



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101451971 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 06

(21) 申请号 200810181677. 4

(22) 申请日 2008. 12. 04

(30) 优先权数据

07023481. 0 2007. 12. 04 EP

(73) 专利权人 索尼株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 N·克拉斯特瓦 Y·约瑟夫

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

代理人 余刚 吴孟秋

(51) Int. Cl.

G01N 27/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1215485 A1, 2002. 06. 19, 说明书第 16
段, 第 105 - 106 段.

EP 1790977 A1, 2007. 05. 30, 说明书第 15
段, 第 44 段, 第 68 段, 第 71 - 72 段.

审查员 海岩冰

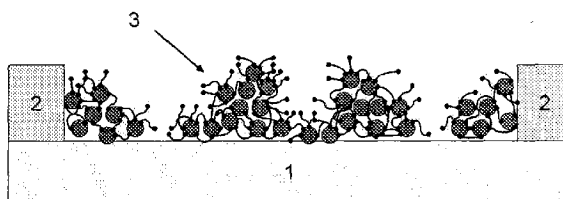
权利要求书2页 说明书9页 附图5页

(54) 发明名称

在基底上产生纳米颗粒薄膜的方法

(57) 摘要

本发明涉及用于在基底上产生纳米颗粒薄膜的方法, 还涉及基于这种纳米颗粒薄膜的传感器, 并涉及其用途。本发明还涉及用于增强基于纳米颗粒薄膜的传感器的敏感性和 / 或选择性的方法。本发明还涉及用于使用所述薄膜或所述传感器来探测分析物或分析物混合物的方法。



1. 用于在基底的表面上产生纳米颗粒薄膜的方法,所述薄膜包含分布于所述表面上的纳米颗粒,所述纳米颗粒至少部分地被嵌入到也位于所述表面上的不导电介质中或者至少部分地被其围绕,所述不导电介质为聚合物基体或有机链接剂分子或有机加帽配合基,所述方法包括以下步骤:

- 提供具有表面的基底,

- 向所述表面施加附着层,所述附着层包括交替的纳米颗粒结合材料区域,其中所述交替的纳米颗粒结合材料区域包括所述纳米颗粒优先结合的氨基硅烷区和所述纳米颗粒不结合的甲基硅烷区,

- 通过从逐层自组装、喷射、丝网印刷、冲压、刮片和 Langmuir-Blodgett 技术中所选择的工艺,在所述附着层上施加纳米颗粒薄膜,使得结构不均匀性或不连续性被引入到所述纳米颗粒薄膜,从而由于所述附着层在所述纳米颗粒薄膜中获得纳米颗粒簇,其中,所述纳米颗粒薄膜的平均薄膜厚度 $\leq 10\text{nm}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述纳米颗粒薄膜通过逐层自组装以 $\leq 10\text{nm}$ 的平均薄膜厚度而被施加。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述交替的纳米颗粒结合材料区域包括交替的氨基硅烷区和甲基硅烷区。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,所述薄膜包含分布于所述表面上的纳米颗粒,所述纳米颗粒至少部分地被嵌入到也位于所述表面上的不导电介质中或者至少部分地被其围绕,所述不导电介质为聚合物基体或有机链接剂分子或有机加帽配合基,所述方法包括以下步骤:

- 以任何顺序提供具有表面的基底、纳米颗粒分散体以及包括不导电介质或能够产生不导电介质的成分,

- 交替地把所述基底浸没于所述纳米颗粒分散体中和所述成分中的工艺,从而在所述基底上产生纳米颗粒薄膜,其中所述基底的所述表面包括含有交替的纳米颗粒结合材料区域的附着层,从而使得结构不均匀性或不连续性被引入到所述纳米颗粒薄膜,从而由于所述附着层在所述纳米颗粒薄膜中获得纳米颗粒簇。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中所述交替的纳米颗粒结合材料区域包括交替的氨基硅烷区和甲基硅烷区。

6. 根据权利要求 4 所述的方法,其中交替地把所述基底浸没于所述纳米颗粒分散体和所述成分中的所述工艺被实施,使得由此所产生的所述薄膜具有 $\leq 10\text{nm}$ 的平均厚度。

7. 根据权利要求 4-6 之任一所述的方法,其中所述交替浸没工艺被实施 n 次,其中 n 是 ≤ 15 的整数。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中 n 是 ≤ 10 的整数。

9. 根据权利要求 8 所述的方法,其中 n 是 ≤ 5 的整数。

10. 根据权利要求 1-6 之任一所述的方法,其中所述基底另外在所述薄膜上还具有电极结构,并且其中所述薄膜被施加,使得所述薄膜接触所述电极结构,在所述基底的所述表面上的所述纳米颗粒薄膜从而能够用作基于纳米颗粒薄膜的传感器。

11. 根据权利要求 1-6 之任一所述的方法,其中所述有机链接剂分子能够把所述链接剂分子结合到所述纳米颗粒,从而形成链接的纳米颗粒。

12. 根据权利要求 1-6 之任一所述的方法,其中所述有机链接剂分子能够把所述链接剂分子结合到所述纳米颗粒并结合到所述基底。

13. 根据前述权利要求 11 所述的方法,其中所述有机链接剂分子是双功能的或多功能的分子。

14. 根据前述权利要求 12 所述的方法,其中所述有机链接剂分子是双功能的或多功能的分子。

15. 根据权利要求 1-6 之任一所述的方法,其中所述纳米颗粒是金属纳米颗粒。

16. 纳米颗粒薄膜,其通过根据权利要求 1-5 之任一所述的方法来制造并已经在所述纳米颗粒薄膜中有意地引入结构不均匀性或不连续性。

17. 通过根据权利要求 10 所述的方法而制造的并已经在其纳米颗粒薄膜中有意地引入结构不均匀性或不连续性的基于纳米颗粒薄膜的传感器。

18. 根据权利要求 16 所述的薄膜的用途,用于通过以下方式探测分析物或分析物混合物:

- 把所述薄膜暴露于怀疑含有分析物或分析物混合物的介质中,

- 如果所述分析物或分析物混合物存在于所述介质中,那么通过与所述薄膜相接触的电极结构来测量所述薄膜对所述分析物或分析物混合物的响应,

- 根据所述所测量的响应来探测所述分析物或所述分析物混合物的存在或不存在。

19. 用于探测分析物或分析物混合物的方法,所述方法包括:

