

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **229704**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **417038**

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

(22) Data zgłoszenia: **29.04.2016**

(54)

Zintegrowana matryca czujników gazu

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

06.11.2017 BUP 23/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.08.2018 WUP 08/18

(73) Uprawniony z patentu:

**CENTRUM BADAŃ I ROZWOJU TECHNOLOGII
DLA PRZEMYSŁU SPÓŁKA AKCYJNA,
Warszawa, PL**

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KONSTANTY MARSZAŁEK, Kraków, PL
ARTUR RYDOSZ, Olszanica, PL**

(74) Pełnomocnik:

recz. pat. Adam Pawłowski

PL 229704 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest zintegrowana matryca czujników gazu.

Czujnik gazu to urządzenie służące do wykrywania obecności cząsteczek określonego gazu w badanej atmosferze. Znane są czujniki elektryczne, które generują elektryczny sygnał wyjściowy zależnie od mierzonego stężenia gazu. W zależności od zastosowanego w czujniku materiału gazoczułego, zmianom mogą ulec takie parametry tego materiału jak: przewodność elektryczna, różnica potencjałów, natężenie prądu, pojemność czy temperatura. Znane są matryce czujników gazu zawierające kilka pojedynczych czujników różnego typu, przykładowo do oznaczania stężenia składników mieszanin gazowych.

Zastosowanie czujników gazu jest szerokie. Czujniki gazu stosuje się między innymi jako detektory wycieku gazu w pomieszczeniach (kuchni, kotłowni), w których używany jest piec do spalania paliw stałych, gazowych, olejowych. Czujniki gazu są również wykorzystywane w celu określenia proporcji określonego gazu np. tlenu w mieszaninie gazów. W takim przypadku mogą być umieszczane w układzie wydechowym silnika spalinowego w celu określenia stężenia tlenu w spalinach. Czujniki gazu mogą być też używane jako analizatory powietrza wydychanego przez człowieka (analizatory oddechu).

Jednym ze znanych typów czujników gazu są elektrochemiczne czujniki gazu, w których na elektrodach zachodzi utlenianie lub redukcja analizowanego gazu, w wyniku czego pomiędzy końcami elektrod pojawia się siła elektromotoryczna, która jest mierzona, a jej wartość wskazuje na stężenie gazu.

Szczególnym przykładem takiego czujnika gazu jest sonda lambda, której budowa opiera się na ogniwie galwanicznym, którego jedna z elektrod umieszczona jest w kontakcie z mierzonym gazem (spalinami), a druga elektroda umieszczona jest w kontakcie z gazem referencyjnym (powietrzem). Na elektrodach ogniwa pojawia się napięcie, które wskazuje na różnicę w zawartości tlenu w spalinach i powietrzu. Aby uzyskać prawidłowe pomiary, czujnik należy podgrzać do temperatury ponad 300 stopni Celsjusza. Dlatego często czujniki gazu są wyposażone w grzejnik.

Innym typem czujników gazu są czujniki elektroniczne oparte na półprzewodnikowym materiale gazoczułym, jakim jest na przykład dwutlenek cyny. Przy wysokiej temperaturze (rzędu kilkuset stopni Celsjusza) pod wpływem gazu zmienia się opór właściwy dwutlenku cyny, co pozwala na obliczenie stężenia określonego gazu. Czujniki te również wyposażone są w grzejnik, który pozwala na uzyskanie określonej stałej temperatury podczas pomiaru.

Obecnie wiele rodzajów układów elektronicznych wykonuje się w technologii ceramicznej LTCC (Low Temperature Cofired Ceramic), czyli ceramiki współwypalanej niskotemperaturowe. Technologia ta polega na tworzeniu trójwymiarowych struktur układów elektronicznych na bazie sprasowanych i współwypalanych folii ceramicznych z nadrukowanymi warstwami funkcjonalnymi. Pozwala ona na zastosowanie elementów pasywnych oraz materiałów wysoko przewodzących, co umożliwi wytwarzanie monolitycznych, wielowarstwowych układów o wysokim stopniu złożoności, wysokiej gęstości upakowania, które charakteryzują się bardzo wysokim wskaźnikiem niezawodności. W efekcie technologia LTCC pozwala na większą minimalizację układów oraz większą elastyczność w projektowaniu różnorodnych struktur, na przykład umożliwia wykonywanie elementów wbudowanych (zagrzebanych) typu 2D i 3D.

