

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

308 162

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

B05D 1/32 (2006.01)
B05D 1/12 (2006.01)
B05D 5/08 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2019-148**
(22) Přihlášeno: **13.03.2019**
(40) Zveřejněno: **29.01.2020**
(Věstník č. 5/2020)
(47) Uděleno: **18.12.2019**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **29.01.2020**
(Věstník č. 5/2020)

(56) Relevantní dokumenty:

RUSINQUE, Hector, et al. Numerical study of the controlled electrodeposition of charged nanoparticles in an electric field. Journal of Aerosol Science, 2019, 129: 28-39; ISSN: 0021-8502; FUKUMORI, Kanta, et al. Focused Deposition of Nanoparticles on Polymer Film with an Improved TSI-Nanoparticle Sampler (Model 3089). Aerosol Science and Technology, 2015, 49.6: 363-370; ISSN: 0278-6826; DAI, Xiaoshu; KNUPP, Sarah A.; XU, Qiaobing. Patterning nanoparticles in a three-dimensional matrix using an electric-field-assisted gel transferring technique. Langmuir, 2012, 28.5: 2960-2964; ISSN: 0743-7463; LEE, Heechul, et al. Focused patterning of nanoparticles by controlling electric field induced particle motion. Applied Physics Letters, 2009, 94.5: 053104; ISSN: 0003-6951.

(73) Majitel patentu:

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích,
České Budějovice, České Budějovice 2, CZ
Univerzita Karlova, Praha 1, Staré Město, CZ

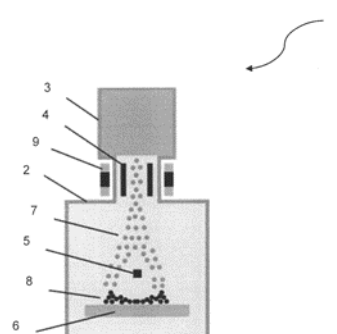
(72) Původce:

Mgr. Jiří Kratochvíl, České Budějovice, České
Budějovice 2, CZ
doc. RNDr. Vítězslav Straňák, Ph.D., České
Budějovice, České Budějovice 2, CZ
RNDr. Ján Štěrba, Ph.D., České Budějovice, České
Budějovice 2, CZ
Mgr. Zdeněk Hubička, Ph.D., Praha 5, Hlubočepy,
CZ
doc. RNDr. Ondřej Kylián, Ph.D., Praha 4,
Záběhlice, CZ

(74) Zástupce:

PatentCentrum Sedlák & Partners s.r.o., Okružní
2824, 370 01 České Budějovice, České Budějovice
3

(4) obklopuje svazek nanočástic (7), a v depoziční komoře (3) je alespoň jedna záporně nabitá řídicí elektroda (5), uspořádaná v průmětu svazku nanočástic (7) na povrchu nosného substrátu (6).



(54) Název vynálezu:

Zařízení pro přípravu nanostrukturované superhydrofóbní povrchové vrstvy s radiálně symetrickým gradientem smáčivosti

(57) Anotace:

Řešením je zařízení (1) pro přípravu nanostrukturované superhydrofóbní povrchové vrstvy (8) na nosném substrátu (6) s radiálně symetrickým gradientem smáčivosti zahrnující alespoň jednu depoziční komoru (2) pro vložení nosného substrátu (6) a alespoň jeden nanočásticový zdroj (3) pro generování svazku nanočástic (7) do depoziční komory (2), vyznačující se tím, že mezi nanočásticovým zdrojem (3) a depoziční komorou (2) je alespoň jedna ECWR elektroda (4) uspořádaná tak, že záporné elektrické pole generované ECWR elektrodou

Zařízení pro přípravu nanostrukturované superhydrofóbní povrchové vrstvy s radiálně symetrickým gradientem smáčivosti

5 Oblast techniky

Vynález se týká zařízení pro přípravu nanostrukturované superhydrofóbní povrchové vrstvy s radiálně symetrickým gradientem smáčivosti.

10

Dosavadní stav techniky

Nanostrukturovaný materiál je materiál, který má charakteristický strukturní motiv s rozměrem v oblasti jednotek do stovek nanometrů. Příkladem jsou nanotrubičky, nanovlákno, kompozitní nanomateriál apod. Nanostrukturované materiály nacházejí využití hlavně v elektrotechnickém průmyslu při výrobě mikročipů a paměťových zařízení. V menším měřítku se využívají i v medicíně při detekci a léčbě různých onemocnění.

