



(51) МПК
C01B 32/198 (2017.01)
B01J 19/12 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
G01N 33/50 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C01B 32/198 (2021.01); B01J 19/121 (2021.01); B82Y 30/00 (2021.01); G01N 33/50 (2021.01)

(21)(22) Заявка: 2019145364, 31.12.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 31.12.2019

Дата регистрации:
 19.04.2021

Приоритет(ы):
 (22) Дата подачи заявки: 31.12.2019

(45) Опубликовано: 19.04.2021 Бюл. № 11

Адрес для переписки:
 105005, Москва, ул. 2-я Бауманская, 5, стр. 1,
 ООО "МИЦ МГТУ ИМ. Н.Э. БАУМАНА",
 Комарову И.А.

(72) Автор(ы):
 Нелюб Владимир Александрович (RU),
 Орлов Максим Андреевич (RU),
 Калинин Александр Николаевич (RU),
 Бородулин Алексей Сергеевич (RU),
 Комаров Иван Александрович (RU),
 Антипова Ольга Михайловна (RU),
 Стручков Николай Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):
 Федеральное государственное бюджетное
 образовательное учреждение высшего
 образования "Московский государственный
 технический университет имени Н.Э.
 Баумана (национальный исследовательский
 университет)" (МГТУ им. Н.Э. Баумана) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: US 20170018712 A1, 19.01.2017. RU
 2701005 C1, 24.09.2019. RU 2648920 C1,
 28.03.2018. WO 2019169456 A1, 12.09.2019. KR
 1020150117945 A, 21.10.2015.

(54) Способ повышения стабильности и воспроизводимости электрофизических характеристик биологического сенсора

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при получении биологических сенсоров на основе восстановленного оксида графена. Способ формирования структуры восстановленного оксида графена включает подготовку подложки, формирование слоя оксида графена на поверхности подложки и последующее локальное восстановление заданной области оксида графена с помощью лазерного излучения. Формирование пленки оксида графена проводят на гибкой полимерной подложке в несколько итераций методом капельного нанесения раствора оксида графена. Формирование рисунка области восстановленного оксида графена осуществляют с помощью микросекундного лазера с длиной волны 442 нм мощностью 600 мВт. При этом

меняют флюенс лазера таким образом, чтобы получать слабовосстановленную проводящую область восстановленного оксида графена при малых значениях флюенса для формирования сенсорных структур и область с высокой степенью восстановления, более высокой проводимостью и структурированностью для использования в качестве проводников и межсоединений в гибких электронных схемах. Изобретение позволяет повысить стабильность и воспроизводимость электрических параметров биологических сенсоров на основе восстановленного оксида графена при обеспечении общего сопротивления проводящей области не более 50 кОм. 5 з.п. ф-лы, 1 пр., 4 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C01B 32/198 (2017.01)*B01J 19/12* (2006.01)*B82Y 30/00* (2011.01)*G01N 33/50* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C01B 32/198 (2021.01); B01J 19/121 (2021.01); B82Y 30/00 (2021.01); G01N 33/50 (2021.01)(21)(22) Application: **2019145364**, **31.12.2019**(24) Effective date for property rights:
31.12.2019Registration date:
19.04.2021

Priority:

(22) Date of filing: **31.12.2019**(45) Date of publication: **19.04.2021** Bull. № 11

Mail address:

**105005, Moskva, ul. 2-ya Baumanskaya, 5, str. 1,
OOO "MITS MGTU IM. N.E. BAUMANA",
Komarovu I.A.**

(72) Inventor(s):

**Nelyub Vladimir Aleksandrovich (RU),
Orlov Maksim Andreevich (RU),
Kalinnikov Aleksandr Nikolaevich (RU),
Borodulin Aleksej Sergeevich (RU),
Komarov Ivan Aleksandrovich (RU),
Antipova Olga Mikhajlovna (RU),
Struchkov Nikolaj Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Moskovskij gosudarstvennyj
tehnicheskij universitet imeni N.E. Baumana
(natsionalnyj issledovatel'skij universitet)"
(MGTU im. N.E. Baumana) (RU)****(54) METHOD FOR INCREASING THE STABILITY AND REPRODUCIBILITY OF THE ELECTRO-PHYSICAL CHARACTERISTICS OF A BIOLOGICAL SENSOR**

(57) Abstract:

FIELD: electronic circuits.