Stosowane dotychczas rozwiązania w dziedzinie czujników gazów bazują na wykorzystaniu pojedynczych czujników na pojedynczych podłożach z różnymi związkami pełniącymi rolę warstw gazoczułych. Niestety, rozwiązania takie cechują się niską selektywnością, co skutkuje ograniczoną możliwością ich zastosowania. Jednym z powszechnych rozwiązań jest zastosowanie kilku czujników tworzących tzw. matrycę czujników. W takiej matrycy każdy czujnik jest częściowo selektywny, ale dzięki zastosowaniu kilku czujników wraz z cyfrową obróbką sygnałów można znacząco poprawić selektywność detekcji. Niestety, każdy czujnik pracuje jako osobne urządzenie, które wymaga doprowadzenia osobnych przewodów zasilających oraz przewodów pomiarowych. Ponadto, czujniki gazów na bazie tlenków metali pracują zwykle w podwyższonych temperaturach 300–500 stopni Celsjusza, konieczne jest więc dostarczenie odpowiedniej mocy do wytworzenia odpowiedniej temperatury pracy.

Przykład wykonania elementu elektronicznego w technologii ceramicznej LTCC jest przedstawiony w amerykańskim zgłoszeniu patentowym US20140071645A1. Element elektroniczny, zawierający nośnik ceramiczny oraz element półprzewodnikowy, jest przeznaczony do zastosowań w wysokich temperaturach (powyżej 250°C). Nośnik ceramiczny zawiera podłoże ceramiczne LTCC o ściśle

określonym składzie co powoduje, że właściwości elementu pozostają stałe nawet w temperaturze 500 stopni Celsjusza. Ścieżki przewodzące oraz elementy funkcjonalne (rezystory, kondensatory) mogą być umieszczone pomiędzy indywidualnymi warstwami ceramicznymi. Wiele warstw może być umieszczonych jedna na drugiej. Elementy półprzewodnikowe, znajdujące się na nośniku, oraz ich styki mogą znajdować się na przeciwległych stronach elementu elektronicznego. Elementy półprzewodnikowe oraz ich styki są połączone ze sobą za pośrednictwem ścieżek. Dodatkowo w przypadku zastosowania takiego komponentu w czujniku gazu, w nośniku ceramicznym może być umieszczona grzałka, znajdująca się pod elementami półprzewodnikowymi. W zależności od wykonania, wiele elementów półprzewodnikowych może być umieszczonych na nośniku. Jednak poszczególne elementy półprzewodnikowe są umieszczone na jednolitej warstwie, w związku z tym w przypadku zastosowania wielu elementów grzewczych, mogłyby one interferować ze sobą zaburzając prawidłowe pomiary.

Przykład matrycy czujników gazu przedstawiony jest w amerykańskiej publikacji patentowej US4584867(A). Składa się on z określonej ilości czujników, które zmieniają swoje właściwości elektryczne pod wpływem temperatury. Takie czujniki są używane do selektywnego wykrywania składników mieszaniny gazowej. Czujniki są umieszczone na odpornym na temperaturę izolatorze termicznym. Każdy czujnik jest przystosowany do wykrywania określonego rodzaju gazu dzięki zastosowaniu różnych materiałów z jakich jest wykonany oraz dostosowaniu indywidualnej temperatury jego pracy. Urządzenie grzewcze w matrycy jest umieszczone pod czujnikami pomiędzy dwoma warstwami izolatorów elektrycznych. Umieszczenie urządzenia grzewczego stycznie pomiędzy dwoma warstwami może wpływać na dodatkowe straty energii związane z nagrzewaniem się warstw. Gaz, który jest mierzony, przepływa przez kanał wzdłuż którego rozmieszczone są czujniki, a więc pomiar następuje sekwencyjnie. Tak więc, parametry gazu (jego temperatura, a nawet skład) mogą się zmieniać podczas pomiaru przez kolejne czujniki, co prowadzi do niedokładności w wynikach pomiaru.

Celowym byłoby więc zaprojektowanie monolitycznej matrycy czujników gazu o takiej budowie, która pozwoli dodatkowo zmniejszyć pobór mocy oraz zapewni powtarzalne i dokładne wyniki pomiarów.

