

B05D 5/06 (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2021-232**
(22) Přihlášeno: **13.05.2021**
(40) Zveřejněno: **15.12.2021**
(Věstník č. 50/2021)
(47) Uděleno: **03.11.2021**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **15.12.2021**
(Věstník č. 50/2021)

(56) Relevantní dokumenty:
CZ 2000-4888 A3; WO 2018234827 A1; JP H1171580 A.

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

(72) Původce:
Ing. Michal Bodnár, Ph.D., Protivín, CZ
Ing. Přemysl Fitl, Ph.D., Mladé Buky, CZ
Ing. Ján Lančok, Ph.D., Panenské Břežany, CZ
Ing. Michal Novotný, Ph.D., Praha 9, Dolní
Počernice, CZ
prof. Dr. Ing. Martin Vršata, Libeň, CZ
Ing. Martin Hruška, Jesenice, CZ
Ing. Jan Vlček, Ph.D., Velká Bíteš, CZ
Dr. Ing. Jiří Bulíř, Praha 8, Libeň, CZ
Ing. Vlastík Moravec, Blatná, CZ

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

(54) Název vynálezu:
**Způsob nanášení vrstev na senzorové
platformy pro detekci plynů**

(57) Anotace:
Řešení se týká způsobu výroby aktivních vrstev chemorezistivních senzorů oxidujících a redukujících plynů technikou plazmové polymerace a následné aktivace a stabilizace připravené vrstvy chemickou modifikací ve vhodném roztoku. Plazmová polymerace se přitom provádí pomocí magnetronového naprašování nebo naprašování s RF aktivací prekurzoru. Zdrojovým materiálem pro plazmovou polymeraci je acetylacetonát určitého kovu - prekurzor, který je ve směsi s oxidem daného kovu, např. Sn-AcAc+SnO₂ nebo In-AcAc+In₂O₃.

Způsob nanášení vrstev na senzorové platformy pro detekci plynů

Oblast techniky

5

Vynález má uplatnění v oblasti analytické chemie, týká se způsobu výroby aktivních vrstev chemorezistivních senzorů oxidujících a redukujících plynů technikou plazmové polymerace a jejich následné aktivace a stabilizace chemickou modifikací ve vhodném roztoku. Plazmová polymerace může být prováděna pomocí magnetronového naprašování nebo napařování s RF aktivací prekursoru. Zdrojovým materiálem pro plazmovou polymeraci je acetylacetonát určitého kovu - prekursor, který je ve směsi s oxidem daného kovu, např. Sn-AcAc+SnO₂ nebo In-AcAc+In₂O₃.

Dosavadní stav techniky

Způsoby výroby aktivních vrstev obsahujících polymerní fázi, které jsou určeny pro chemorezistivní senzory oxidujících a redukujících plynů dle stavu techniky, mají řadu nevýhod. Mezi hlavní nevýhody patří především používání plynného prekursoru při polymeraci. Pokud je totiž nutné operativně změnit koncentraci tohoto prekursoru, pak proces trvá, vzhledem k velikosti mrtvého objemu využívané aparatury, poměrně dlouhý časový úsek, během něhož nejsou vlastnosti vznikajícího polymeru uspokojivě definované. Další nevýhodou je generování plynného prekursoru termickou cestou v sublimační píce, která je součástí polymerizační aparatury. Sublimační způsob generace plynného prekursoru rovněž neumožňuje ovládat polymerizační proces dostatečně operativně, protože sublimační pícka vykazuje značnou tepelnou kapacitu a tím i tepelnou setrvačnost, takže časové konstanty aparatury jsou relativně dlouhé. Jako negativum postupů dle dosavadního stavu techniky lze vnímat i zajišťování adheze rostoucí vrstvy polymeru na substrát pouze nastavením teploty substrátu. Pak je totiž k dispozici jen jediný regulační nástroj. Poslední nevýhodou je, že v některých případech se polymerní fáze používá pouze jako pojivo pro oxidickou složku aktivní vrstvy. V takovém případě se plně nevyužijí její elektrotransportní vlastnosti potenciálně příznivé pro detekční proces na senzoru.

