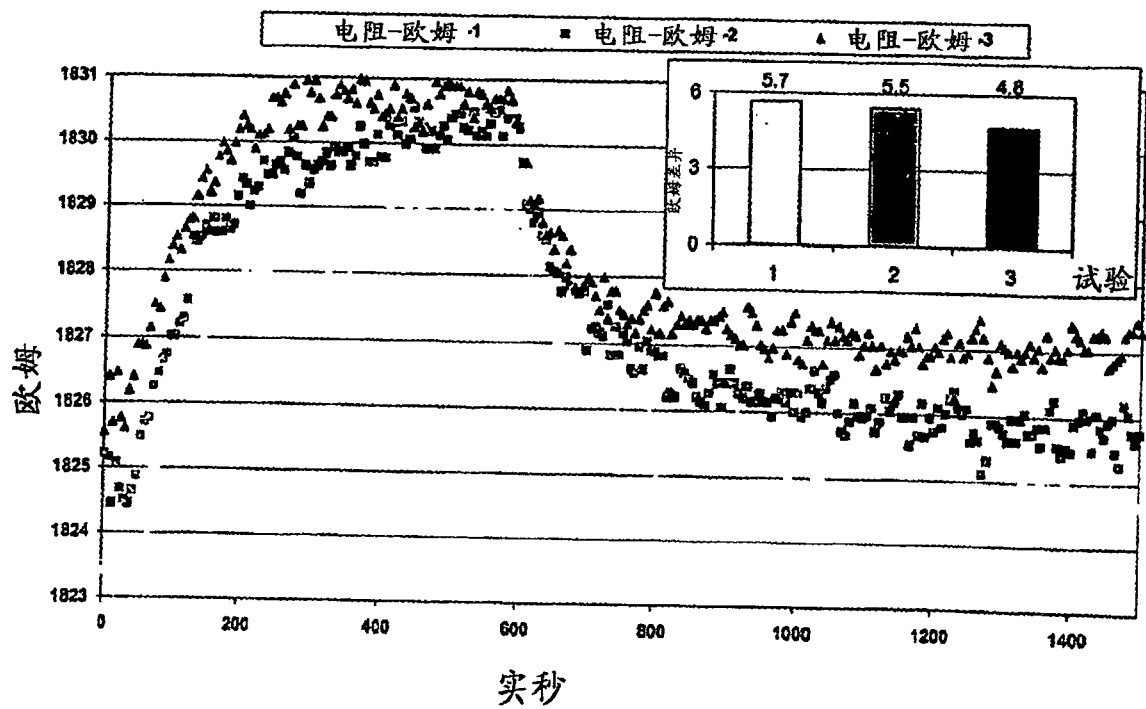


图18a

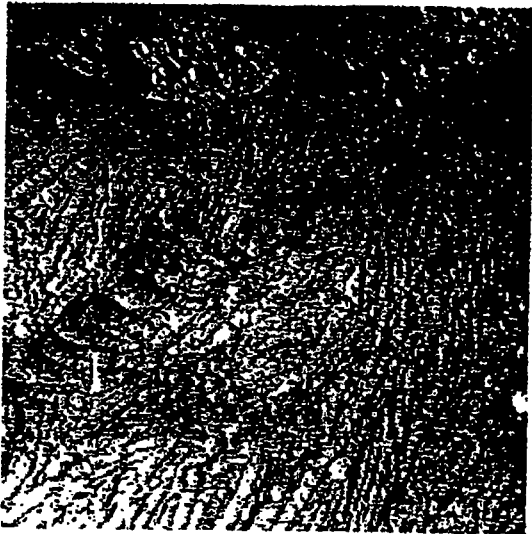


图18b

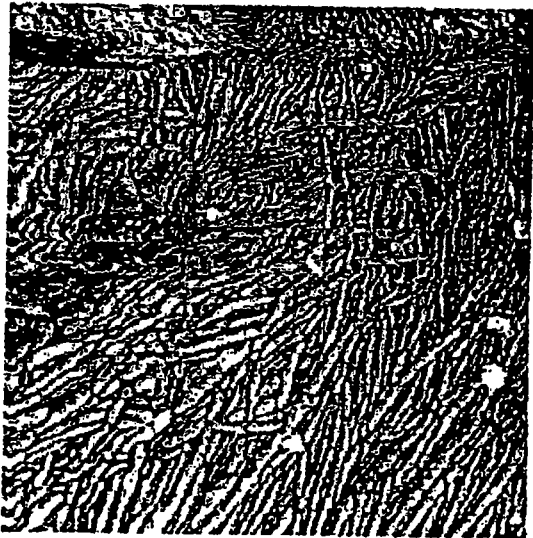


图19