Przedmiotem wynalazku jest zintegrowana matryca czujników gazu charakteryzująca się tym, że ma postać monolitycznej matrycy czujników gazu wykonanej w technologii niskotemperaturowej współwypalanej ceramiki (ang. Low Temperature Cofired Ceramic, LTCC), zawierającej wiele warstw ceramicznych, przy czym jedna z warstw wewnętrznych zawiera rozsunięte względem siebie ramiona stanowiące mostki termiczne, na których po jednej stronie osadzone są czujniki gazu, a po drugiej stronie osadzone są grzejniki czujników gazu, przy czym w co najmniej jednej warstwie pomiędzy czujnikami gazu a otoczeniem zewnętrznym znajdują się przelotowe otwory doprowadzające gaz do czujników, a ponadto w co najmniej jednej warstwie stycznej do grzejników znajduje się komora powietrzna.

Korzystnie, komora powietrzna znajduje się w co najmniej dwóch warstwach.

Korzystnie, w warstwach pomiędzy warstwą z mostkami termicznymi, a warstwą zewnętrzną znajdują się otwory, w których przebiegają elektrody sygnałowe czujników oraz elektrody prądowe grzejników, zakończone elektrodami przyłączeniowymi na zewnątrz warstwy zewnętrznej.

Korzystnie, grzałki czujników skrajnych w trakcie działania matrycy czujników podgrzewają czujniki skrajne do temperatur niższych niż temperatury, do których są podgrzewane czujniki środkowe.

Korzystnie, warstwa zewnętrzna z otworami przelotowymi ma większą odporność na działanie żrących związków chemicznych niż pozostałe warstwy.

Korzystnie, współczynnik przewodnictwa materiału matrycy LTCC wynosi od 2 do 3 W/mK.

Przedmiot wynalazku został przedstawiony w przykładzie wykonania na rysunku, na którym:

Fig. 1 przedstawia matrycę czujników gazu według wynalazku w widoku z góry;

Fig. 2 przedstawia przekrój poprzeczny A-A matrycy z fig. 1;

Fig. 3 przedstawia przekrój poprzeczny matrycy z fig. 1 w osi poziomej;

Fig. 4 przedstawia matrycę czujników gazu z fig. 1 w widoku z dołu.

Fig. 1 przedstawia zintegrowaną matrycę czujników gazu według wynalazku. W przedstawionym przykładzie wykonania matryca posiada cztery czujniki gazu 22A-22D. Możliwe jest zintegrowanie dowolnej ilości czujników w jednej matrycy, korzystnie o liczbie będącej wielokrotnością liczby cztery. Czujniki gazu 22A-22D mogą być czujnikami rezystancyjnymi.

Detekcja gazów jest ściśle związana z rodzajem użytych warstw gazoczułych w czujnikach gazu 22A-22D i może być zmienna, korzystnie gdy warstwy bazują na tlenkach metali, przykładowo WO_3 ,

ZnO, SnO₂, CuO, TiO₂, ale mogą to być również związki organiczne, np. na bazie ftalocyjaniny CuPc, PbPc itp.

Fig. 2 przedstawia przekrój poprzeczny matrycy czujników, na którym pokazane są kolejne warstwy matrycy. W wierzchniej warstwie ceramicznej 11 rozmieszczone są otwory (okna) 21, przez które gaz dostaje się do czujników gazu 22A-22D. Tak więc, pomiar atmosfery gazowej przez poszczególne czujniki 22A-22D może odbywać się w sposób bezpośredni, równoległy i jednoczesny. Czujniki gazu 22A-22D naniesione są na drugą warstwę ceramiczną 12 ukształtowaną w postaci mostka ceramicznego, na którym z jednej strony znajduje się czujnik gazu 22, a z drugiej strony grzejnik warstwowy w kształcie meandry 23, o powierzchni zasadniczo odpowiadającej powierzchni czujnika gazu 22 podgrzewanego przez ten grzejnik. Na górnej powierzchni ramion mostka 30 naniesione są elektrody sygnałowe 24 czujnika 22, natomiast na spodniej powierzchni naniesione są elektrody prądowe 25 grzejnika 23. Kolejne warstwy ceramiki 13, 14, 15 stanowią podporę konstrukcji. Posiadają one pionowe otwory 27 dla elektrod sygnałowych 24 czujnika 22 i pionowe otwory 28 elektrod prądowych 25 grzejnika 23. Kolejne warstwy ceramiczne 16, 17, 18 stanowią podstawę całej konstrukcji i posiadają otwory 27, 28 współśrodkowe z otworami 27, 28 w warstwach 13, 14, 15, przez które przeprowadzone są elektrody czujnika i grzejnika, korzystnie w postaci pasty przewodzącej, zakończone elektrodami przyłączeniowymi 29. Pomiędzy warstwami 13 oraz 16 znajduje się komora powietrzna 26 będąca izolatorem cieplnym pomiędzy grzałkami 23A-23D. Komora 26 ogranicza straty związane z rozpraszaniem się ciepła na kolejne warstwy. W związku z tym, ciepło generowane przez grzejniki 23A-23D jest w większym stopniu przekazywane przez mostki 30A-30D do czujników 22A-23D niż w przypadku rozwiązań, w których grzejnik umieszczony jest styknie pomiędzy dwoma pełnymi warstwami izolacyjnymi/ceramicznymi. Ponadto, komora powietrzna 26 ułatwia utrzymanie ściśle ustalonej temperatury dla poszczególnych czujników.

