

**Funkční vzorek 1 ( $G_{\text{funk}}$ ): Senzor s planární strukturou na bázi vodivých polymerů určený pro sledování koncentrace toxických par a plynů**

**Název:** Chemirezistor na bázi polymerovaných acetyl-acetonátů určený pro detekci dikyanu

**Vlastníci výsledku:** VŠCHT Praha 33,4%; SÚJCHBO Kamenná u Milína 33,3%; Tesla Blatná 33,3%,

**Autoři výsledku:** prof. Dr. Ing. Martin Vršata; Ing. Přemysl Fitl, Ph.D.; Ing. Michal Novotný, Ph.D.; Ing. Ladislav Fišer, Ph.D.; Ing. Tomáš Dropa, MBA.; Ing. Michal Bodnár, Ph.D.; Ing. Vlastík Moravec; Ing. Michal Černý

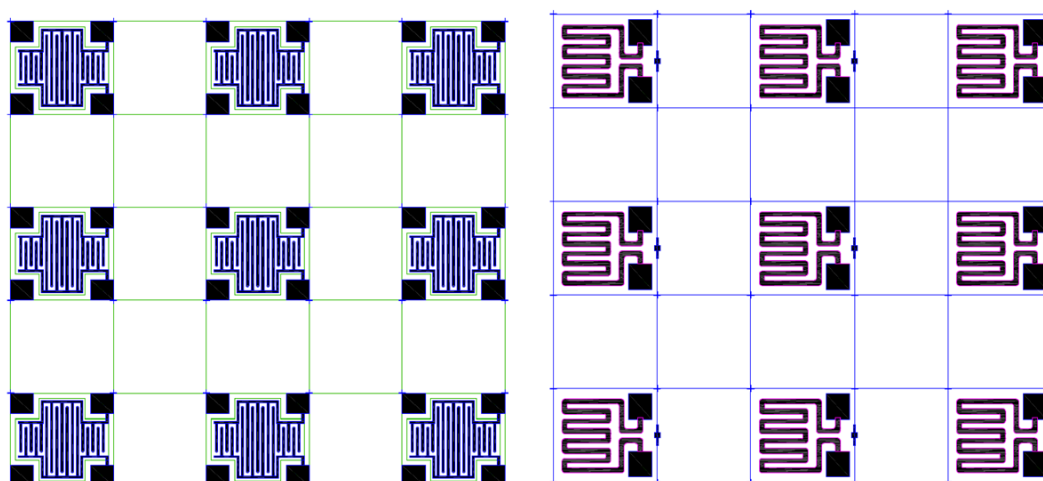
**Popis:**

Funkční vzorek vznikl ve spolupráci VŠCHT Praha, SÚJCHBO Kamenná u Milína, v.v.i. a Tesla Blatná, a.s. při řešení projektu Bezpečnostního výzkumu Ministerstva vnitra ČR (VI 20192022155) - Pokročilé polovodičové senzory rizikových průmyslových plynů. Jedná se o senzor (chemirezistor) umožňující měřit koncentraci dikyanu ve vzduchu v rozmezí 1 ppm až 1 000 ppm. Senzor je temperován na pracovní teplotu 140°C pomocí integrovaného Pt topného meandru naneseného na zadní stranu kombinované senzorové platformy KBS-4 - Tesla Blatná, a.s. - (viz Obr. 1). Citlivá vrstva senzoru je nanese na metodu pulsní laserové depozice (Obr. 2) ze zdrojového targetu acetyl-acetonátu india (InAcAc). Parametry depozičního procesu: KrF excimerový laser, pulsní režim, doba trvání pulsu 15 ns, opakovací frekvence 5 Hz, hustota energie laserového svazku  $0,6 \text{ J.cm}^{-2}$ , pracovní atmosféra 5 Pa  $\text{N}_2$ . Za takových depozičních podmínek dochází k polymerizaci InAcAc; ve vzniklém polymeru je konjugovaný systém dvojných vazeb a vysoká koncentrace receptorových center, což se ukazuje jako velice výhodné pro detekci plynů oxidační povahy (mezi něž dikyan jakožto tzv. pseudohalogen patří). Po depozici-polymerizaci InAcAc je klíčovým technologickým krokem aktivace citlivé vrstvy, která se provádí tzv. "cyklováním", tedy cyklickým přepínáním atmosféry z referenční (syntetický vzduch) na atmosféru s obsahem analytu (dikyan) a zpět při postupném krokovém nárůstu teploty (Obr. 3). Odezva vyvinutého senzoru na 10 ppm resp. 100 ppm dikyanu je zachycena na Obr. 4 a technické parametry senzoru shrnuty v Tab. 1. Takto připravené chemirezistory na bázi polymerovaného InAcAc jsou osazeny na standardizované pouzdro TO-5, což je nutné z důvodu kompatibility senzoru s obslužnou elektronikou a rovněž proto, aby průmyslová produkce senzorů byla efektivní a minimalizovala se ztrátovost. Jednotlivé operace tohoto kroku zahrnují pájení drátových vývodů k pouzdru TO-5, dále osazení krytem, který je fixován dvousložkovým lepidlem PolytecTC 433 určeným pro teploty do 230°C. Proces pouzdření je detailně zobrazen na Obr. 5. Pouzdro TO-5 se skládá ze dvou částí: 4 pinový header – spodní část a „cap“ („hat“) – horní část. V horní části pouzdra je vytvořen otvor o průměru 1-2 mm, kterým proudí plyn k senzorové vrstvě. Tento otvor je zakryt hydrofobní membránou Porex PMV10LN; ta brání vniku vody, prachu a jiných nečistot do prostoru senzoru. Jde o teflonovou membránu s komerčním názvem POREX Virtek® PTFE Membrane. Tato membrána (detail na Obr. 6) propustí  $85 \text{ l/h/cm}^2$  analyzovaného plynu za standardní teploty a tlaku. Membrána je opatřena adhezí vrstvou, která tvoří kruhový prstenec, tak aby nezalepila vstupní otvor. Na Obr. 5c je finální zkompletovaný senzor. Na Obr. 5d-e je ukázka patice, kterou lze osadit do tištěného spoje - samotný senzor tak není nutno pájet a je jednoduše výměnný.