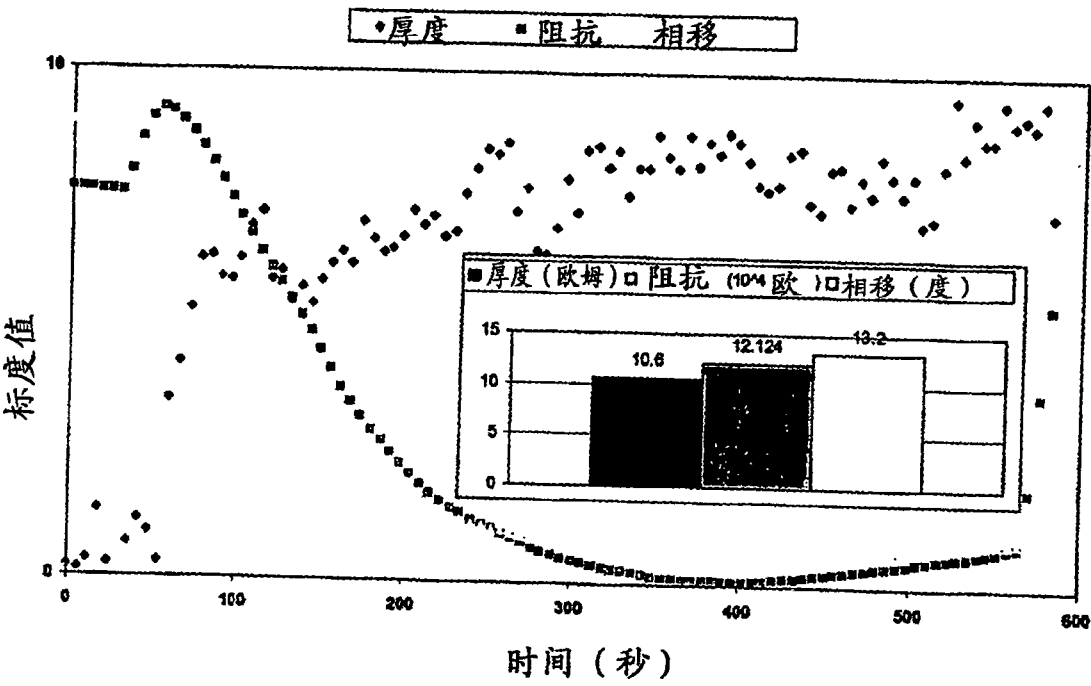


图 20

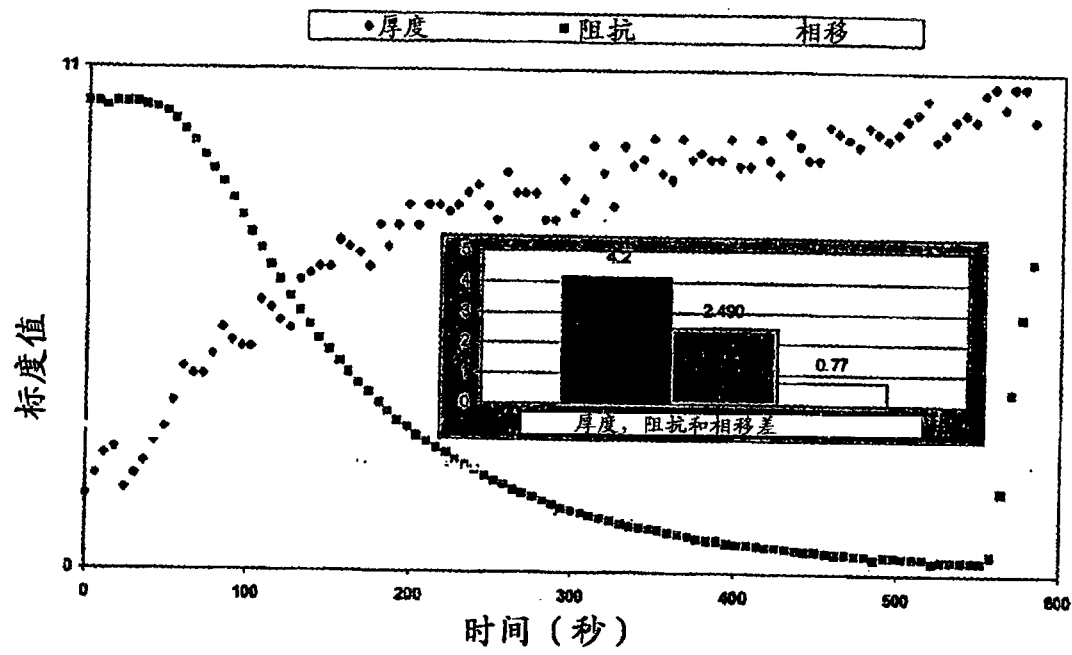


图 21

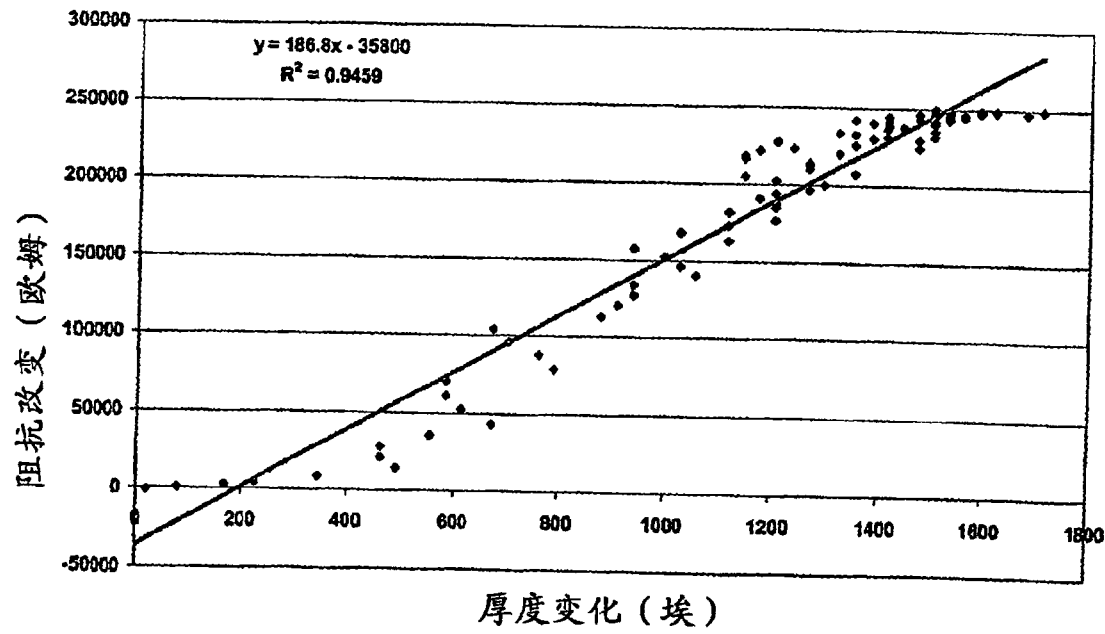


图 22a

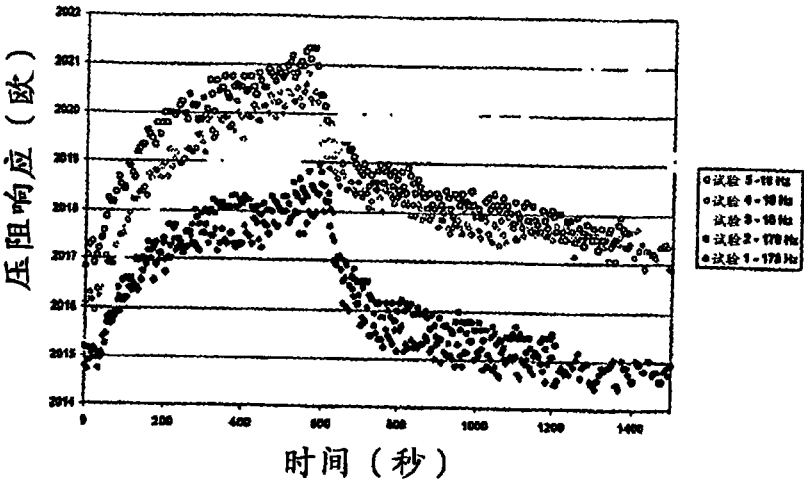