- 提供根据权利要求 17 所述的传感器,

- 把所述传感器暴露于怀疑含有分析物或分析物混合物的介质中,

- 如果所述分析物或所述分析物混合物存在于所述介质中,那么就测量所述传感器对所述分析物或所述分析物混合物的响应,

- 根据所述所测量的响应来探测所述分析物或所述分析物混合物的存在或不存在。

在基底上产生纳米颗粒薄膜的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于在基底上产生纳米颗粒薄膜的方法,并涉及基于这种纳米颗粒薄膜的传感器以及其使用。本发明还涉及增强基于纳米颗粒薄膜的传感器的敏感性和/或选择性的方法。另外,本发明还涉及用于使用所述薄膜或所述传感器来探测分析物或分析物混合物的方法。

背景技术

[0002] 用于在液相(比如气体和蒸汽)中探测分析物的纳米复合化学电阻传感器(nanocomposite chemiresistor sensor)包括位于不导电介质中的导电元件。作为导电元件可以使用金属纳米颗粒(比如 Au、Ag、Pt)。该不导电元件典型地是有机材料,并且可以包括聚合物基体(polymer matrix),其中导电颗粒被分散或被分派(functionalize)有机分子,所述有机分子或者用作金属纳米颗粒的加帽配合基(cappingligand),或者用于链接网络中的颗粒。这些传感器的运行原理包括测量该薄膜电阻的由在分析物与复合材料之间的交互而引起的变化。这些传感器的一种可能的应用是基于呼吸分析的非侵入性医疗诊断领域,其中疾病生物标志(比如生物硫醇、二硫化物、胺、烷烃、烯烃、酮、酸、等)的痕量在存在明显湿度以及其他新陈代谢产物时应该被探测到。

[0003] 在一些情况中,该分析物可以是与敏感材料进行可逆反应的挥发性有机化合物(VOC),比如属于以下类之一:酒精、酮、醛、酯、醚、酸、碱、或无机溶剂(比如水)。在这种情况下,认为该化学电阻对分析物的敏感性取决于复合材料在与该分析物交互时遭受容积和/或电容率变化的能力。该化学电阻的化学选择性取决于在纳米复合材料的有机元件中特定功能性的存在。典型地,对这些化学电阻的VOC分析物的探测界限处于百万分之几(ppm)浓度范围。

[0004] 另一方面,生物气态的或挥发性的分析物,象比如挥发性的含硫有机化合物(VSC)、含氮有机化合物、或气体,诸如氨、氧化氮、或氧化碳,还可以通过使用有机/无机纳米复合化学电阻传感器来探测。在多数情况中,在这些分析物与敏感材料之间的交互是完全不可逆的,因为这显然基于的是该分析物至该导电颗粒表面的结合。因此,该传感器对这些分析物的敏感性和选择性取决于导电颗粒的化学性质以及在颗粒与围绕所述颗粒的有机介质之间的化学交互的强度。

[0005] 对于通过改变敏感层的成分和/或在导电的和导电的薄膜元件之间交互的强度来改善无机/有机复合化学电阻的敏感性和化学选择性,已经进行了多种研究。

[0006] [EP1215485](#) 描述了一种用于通过在链接剂(linker)分子中引入选择性增强单元来制备高选择性纳米颗粒/有机链接传感器的方法。在选择性增强功能性的附近引入附加的精调单元,可以实现选择性的精调。

[0007] [W09927357](#) 描述了基于硫醇封装的 Au 纳米颗粒薄膜的传感器,其中该传感器的选择性通过向配合基壳引入功能性来修整,从而提供吸附目标分析物的活性部位。

[0008] [US6773926](#) 描述了化学电阻的使用,该化学电阻包含配合基加帽的金属纳米颗粒

用以在气相中探测硫醇。该感测机制基于分析物分子对颗粒加帽配合基的置换。该过程需要在该分析物与金属颗粒表面之间形成化学键。因此,该传感器对硫醇的敏感性受制于(i)在加帽配合基与颗粒之间的化学键的强度或者(ii)配合基对颗粒的表面覆盖。

[0009] US6841391 描述了人工嗅觉设备的使用,其基于的是配合基加帽的金属颗粒的阵列用以探测多种医疗状况,包括口臭、牙周疾病或细菌感染。通过引入单独的吸收单元,保证在存在呼吸湿度的情况下该传感器对疾病生物标志的充分的敏感性和选择性,其中所述吸收单元用于去除水并用于浓缩生物标志直到在混合物中达到可探测的浓度。

[0010] 用于增强基于纳米颗粒薄膜的传感器的敏感性或选择性的上述尝试中的大多数基于的是在纳米颗粒薄膜中引入选择性/敏感性增强元件,或者已集中于设计具有所期望的化学成分和功能性的新型有机材料。然而所有这些方法都需要大量且复杂的化学合成工作。而且,并非所有的新型材料都可以应用于制造具有足够稳定性和恒定长期性能的纳米颗粒薄膜/纳米复合材料。

发明内容

[0011] 因此,本发明的目标是提供新的途径以改善基于纳米颗粒薄膜的传感器的敏感性和选择性。本发明的另一目标是提供用于修整基于纳米颗粒薄膜的传感器(诸如化学电阻)的敏感性和选择性的简单而快速的方法。

[0012] 本发明的又一目标是提供增强基于纳米颗粒薄膜的传感器的选择性和敏感性的方法,其中该传感器并不依赖于对新型化合物或材料的大量化学合成。

[0013] 本发明的目标通过用于在基底表面上制造纳米颗粒薄膜的方法而得到解决,其中所述薄膜包括分布于所述表面上的纳米颗粒,所述纳米颗粒至少部分地被嵌入也位于所述表面上的不导电介质中或至少部分地被其包围,所述不导电介质比如是聚合物基体或有机链接剂分子或有机加帽配合基,所述方法包括以下步骤:

[0014] - 提供具有表面的基底,

[0015] - 优选地通过从逐层自组装、喷射、丝网印刷、冲压、刮片(doctorblading)和Langmuir-Blodgett技术中所选择的工艺,在所述基底的所述表面上施加纳米颗粒薄膜,

[0016] - 通过以下方式将结构不均匀性或不连续性有意地引入所述薄膜:

[0017] - 在所述基底的所述表面上以 $\leq 45\text{nm}$ 、优选 $\leq 10\text{nm}$ 的平均薄膜厚度施加所述薄膜,或者

[0018] - 在所述基底的图案化表面上施加所述薄膜,所述图案化表面具有将结构不均匀性或不连续性引入所述薄膜的图案。

[0019] 在一个实施例中,所述薄膜通过逐层自组装以 $\leq 45\text{nm}$ 、优选 $\leq 10\text{nm}$ 的平均薄膜厚度而被施加。