Cílem vynálezu je nalezení takového způsobu výroby chemorezistivních senzorů oxidujících a redukujících plynů, který by zajišťoval přítomnost polymerní fáze v aktivní vrstvě senzoru s jejími benefity pro detekci (existence receptorových míst na povrchu pro vazbu molekul detekovaného plynu, podíl na přenosu náboje na sběrné elektrody senzoru, dobrá adheze aktivní vrstvy na senzorový substrát). Žádoucí charakteristikou je také dostatečně velká kapacita výroby senzorů realizovatelná nově navrženým způsobem.

40

Podstata vynálezu

Nevýhody stávajícího stavu techniky odstraňuje způsob nanášení vrstev na senzorové platformy podle vynálezu, tedy metodou plazmové polymerace založené na naprašování z pevného terče.

45

Plazmová polymerace zahrnuje tvorbu vysokomolekulárního polymeru z jeho monomerů aktivací molekul monomeru energetickými ionty plazmatu. Plazma slouží k vyvolání tvorby radikálů na povrchu narůstající pevné fáze i v molekulách plynných monomerů, které se pak náhodně rekombinují za vzniku polymeru. Plazmovou polymeraci lze použít k vytvoření tenkých vrstev s různou tloušťkou na mnoha typech povrchů, včetně kovových a polymerních. Produkty plazmové polymerace se často liší od produktů konvenční polymerace díky svému jedinečnému reakčnímu mechanismu, při kterém jsou monomery zesíťovány, fragmentovány nebo přeskupeny, aby vytvořily spíše nepravidelně strukturovaný polymer, než polymer s opakujícími se jednotkami. Nepravidelná struktura zlepšuje mechanické vlastnosti polymerního filmu a také jeho vlastnosti chemické, jako je odolnost proti stárnutí, oxidaci a smršťování.

55

Způsob podle předkládaného vynálezu je založen na naprašování z kompozitního terče obsahujícího anorganickou i organickou fází s využitím argonu jako pracovního plynu. Organická fáze je v terči přítomna ve formě monomeru, který je nařazený anorganickou složkou - oxidem kovu. Unikátnost metody spočívá v naprašování kompozitního terče pomocí RF výboje a následné polymerizaci monomeru v přidávaném RF výboji v prostředí Ar s přidáním aldehydů C₂ až C₄. Tento technologický krok vede k zachování koncentrace karbonylových skupin ve výsledném polymeru. Během depozičního procesu je oblast se substrátem exponována zářením diodového laseru o vlnové délce 405 nm s hustotou výkonu 0,2 W/cm².

Způsob výroby podle vynálezu, tedy způsob nanášení vrstev na sensorové platformy pro detekci plynů, zahrnuje následující kroky:

a) Příprava sensorového substrátu, který obsahuje nosič, topný meandr a systém interdigitálních elektrod a vytvoření spodní částí aktivní vrstvy na interdigitálních elektrodách sensorového substrátu o tloušťce spodní částí aktivní vrstvy 500 až 5000 nm za použití metody plazmové polymerace pomocí magnetronového naprašování s RF aktivací prekurzoru. Jako prekurzor je zde označen monomer acetylacetonátu kovu. Molární koncentrace prekurzoru v oxidu je 5 až 10 %.

b) Chemická stabilizace spodní částí aktivní vrstvy senzoru připravené v předchozím bodě je provedena ponořením do vodného roztoku H₂O₂ o koncentraci 15 % hmotnostních, zde probíhá expozice s výhodou po dobu 1 až 2 h při teplotě roztoku 20 až 60 °C, s výhodou 40 °C.

c) Oplach spodní částí aktivní vrstvy v demineralizované vodě, s výhodou po dobu 0,5 h.

d) Sušení spodní částí aktivní vrstvy na vzduchu při teplotě 60 až 90 °C, s výhodou 80 °C po dobu 30 až 90 min, s výhodou 60 min.

e) Příprava vrchní části aktivní vrstvy senzoru o tloušťce 10 až 50 nm deponované na spodní část aktivní vrstvy metodou plazmové polymerace pomocí magnetronového naprašování. Molární koncentrace prekurzoru v oxidu je 20 až 30 %.

f) Expozice takto získané multivrstvé struktury aktivní vrstvy senzoru obsahující spodní a vrchní část v atmosféře ozónu s koncentrací O₃ v rozmezí 5 až 100 ppm, s výhodou po dobu 1 h.

g) Stabilizace multivrstvé struktury aktivní vrstvy senzoru v atmosféře syntetického vzduchu při teplotě 150 až 300 °C po dobu 1 až 3 h, s výhodou 2 h.