图 22b

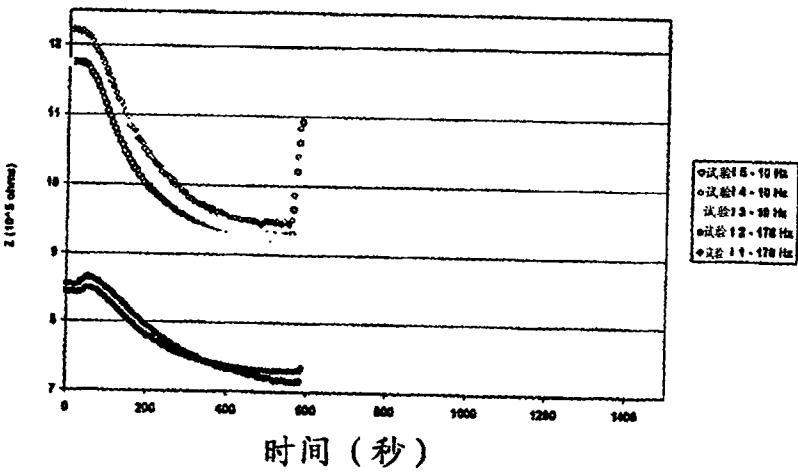


图 22c

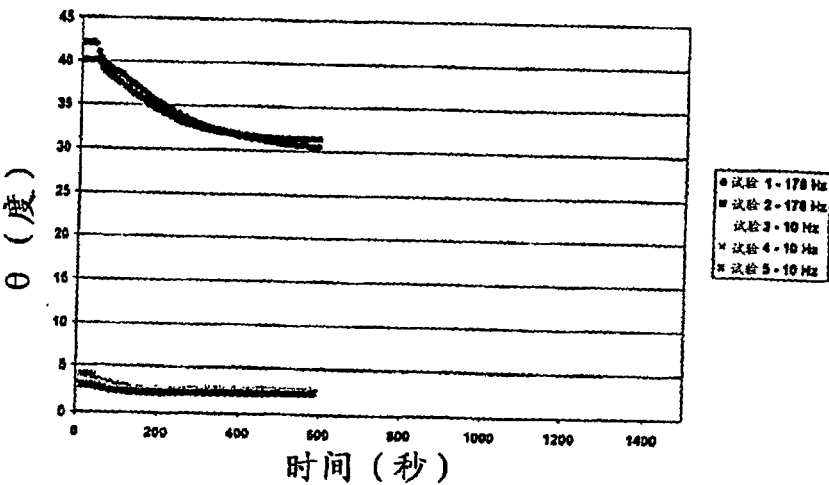


图23a

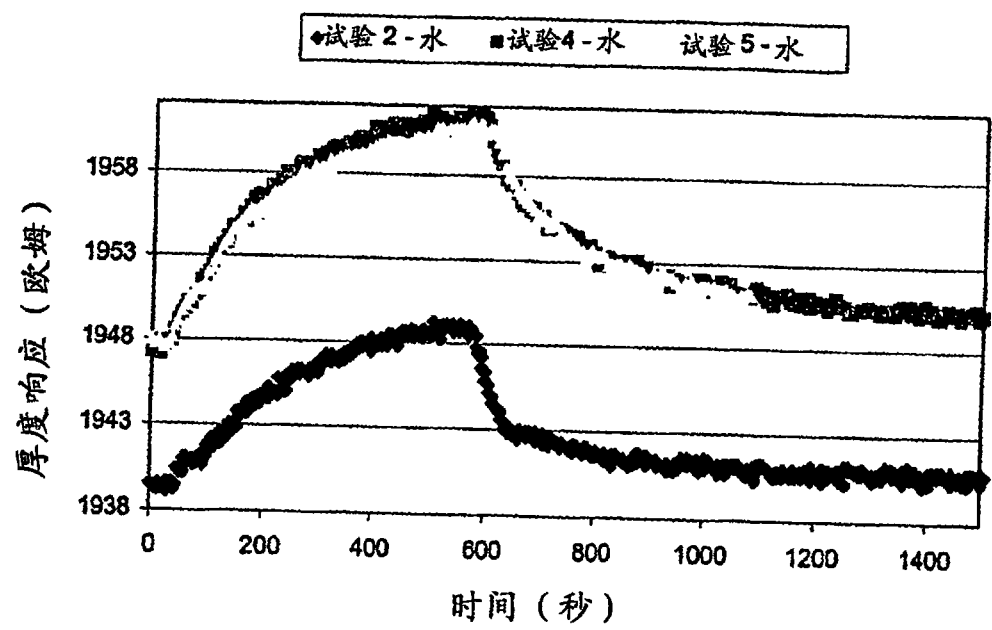


图23b