SUBSTANCE: invention can be used in the production of biological sensors based on restored graphene oxide. The method of forming the structure of the restored graphene oxide includes the preparation of the substrate, the formation of a layer of graphene oxide on the surface of the substrate, and the subsequent local restoration of a given area of graphene oxide using laser radiation. The formation of a graphene oxide membrane is carried out on a flexible polymer substrate in several iterations by the method of drip deposition of a graphene oxide solution. The pattern of the area of restored graphene oxide is formed using a microsecond laser with a wavelength of 442 nm and a power of 600

MW. In this case, the fluence of the laser is changed in such a way as to obtain a weakly restored conductive area of restored graphene oxide at low fluence values for the formation of sensor structures and an area with a high degree of restoration, higher conductivity and structuring for use as conductors and interconnects in flexible electronic circuits.

EFFECT: invention makes it possible to increase stability and reproducibility of the electrical parameters of biological sensors based on restored graphene oxide while providing a total resistance of the conducting area of no more than 50 kOhm.

6 cl, 1 ex, 4 dwg

Изобретение относится к биотехнологии, а именно к повышению стабильности и воспроизводимости электрических параметров биологических сенсоров на основе восстановленного оксида графена. Способ повышения стабильности и воспроизводимости характеристик биологического сенсора на основе восстановленного оксида графена включает формирование на полимерной подложке пленки оксида графена и дальнейшую локальную модификацию оксид-графеновой пленки по заданному рисунку с различными параметрами обработки чувствительной области и электропроводящего канала. Оксид-графеновая пленка формируется методами капельного, центрифужного или аэрозольного нанесения. При этом модификацию оксид графеновой пленки производят лазерным излучением с параметрами флюенса, существенно отличающимся в случае чувствительной области и проводящего электрода. Чувствительная область сенсора формируется с минимальными параметрами флюенса, что с одной стороны обеспечивает присутствие максимального количества кислородсодержащих функциональных групп, а с другой - формирование проводящих электрический ток каналов. Изобретение позволяет формировать биологические сенсоры с максимальной стабильностью параметров, а также обеспечить максимальную степень иммобилизации биочувствительных агентов за счет минимальной степени восстановления чувствительной области.

Известны способы модификации поверхности электромагнитным излучением от ультрафиолетового до инфракрасного диапазона, включая видимый свет, причем для модификации могут использоваться как некогерентные источники излучения, так и лазеры разного типа: как постоянного действия, так и импульсные, так и постоянного действия) с различными длинами волн и длительностью импульса. Также в целом описанные способы направлены на создания высокопроводящих и/или оптически прозрачных областей восстановленного оксида графена.

В работе [1] описан способ восстановления оксида графена с помощью сфокусированного пучка солнечного света, а также с помощью сфокусированного излучения лампы накаливания. При этом использовании солнечного света (длины волн 250 - 2500 нм) измеренная плотность потока излучения составляла от 1,77 до 2,03 Вт/см². При указанных значениях плотности потока температура за 1-2 с возрастает до 150-200°C. При этом в спектрах комбинационного рассеяния наблюдается наличие D-полосы (1360 см⁻¹), G-полосы (1570 см⁻¹) с соотношением ID/IG=0,20, что довольно близко к графиту (ID/IG=0,07) при этом проводимость таких образцов 1.494×10³ См/м, что также подобно графиту (10⁵ См/м) при этом проводимость оксида графена примерно на 8 порядков ниже (~10⁻⁵ См/м). Толщина графеновой пленки составляла от 0,9 до 1,4 нм. В случае с искусственным светом использовалась 100 Вт галогеновая лампа накаливания, излучение которой проходило через полосовой фильтр, обеспечивающий длины волн в области 580-700 нм. При этом мощность светового потока составила около 2 Вт. При таком воздействии температура в области облучения достигает 175°C, а пленка меняет свой цвет с черного на коричневый, как и в случае облучения солнечным светом. Однако, как можно судить из описания, недостатком такого метода является невозможность контроля параметров получаемого восстановленного оксида графена с высокой точностью и повторяемостью. Кроме того, световое пятно в данном случае имеет достаточно большие размеры, что не позволяет в полной мере обеспечить локализацию, и, например, интеграцию в микроэлектронные процессы. Кроме того, в данном случае отсутствует возможность контроля типа функциональных групп, присутствующих в областях восстановленного оксида графена.

