

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

308 343

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

G01N 27/407 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2019-496**
(22) Přihlášeno: **30.07.2019**
(40) Zveřejněno: **03.06.2020**
(Věstník č. 23/2020)
(47) Uděleno: **23.04.2020**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **03.06.2020**
(Věstník č. 23/2020)

(56) Relevantní dokumenty:
US 8 702 962 B1; EP 2 023 132 A2.

(73) Majitel patentu:
Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i., Praha 8, Libeň, CZ
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Praha 6, CZ
TESLA BLATNÁ, a.s., Blatná, CZ

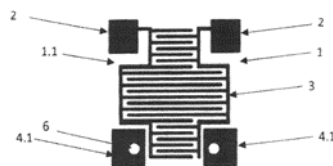
(72) Původce:
Ing. Michal Novotný, Ph.D., Praha 9, CZ
Ing. Ján Lančok, Ph.D., Panenské Břežany, CZ
Joris More-Chevalier, Ph.D., Anguerny, FR
Ing. Přemysl Fitl, Ph.D., Mladé Buky, CZ
prof. Dr. Ing. Martin Vrnáta, Libeň, CZ
Ing. Jan Vlček, Ph.D., Velká Bíteš, CZ
Ing. Vlastík Moravec, Blatná, CZ
Ing. Michal Bodnár, Ph.D., Protivín, CZ

(74) Zástupce:
Ing. Nikola Minks, Ve Struhách 1034/26, 160 00
Praha 6

(54) Název vynálezu:
Senzorový substrát pro detekci plyných látek

(57) Anotace:
Senzorový substrát je vytvořený na nosiči (1) z materiálu ze skupiny keramika, křemen, sklo, na jehož horní straně (1.1) jsou uspořádány interdigitální elektrody (3) s prvními kontaktními plochami (2) a na jehož spodní straně (1.2) je vytvořen platinový topný meandr (5) s třetími kontaktními plochami (4.2). Interdigitální elektrody (3) na jeho horní straně (1.1) jsou uspořádány ve tvaru osově souměrného kříže o tloušťce vrstvy elektrody 300 nm až 500 nm. Šířka jednotlivých čar interdigitálních elektrod (3) je v rozmezí 30 μm až 50 μm a poměr šířky čáry ku mezeře je 1:1. Na této horní straně (1.1) jsou proti třetími kontaktními plochám (4.2) vytvořeny souose druhé kontaktní plochy (4.1). Třetími kontaktními plochami (4.2), nosičem (1) a druhými kontaktními plochami (4.1) prochází otvor (6), jehož stěny jsou potaženy kovovým materiálem překrytým vrstvou AgPd pasty a tvoří tak prokov (7) vodivě spojující horní stranu (1.1) se spodní stranou (1.2) nosiče.

Třetí kontaktní plochy (4.2) na spodní straně (1.2) nosiče jsou propojeny s platinovým topným meandrem majícím tloušťku v rozmezí 600 nm až 1000 nm, šířku čáry 50 až 100 μm.



Senzorový substrát pro detekci plynných látek

Oblast techniky

5

Předkládaný vynález se týká nového typu substrátů chemorezistivních senzorů detekujících plynné látky. Navržená kombinace materiálů a tvar interdigitálních elektrod zlepšuje funkční vlastnosti senzorů s aktivními vrstvami na bázi organických i anorganických látek.

10

Dosavadní stav techniky

Chemorezistivní senzory jsou obecně založeny na měření změn elektrických veličin v povrchu a objemu aktivní vrstvy, ke kterým dochází z důvodu interakce s plynem. Typické uspořádání elektrod na substrátu, kterým nejčastěji bývá keramika nebo sklo, je následující. Z jedné, svrchní, strany substrátu jsou interdigitální elektrody, na které se nanáší aktivní vrstva. Topný meandr, který v některých případech současně plní i funkci struktury pro měření teploty substrátu, může být realizován jak na vrchní, tak i na spodní straně substrátu. Jinou možností je, že topný meandr, případně struktura pro měření teploty je realizován na spodní straně substrátu.