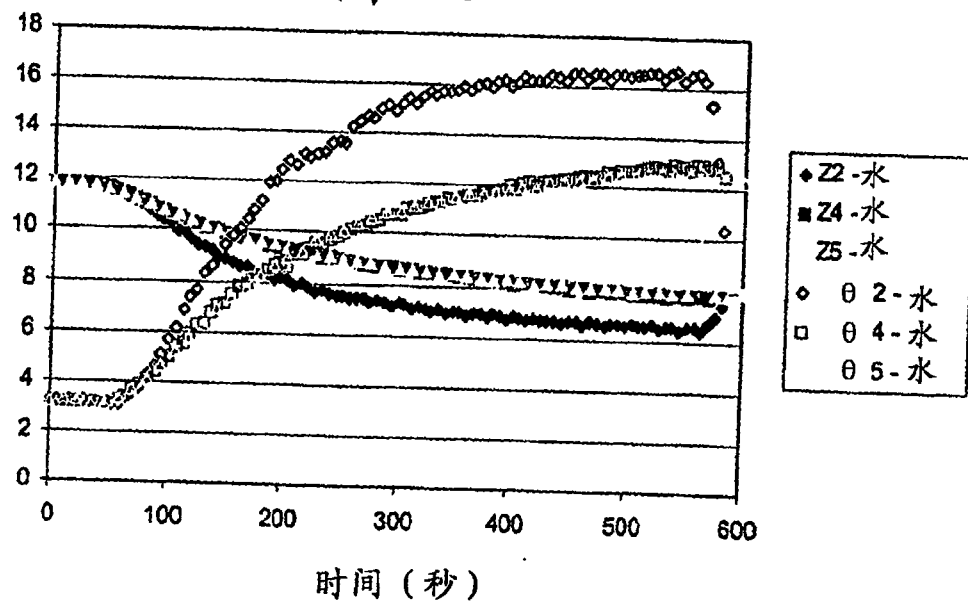


图 24a

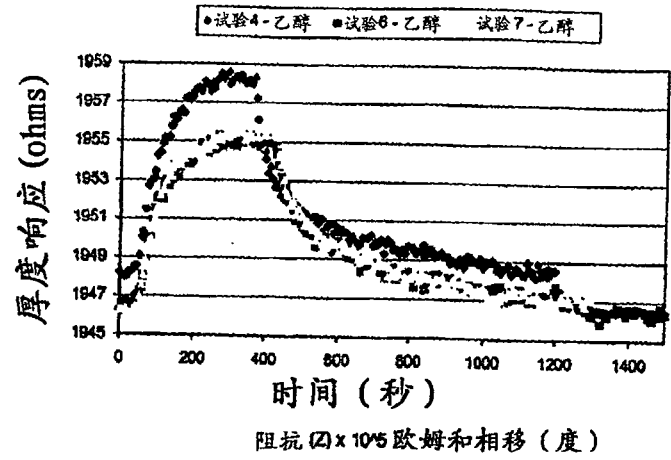


图 24b

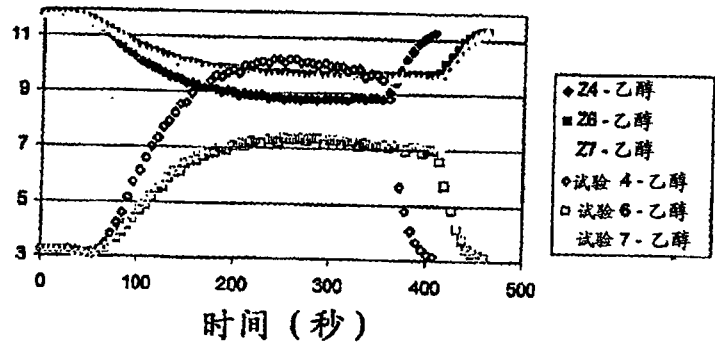


图24 c

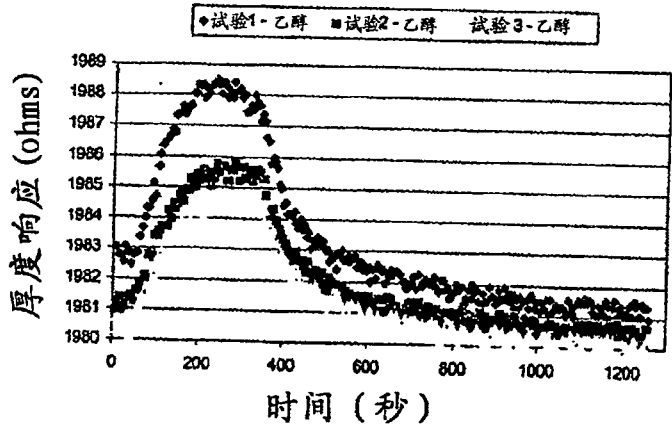