Hydrofóbní – nesmáčivé – materiály odpuzují vodu. Kapky se do nich nevsáknou, zůstanou v kulovité podobě. Čím víc je materiál hydrofóbní, tím se zvětšuje tzv. kontaktní úhel mezi podložkou a kapkou, tím víc se její tvar blíží ke kouli. Současně se zmenšuje úhel, o který stačí podložku naklonit, aby z ní kapka vlivem gravitace sjela. Povrchy, u nichž je kontaktní úhel velmi vysoký, se nazývají superhydrofóbní. Jsou známy způsoby přípravy nanostrukturovaného superhydrofóbního povrchu s radiálně symetrickým gradientem. Radiální gradient smáčivosti řeší problém fixace kapky analytu v superhydrofóbním režimu na povrchu. Gradientní povrch je charakterizován velmi malou smáčivostí na svém okraji, která se zvyšuje směrem do jeho středu, přičemž je po celé ploše povrchu zachován superhydrofóbní charakter povrchu v Cassie-Baxterově módu smáčivosti. Tím je možné dosáhnout fixace kapky roztoku na planárním povrchu, kdy kapka roztoku umístěná na povrch steče do bodu s nejvyšší smáčivostí, který se nachází ve středu radiálního gradientu. Toto lze přirovnat k příkladu kuličky umístěné na okraji misky polokulového tvaru, která zaujme polohu s nejnižší potenciální energií. Nanostrukturovaný povrch vytvořený na planárním substrátu nezmění jeho geometrický charakter, jelikož drsnost povlaku je nižší než 1 mikrometr a můžeme mluvit o téměř ideálně planárním substrátu. Přesná lokalizace kapky v superhydrofóbním režimu umožňuje definované schnutí a zkoncentrování analytu, což nalézá široké uplatnění v diagnostických metodách specifikovaných v odstavci potenciál uplatnění.

Radiálního gradientu smáčivosti je dosaženo pomocí vhodné nanostruktury s radiálně gradientní drsností a nízkou povrchovou energií. Tyto nanostrukturní povlaky jsou nanášeny na planární substrát s malou drsností např. sklo, křemíkové wafery, leštěný kov atd. Jednou z metod pro přípravu radiálního gradientu drsnosti je nanosení radiálního gradientu množství nanočástic, kdy směrem od jeho středu roste množství nanočástic na jednotku plochy. Tyto nanočástice poté mohou být v případě potřeby překryty tenkou vrstvou s nízkou smáčivostí, jako jsou např.: fluorokarbon, hydrokarbon, oxidy lanthanoidů a další, která bude určovat hydrofóbní charakter povrchu nezávisle na chemickém složení nanočástic, což bylo demonstrováno, například, ve vědecké publikaci [1]. Dle Cassie-Baxterovy teorie drsnosti povrchu zvyšuje kontaktní úhel mezi povrchem kapky a povrchem podložky, díky čemuž vznikne gradient smáčivosti, jak je uvedeno ve vědecké publikaci [2], kdy v místě s nejmenší koncentrací nanočástic dojde k tvorbě kondenzačního centra. Nanočástice mohou být připraveny z různého spektra materiálů: např. Ti, Fe, Zr pro tvrdé vrstvy, Au, Ag, Al pro dosažení plazmonických efektů, nanočástice s funkčními a-C:H skupinami atd. Výběr vhodného materiálu nanočástic a jejich překryvu představuje spíše další užitečný potenciál připravovaného povrchu. Hydrofobicita radiálního gradientu může být umocněna pomocí vrstvy s hrubší drsností, která je vytvořena před nanosením radiálního gradientu množství nanočástic. Tím je dosaženo hierarchického uspořádání drsnosti, kdy

kontaktní úhel kapky s povrchem může dosáhnout téměř 180° , což je demonstrováno například ve vědecké publikaci [3].

Úkolem vynálezu je tedy vytvoření zařízení pro přípravu nanostrukturované superhydrofóbní povrchové vrstvy s radiálně symetrickým gradientem smáčivosti, které by umožňovalo definované schnutí kapky analytu, kdy by byla kapka lokalizována a fixována v jednom bodu planárního povrchu, a to v superhydrofóbním režimu. Na standardním planárním superhydrofóbním povrchu kapka analytu nedrží a stéká, což znemožňuje definované schnutí v plně superhydrofóbním režimu. Použitím radiálních gradientů smáčivosti lze docílit hydrofóbních povrchů, kdy má fixovaná kapka v kondenzačním centru minimální kontakt s nosným povrchem.