Výhodou způsobu výroby podle vynálezu je nanášení chemirezistorových aktivních vrstev, které obsahují polymerní fázi, přičemž polymerní fáze zvyšuje koncentraci receptorů pro vazbu molekul detekovaného plynu a podílí se na přenosu náboje na sběrné elektrody. Prekurzor/monomer je generován z pevného směsného terče pomocí RF magnetronového naprašování, což umožňuje velice rychle a operativně měnit parametry připravovaných vrstev. Přídavek aldehydů C₂-C₄ do polymerované směsi o parciálním tlaku 50 až 200 Pa, s výhodou 150 Pa, umožňuje zachovat koncentraci karbonylových skupin ve výsledném polymeru. Průběžná expozice cílového substrátu zářením diodového laseru o vlnové délce 405 nm zlepšuje adhezi narůstající aktivní vrstvy k substrátu. Depoziční technika podle vynálezu je výhodná i ekonomicky, protože umožňuje simultánní depozice na větší množství sensorových substrátů, což pozitivně ovlivňuje kapacitu výroby. Kromě toho bylo prokázáno, že chemorezistory připravené způsobem podle předkládaného vynálezu dosahují lepších detekčních parametrů, než senzory připravené konvenční metodou pulsní laserové depozice (PLD) - (viz porovnání obr. 2 a 3).

Metoda je vhodná pro přípravu tenkovrstvých struktur s tloušťkou jednotlivých vrstev od 10 do 5000 nm. Tento technologický postup umožní výrobu dlouhodobě stabilních vrstev a vytvoření dlouhodobě stabilních chemorezistivních senzorů plynů.

5

Objasnění výkresů

Na připojených výkresech obr. 1 představuje schéma zařízení k provedení způsobu výroby aktivních vrstev chemorezistivních senzorů oxidujících a redukujících plynů podle vynálezu; obr. 2 diagram detekce 10 ppm H₂ na senzoru SnAcAc/SnO₂ připraveného pomocí PLD; a obr. 3 diagram detekce 10 ppm H₂ na senzoru SnAcAc/SnO₂ připraveného pomocí způsobu podle vynálezu.

Příklady uskutečnění vynálezu

15

Příklad 1

Obr. 1 znázorňuje schéma zařízení k provedení způsobu výroby aktivních vrstev chemorezistivních senzorů podle vynálezu. Byl připraven senzorový substrát 1 ze sintrovaného Al₂O₃ tloušťky 0,5 mm, velikosti 2,25 x 2,25 mm, který je opatřen z jedné strany systémem interdigitálních platinových elektrod a z druhé strany topným platinovým meandrem. Zmíněný senzorový substrát 1 byl připraven postupem, který je popsán v patentu CZ 308343 B6. Senzorový substrát 1 byl nejprve podroben dokonalému očištění procedurou máchání v acetonu při pokojové teplotě po dobu 10 minut. Poté byl senzorový substrát 1 umístěn do vakuové komory 2 stranou s interdigitálními elektrodami orientovanou směrem k plazmovému výboji 3.

Spodní část aktivní vrstvy 4 senzoru o tloušťce 500 nm byla vytvořena metodou plazmové polymerace pomocí magnetronového naprašování s RF aktivací prekurzoru. Jako prekurzor byl použit monomer acetylacetonátu cínu. Molární koncentrace prekurzoru v oxidu cíničitým byla 5 %. Spodní část aktivní vrstvy 4 senzoru byla podrobena chemické stabilizaci ponořením do vodného roztoku H₂O₂ o koncentraci 15 % hmotnostních, po dobu 1h za teploty roztoku 40 °C. Následně byl proveden oplach spodní části aktivní vrstvy 4 senzoru v demineralizované vodě po dobu 0,5 h. Sušení spodní části aktivní vrstvy 4 senzoru probíhalo na vzduchu při teplotě 80 °C po dobu 60 min.