图24d

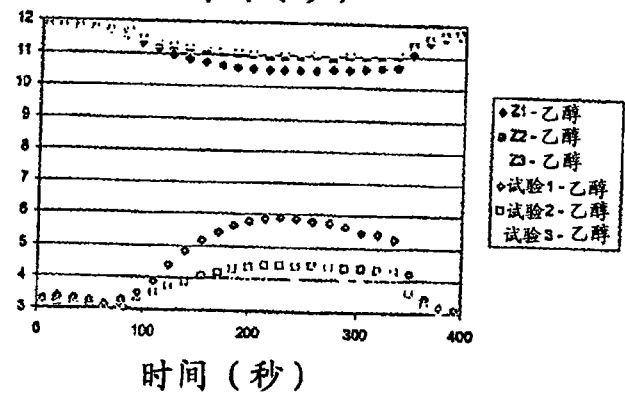


图 25a

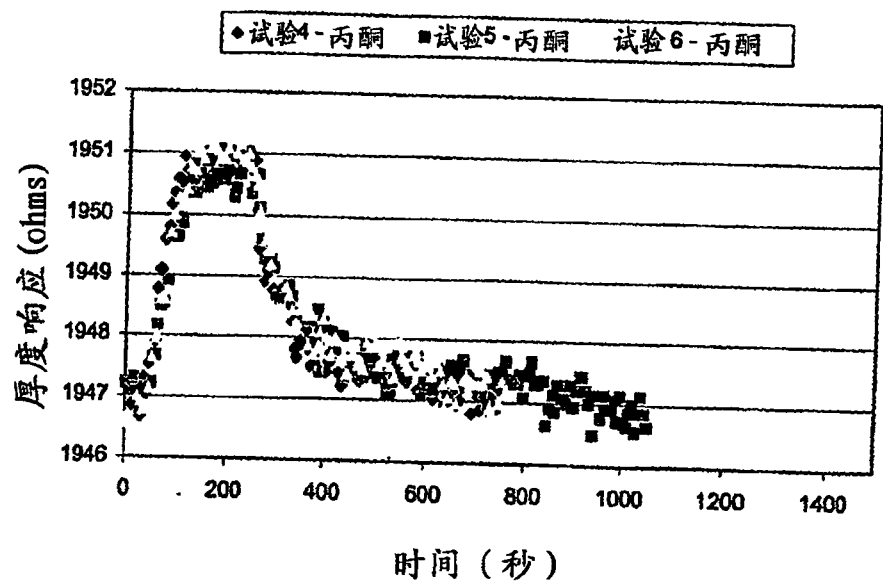


图 25b

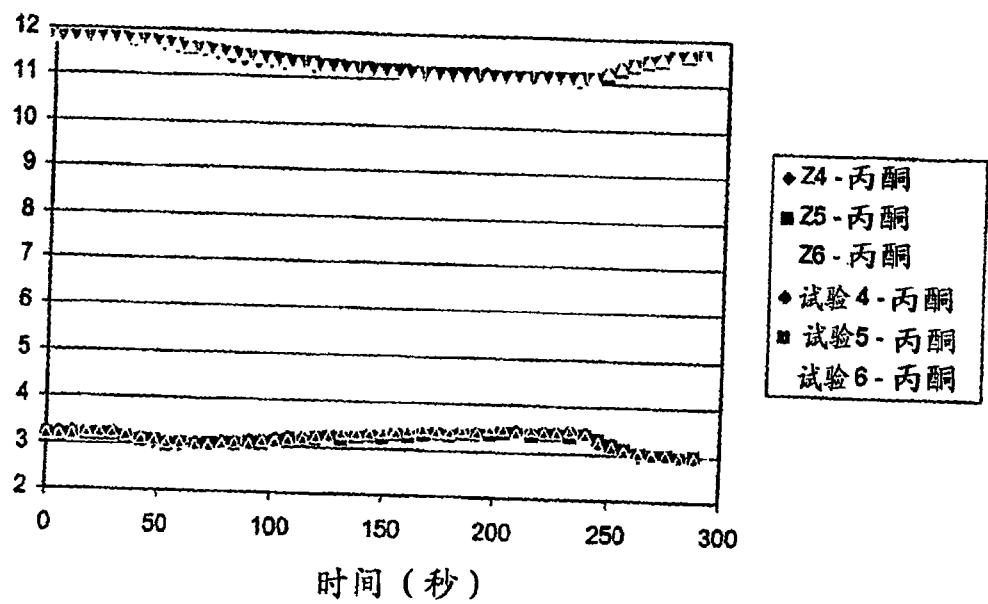