[0020] 本发明目标还通过用于在基底表面上制造纳米颗粒的方法来解决,尤其根据本发明,所述薄膜包含分布于所述表面上的纳米颗粒,所述纳米颗粒至少部分地被嵌入在也位于所述表面上的不导电介质或至少部分地被其包围,比如聚合物基体或有机链接剂分子或有机加帽配合基,所述方法包括以下步骤:

[0021] - 以任何顺序提供具有表面的基底、纳米颗粒分散体以及包括不导电的介质或能够产生不导电介质的成分,

[0022] - 交替地把所述基底浸没于所述纳米颗粒分散体和所述成分中的工艺,从而在所述基底上产生纳米颗粒薄膜。

[0023] 优选地,把所述基底交替地浸没于所述纳米颗粒分散体和所述成分中的所述工艺被实施,使得由此所产生的所述薄膜具有 $\leq 45\text{nm}$ 、优选 $\leq 10\text{nm}$ 的平均厚度。

[0024] 在一个实施例中,由此所产生的所述薄膜具有 $\leq 41.5\text{nm}$ 、优选 $\leq 13\text{nm}$ 、更优选 $\leq 10\text{nm}$ 的平均厚度。

[0025] 在一个实施例中,交替浸没的所述工艺被执行 n 次,其中 n 是 ≤ 15 、优选 ≤ 10 、更优选 ≤ 5 的整数。

[0026] 在一个实施例中,所述基底另外还在所述表面上具有电极结构,并且所述薄膜被施加,使得该薄膜接触所述电极结构,在所述基底的所述表面上的所述纳米颗粒薄膜从而能够用作基于纳米颗粒薄膜的传感器。

[0027] 本发明目标还通过用于增强分析物用的基于纳米颗粒薄膜的传感器的敏感性和/或选择性的方法来解决,基于纳米颗粒薄膜的所述传感器包含有具有表面的基底,其中该表面具有其上的电极结构和分布于所述表面上的纳米颗粒,所述纳米颗粒至少部分地被嵌入在也位于所述表面上的不导电介质中或至少部分地被其包围,比如聚合物基体或有机链接剂分子或有机加帽配合基,基于纳米颗粒薄膜的所述传感器可以通过把所述基底交替浸没于包含所述不导电介质或能够产生所述不导电介质的成分中以及纳米颗粒的分散体中的工艺以及通过对所述工艺执行所定义的次数 n 而获得,其中 n 是从 1 到 50 的整数,所述方法包括以下步骤:

[0028] - 通过把所述基底交替浸没于所述成分中和所述分散体中的所述工艺而产生如上所定义的基于纳米颗粒薄膜的多个传感器,

[0029] - 为每个传感器对把所述基底交替浸没于所述成分中和所述分散体中的所述工艺执行 n 次,其中 n 是从 1 到 50 的整数,并且 n 对于每个传感器是不同的,使得基于纳米颗粒薄膜的所述传感器由于次数 n 而相互不同,其中在每个传感器的制造期间所述工艺被执行所述次数。

[0030] - 提供要探测的分析物或分析物混合物,

[0031] - 把每个所述传感器暴露于所定义的相同浓度的所述分析物或所述混合物,

[0032] - 测量每个所述传感器对所述所定义的相同浓度的所述分析物或所述混合物的响应,并比较所述传感器的响应,

[0033] - 根据所测量的响应的幅度或符号,从所述多个传感器中识别对于所述分析物和所述混合物最敏感和/或最有选择性的传感器。

[0034] 优选地,该方法包含至少一个以下另外的步骤:

[0035] - 通过在每个传感器制造期间所述交替浸没工艺所被执行的次数 n 来表征每个传感器,包括所述最敏感的和/或最有选择性的传感器,或者

[0036] - 通过其相应的纳米颗粒薄膜的平均厚度来表征每个传感器,或者

[0037] - 通过其相应的纳米颗粒薄膜的欧姆阻抗来表征每个传感器。

[0038] 在一个实施例中, n 是 1-20、优选 1-15、更优选 1-10,尤其优选 1-5 的整数。

[0039] 在一个实施例中,所述有机链接剂分子能够把所述链接剂分子结合到所述纳米颗粒,从而形成所链接 (interlink) 的纳米颗粒。

[0040] 在一个实施例中,所述有机链接剂分子能够把所述链接剂分子结合到所述纳米颗粒,并结合到所述基底。

[0041] 在一个实施例中,所述有机链接剂分子是双功能的或多功能的分子。

[0042] 在一个实施例中,所述纳米颗粒是金属纳米颗粒。

[0043] 本发明目标还通过纳米颗粒薄膜来解决,其中所述纳米颗粒薄膜通过根据本发明的方法来制造,并在所述纳米颗粒薄膜中已经有意地引入了结构不均匀性或不连续性。

[0044] 本发明目标还通过基于纳米颗粒薄膜的传感器来解决,其中该传感器通过根据本发明的方法来制造,并在其纳米颗粒薄膜中已经有意地引入了结构不均匀性或不连续性。

[0045] 本发明目标还通过基于纳米颗粒薄膜的传感器来解决,其中该传感器通过根据本发明的方法来制造或识别。

[0046] 本发明目标还通过根据本发明用于通过以下方式探测分析物或分析物混合物的薄膜的用途来实现:

[0047] - 把所述薄膜暴露于怀疑含有分析物或分析物混合物的介质中,

[0048] - 如果所述分析物或分析物混合物存在于所述介质中,那么通过与所述薄膜相接触的电极结构来测量所述薄膜对所述分析物或分析物混合物的响应,

[0049] - 根据所述所测量的响应来探测所述分析物或所述分析物混合物的存在或不存在。

[0050] 本发明目标还通过用于探测分析物或分析物混合物的方法来解决,所述方法包括:

[0051] - 提供根据本发明的传感器,

[0052] - 把所述传感器暴露于怀疑含有分析物或分析物混合物的介质中,

[0053] - 如果所述分析物或所述分析物混合物存在于所述介质中,那么测量所述传感器对所述分析物或所述分析物混合物的响应,

[0054] - 根据所述所测量的响应来探测所述分析物或所述分析物混合物的存在或不存在。

[0055] 在此所使用的术语“薄膜”指的是材料层,所述层不必是连续的。也就是说,这种薄膜在其结构上可以显示不连续性,并仍旧称为“薄膜”。术语在薄膜中“结构不均匀性或不连续性”指的是以下情形,即其中在这种薄膜中具有空间分离的纳米颗粒簇或单独的纳米颗粒,其可以利用或通过有机基体或有机链接剂分子的接合而被连接。在通过显示这种结构不均匀性或不连续性的所述薄膜的任何电子传输方面,在前述纳米颗粒簇内的电子传输并不局限于任何维,因此这些簇(cluster)有时还被称为“3D簇”或“3维簇”,而在这些簇之间的接合在此有时被称为“2D”或“1D”(“二维”或“一维”),表明电子传输在维上被限制于这些接合(junction)。前述的“结构不均匀性或不连续性”在此有时还被称为“横向不均匀性或不连续性”,表明它们存在于所述薄膜的主平面中。

[0056] 如在此所使用的,“基于纳米颗粒薄膜的传感器(nanoparticle filmbased sensor)”是用于探测化学品的传感器,优选地是化学电阻,其中该传感器的敏感元件是纳米颗粒薄膜。在优选的实施例中,在存在要探测的化学试剂的情况下该纳米颗粒薄膜的电导率变化。优选地,纳米颗粒薄膜是金属纳米颗粒薄膜。

[0057] 如果具有结构不均匀性或不连续性的这种薄膜在此关于其“平均薄膜厚度”予以

描述,那么这通常意味着是在所定义的面积上、优选在至少 $40 \mu\text{m}^2$ 的面积上不存在不连续性的位置处薄膜的平面高度。

[0058] 如在此所使用的,术语“逐层自组装 (layer-by-layer self-assembly)”意味着是一种工艺,其中基底被交替地浸没于纳米颗粒分散体中以及包含不导电介质的成分中(在该薄膜内的纳米颗粒应该至少部分地被其围绕或嵌入其中),或者浸没于能够产生不导电介质的成分中。该不导电介质可以是聚合物基体,或者有机链接剂分子或有机加帽配合基的网络,其用于把纳米颗粒相互链接和/或链接到该基底。

[0059] 在此所使用的“包含所述不导电介质的成分”意味着是在溶液或分散体中包含聚合物或其他有机化合物的成分,其中在该基底上的不导电介质将由其构成。如果这种成分“能够产生所述不导电介质”那么还可以指的是反应物的溶液或分散体,比如单体或链接剂前体分子,其可以相互反应用以所述不导电介质产生聚合物或有机链接剂。

[0060] 如在此所使用的,术语“纳米颗粒”意味着是平均尺寸为 $<1 \mu\text{m}$ 、优选 $\leq 500\text{nm}$ 、更优选 $\leq 300\text{nm}$ 、尤其优选 $\leq 100\text{nm}$ 、再优选 $\leq 10\text{nm}$ 以及最优选 $\leq 5\text{nm}$ 的颗粒。

[0061] 如在此所使用的,术语“双功能链接剂”、或“多功能链接剂”、或“有机链接剂”意味着是链接剂分子,其中存在能够把所述链接剂结合到纳米颗粒和/或该基底的至少两个独立的部位。“功能性”在这种意义上从而指的是结合两个纳米颗粒的能力。通过这种双功能或多功能链接剂,从而可以建立纳米颗粒的网络,其中所述纳米颗粒至少部分地相链接。这种“有机链接剂”可以包括胺、硫醇、巯基酰胺 (mercaptoamide-)、二硫代氨基甲酸盐 (dithiocarbamate-) 或二硫化物端基型单链有机分子、树状或超支化低聚物或聚合物。本领域技术人员知道如何实施“逐层自组装”,这比如已在 EP 1 215 485 中略为详细地进行了描述。在本发明中所使用的纳米颗粒优选地是金属纳米颗粒。形成纳米颗粒的优选材料是 Au、Ag、Pt、Pd、Cu、Co、Ni、Cr、Mn 和 Fe。还可以使用含有这些金属的组合(比如合金)的颗粒、或核/壳颗粒。还可以使用两种或多种金属颗粒的混合。

[0062] 在本申请中有时还参考“有机基体”,其中导电纳米颗粒可以被嵌入其中。这种“有机基体”是前述不导电介质的一个实施例。优选地,该有机基体是聚合物基体,意味着它由聚合物或聚合物混合物来制成。这种聚合物可以是绝缘或半导体聚合物。

[0063] 根据本发明的基底可以是具有适当表面的任何平面基底,比如玻璃、塑料、陶瓷或硅树脂。优选地,在这种基底上,通过光刻、印刷或冲压技术来制造电极结构。如果这种电极结构在所述基底上,那么纳米颗粒薄膜被施加到所述基底的表面,使得所述纳米颗粒薄膜与所述电极结构相接触。

[0064] 本领域技术人员知道有机链接剂分子和金属纳米颗粒的适当组合。适当的组合比如已经在 EP 1 215 485 中或 WO 99/27357 中被公开。另外,本领域技术人员知道金属颗粒和有机加帽配合基的适当的组合,这比如已经在 US 6773926 和 US 6841391 中进行了描述。

[0065] 在本申请中有时还参考“导电纳米复合材料”,其在此与“纳米颗粒薄膜,其中纳米颗粒至少部分地被嵌入到不导电介质中或至少部分地被其围绕”同义地被使用。

[0066] 发明人惊人地发现,仅通过改变纳米颗粒薄膜的结构和通过有意地在所述薄膜中引入结构不均匀性或不连续性就可以调节基于纳米颗粒薄膜的传感器的敏感性和选择性。比如,发明人发现,基于纳米颗粒薄膜的传感器对含硫的挥发性分析物 (VSC) 的敏感性很大程度依赖于纳米颗粒薄膜的横向均匀性和连续性。非常薄的不连续的薄膜(也即具有

≤ 10nm 平均厚度的薄膜) 具有低于 20ppb 的 VSC 探测极限, 其中该薄膜接近于传导渗滤阈值来运行。如在此所使用的, 术语“传导渗滤阈值 (conduction percolation threshold)”意味着是以下情形, 即纳米颗粒薄膜的导电特性被限制或被约束, 这是因为传导路径具有较大距离的簇到簇的接触, 由于它们的库伦阻塞特性或者由于接合尺寸连同在接合内的颗粒之间大的间隔, 所述较大距离的簇到簇的接触对于电荷传输是瓶颈接合。在不期望受任何理论束缚的情况下, 本发明人确信, 给该传感器投配分析物或具有分析物的混合物导致在接合的结构重排, 或者导致材料的容积变化, 并从而可以观测到在欧姆阻抗的变化 (减小或增加)。