- [1] O. Kylian, O. Polonskyi, J. Kratochvíl, A. Artemenko, A. Choukourov, M. Drabik, P. Solar, D. Slavínská, H. Biederman, *Plasma Processes and Polymers*, 9 (2011)
- [2] M. Petr, O. Kylian, J. Hanus, A. Kuzminova, M. Vaidulych, I. Khalakhan, A. Choukourov, D. Slavínská, H. Biederman, *Plasma Processes and Polymers*, 13 (2016)
- [3] M Petr, J Hanuš, O Kylián, J Kratochvíl, P Solař, D Slavínská, H Biederman, *Material Letters*, 167 (2016) 30

20

Podstata vynálezu

Vytčený úkol je vyřešen pomocí zařízení pro přípravu nanostrukturované superhydrofóbní povrchové vrstvy s radiálně symetrickým gradientem smáčivosti pomocí elektrického pole podle tohoto vynálezu. Zařízení zahrnuje alespoň jednu depoziční komoru pro vložení nosného substrátu a alespoň jeden nanočásticový zdroj pro generování svazku nanočástic do depoziční komory. Podstata vynálezu spočívá v tom, že mezi nanočásticovým zdrojem a depoziční komorou je alespoň jedna ECWR elektroda uspořádaná tak, že záporné elektrického pole generované ECWR elektrodou obklopuje svazek nanočástic, a v depoziční komoře je alespoň jedna záporně nabitá řídicí elektroda, uspořádaná v průmětu svazku nanočástic na povrchu nosného substrátu. Nanočástice vylétají z nanočásticového zdroje ve formě svazku s divergenčním úhlem daným výstupní štěrbinou nanočásticového zdroje, rozdílem tlaků mezi agregační a depoziční komorou a vnitřními parametry procesu. ECWR elektroda neboli Electron Cyclotron Wave Resonance výboj je znám svojí vysokou hustotou, pro kterou bývá využíván v PECVD procesech neboli Plasma-enhanced chemical vapor deposition - pro ionizaci plynu a par chemických prekurzorů. Tato ECWR elektroda tedy slouží jako výboj k ionizaci nanočástic vylétajících z jejich zdroje.

Ve výhodném provedení je řídicí elektroda ve vzdálenosti od 0 m do 1 m nad povrchem nosného substrátu. Jako nosný substrát lze využít sklo anebo Si wafery, dále polymerní, krystalické materiály, kovy, polokovy a jiné. Vstupní ECWR elektroda je válcová a s výhodou opatřena alespoň jednou ECWR cívkou. Depoziční komora sloužící zejména k umístění nosného substrátu, na který jsou následně deponovány nanočástice ve formě radiálního gradientu, je ve výhodném uspořádání opatřena alespoň jednou vývěvou pro odsátí vzduchu. Řídicí elektroda je tvořena vodivým objektem s malými rozměry, tak aby nedocházelo k výraznému aerodynamickému ovlivnění proudu ionizovaných nanočástic, do kterého je sonda vnořena. Řídicí elektroda je tedy tvořena vodivým objektem aerodynamicky neovlivňujícím svazek nanočástic s izolovaným přívodním vodičem elektrostatičticky neovlivňujícím svazek nanočástic. Svazek nanočástic je ovlivněn napětím přivedeným na vodivou část elektrody. Přívodní vodič k sondě je elektricky izolován, tak aby neovlivňoval proud nabitých nanočástic. Na vodivý objekt tak lze přivést potřebné elektrické předpětí s požadovanou polaritou.

Na povrch nosného substrátu se nanesou nanočástice tak, že od středu povrchové vrstvy roste množství nanočástic na jednotku plochy nosného substrátu směrem k okrajům povrchové vrstvy. Nanočástice se generují z nanočásticového zdroje ve formě svazku, který prochází elektrickým

polem buzeným ECWR elektrodou. V ten okamžik nanočástice získají záporný náboj, a následně svazek nanočástic obtéká záporně nabitou řídicí elektrodu uspořádanou v depoziční komoře nad povrchem nosného substrátu. V oblasti průmětu řídicí elektrody se na povrchu nosného substrátu vytváří povrchová vrstva nanočástic s nejmenší tloušťkou, a v oblastech vzdalujících se od průmětu řídicí elektrody tloušťka povrchové vrstvy nanočástic postupně roste, takže výsledná povrchová vrstva má radiálně symetrický gradient smáčivosti se středem symetrie určeným polohou řídicí elektrody. Takto připravená nanostrukturovaná superhydrofóbní povrchová vrstva umožňuje definované schnutí kapky analytu, kdy kapka je lokalizována a fixována v jednom bodu planárního povrchu, a to v superhydrofóbním režimu. Tento bod je vymezen smáčivostí definované nanostrukturovaného, radiálně gradientního povrchu.