35

Vrchní část aktivní vrstvy 4 senzoru o tloušťce 500 nm byla připravena plazmovou polymerací pomocí magnetronového naprašování, při které byl odprašován materiál terče 5 a následně kondenzován na povrch senzorového substrátu 1. Terč 5 byl umístěn na magnetronové hlavě 6 vytvářející magnetické pole nad povrchem terče 5. Plazmová polymerace probíhala v prostředí nízkoteplotního plazmatu během transportu odprašeného materiálu směrem k povrchu senzorového substrátu 1. Terč 5 pro plazmovou polymeraci byl připraven smísením práškového acetylacetonátu cínu s oxidem cíničitým s molárním obsahem acetylacetonátu v oxidu cca 5 % a následným slisováním ve formě do tvaru prstence s vnějším průměrem 50 mm, vnitřním průměrem 10 mm a tloušťkou 4 mm. Vakuová aparatura byla tvořena čerpacím systémem 7 a skleněnou vakuovou komorou 2. Vakuový čerpací systém 7 umožňoval dosažení mezního vakua řádu 10⁻² Pa. Depozice probíhala odprašováním terče 5 pomocí radiofrekvenčního výboje o výkonu 30 W v atmosféře pracovního plynu tvořeného směsí argonu a aldehydu vytvořené průchodem plynného argonu 8 probublávačkou 9 s obsahem roztoku 50 % ethanal a 50 % 1-propanal. Během depozice byl v komoře udržován konstantní celkový tlak cca 50 Pa nastavením jehlového ventilu regulujícího přívod pracovního plynu. Růst senzorické vrstvy byl stimulován ozařováním laserovým paprskem 11 diodového laseru 10 o vlnové délce 405 nm. Rychlost růstu dosahovala hodnot 2 nm/s dle depozičních parametrů.

Výše uvedeným postupem byl připraven senzor detekující nízkou koncentraci vodíku 10 ppm s odezvou 1,85 při teplotě 160 °C.

55

Příklad 2 – Porovnání senzorických vlastností detekční vrstvy připravené pomocí PLD a srovnání s novou technikou.

- 5 Na obr. 2 je znázorněna detekce 10 ppm H_2 na senzoru SnAcAc/SnO₂ připraveném pomocí PLD. Na obr. 3 je znázorněna detekce 10 ppm H_2 na senzoru SnAcAc/SnO₂ připraveném pomocí způsobu podle vynálezu.

- 10 Pro oba obrázky platí, že jednotlivé křížky vyznačené šedou barvou odpovídají konkrétním naměřeným hodnotám elektrického odporu senzoru (ten se čte na levé svislé ose) v závislosti na pracovní teplotě senzoru a chemickém složení měřené atmosféry. Dolní obálka šedé křivky odpovídá situaci v atmosféře obsahující 10 ppm vodíku v syntetickém vzduchu, horní obálka pak atmosféře tvořené "čistým" syntetickým vzduchem. Černá spojitá křivka ukazuje citlivost senzorické vrstvy S (čte se na pravé svislé ose) vypočtenou jako podíl hodnot horní a dolní obálky.
- 15 Z předložených měření je patrné, že charakter odezvy (tedy závislosti citlivosti S na pracovní teplotě) senzorické vrstvy je u techniky PLD i způsobu podle vynálezu obdobný, ale dosažená citlivost senzoru při použití nové techniky je o 15% vyšší. Výhoda způsobu podle vynálezu je tedy nejenom v možnosti jeho nasazení pro přípravu mnohem větší plochy senzorické vrstvy, než jakou je možno deponovat technikou PLD, ale způsob zároveň produkuje vrstvy s lepšími senzorickými
- 20 vlastnostmi.

Průmyslová využitelnost

- 25 Vynález se týká způsobu výroby aktivních vrstev chemorezistivních senzorů oxidujících a redukujících plynů technikou plazmové polymerace a následné aktivace a stabilizace připravené vrstvy chemickou modifikací ve vhodném roztoku. Vynález má uplatnění v oblasti analytické chemie.