В работе [2] описан способ формирования рисунка восстановленного оксида графена и метод производства электрической схемы на основе восстановленного оксида графена. Данные схемы за счет высокой прозрачности в первую очередь предлагаются для использования в сенсорных экранах. Пленка оксида графена наносится на
5 предварительно обработанную подложку методом спин-коатинга со скоростью вращения 400 - 700 об/мин. Для восстановления оксида графена в данном патенте используется 248 нм наносекундный лазер (длина импульса 20 нс, пятно прямоугольное размерами 10×10 мкм) при этом оптический коэффициент пропускания составляет
10 порядка 83% (на длине волны 555 нм) и проводимостью $7,142 \cdot 10^3$ См/м и толщина пленки при этом составляет 12,2 нм. Результаты восстановления оксида графена (при плотностях энергии 60-100 мДж/см²) в данном патенте описываются с помощью анализа спектров комбинационного рассеяния. Структурированность восстановленного оксида графена определялась по появлению 2D пика в спектрах комбинационного рассеяния.
15 Тем не менее, данный патент не лишен недостатков: в частности хотя появление 2D пика, говорящего о структуризации восстановленного оксида графена и отмечено, однако в явном виде не описано влияние наличия этого пика на свойства формируемой области восстановленного оксида графена и соотношения интенсивности пиков D, G и 2D, говорящие о возможности применения восстановленного таким способом оксида графена для более широкого спектра задач, чем сенсорные дисплеи. Кроме того,
20 ограничивают использование метода применение стеклянной подложки и относительно дорогого наносекундного лазера.

Наиболее близким к предлагаемому способу является способ, описанный в работе [3]. А именно способ создания проводящего и частично прозрачного слоя на основе
25 восстановленного оксида графена, включающий в себя нанесение слоя оксида графена на подложку и нагрев части слоя оксида графена с помощью лазерного излучения мощностью 0,036 Вт, которое вызывает химическое восстановление оксида графена до графена с сопутствующим уменьшением толщины пленки за счет абляции. Итогом такого подхода является получение слоя оксида графена с требуемыми параметрами
30 прозрачности и проводимости. Показана возможность регулирования получаемого сопротивления за счет изменения мощности лазера и времени воздействия в точке. Недостатком же указанной работы является направленность на получение таких электрофизических показателей как удельное электрическое сопротивление и оптический коэффициент пропускания, что является актуальным для создания прозрачных
35 проводящих покрытий, однако не решает задачу формирования трансдьюсера химических или биологических сенсоров.

Особенностями восстановления оксида графена в указанных патентах являются формирование пленки оксида графена из растворов с широким диапазоном толщин
40 получаемых пленок на различных подложках. При этом основное внимание уделяется проводимости (сопротивлению) формируемых областей восстановленного оксида графена.

Задачей предлагаемого изобретения является обеспечение формирования проводящей области восстановленного оксида графена с различным количеством остаточных функциональных, в частности карбоксильных, групп в разных местах проводящей
45 области. При этом общее сопротивление проводящей области должно составлять не более 50 кОм. Присутствие остаточных функциональных групп требуется для обеспечения в дальнейшем связывания чувствительных веществ с восстановленным оксидом графена, формируя, таким образом, трансдьюсер сенсора.

Для обеспечения локального восстановления оксида графена с целью формирования

проводящих областей в составе электронных устройств последний требуется нанести равномерным слоем на поверхность подложки.