[0067] 本发明人惊人地发现, 通过在纳米颗粒薄膜中有意地引入这种结构不均匀性或不连续性, 可以根据要探测的分析物或分析物混合物来调节该薄膜的敏感性和选择性。在优选的实施例中, 通过把纳米颗粒薄膜优选地通过逐层自组装而制得非常薄, 典型地 ≤ 20nm, 更典型地 ≤ 10nm, 来实现这种结构不均匀性或不连续性的引入。

[0068] 本发明提供基于纳米颗粒薄膜的传感器用于对分析物的痕量的高敏感探测, 所述分析物可以用作诸如胃肠道疾病、口臭、以及牙病的特定疾病的生物标志, 例如挥发性硫化物。而且, 根据本发明, 基于纳米颗粒薄膜的传感器的选择性可以针对单独的分析物或分析物混合物被调节。另外, 本发明不需要大量的化学合成工作, 并允许仅仅通过在其均匀性或不均匀性方面来控制纳米颗粒薄膜的结构而调节敏感性和选择性。另外, 本发明还允许制造具有增强的敏感性和可调节的选择性的在成分上相同而结构上不同的多个传感器, 也即具有所并入的不同量的不均匀性, 所述不同的传感器从而也可以组合为传感器阵列。根据本发明, 具有大量传感器的这种传感器阵列从而可以用于探测多种分析物或分析物混合物。

[0069] 如下描述优选的实施例:

[0070] 在此所提议的化学传感器包含沉积在基底上的少数纳米 (典型地 < 50nm, 优选地 ≤ 10nm) 薄的导电纳米复合材料层, 其中该基底具有电极结构以寻址复合材料。所述导电复合材料与液相中存在的分析物分子的交互导致在导电材料阻抗的变化。所测量的传感器信号是标准化的阻抗变化 $\Delta R/R_{ini} = (R_t - R_{ini})/R_{ini}$, 其中 R_{ini} 是在暴露于分析物之前的传感器阻抗, R_t 是在开始分析物暴露之后在时间 t 时的传感器阻抗。在这种意义上, 在此所提议的化学传感器是化学电阻。

[0071] 在图 1 中示出了该化学电阻的示意图。基底 (1) 可以是玻璃、塑料、陶瓷或硅基底, 在所述基底上通过光刻、印刷或冲压技术来制造电极结构 (2)。纳米复合材料 (3) 包括导电纳米颗粒, 所述导电纳米颗粒可以被嵌入到有机基体中, 或被覆盖有有机配合基分子, 或者与双功能或多功能有机分子相链接。导电纳米颗粒可以包括金属纳米颗粒 (如金、铂、银、金属合金或铁氧化物纳米颗粒)。有机基体可以包括绝缘或半导体聚合物。链接剂分子可以包括胺、硫醇、巯基酰胺、二硫代氨基甲酸盐或二硫化物端基型单链有机分子、树状或超支化低聚物或聚合物。为了探测硫醇, 链接剂分子应该具有链接端群 (linking terminal group), 其与金属颗粒形成比相应金属硫醇键弱的键 (bond)。纳米复合层可以通过溶液的自组装、喷射、丝网印刷、冲压或其他技术而被沉积。

[0072] 敏感层的重要特征是其结构的横向不均匀性和不连续性 (图 1a)。该纳米复合层包含空间分离的纳米尺寸的 3D 簇, 其可以与相同复合材料的较低维数接合 (2D 或 1D) 相连

接。在图 1b 中示出了这种薄膜的扫描电子显微图 (SEM)。典型地,所述 3D 簇不规则地分布在基底表面,并且接合的数目和长度是变化的。理论上,所述簇可以规则地分布在表面上,并且接合可以具有相同的长度和空间维数。这种结构延伸到微米范围,使得在电极之间的面积被纳米复合薄膜完全覆盖。

[0073] 当比如复合层的厚度下降,薄膜的不连续性增加;因此该薄膜结构的不连续性可以以这种方式来控制。可替代地,薄膜不连续性可以通过在表面图案化的基底上组装纳米复合薄膜、或使用印刷或冲压技术来以期望的结构图案沉积纳米复合导电层而被控制。比如,可以图案化基底表面,使得所述基底表面具有如下的区,其中比如使用氨基硅烷作为附着层,纳米颗粒优先结合,并具有如下的其他区,其中比如使用甲基硅烷作为附着层,纳米颗粒不结合。这种方法将会产生规则分布的导电纳米颗粒簇,其将通过线/区域来分隔,在所述线/区域中将不存在纳米颗粒。后者线/区域可以用作导电性调整低维接合。

[0074] 在投配分析物时,分析物分子扩散到 3D 簇中,并与 2D/1D 接合相交。通过该过程,接合的结构或簇之间的空间间隔、或二者都可以变化。这将导致敏感层阻抗的变化。

[0075] 电荷传输并从而薄膜的阻抗主要通过薄膜中沿导电路径的导电纳米颗粒之间的间隔而被确定。对于结构均匀的薄膜,具有不同颗粒间间隔的导电路径跨薄膜厚度而规则分布,如在图 2a 中示意性所示。在该情况下,由分析物所引起的结构变化并从而阻抗变化将在所有导电路径上被求平均。

[0076] 对于结构不均匀的薄膜,导电路径穿过具有不同维数的区域(图 2b)。应预期的是,较低维数的接合对薄膜阻抗的贡献将强于 3D 区域的贡献。这通过把具有不同厚度并从而具有不同横向均匀性的薄膜的阻抗相比较而被确定(比如参见表格 1)。

[0077] 由于低维接合对薄膜阻抗的增大的贡献,与在大的均匀薄膜中的相比,在不连续的薄膜中由分析物引起的结构变化(比如得自于可逆溶胀或不可逆颗粒重组)被预期是更强的。因此,在不连续的敏感层的情况下,对分析物的化学电阻响应预期是更强的。

附图说明

[0078] 此外,参考附图,其中

[0079] 图 1a) 示出基于纳米颗粒薄膜的传感器的示意性截面图,尤其示出了基于纳米颗粒薄膜的化学电阻的示意性截面图,所述化学电阻包含不均匀的、也即横向不连续的敏感纳米颗粒薄膜,和