20

V dokumentu US 6985082 je uvedeno řešení, kdy jsou kontakty na topném meandru a interdigitálních elektrodách umístěny na protilehlých stranách sensorového substrátu, který je z aluminu. Interdigitální elektrody jsou ze zlata nebo mědi a jsou symetrické, topný meandr je z platiny. Popisovaný senzorový substrát je určen pouze pro práci v prostředí bez výskytu vodní páry.

25

V řešení podle dokumentu US 5767388 jsou kontakty na topném meandru a interdigitálních elektrodách umístěny na protilehlých stranách sensorového substrátu, který může být z oxidu berylnatého, hlinitého nebo hořečnatého. Interdigitální elektrody jsou symetrické a jsou z platiny. Pro měření teploty je využíván termočlánek umístěný na svrchní straně substrátu. Pro provoz senzoru je třeba minimálně 6 kontaktních ploch a přívodů. Celá struktura pracuje pouze při teplotách od 700 °C do 850 °C.

30

Je známé také řešení uvedené v US 5635628, kde jsou kontakty na topném meandru a interdigitálních elektrodách umístěny na protilehlých stranách sensorového substrátu. Interdigitální elektrody jsou symetrické, jsou z platiny, mají tloušťku od 0,1 do 10 μm, šířku čar od 1 do 1000 μm a mezielektrodová vzdálenost mezi čarami je od 1 do 100 μm. Topný meandr je symetrický, vyrobený z platiny. Pro měření teploty je využíván termočlánek umístěný na svrchní straně substrátu. Pro provoz senzoru je třeba minimálně 6 kontaktních ploch a přívodů. Celá struktura pracuje při teplotách od 700 °C do 1000 °C.

40

V dokumentu US 6069013 je uvedeno řešení, kde jsou kontakty na topném meandru a interdigitálních elektrodách umístěny na protilehlých stranách sensorového substrátu. Interdigitální elektrody jsou symetrické, jsou ze zlata a slouží jako kondenzátor umožňující AC měření odezvy senzoru. Na spodní straně je umístěna struktura pro vytápění senzoru sestávající ze dvou topných meandrů vyžadující čtyř kontaktních ploch a přívodů.

45

Z uvedených kombinací je zřejmé, že pro kontaktování celého senzoru je třeba mít přístup z obou stran substrátu. Nevýhodou tohoto uspořádání je, že se aktivní vrstva musí nanášet již před kontaktováním. Jedná se o složitý proces kontaktování, při kterém je třeba otáčet substrát. Tato řešení rovněž přinášejí komplikace při implementaci senzoru do sensorových polí. Složitá manipulace vnáší vysoké riziko poškození aktivní vrstvy, která obecně není mechanicky odolná.

50

Topný element a teplotní senzor mohou být kryty izolační skelnou vrstvou, kde na nepasivovanou vrstvu mohou být nanášeny citlivé vrstvy tenkovrstvými nebo tlustovrstvými

55

technikami. Pro materiál elektrod je volen kov, například Au, Pt, Cu, a podobně. Nejčastěji je to Au a Pt vzhledem k jejich inertnosti. U Pt se využívá výhoda možnosti určení teploty z dobře definované závislosti jejího odporu na teplotě, ČSN EN 60751 (ČSN EN 60751, 25 8340, Průmyslové platinové odporové teploměry a platinové teplotní senzory, verze září 2014).
 5 Nevýhodou je vysoká výstupní práce, která je u Au ~5,47 eV, a v případě Pt ~5,93 eV), viz Lide, D.R., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition, 2004: Taylor and Francis. Aktivní vrstvou mohou být anorganické a organické polovodiče.