Nanostrukturované superhydrofóbní povrchové vrstvy s radiálně gradientní smáčivostí vytvořené způsobem a v zařízení podle tohoto vynálezu mají uplatnění ve fyzikálně-chemicko-biologických metodách, kdy je potřeba fixovat kapku analytu na jednom místě, či ji nechat definovaně zaschnout na co nejmenší ploše. Tyto povrchy mají uplatnění například v metodě drop coating deposition raman spectroscopy (DCDR), pro definované zkoncentrování vzorku. Další uplatnitelnou metodou využívající radiálně gradientní povrchy je hmotnostní spektrometrie s laserovou desorpčí a ionizací (MALDI-TOF) nebo povrchově zesílená infračervená spektroskopie (SEIRA), respektive povrchem zesílená Ramanova spektroskopie (SERS) a povrchem zesílená laserová desorpce/ionizace (SELDI) v případě že materiál nanostruktur vykazuje plazmonické chování.

Výhody zařízení pro přípravu nanostrukturované superhydrofóbní povrchové vrstvy s radiálně symetrickým gradientem smáčivosti podle tohoto vynálezu spočívají zejména v tom, že umožňuje definované schnutí kapky analytu, kdy by byla kapka lokalizována a fixována v jednom bodu planárního povrchu, a to v superhydrofóbním režimu, a navíc se jedná o jednoduchý způsob přípravy oproti dosud známým metodám.

30 Objasnění výkresů

Uvedený vynález bude blíže objasněn na následujících vyobrazeních, kde:

obr. 1 znázorňuje pohled na zařízení podle tohoto vynálezu,

35

obr. 2 znázorňuje perspektivní pohled na kapku analytu na nosném substrátu,

obr. 3 znázorňuje boční pohled na kapku analytu na nosném substrátu.

40

Příklady uskutečnění vynálezu

Zařízení 1 pro přípravu nanostrukturované superhydrofóbní povrchové vrstvy 8 s radiálně symetrickým gradientem smáčivosti znázorněné na obr. 1 využívá jednak kontrolované depoziční nanočástic 7 z nanočásticového zdroje 3, a to např. zdroj klastrů Haberlandova typu, kdy je nanosen radiální gradient množství nanočástic 7 a depoziční nanostrukturovaných superhydrofóbních povrchových vrstev 8 nanášené například magnetronovým naprašováním. Pro dosažení radiálního gradientu množství nanočástic 7 je vyvinuta depoziční konfigurace pomocí elektrického pole, která je předmětem tohoto vynálezu.

50

Zařízení 1 sestává z depoziční komory 2, nanočásticového zdroje 3, ECWR elektrody 4 pro buzení ECWR výboje a řídicí elektrody 5. Depoziční komora 2 je evakuována pomocí příslušných vývěv a slouží k umístění vzorku na nosném substrátu 6 a depoziční radiálního gradientu nanočástic 7 v nanostrukturované superhydrofóbní povrchové vrstvě 8. Nanočásticový zdroj 3 je připojen k depoziční komoře 2 v její horní části. Pro depoziční požadovaných

55

nanostrukturovaných superhydrofóbních povrchových vrstev 8 je možné použít již známých nanočásticových zdrojů 3, např. nanočásticového zdroje 3 s plynnou agregací v Haberlandově konfiguraci. Nanočástice 7 vylétají ze zdroje ve formě svazku s divergenčním úhlem daným výstupní štěrbinou nanočásticového zdroje 3, rozdílem tlaků mezi agregační komorou nanočásticového zdroje 3 a depoziční komorou 2 a vnitřními parametry procesu.