Fig. 3 przedstawia przekrój matrycy z fig. 1 w widoku od góry na warstwę 12, na którym widać konstrukcję ramion 30A-30D mostka 30 w warstwie 12 oraz rozmieszczenie czujników 22A-22D. W przekroju widoczne są również otwory 28 dla elektrod sygnałowych. Czujniki 22A-22D są umieszczone na warstwie 12, która nie tworzy jednolitej powierzchni pomiędzy czujnikami 22A-22D, lecz tworzy jedynie ramiona 30A-30D, co zapobiega bezpośredniemu przenikaniu ciepła pomiędzy poszczególnymi parami czujnik/grzejnik.

Fig. 4 przedstawia matrycę czujników gazu z fig. 1 w widoku od dołu. Na spodniej warstwie 18 matrycy znajdują się elektrody przyłączeniowe 29 do elektrod sygnałowych 24 oraz prądowych 25. Wyprowadzenie elektrod przyłączeniowych 29 w postaci styków na jednej warstwie pozwala na łatwą integrację matrycy czujników gazu z układami cyfrowymi koniecznymi do zapewniania odpowiedniego wzmocnienia sygnału i dalszej jego obróbki cyfrowej, co z kolei przekłada się na zwiększenie szybkości odpowiedzi czujników i ograniczenie konieczności rozbudowy układu cyfrowego, co ma miejsce w przypadku matryc opartych na pojedynczych czujnikach.

Matryca może być więc w bezpieczny sposób połączona z elektroniką pomiarową po tzw. „zimnej” stronie elektrod, tworząc układ typu LoC (ang. Lab on Chip), w którym wszystkie niezbędne elementy elektroniczne, takie jak mikroprocesory (do analiz) wykonane są w technologii krzemowej, korzystnie CMOS lub SOI i w bezpieczny sposób połączone z matrycą. Dzięki zastosowaniu komory grzewczej 26 stanowiącej izolator termiczny oraz LTCC, niskiej przewodności i odpowiednia liczba warstw od części pomiarowej do części elektrodowej, uzyskuje się zabezpieczenie termiczne zintegrowanej matrycy od strony elektrod przyłączeniowych 29, tak że elementy elektroniczne mogą pracować w bezpiecznych temperaturach (przykładowo, poniżej 40°C), znacznie niższych od temperatury pracy czujników (zwykle 250–500°C).

Komora 26 nie separuje więc oddziaływania czujników 22A-22D pomiędzy sobą, lecz jest elementem stabilizującym i izolatorem termicznym. Powoduje to ograniczenie niezbędnej mocy grzewczej – wszystkie czujniki 22A-22D ogrzewają powietrze w komorze 26 i jedynie poprzez doregulowanie własnymi grzejnikami 23A-23D ustawiają odpowiednią temperaturę własnej pracy. Dogrzewanie pokrywa straty ciepła związane z konwekcją i przewodnictwem. Matryca może być z materiału LTCC o niskim współczynniku przewodnictwa, korzystnie w zakresie od 2 do 3 W/mK.