[0080] 图 1b) 示出不连续纳米复合薄膜的典型的扫描电子显微图,

[0081] 图 2 示出了在 a) 横向均匀和连续的以及 b) 横向不连续的纳米复合薄膜中的导电路径的示意表示,

[0082] 图 3 示出在室温下对 a) 100ppb CH_3SH 以及 b) 40ppb H_2S 剂量的 AuPt 化学电阻响应,

[0083] 图 4 示出在室温下被投配 20ppb CH_3SH 的 AuPt 传感器的响应/阻抗相关性,

[0084] 图 5 示出不同厚度的 AuDT 化学电阻对浓度 5000ppm 的溶剂蒸气的响应;厚度的变化通过在薄膜制备期间改变沉积循环数来实现;在图形上通过每个传感器瞬变来示出相应的循环数。

具体实施方式

[0085] 另外还参照以下的例子,其中这些例子被给出用以举例说明,而不限制本发明。

[0086] 例子

[0087] 本发明中的方法通过以下的实验结果来论证。下面的例子说明,可以通过改变纳米复合层的不连续性的程度来影响对分析物的化学电阻响应的幅度(也即影响敏感性)和方向(也即影响选择性)。该实验结果通过使用化学电阻传感器来获得,其中所述化学电阻传感器包含金纳米颗粒(AuNP),所述金纳米颗粒与第一代聚乙烯(丙烯亚胺)树枝状聚合物(dendrimer)分子(P1)或与十二烷-二硫醇分子(DT)相链接。这些化学电阻下文文中分别被称为 AuP1 和 AuDT。

[0088] A) 导电复合材料的沉积

[0089] 传感器的制备通过逐层自组装来实现,如在 EP1215485 中所述。玻璃基底配备有交指型(interdigitated)电极结构(50 指对,20 μm 节距,1800 μm 重叠,100nm 指高度)。薄膜的厚度和结构不连续性通过实施不同次数的组装循环来进行控制。

[0090] B) 蒸汽敏感性测量

[0091] 如在 EP1215485 中所述来测量化学电阻的响应。给 AuP1 化学电阻投配(dose)浓度在 20 和 500ppb 之间的甲硫醇(CH_3SH)和硫化氢(H_2S),这使用商业渗透装置(AeroLaser GmbH, Garmish-Partenkirchen)来产生。AuDT 化学电阻被添加了浓度在 400 和 5000ppm 之间的甲苯、4 甲基 2 戊酮、1 丙醇和水的蒸汽,这使用商业气体混合设备(MCZ Umwelttechnik **Obermörlen**)来生成。

[0092] C) 结果

[0093] 例子 1:敏感性增强 \rightarrow 投配有 VSC 的 AuP1 传感器

[0094] 表格 1 总结了如前所述而制备的 AuP1 传感器的沉积条件和典型厚度和阻抗值。在组装循环数目降低时,纳米颗粒层的厚度和电导(=阻抗倒数)下降。这意味着在横向薄膜结构中增加的不连续性,这也通过 SEM 测量来确认。

[0095]

所实施的逐层沉积循环数	薄膜厚度*) nm	薄膜阻抗, kOhm
2	<5	>10000
3	5+/-3	1622+/-833
4	10+/-3	13.4+/-0.2
7	19+/-2	1.0+/-0.3
10	22+/-2	0.5+/-0.2

[0096] *) 在不连续薄膜情况下的厚度被定义为由至少 40 μm^2 的被覆面积所估计的 3D 簇的平均高度

[0097] 图 3 示出 AuP1 化学电阻对 100ppb CH_3SH 以及对 40ppb H_2S 的典型响应瞬变。随着纳米复合层厚度下降(也即薄膜的横向不连续性增加),传感器响应的大小增加。在降低组装循环数时,实现对 CH_3SH 的敏感性约 30 倍的增强,对 H_2S 的敏感性约 4 倍的增强。

[0098] 图 4 示出了实验获得的在初始薄膜阻抗 R_{ini} 与对 20ppb CH_3SH 的传感器响应之间的相关性。 R_{ini} 值的最佳范围在 $\sim 5\text{k}\Omega$ 与 $\sim 5\text{M}\Omega$ 之间,其中以良好的信/噪比获得对 VSC 的高敏感性。

[0099] 在该例子中,化学电阻对 VSC 的增加的敏感性可以归因于在不连续薄膜中在低维接合中的金属纳米颗粒的重排,其得自于把 VSC 不可逆地结合到颗粒表面并把 P1 链接剂与 VSC 分子相交换。

[0100] 例子 2:选择性调节 → 投配 VOC 和水蒸汽的 AuDT 传感器

[0101] 表格 2 总结了如前所述而制备的 AuDT 传感器的沉积条件和典型厚度和阻抗值。在组装循环数降低时,纳米颗粒层的厚度和电导 (=阻抗倒数) 这里再次下降。

[0102] 表格 2. AuDT 传感器的厚度和阻抗变化

[0103]

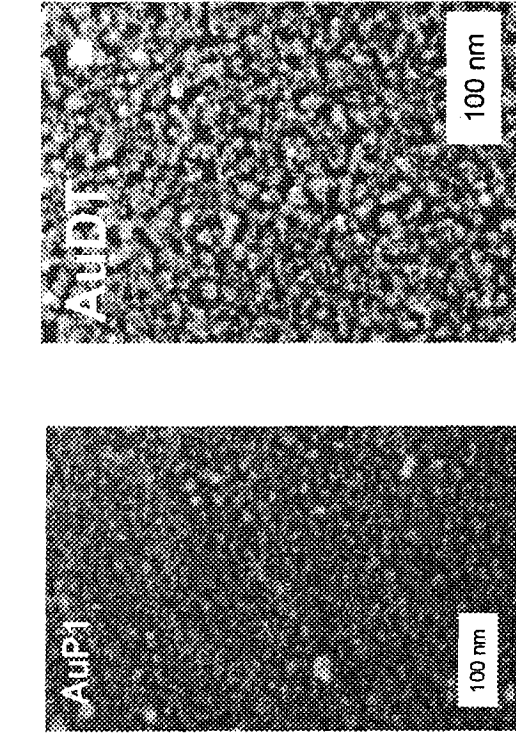
所实施的逐层沉积循环数	薄膜厚度*) nm	薄膜阻抗, kOhm
4	10.8	~ 14000
5	11.9	~ 107
8	20.5	~ 43
14	40.5	~ 17