ECWR elektroda 4 je válcová a slouží pro buzení výboje ECWR. Electron Cyclotron Wave Resonance neboli ECWR výboj je znám svojí vysokou hustotou, pro kterou bývá využíván v PECVD procesích pro ionizaci plynu a par chemických prekurzorů. Jeho role v konfiguraci, která je předmětem tohoto vynálezu, slouží ECWR výboj k ionizaci nanočástic 7 vylétujících z jejich nanočásticového zdroje 3. ECWR elektroda 4 je opatřena ECWR cívkou 9. Řídicí elektroda 5 je představována sondou s malým aktivním povrchem vnořenou do proudu ionizovaných nanočástic 7. Samotné tělo, mimo aktivní část řídicí elektrody 5, je elektricky izolováno. Na aktivní část sondy lze přivést potřebné elektrické předpětí s požadovanou polaritou.

Z nanočásticového zdroje 3 vychází svazek nanočástic 7. Velikost nanočástic 7 je možné ovlivnit vnitřními parametry procesu při jejich tvorbě. Distribuci velikostí nanočástic 7 je možné ovlivnit tlakem v agregační komoře nanočásticového zdroje 3, pulzováním výboje, pulzně dodávaným pracovním plynem a dalšími metodami. Velikost divergenčního úhlu svazku nanočástic 7 je dále ovlivněna velikostí a geometrií výstupní štěrbinu na nanočásticovém zdroji 3 klastrů. Svazek klastrů nanočástic 7 obsahuje elektricky neutrální, záporně i kladně nabitě nanočástice 7. Tento svazek nanočástic 7 prochází výbojem z ECWR elektrody 4. Výboj z ECWR elektrody je vysoce ionizovaný, kdy koncentrace elektronů dosahují hodnot 10^{17} m^{-3} . Nanočástice 7 procházející prostředím ECWR výboje, bohatého na volné elektrony, jsou elektricky nabíjeny na hodnotu plovoucího potenciálu – tedy získávají záporný náboj. Takto nabitě nanočástice 7 mohou být ovlivněny a kontrolovány elektrickým polem. Elektrické pole vytváří záporně ECWR elektroda 4 umístěná do svazku nabitých nanočástic 7. Velikost předpětí na ECWR elektrodě 4 ovlivňuje trajektorii a množství nanočástic 7 dopadající na nosný substrát 6, vytvářející radiální gradient hustoty pokrytí nanočásticemi 7 se středem symetrie určeným polohou řídicí elektrody 5. Velikostí přiloženého předpětí na řídicí elektrodu 5 je možné ovlivnit velikost poloměru kondenzačního jádra. Tímto způsobem je možné jednoduše ovlivňovat velikost a vlastnosti radiálního gradientu nanočástic 7 v nanostrukturované superhydrofóbní povrchové vrstvě 8 na nosném substrátu 6. Zde je třeba zdůraznit, že vlivem různých hmotností nanočástic 7 dojde při deflexi svazku také k hmotnostní separaci dle m/z , která vede mimo množstevního gradientu, také k radiálnímu gradientu velikostí nanočástic 7. Následné umístění kapky 10 analytu ve středu radiálního gradientu nanostrukturované superhydrofóbní povrchové vrstvy 8 je znázorněno na obr. 2 a obr. 3.

Průmyslová využitelnost

Zařízení pro přípravu nanostrukturované superhydrofóbní povrchové vrstvy s radiálně symetrickým gradientem smáčivosti podle tohoto vynálezu má uplatnění ve fyzikálně-chemicko-biologických metodách, kdy je potřeba fixovat kapku analytu na jednom místě, či ji nechat definovaně zaschnout na co nejmenší ploše.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Zařízení (1) pro přípravu nanostrukturované superhydrofóbní povrchové vrstvy (8) na nosném substrátu (6) s radiálně symetrickým gradientem smáčivosti zahrnující alespoň jednu

depoziční komoru (2) pro vložení nosného substrátu (6) a alespoň jeden nanočásticový zdroj (3) pro generování svazku nanočástic (7) do depoziční komory (2), **vyznačující se tím**, že mezi nanočásticovým zdrojem (3) a depoziční komorou (2) je alespoň jedna ECWR elektroda (4) uspořádána tak, že záporné elektrické pole generované ECWR elektrodou (4) obklopuje svazek nanočástic (7), a v depoziční komoře (3) je alespoň jedna záporně nabitá řídicí elektroda (5), uspořádaná v průmětu svazku nanočástic (7) na povrchu nosného substrátu (6).

2. Zařízení podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že řídicí elektroda (5) je ve vzdálenosti od 0 m do 1 m nad povrchem nosného substrátu (6).

3. Zařízení podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že vstupní ECWR elektroda (4) je opatřena alespoň jednou ECWR cívkou (9).