10 Podstata vynálezu

Je řešen sensorový substrát pro detekci plynných látek, vytvořený na nosiči z materiálu ze skupiny keramika, křemen, sklo. Na jeho horní straně jsou uspořádány interdigitální elektrody s prvními kontaktními plochami a na jeho spodní straně je vytvořen platinový topný meandr s třetími kontaktními plochami. Podstatou vynálezu je, že nosič má tloušťku v rozmezí 0,2 mm až 2 mm a rozměry v rozsahu od 2 mm x 2 mm do 12 mm x 15 mm. Interdigitální elektrody na jeho horní straně jsou uspořádány ve tvaru osově souměrného kříže o tloušťce vrstvy elektrody 300 nm až 500 nm, kde šířka jednotlivých čar interdigitálních elektrod je v rozmezí 30 μm až 50 μm a poměr šířky čáry ku mezeře je 1:1. Na této horní straně jsou proti třetím kontaktním plochám vytvořeny souose druhé kontaktní plochy. Třetími kontaktními plochami, nosičem a druhými kontaktními plochami prochází otvor. Stěny tohoto otvoru jsou potaženy kovovým materiálem překrytým vrstvou AgPd pasty a tvoří tak prokov, který vodivě spojuje horní stranu se spodní stranou nosiče. Třetí kontaktní plochy na spodní straně nosiče jsou propojeny s platinovým topným meandrem majícím tloušťku v rozmezí 600 nm až 1000 nm, šířku čáry 50 až 100 μm. Délka topného meandru je výpočtem určena tak, že jeho elektrický odpor při teplotě 0 °C je 10 Ω. První kontaktní plochy jsou opatřeny přívodními vodiči pro interdigitální elektrody a druhé nebo třetí kontaktní plochy jsou opatřeny přívodními vodiči pro topný meandr.

30 Ve výhodném provedení jsou platinové interdigitální elektrody po celé ploše překryty vrstvou niobu o tloušťce v rozmezí 5 nm až 15 nm.

Výhodou uvedeného řešení je, že poskytuje rovnoměrné rozložení teploty na ploše sensorového substrátu obsahující interdigitální elektrody, a navíc využívá specifického tvaru interdigitálních elektrod ve tvaru kříže, tedy dvě rozdílné délky elektrod v rámci jednoho motivu, což indukuje při střídavém AC režimu senzoru v impedančním spektru dvě oblasti s rozdílným impedančním chováním, které jsou využity pro zvýšení selektivity senzoru. Tento specifický tvar interdigitálních elektrod pokrývá maximální plochu nosiče, což zvyšuje efektivitu a odezvu senzoru.

40 Výhodné je rovněž vytvoření prokovů, které tvoří vodivé spojení mezi vrchní a spodní kovovou vrstvou, tedy mezi interdigitálními elektrodami a topným meandrem. Využití prokovů poskytne možnost zjednodušit nanášení aktivních vrstev i kontaktování sensorového substrátu do měřicího systému. Dojde tak ke zjednodušení integrace do sensorových polí.

45 Výhodné je využití kombinace Pt interdigitálních elektrod s vrstvou Nb, kdy se využije výrazně nižší výstupní práce Nb~4,02 eV, která je podstatná pro elektrotransportní vlastnosti kontaktu mezi interdigitální elektrodou a vlastní aktivní vrstvou. Kombinace těchto dvou materiálů pro výrobu sensorových substrátů je zcela nová. Nb je odolný vůči chemickým reakcím s atmosférickým kyslíkem či vodní párou do teploty 200 °C a jeho toxicita pro živé organismy je nízká.

55 Design topného meandru umožňuje využít vlastní meandr jak pro vytápění sensorového substrátu, tak pro řízení jeho teploty, kdy se využije známá teplotní závislost odporu Pt na teplotě, viz ČSN EN 60751 (ČSN EN 60751, 25 8340, Průmyslové platinové odporové teploměry a platinové teplotní senzory, verze září 2014).

Senzorový substrát pro detekci plyných látek, je vytvořený na nosiči z dielektrického materiálu, kterým je například keramika, křemen nebo sklo. Nosič má tloušťku v rozmezí 0,2 mm až 2 mm a rozměry v rozsahu od 2 mm x 2 mm do 12 mm x 15 mm Na horní straně nosiče jsou uspořádány interdigitální elektrody s prvními kontaktními plochami. Tyto interdigitální elektrody jsou uspořádány ve tvaru osově souměrného kříže o tloušťce 300 nm až 500 nm, viz obr. 1. Šířka jednotlivých čar interdigitálních elektrod je v rozmezí 30 μm až 50 μm dle vlastností aktivní vrstvy, která bude na substrát nanášena. V případě vrstev s vyšší rezistivitou to bude 30 μm a v případě vrstev s nižší rezistivitou 50 μm . Poměr šířky čáry ku mezeře je 1:1. Tímto poměrem lze ovlivnit citlivosti aktivní vrstvy.