Общая последовательность операций формирования области восстановленного оксида графена состоит из следующих шагов:

5 1) Предварительная механическая очистка подложки с помощью 2-пропанола (ОСЧ) с дальнейшей отмывкой в потоке деионизованной воды.

2) Сушка поверхности подложки в потоке очищенного воздуха или азота при давлении 1-3 атмосферы.

3) Подготовка раствора оксида графена заданной концентрации.

10 4) Нанесение раствора указанной концентрации. Число итераций и концентрация раствора выбираются исходя из требуемой толщины пленки и метода нанесения.

5) Термообработка (сушка) подложки с испарением растворителя.

6) Помещение подложки со сформированной пленкой в рабочую камеру установки лазерной модификации.

15 7) Локальное восстановление оксида графена при параметрах, обеспечивающих минимальную степень восстановления. Параметры лазерного излучения подбираются таким образом, чтобы с одной стороны обеспечить минимальную степень восстановления (что обеспечивает наличие большого числа функциональных групп), а с другой - чтобы обеспечить формирование проводящих каналов и минимальную
20 проводимость.

8) Локальное восстановление областей оксида графена с высокой степенью восстановления, причем данные области частично перекрывают область с минимальной степенью восстановления. Высокая степень восстановления обеспечивает высокую проводимость и повторяемость параметров проводимости при формировании больших
25 партий проводящих структур на основе восстановленного оксида графена.

9) Контроль степени восстановления оксида графена осуществляется одним или несколькими из приведенных методов: ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, измерения контактного угла смачивания.

30 В качестве подложки могут применяться как гибкие полимерные подложки, предпочтительно такие как полиэтилентерефталат (ПЭТ) или полиэтиленафталят (ПЭН), как обеспечивающие относительно высокие физико-механические и термические характеристики, так и твердые подложки, а именно, кремний с оксидным слоем, кварц или стекло. В качестве методов нанесения могут быть использованы методы капельного
35 нанесения (drop-casting), аэрозольного нанесения (spray-coating), центрифугирования (spin-coating) нанесение струйным принтером (inkjet printing) и т.д. с формированием пленки толщиной от 0,03 до 3 мкм. Для восстановления оксида графена могут применяться как лазеры постоянного действия, так и импульсные, причем длина импульса может варьироваться в широких пределах от микро до фемтосекунд.

40 Таким образом, предлагается способ формирования структуры восстановленного оксида графена, заключающийся в восстановлении пленок оксида графена с толщиной до 1000 нм с помощью микросекундного лазера с длиной волны 442 нм и мощностью 600 мВт. Формирование пленки оксида графена толщиной до 1000 нм на гибкой полимерной подложке производится в несколько итераций методом капельного
45 нанесения раствора оксида графена. Формирование рисунка области восстановленного оксида графена производится с помощью микросекундного лазера с длиной волны 442 нм мощностью 600 мВт, причем при формировании рисунка восстановленной области меняют флюенс лазера таким образом, чтобы получать слабовосстановленную

проводящую область восстановленного оксида графена при малых значениях флюенса и область с высокой степенью восстановления при максимальном значении флюенса. Восстановление проводится при условии воздействия одним импульсом в одной точке топологического рисунка. Минимальное значение величины флюенса 2,5 мкДж/см² позволяет обеспечить максимальное число функциональных групп, что требуется для формирования чувствительной области сенсорной структуры, тогда как максимальное значение флюенса 93,4 мкДж/см² обеспечивает максимальную структурированность области топологического рисунка, обеспечивая, таким образом высокую проводимость, требующуюся для создания проводников и межсоединений. Для минимизации возможных окислительных реакций восстановление проводят в среде инертного газа.

Краткое описание фигур.

Фигура 1. Фотография П-образных топологических рисунков заготовок сенсорных структур, где имеется слабовосстановленная область оксида графена (100), сильновосстановленная область оксида графена (101) с их перекрытием в области (102).

Фигура 2. Спектры комбинационного рассеяния от областей с минимальной (200) и максимальной (201) степенями восстановления.