[0104] *) 在不连续薄膜情况下的厚度被定义为由至少 $40 \mu\text{m}^2$ 的薄膜被覆面积所估计的 3D 簇的平均高度

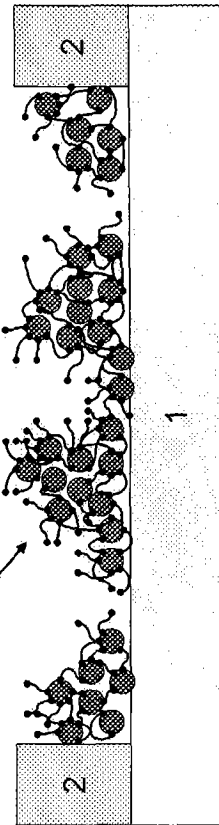
[0105] 图 5 示出了具有可变厚度的 AuDT 化学电阻相对溶剂蒸汽的投配的典型响应迹线。在薄膜厚度降低、也即薄膜不连续性增加后,化学电阻响应的方向从正(阻抗增加)变为负(阻抗下降)。

[0106] 在该例子中,化学电阻对 VOC 的响应通过在薄膜中在溶胀和电介质电容率变化之间相互影响而造成,其得自于 VOC 的可逆吸附。在厚的横向连续的薄膜溶胀的情况中,尤其在法向于薄膜平面的方向中,对传感器阻抗具有主要影响,并且在投配 VOC 时测量到正的传感器响应(也即阻抗增加)。在薄膜厚度降低时,形成横向不连续结构,其中在隔离的 3D 簇中可能的溶胀将不再决定薄膜电阻和传感器信号。由于围绕纳米颗粒的介质的电介质电容率增加,传感器对 VOC 的响应将变为负(也即阻抗下降)。这样,将能够改变传感器薄膜的厚度,并能够使用具有不同厚度的传感器阵列,以获得关于分析物电容率的信息。另外,还将能够基于成分相同的材料来建造传感器阵列,但仅仅通过改变敏感层的横向不连续性的程度而对分析物具有不同的响应图样(也即不同的选择性)。

[0107] 在本说明书、权利要求书和 / 或在附图中所公开的本发明的特征可以单独地以及以其任意组合是用于以不同形式实现本发明的素材。



b)



a)