Na spodní straně nosiče je vytvořen platinový topný meandr s třetími kontaktními plochami, viz Obr. 2. Současně jsou na horní straně nosiče proti třetím kontaktním plochám vytvořeny souose druhé kontaktní plochy. Třetími kontaktními plochami, nosičem a druhými kontaktními plochami prochází otvor, jehož stěny jsou potaženy kovovým materiálem překrytým vrstvou AgPd pasty. Takto upravený otvor tvoří prokov, viz obr. 3, který vodič spojuje horní stranu se spodní stranou nosiče. Třetí kontaktní plochy na spodní straně nosiče jsou propojeny s platinovým topným meandrem majícím tloušťku v rozmezí 600 nm až 1000 nm, kde šířka čáry je 50 až 100 μm . Délka topného meandru je výpočtem určena tak, že jeho elektrický odpor při teplotě 0 $^{\circ}\text{C}$ je 10 Ω . První kontaktní plochy jsou opatřeny přívodními vodiči pro interdigitální elektrody a druhé kontaktní plochy, nebo třetí kontaktní plochy jsou opatřeny přívodními vodiči pro topný meandr, viz obr. 4. Tyto přívodní vodiče a se připojují do pouzdra senzoru nebo se řadí do multisenzorového pole, které je možné následně připájet na desku plošných spojů. S výhodou jsou platinové interdigitální elektrody po celé ploše překryty vrstvou niobu Nb o tloušťce v rozmezí 5 nm až 15 nm, viz obr. 5.

Při výrobě uvedeného sensorového substrátu se nejprve na horní stranu nosiče napráší vrstva platiny Pt o tloušťce 300 nm až 500 nm. Poté se vytvoří platinové interdigitální elektrody na horní straně nosiče foto litografií a procesem suchého iontového leptání. V dalším kroku se na platinové interdigitální elektrody na horní straně nosiče nanese naprášením kompaktní vrstva niobu o tloušťce 5 nm -15 nm a provede se fotolitografie a následně proces suchého iontového leptání. Dále se na spodní stranu nosiče napráší vrstva platiny Pt o tloušťce 800 nm a vytvoří se na této spodní straně nosiče foto litografií a procesem suchého iontového leptání platinový topný meandr. Kontaktní plochy jsou vytvořené v rámci stejného fotolitografického procesu a leptání jako elektrody. Vytvořené otvory prokovů se za účelem zesílení zaplní vrstvou AgPd pasty, která se vypálí v argonové atmosféře.

Provedení a vlastní realizace prokovů, které spolehlivě propojí obě strany dielektrického nosiče je následující. Oboustranným naprášením nosiče platinou dojde k propojení jeho obou stran, ale tloušťka na stěnách otvorů je pouze několik stovek nanometrů, kdy maximální tloušťka může odpovídat tloušťce naprášené vrstvy cca 800 nm. Pro spolehlivé a stabilní propojení je však nutné tuto vrstvu zesílit na desítky mikronů. Pro tento účel byla využita vrstva pasty AgPd, která se vypaluje na 850 $^{\circ}\text{C}$. Po vypálení bylo dosaženo tloušťky vrstvy stěny v otvoru cca 50 μm .

45

Objasnění výkresů

Obr. 1 - horní strana sensorového substrátu podle vynálezu

50

Obr. 2 – spodní strana sensorového substrátu podle vynálezu

Obr. 3 - řez prokovem

Obr. 4 - pohled na horní stranu sensorového substrátu s elektrickými přívody

55

Obr. 5 - průřez strukturou interdigitálních elektrod.