Фигура 3. Гистограмма распределения сопротивления заготовок сенсорных структур при восстановлении оксида графена с небольшой степенью восстановления по всему топологическому рисунку (300) и с различной степенью восстановления (301).

Фигура 4. ИК-спектр области слабовосстановленного оксида графена.

В примере исполнения использовались ПЭТ подложки толщиной 175 мкм и размерами 40×40 мм. В примере исполнения пленка оксида графена была нанесена на гибкую подложку методом капельного нанесения с формированием пленки толщиной около 1 мкм. Толщина пленки имеет ограничение по минимальной толщине, которая составляет порядка 0,03 мкм, т.к. при применении 442 нм импульсного лазера при меньшей толщине пленки происходит не только абляция графенового материала, но и термическая деструкция и расплавление подложки.

В приведенном примере использовался импульсный микросекундный лазер с длиной волны 442 нм и мощностью 600 мВт. Размер лазерного пятна составлял 40×15 мкм, на одну точку приходился 1 импульс. Длительность импульса в случае минимальной степени восстановления составляла 2,5 мкс, что соответствует флюенсу 2,5 мкДж/см². В случае высокой степени восстановления длительность импульса составила 150 мкс, что соответствует флюенсу 93,4 мкДж/см². Конкретный топологический рисунок восстанавливаемых областей выбирается в зависимости от конкретной задачи и задаются в программах управления лазерными установками или в совместимых с такими программами графических редакторах.

После формирования пленки были сформированы П-образные топологические рисунки заготовок сенсорных структур, где перемычка восстанавливалась с минимальными параметрами флюенса, тогда как остальные области - с максимальным (фиг 1). Было проведено исследование свойств полученного материала, а именно степени графитизации наличия дефектов кристаллической решетки графена (которые включают в том числе функциональные группы) путем получения спектров комбинационного рассеяния от указанных областей (фиг 2). Также была измерена проводимость (сопротивление) сформированных областей как в случае восстановления всего топологического рисунка с одинаковым флюенсом, так и при восстановлении с различными перемычками и остальных областей с различными параметрами флюенса, приведенными ранее (фиг. 3). Из данных, приведенных на фиг. 3 следует, что при восстановлении перемычки при малом флюенсе, а также дальнейшем восстановлении

остальных областей топологического рисунка с частичным перекрытием слабо и сильно восстановленных областей сопротивление получаемых структур уменьшается на 2-3 порядка и составляет 4-12 кОм. При восстановлении с одинаковым флюенсом сопротивление структур составляет от 200 до 5000 кОм.

5 При анализе спектров комбинационного рассеяния была выявлена следующая корреляция сопротивления структуры и полученных КР-спектров: при наименьшем флюенсе спектр комбинационного рассеяния имеет вид, типичный для оксида графена со практически одинаковой интенсивностью D и G пиков, а также невыраженным 2D пиком (фиг. 2). В случае высокой степени восстановления интенсивность 2D пика
10 значительно возрастает, что говорит о формировании кристаллических структур, состоящих из нескольких слоев, в составе пленки восстановленного оксида графена (фиг. 2). Кроме того, уменьшается D пик, что типично для восстановленного оксида графена и говорит об удалении части дефектов, что в случае восстановленного оксида графена ведет к уменьшению количества кислородсодержащих функциональных групп
15 [4].

Присутствие функциональных групп можно опередить методом ИК-спектроскопии. На фиг. 4 приведены Фурье-ИК-спектры структуры сформированной при флюенсе 2,5 мкДж/см². На фиг. 4 виден отчетливый пик на ~1720 см⁻¹, отвечающий, согласно публикациям [5, 6] за карбоксильные группы.

20 Таким образом можно сказать, что при малых значениях флюенса возможно обеспечить формирование пленки восстановленного оксида графена, которая с одной сторон является проводящей, а с другой - имеет в своем составе функциональные, в частности карбоксильные, группы, что позволяет задавать параметры восстановления таким образом, чтобы получать области восстановленного оксида графена, пригодные
25 для использования в различных сенсорных структурах, где требуется ковалентное связывание чувствительного вещества с электропроводящей областью.