PATENTOVÉ NÁROKY

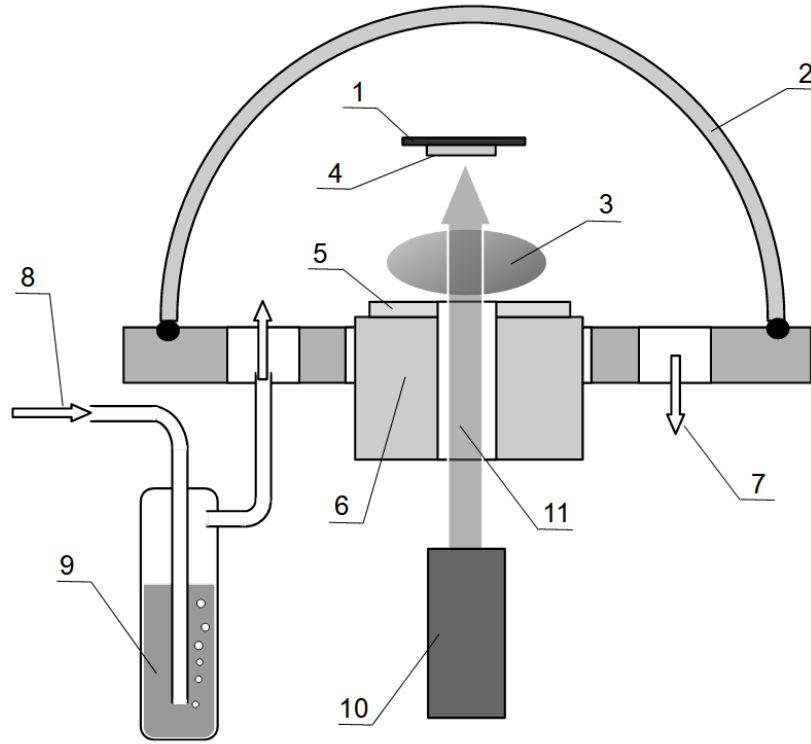
- 5 1. Způsob nanášení vrstev na sensorové platformy pro detekci plynů, **vyznačující se tím**, že zahrnuje následující kroky:
- 10 a) příprava sensorového substrátu (1), který obsahuje nosič, topný meandr a systém interdigitálních elektrod a vytvoření spodní části aktivní vrstvy (4) senzoru na interdigitálních elektrodách sensorového substrátu (1) o tloušťce spodní části aktivní vrstvy (4) senzoru 500 až 5000 nm za použití metody plazmové polymerace pomocí magnetronového naprašování;
- 15 b) chemická stabilizace spodní části aktivní vrstvy (4) senzoru ve vodném roztoku peroxidu vodíku;
- c) oplach spodní části aktivní vrstvy (4) senzoru v demineralizované vodě po dobu 10 min až 2 h, s výhodou 0,5 hod;
- 20 d) sušení spodní části aktivní vrstvy (4) senzoru na vzduchu při teplotě 60 až 90 °C, s výhodou 80 °C, po dobu 30 až 90 min, s výhodou 60 min;
- e) příprava vrchní části aktivní vrstvy (4) senzoru o tloušťce 10 až 50 nm deponované na spodní části aktivní vrstvy (4) senzoru metodou plazmové polymerace pomocí magnetronového naprašování;
- 25 f) expozice takto získané multivrstvé struktury aktivní vrstvy (4) senzoru obsahující spodní a vrchní část v atmosféře ozónu s koncentrací O₃ v rozmezí 5 až 100 ppm, s výhodou po dobu 1 h;
- 30 g) stabilizace multivrstvé struktury aktivní vrstvy (4) senzoru v atmosféře syntetického vzduchu při teplotě 150 až 300 °C.
2. Způsob nanášení vrstev na sensorové platformy podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že molární koncentrace prekursoru v oxidu při přípravě spodní části aktivní vrstvy (4) senzoru metodou plazmové polymerace je 5 až 10 %.
- 35 3. Způsob nanášení vrstev na sensorové platformy podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že hmotnostní koncentrace vodného roztoku peroxidu vodíku pro chemickou stabilizaci spodní části aktivní vrstvy (4) senzoru je 15 až 25 %, doba expozice je 1 až 2 h a teplota roztoku je 20 až 60 °C, s výhodou 40 °C.
- 40 4. Způsob nanášení vrstev na sensorové platformy podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že molární koncentrace prekursoru v oxidu při přípravě vrchní části aktivní vrstvy (4) senzoru metodou plazmové polymerace je 20 až 30 %.
- 45