图 26a

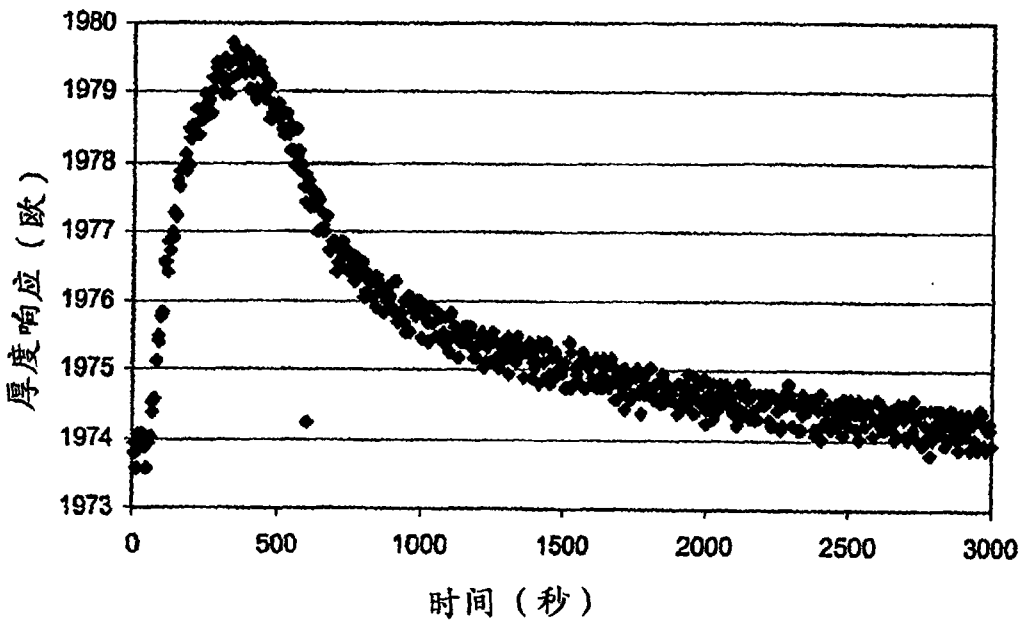


图 26b

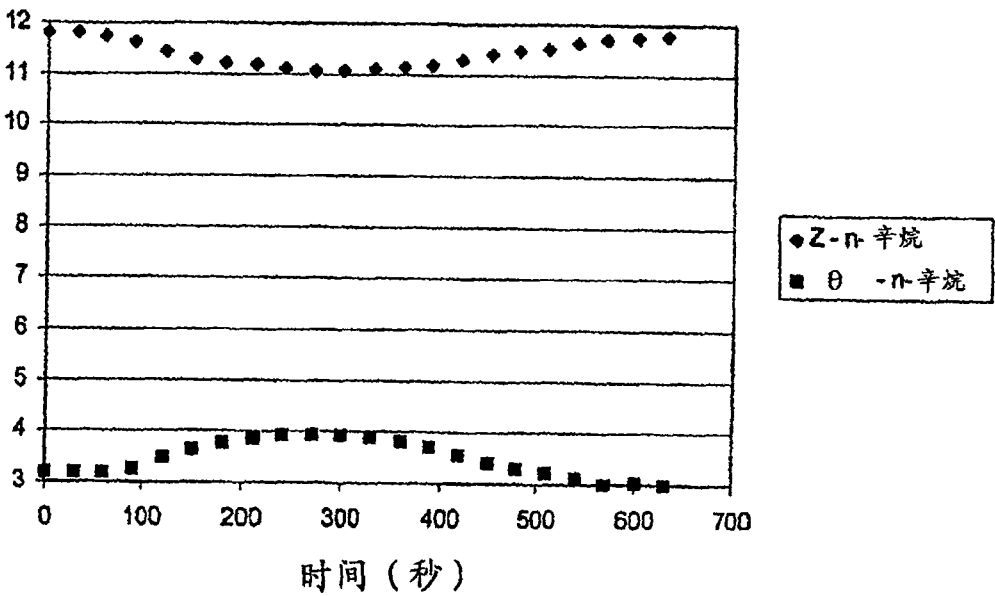


图27

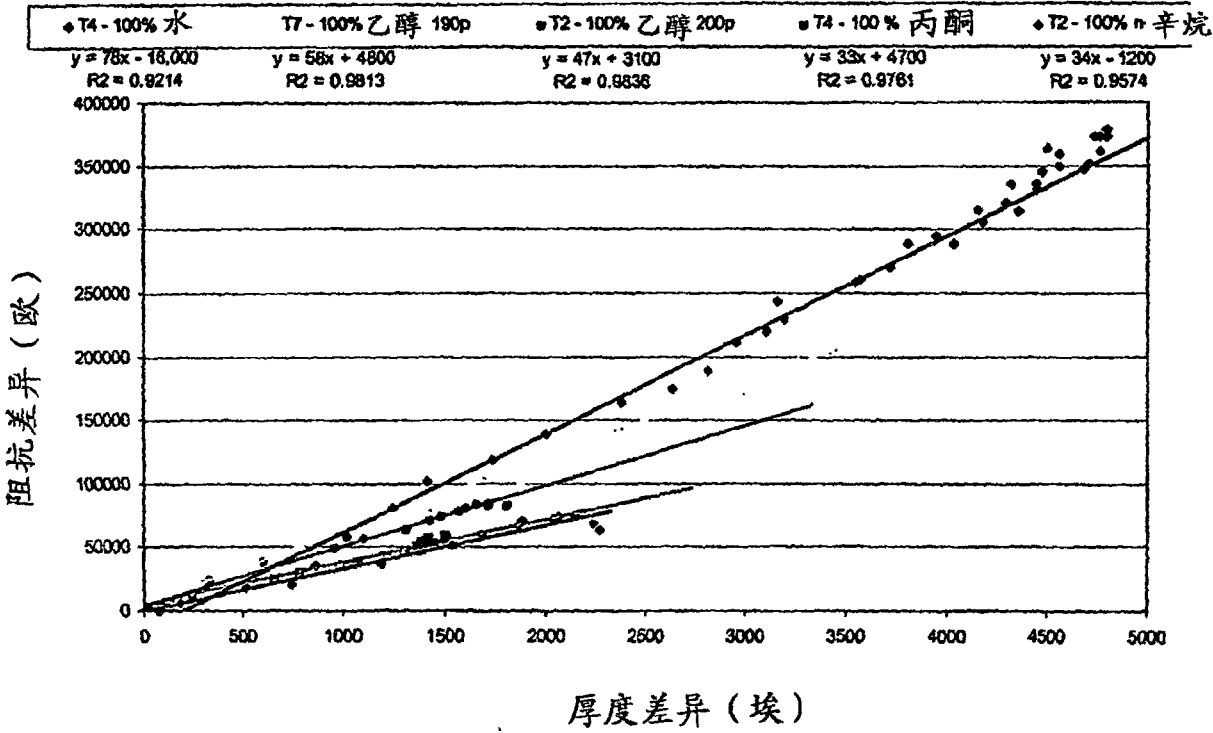


图 28a