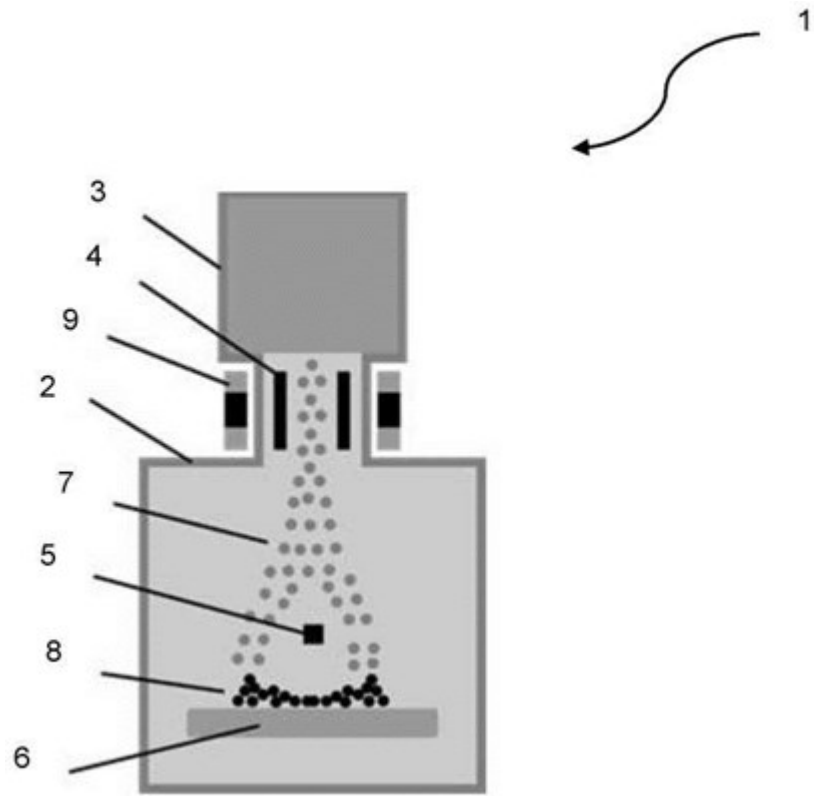
4. Zařízení podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že depoziční komora (2) je opatřena alespoň jednou vývěvou pro odsátí vzduchu.

5. Zařízení podle některého z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že řídicí elektroda (5) je tvořena vodivým objektem aerodynamicky neovlivňujícím svazek nanočástic s izolovaným přívodním vodičem elektrostaticky neovlivňujícím svazek nanočástic.

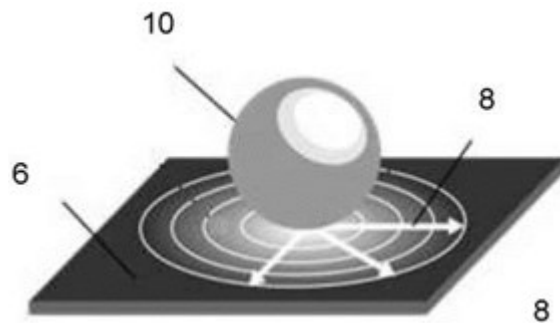
1 vykres

Seznam vztahových značek

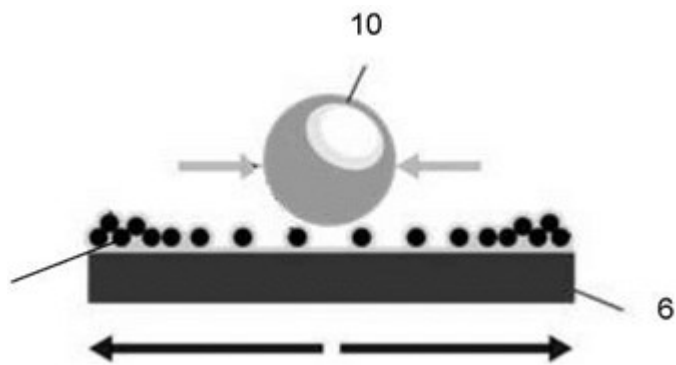
- 1 zařízení
- 2 depoziční komora
- 3 nanočásticový zdroj
- 4 ECWR elektroda
- 5 řídicí elektroda
- 6 nosný substrát
- 7 nanočástice
- 8 povrchová vrstva
- 9 ECWR cívka
- 10 kapka analytu



Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3