1

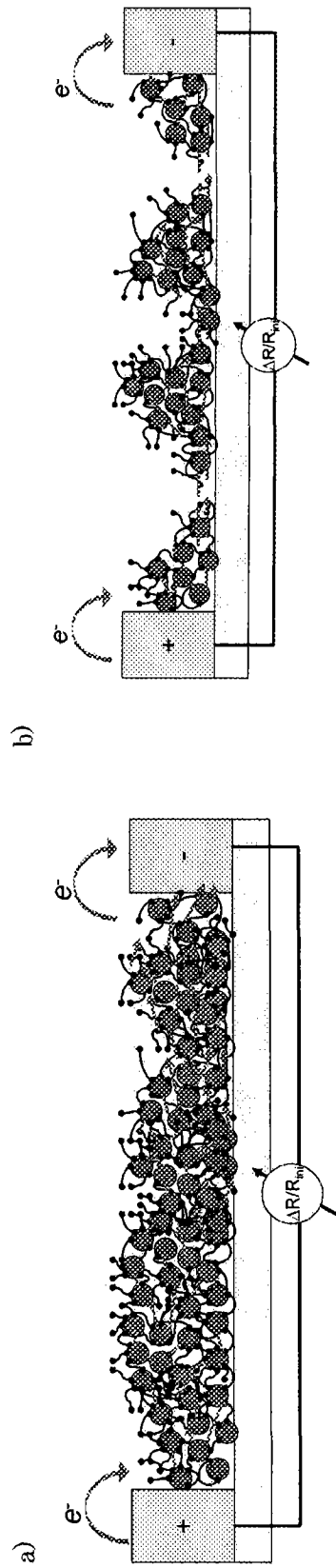


图 2

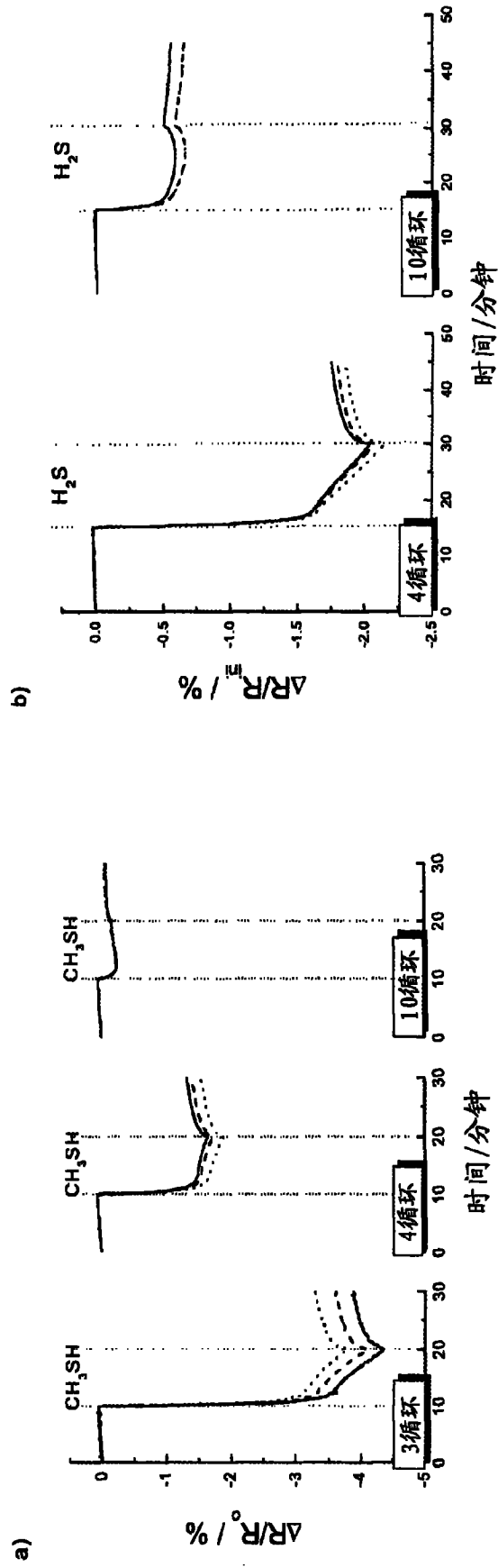


图 3

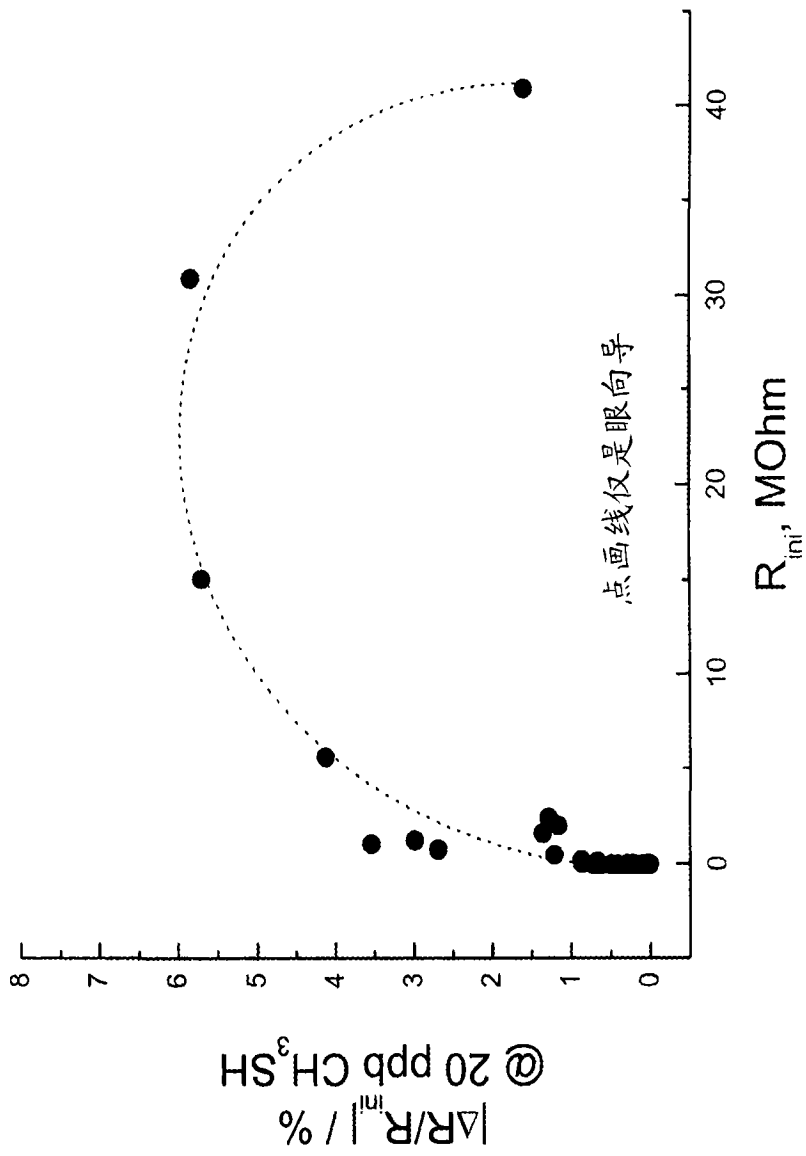


图 4

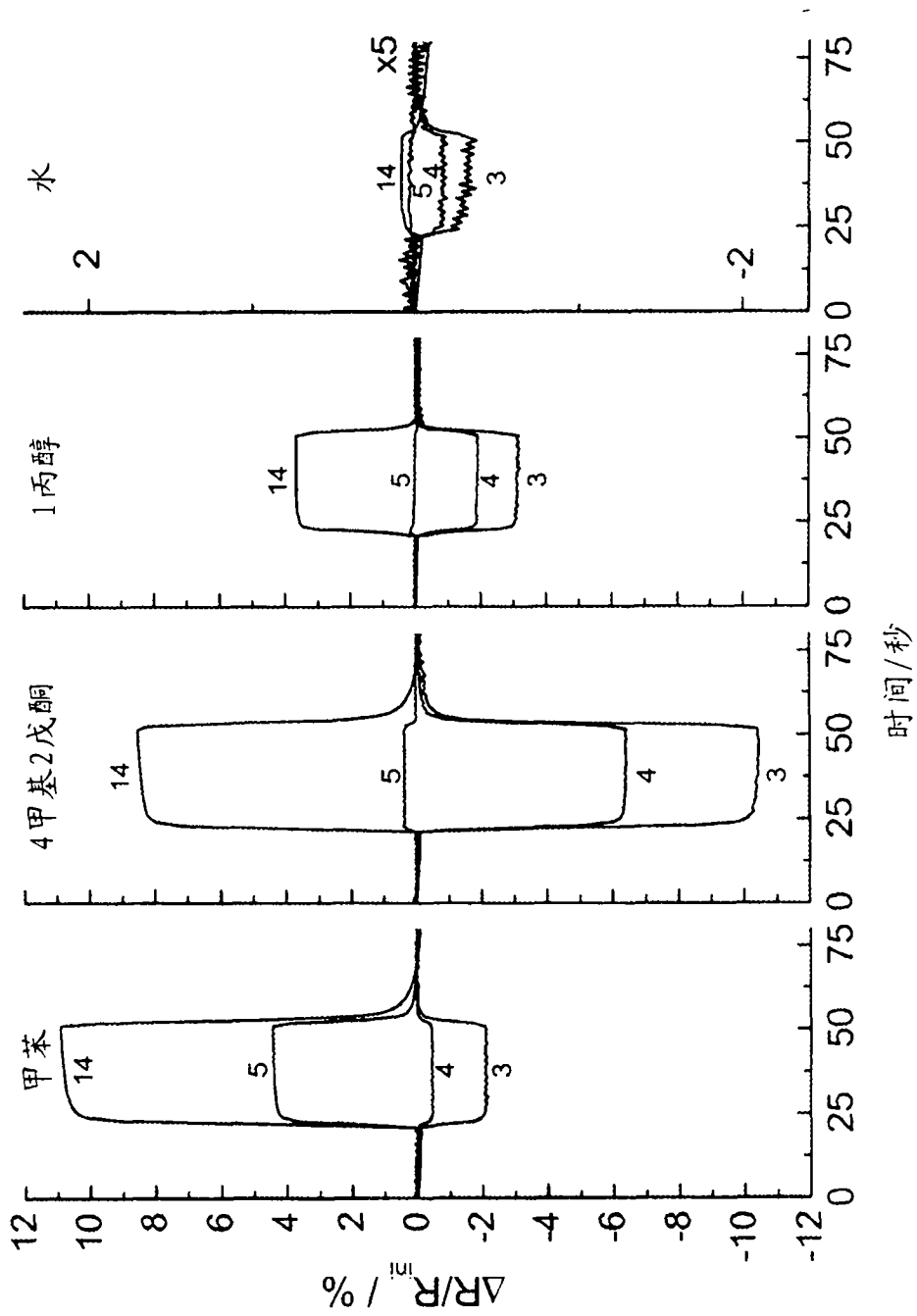


图 5