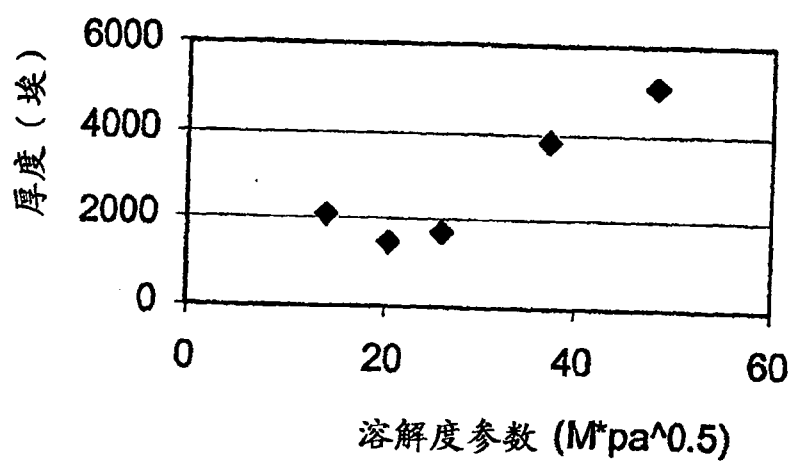


图 28b

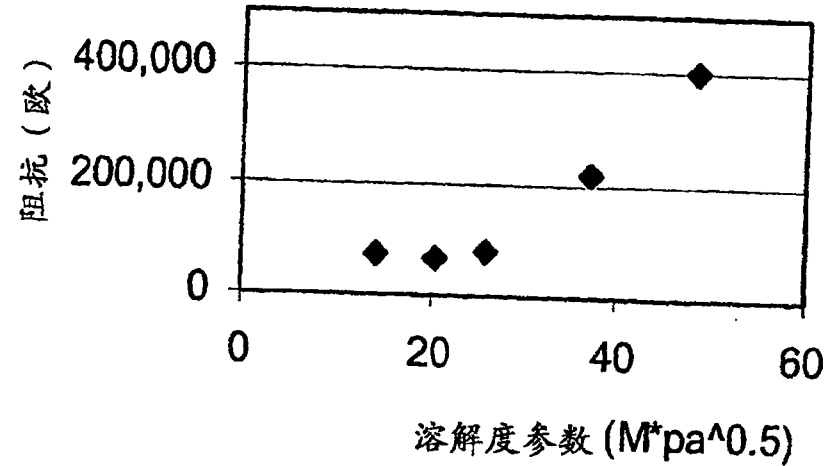


图 29a

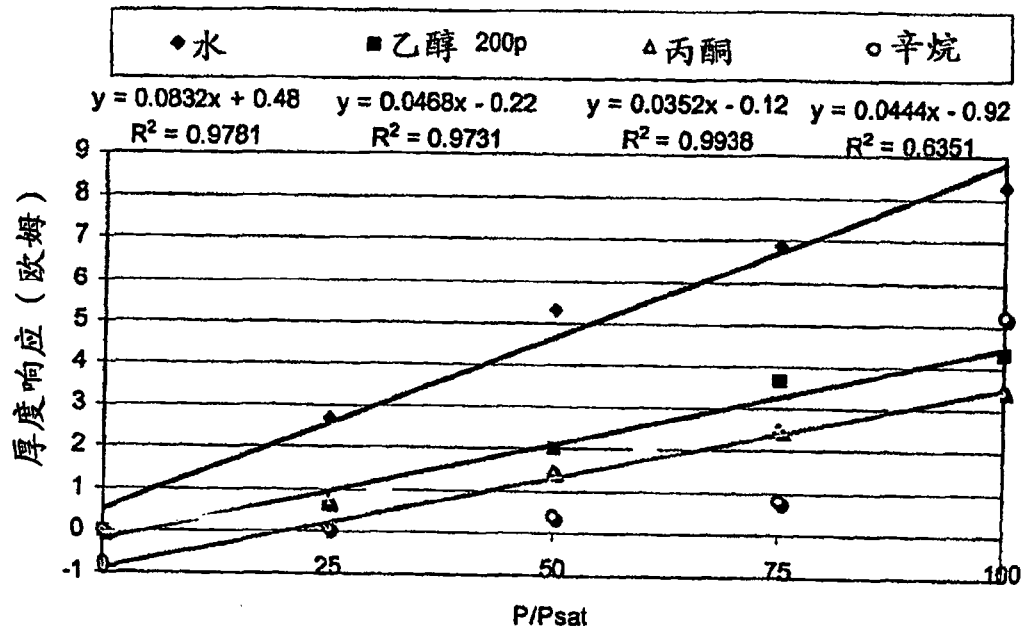


图 29b

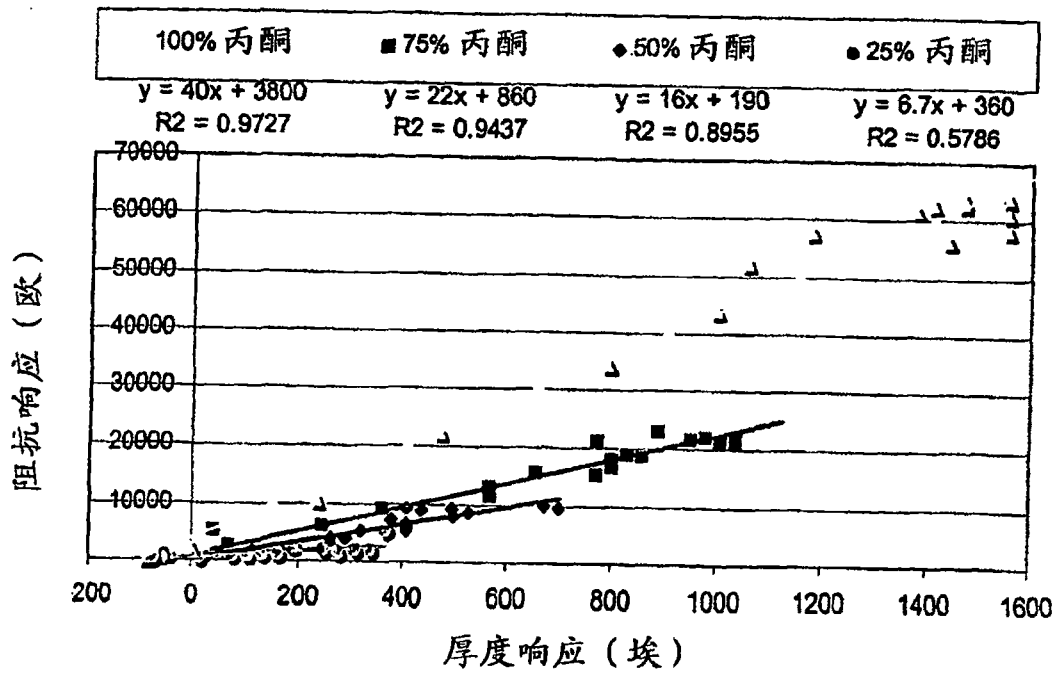