2 výkresy

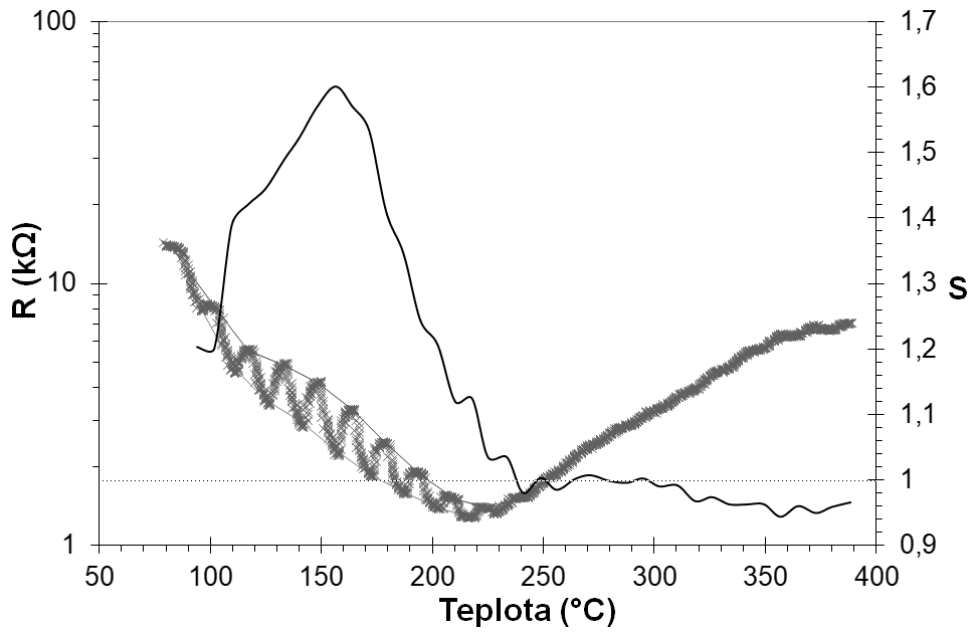
Seznam vztahových značek

- 1 sensorový substrát
 2 vakuová komora
 3 plazmový výboj
 4 aktivní vrstva senzoru
 5 terč

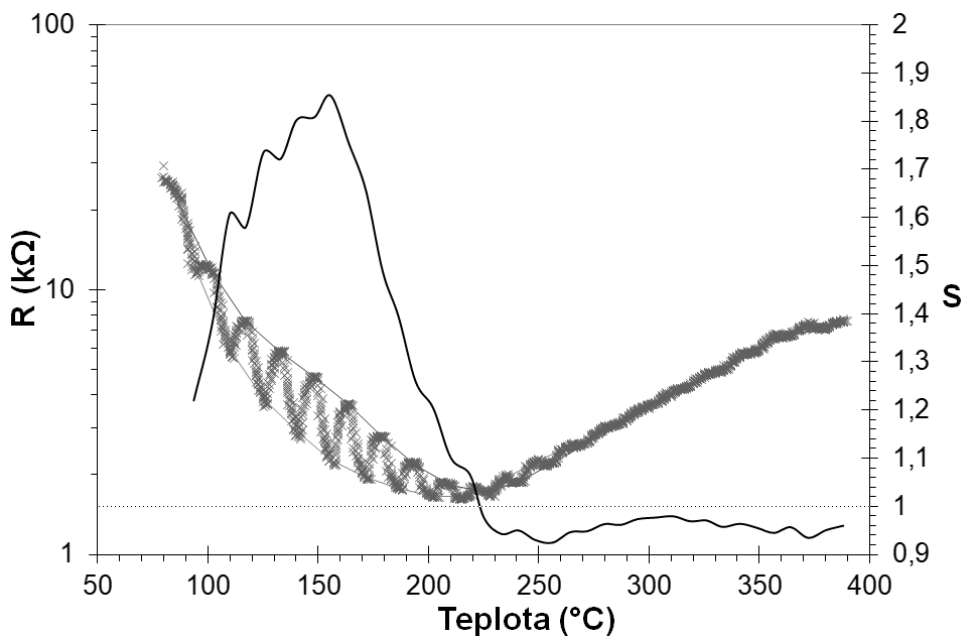
- 6 magnetronová hlava
- 7 čerpací systém
- 8 plynný argon
- 9 probublávačka
- 10 diodový laser
- 11 laserový paprsek



Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3