Источники информации

1. Патент США US 8828193 B2.
2. Патент США US 9099376 B1.
- 30 3. Патент США US 20170018712 A1 – прототип.
4. Simultaneous nanopatterning and reduction of graphene oxide by femtosecond laser pulses. Maren Kasischke, Stella Maragkaki, Sergej Volz, Andreas Ostendorf, Evgeny L. Gurevich. Applied Surface Science, 2018, vol.445, Pages 197-203.
5. Yan Cui, Young Hee Lee, Jung WoonYang. Impact of Carboxyl Groups in Graphene Oxide on Chemoselective Alcohol Oxidation with Ultra-Low Carbocatalyst Loading. Scientific Reports, 2017, vol. 7, Article number: 3146.
- 35 6. Akbar Bagri, Cecilia Mattevi, Muge Acik, Yves J. Chabal, Manish Chhowalla and Vivek B. Shenoy. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. Nature Chemistry, 2010, vol.2, pp.

40

(57) Формула изобретения

1. Способ формирования структуры восстановленного оксида графена, состоящий из подготовки подложки, формирования слоя оксида графена на поверхности подложки с последующим локальным восстановлением заданной области оксида графена с
45 помощью лазерного излучения, отличающийся тем, что формирование пленки оксида графена проводят на гибкой полимерной подложке в несколько итераций методом капельного нанесения раствора оксида графена, формирование рисунка области восстановленного оксида графена проводят с помощью микросекундного лазера с

длинной волны 442 нм мощностью 600 мВт, при этом при формировании рисунка восстановленной области меняют флюенс лазера таким образом, чтобы получать слабовосстановленную проводящую область восстановленного оксида графена при малых значениях флюенса для формирования сенсорных структур и область с высокой степенью восстановления, более высокой проводимостью и структурированностью для использования в качестве проводников и межсоединений в гибких электронных схемах.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в одной точке топологического рисунка производят воздействие одним импульсом.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что толщина пленки оксида графена составляет до 1000 нм.

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что используют минимальное значение величины флюенса $2,5 \text{ мкДж/см}^2$, которое позволяет обеспечить максимальное число функциональных групп.

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что используют значение флюенса $93,4 \text{ мкДж/см}^2$, что обеспечивает максимальную структурированность области топологического рисунка.

6. Способ по п. 1, отличающийся проведением восстановления в среде инертного газа.