Wskazane jest, aby czujniki rozmieścić tak, aby czujniki podgrzewane do wyższych temperatur były rozmieszczone jako czujniki środkowe (przykładowo, 22B, 22C), a czujniki podgrzewane do niższych temperatur były rozmieszczane jako czujniki skrajne (przykładowo, 22A, 22D).

Warstwa zewnętrzna 11 może być warstwą o większej odporności na działanie żrących związków chemicznych (przykładowo, NO+H₂O (para wodna)), niż pozostałe warstwy, gdyż pozostałe war-

stwy mogą być umieszczone w obudowie chroniącej je przed działaniem tych związków, a jedynie warstwa zewnętrzna 11 może mieć styczność z badanym otoczeniem.

Czujniki mogą być przyłączone do układów obliczeniowych, w których zastosowane mogą być różnego rodzaju algorytmy rozpoznawania wzorca (ang. pat tern recognition) i analizy głównych składowych (ang. Principal Component Analysis, PCA).

Znane czujniki charakteryzują się w różnych temperaturach maksimumi czułości dla różnych gazów, mogą być to dwa lub trzy maksima, lub nawet więcej maksimów, w zależności od rodzaju użytego materiału i technologii wykonania. Modulacja termiczna polega na tym, że ogrzewa się czujnik do temperatury, w której występuje maksimum czułości dla badanego gazu i bada się sygnał czujnika – jeśli sygnał jest obecny, to gaz występuje i dokonuje się pomiaru stężenia. Jeśli natomiast brak jest sygnału, to wskazuje to na to, że gazu nie występuje lub jego stężenie jest poniżej progu czułości czujnika. Następnie podgrzewa się czujnik do kolejnej temperatury, w której występuje maksimum czułości dla kolejnego gazu i analogicznie analizuje się poziom sygnału. A zatem, zmiany (modulacje) temperatury od początkowej do końcowej pozwalają znaleźć sygnały pochodzące od badanych przez dany czujnik gazów. Analogicznie postępuje się z pozostałymi czujnikami, które mogą mierzyć inne gazy. Jeśli więc stosuje się czujniki posiadające dwa maksima, to jednym czujnikiem mierzy się stężenie dwóch gazów, a więc przy macierzy n czujników zmierzyć można stężenie $2 \cdot n$ gazów. Jeśli jeden z czujników wyznaczy się jako czujnik referencyjny, to możliwy jest pomiar stężenia $2 \cdot n - 2$ gazów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Zintegrowana matryca czujników gazu, **znamienna tym**, że ma postać monolitycznej matrycy czujników gazu wykonanej w technologii niskotemperaturowej współwypalanej ceramiki (ang. Low Temperature Cofired Ceramic, LTCC), zawierającej wiele warstw ceramicznych (11-18), przy czym jedna z warstw wewnętrznych (12) zawiera rozsunięte względem siebie ramiona stanowiące mostki termiczne (30A-30D), na których po jednej stronie osadzone są czujniki gazu (22A-22D), a po drugiej stronie osadzone są grzejniki (23A-23D) czujników gazu (22A-22D), przy czym w co najmniej jednej warstwie (11) pomiędzy czujnikami gazu (22A-22D) a otoczeniem zewnętrznym znajdują się przelotowe otwory (21) doprowadzające gaz do czujników (22A-22D), a ponadto w co najmniej jednej warstwie (13-15) stykowej grzejników (23A-23D) znajduje się komora powietrzna (26).
2. Zintegrowana matryca według zastrz. 1, **znamienna tym**, że komora powietrzna (26) znajduje się w co najmniej dwóch warstwach (13-15).
3. Zintegrowana matryca według dowolnego z wcześniejszych zastrzeżeń, **znamienna tym**, że w warstwach (12-18) pomiędzy warstwą (12) z mostkami termicznymi (30A-30D), a warstwą zewnętrzną (18) znajdują się otwory (27, 28), w których przebiegają elektrody sygnałowe (27) czujników (22A-22D) oraz elektrody prądowe (28) grzejników (23A-23D), zakończone elektrodami przyłączeniowymi (29) na zewnątrz warstwy zewnętrznej (18).
4. Zintegrowana matryca według dowolnego z wcześniejszych zastrzeżeń, **znamienna tym**, że grzałki (23A, 23D) czujników skrajnych (22A, 22D) w trakcie działania matrycy czujników podgrzewają czujniki skrajne (22A, 22D) do temperatur niższych niż temperatury, do których są podgrzewane czujniki środkowe (22B, 22C).
5. Zintegrowana matryca według dowolnego z wcześniejszych zastrzeżeń, **znamienna tym**, że warstwa zewnętrzna (11) z otworami przelotowymi (21) ma większą odporność na działanie żrących związków chemicznych niż pozostałe warstwy.
6. Zintegrowana matryca według dowolnego z wcześniejszych zastrzeżeń, **znamienna tym**, że współczynnik przewodnictwa materiału matrycy LTCC wynosi od 2 do 3 W/mK.