Příklady uskutečnění vynálezu

5

Příklad 1 – příprava sensorového substrátu

Byl vyroben nosič 1 ze sintrovaného Al_2O_3 tloušťky 0,5 mm, velikosti 2,25 x 2,225 mm. Na horní stranu 1.1 nosiče byla naprášena vrstva platiny Pt o tloušťce 300 nm, ze které byly foto litografií a procesem suchého iontového leptání vytvořeny první kontaktní plochy 2 pro interdigitální elektrody 3 a druhé kontaktní plochy 4.1 s prokovem 7 pro topný meandr 5 a interdigitální elektrody 3. Interdigitální elektrody 3 na horní straně 1.1 nosiče měly šířku 50 μm , jejich délka v kratší části byla 0,75 mm a 1,5 mm v delší části. Na interdigitálních elektrodách 3 byla nanášena naprášením kompaktní vrstva 10 niobu o tloušťce 10 nm. Na spodní straně 1.2 nosiče byla naprášena vrstva platiny Pt o tloušťce 800 nm, kde byl vytvořen foto litografií a procesem suchého iontového leptání topný meandr 5. Ve druhých kontaktních plochách 4.1 pro topný meandr 5 a ve třetích kontaktních plochách 4.2 bylo v otvoru 6 pomocí vrstvy AgPd pasty vytvořeno zesílení prokovů 7. Na první kontaktní plochy 2 pro interdigitální elektrody 3 a v tomto případě na třetí kontaktní plochy 4.2 pro topný meandr 5 byly termokompresí nakontaktovány poplatinované niklové přívodní vodiče – přívodní vodiče 8 pro interdigitální elektrodu a přívodní vodiče 9 pro topný meandr o průměru 100 μm .

25

Průmyslová využitelnost

Nový typ substrátů chemorezistivních senzorů je využitelný pro detekci plyných látek. Navržená kombinace materiálů interdigitálních elektrod zlepšuje funkční vlastnosti z hlediska kontaktu *elektroda - aktivní vrstva*, což zajistí při použití vhodné aktivní vrstvy vyšší citlivosti a nižší pracovní teplotu senzoru. Vzhledem k nižší pracovní teplotě je takové řešení úspornější z hlediska spotřeby energie. Využití prokovů a kontaktních ploch pouze na jedné straně sensorového substrátu umožňuje jednodušší integraci senzorů do sensorových polí. Tvar interdigitálních elektrod obsahující dvě oblasti s různou délkou zlepšuje selektivitu senzoru při vyhodnocování střídavým signálem.

35

PATENTOVÉ NÁROKY

40

1. Sensorový substrát pro detekci plyných látek, **vyznačující se tím**, že obsahuje nosič (1), první kontaktní plochy (2), interdigitální elektrody (3), topný meandr (5), druhé kontaktní plochy (4.1), třetí kontaktní plochy (4.2), otvor (6) pro prokov, prokov (7), přívodní vodiče (8) pro interdigitální elektrody a přívodní vodiče (9) pro topný meandr, přičemž nosič (1) je na horní straně (1.1) nosiče opatřen interdigitálními elektrodami (3), které jsou vyrobené z platiny, uspořádané do tvaru osově souměrného kříže, tloušťka vrstvy interdigitální elektrody (3) je 300 nm až 500 nm a šířka jednotlivých čar interdigitálních elektrod (3) je 30 μm až 50 μm a poměr šířky čáry ku mezeře je 1:1, interdigitální elektrody (3) jsou propojené s prvními kontaktními plochami (2), na spodní straně (1.2) nosiče je vytvořen topný meandr (5), který má tloušťku 600 nm až 1000 nm a šířku čáry 50 μm až 100 μm , topný meandr (5) je propojen s třetími kontaktními plochami (4.2), na horní straně (1.1) nosiče jsou druhé kontaktní plochy (4.1) umístěné souose proti třetím kontaktním plochám (4.2), třetími kontaktními plochami (4.2), nosičem (1) a druhými kontaktními plochami (4.1) prochází otvor (6) pro prokov, jehož stěny jsou potaženy AgPd materiálem, který tvoří prokov (7) vodič