25

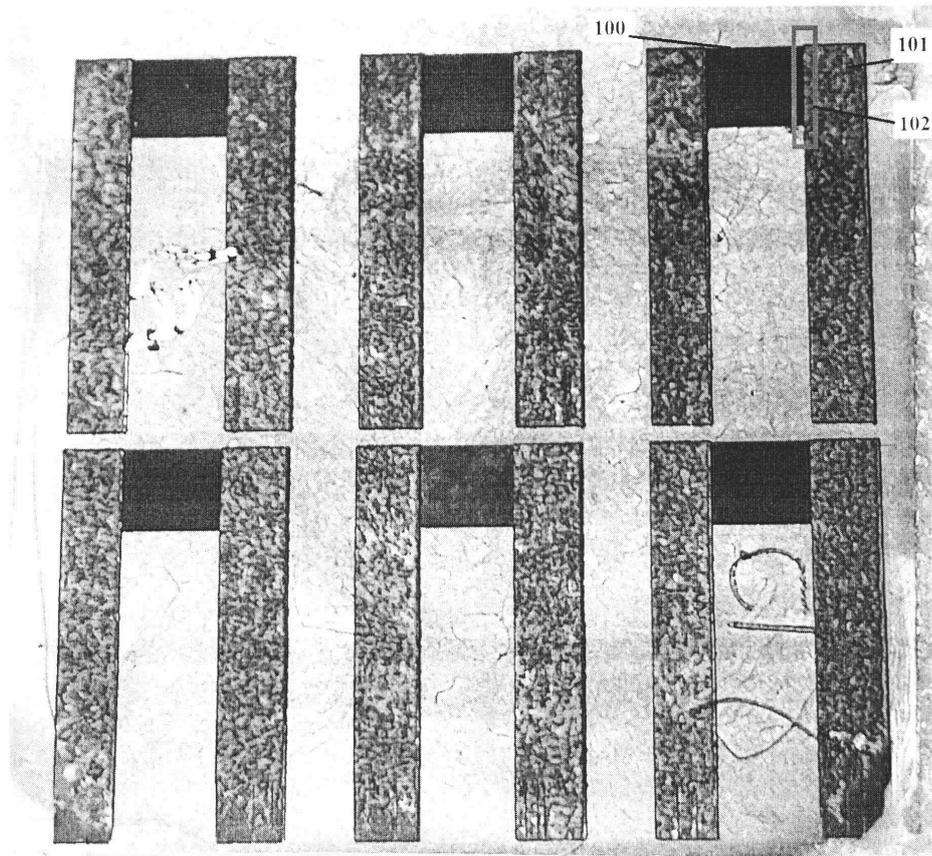
30

35

40

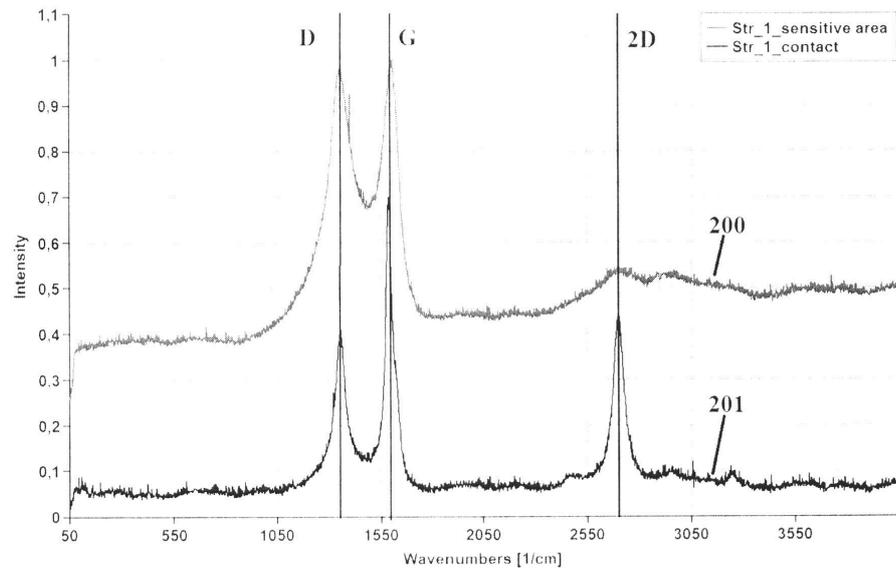
45

1

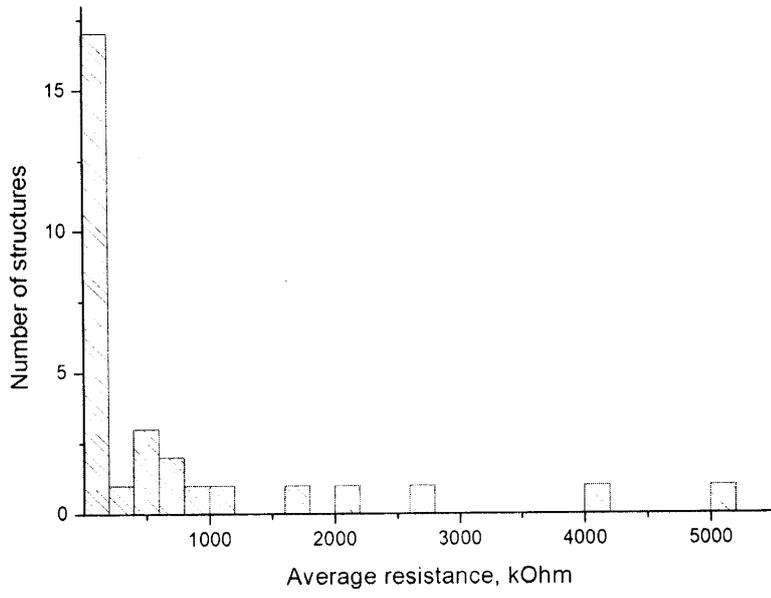


Фиг. 1.