Rysunki

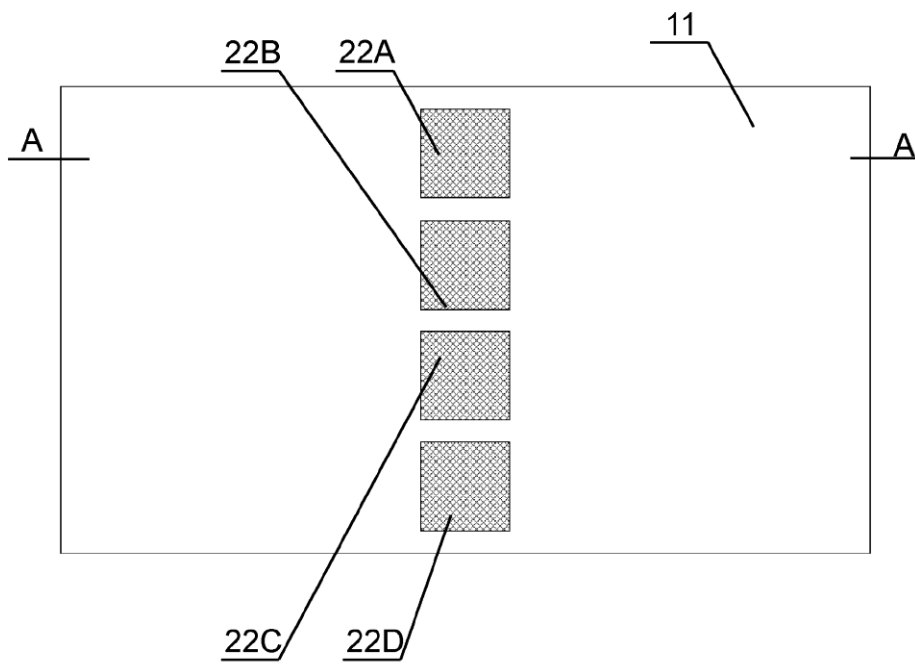


Fig. 1

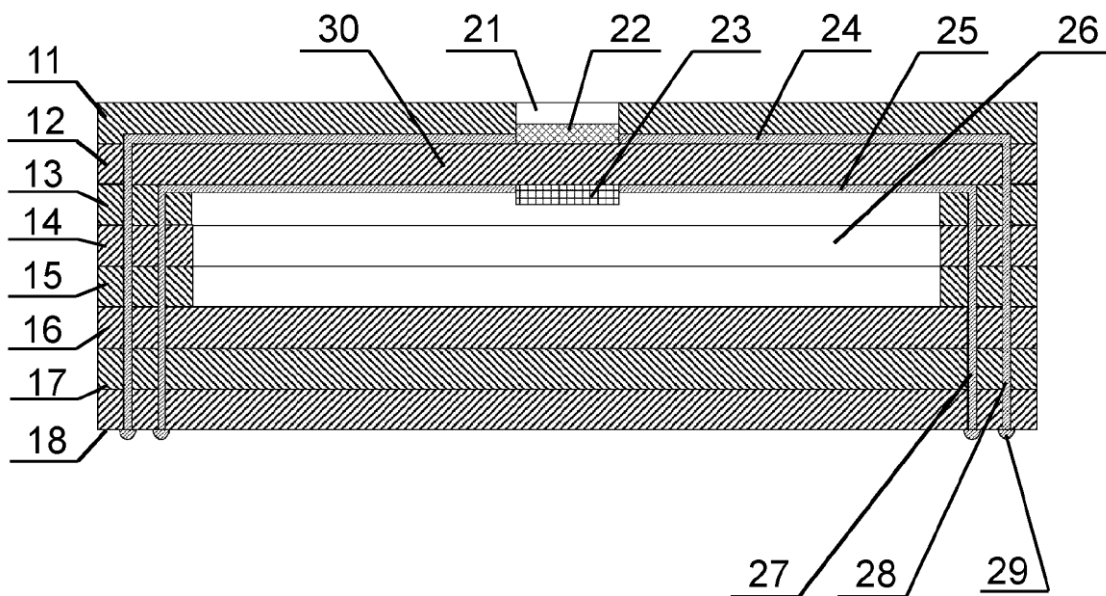