55

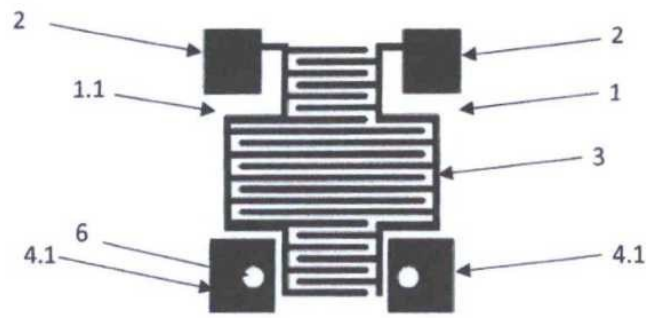
spojující horní stranu (1.1) nosiče se spodní stranou (1.2) nosiče, první kontaktní plochy (2) jsou propojeny s přívodními vodiči (8) pro interdigitální elektrody a druhé kontaktní plochy (4.1) na horní straně (1.1) nosiče jsou propojeny s přívodními vodiči (9) pro topný meandr.

- 5 2. Senzorový substrát podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že interdigitální elektrody (3) jsou po celé ploše překryty vrstvou (10) niobu o tloušťce v rozmezí 5 nm až 15 nm.

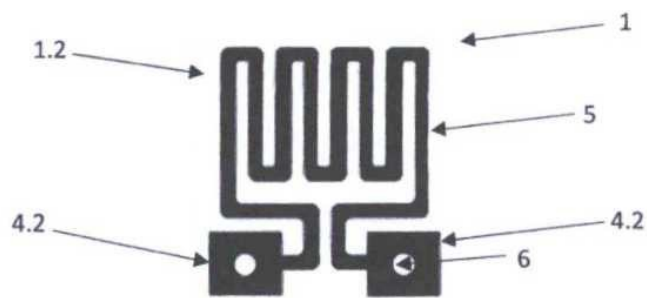
2 výkresy

Seznam vztahových značek

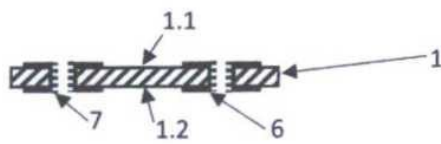
- 1 - nosič
- 1.1 - horní strana nosiče
- 1.2 - spodní strana nosiče
- 2 - první kontaktní plochy pro interdigitální elektrodu
- 3 - interdigitální elektrody
- 4.1 - druhé kontaktní plochy pro topný meandr
- 4.2 - třetí kontaktní plochy pro topný meandr
- 5 - topný meandr
- 6 - otvor pro prokov (naprášená platina)
- 7 - vrstva AgPd pasty
- 8. - přívodní vodič pro interdigitální elektrodu
- 9 - přívodní vodič pro topný meandr
- 10 - vrstva niobu



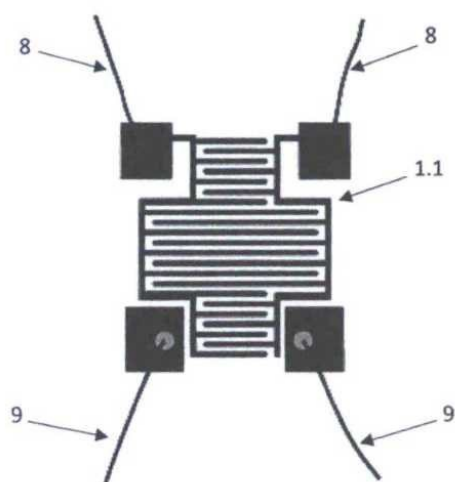
Obr. 1



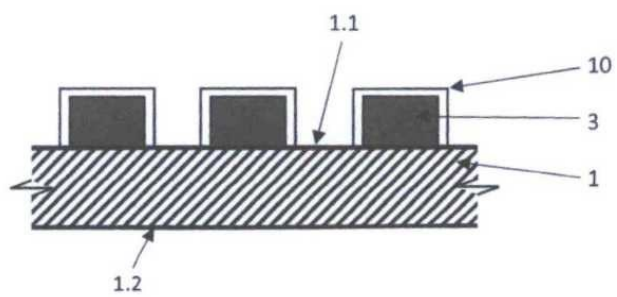
Obr. 2



Obr. 3



Obr. 4



Obr. 5