图 30

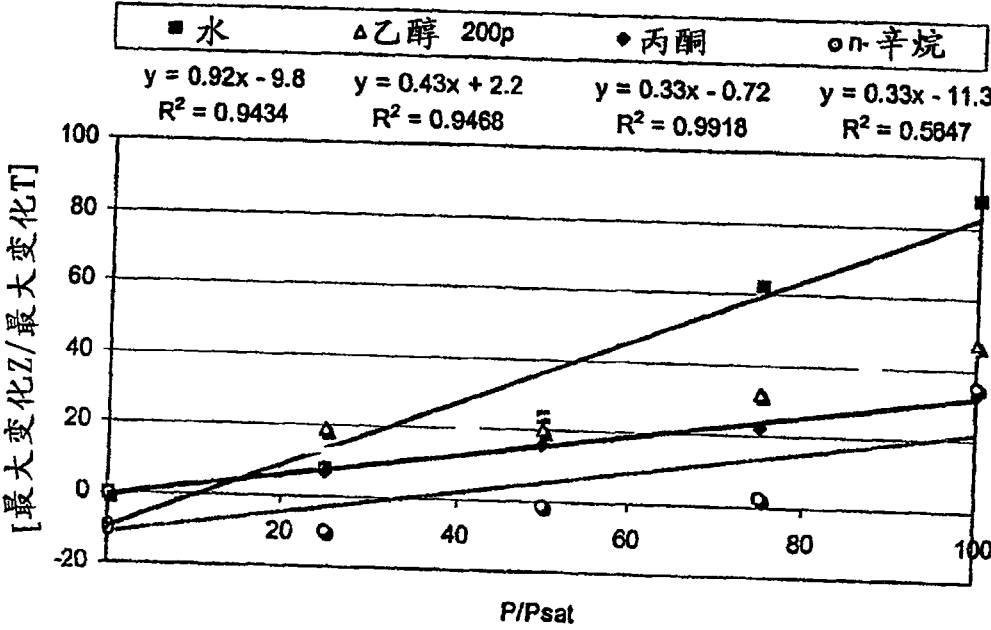


图 31a

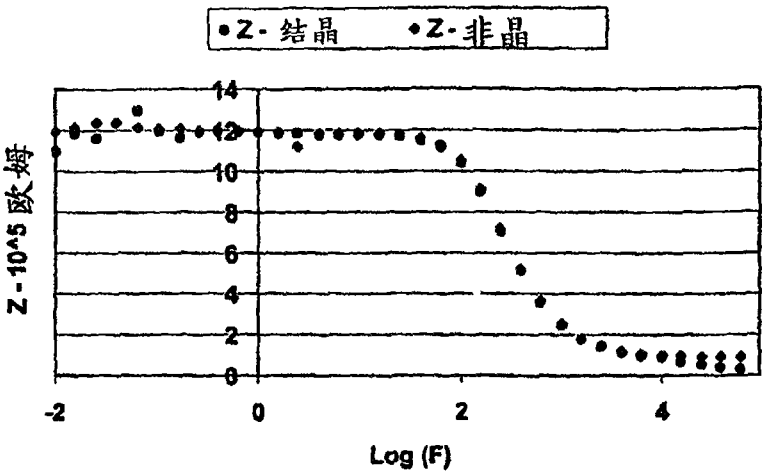


图 31b

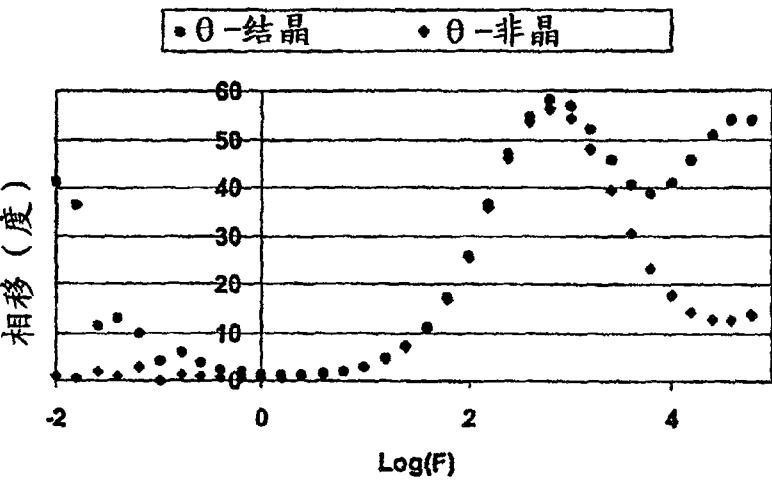


图 31c