Fig. 2

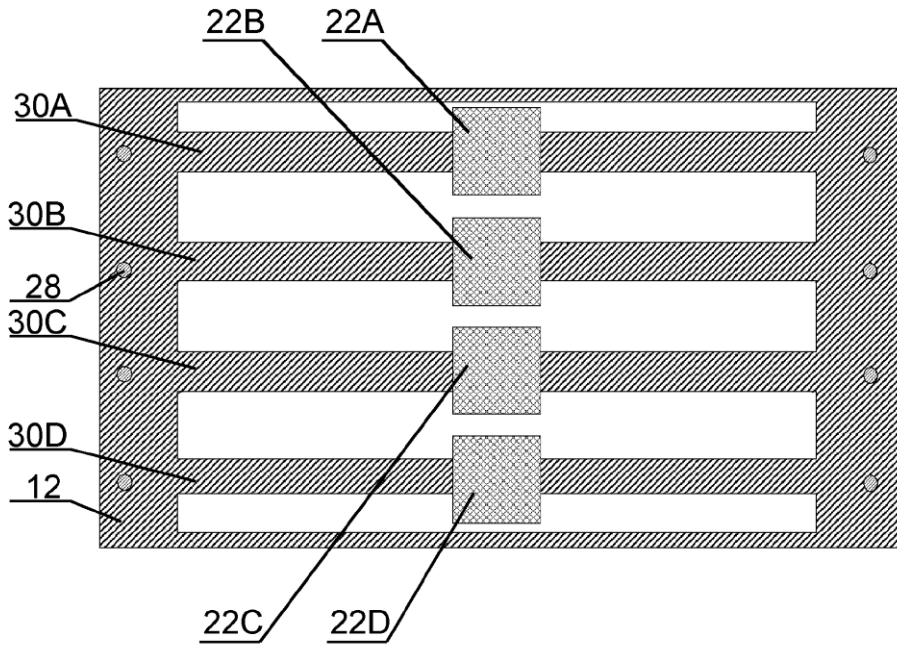


Fig. 3

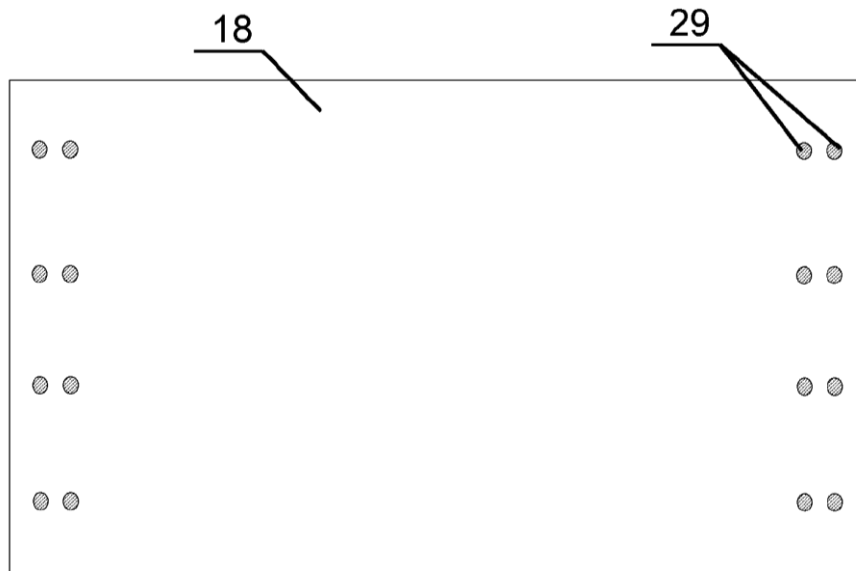


Fig. 4