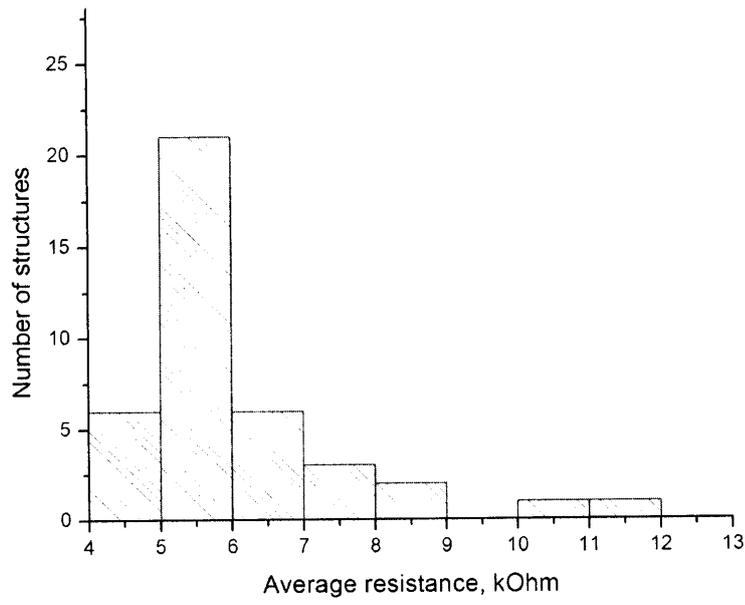
2



Фиг. 2

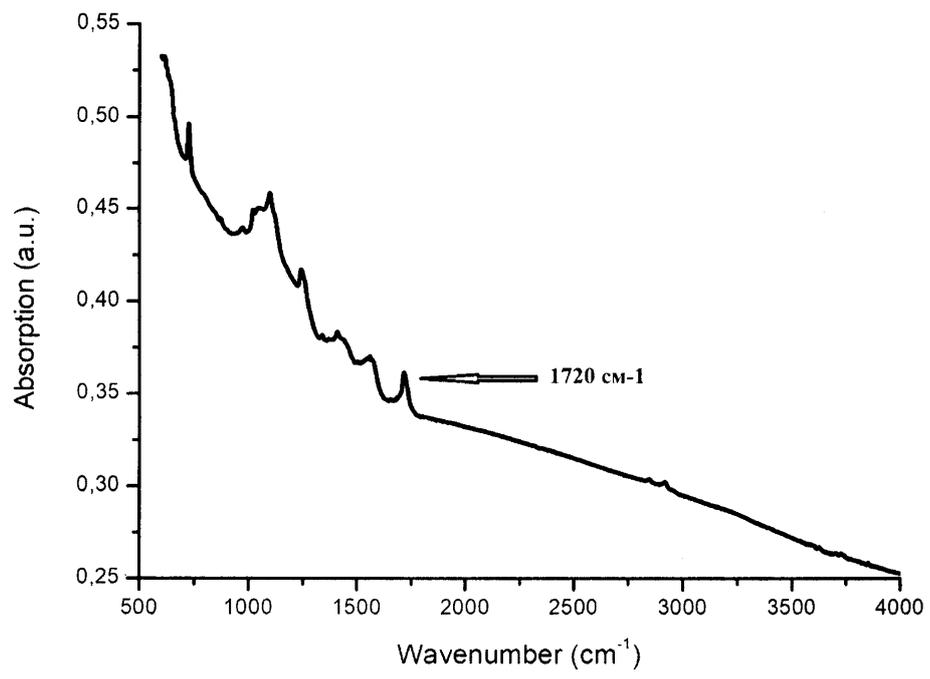


300



301

Фиг.3



Фиг. 4