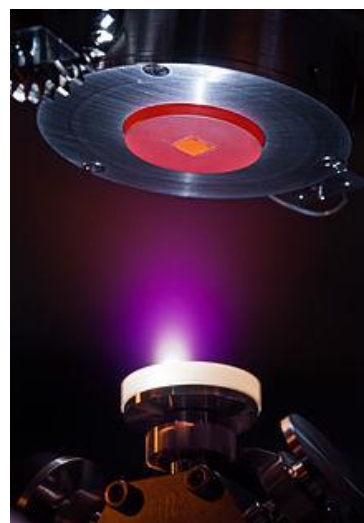
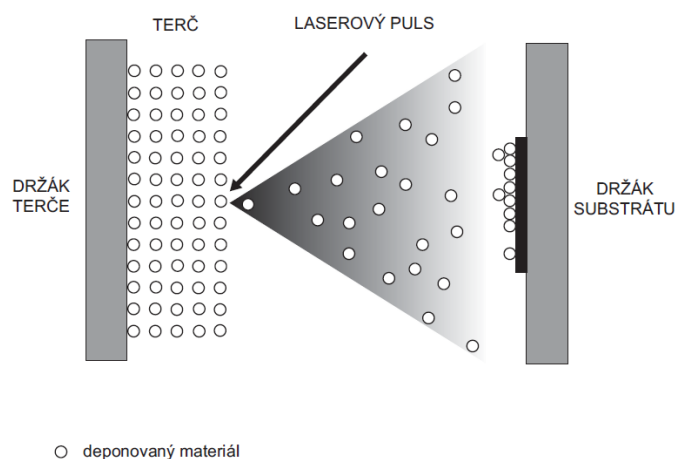
**Umístěn** na Ústavu fyziky a měřicí techniky, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6.

**Klíčová slova:** Detekce dikyanu, chemirezistor, polymerovaný acetyl-acetonát, senzorový element s pouzdrum TO-5

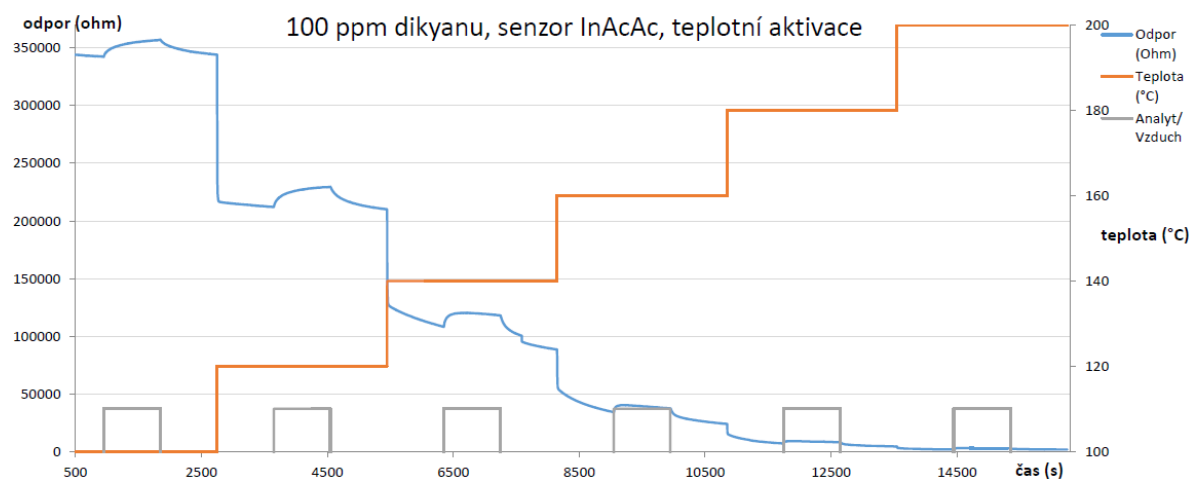
**Obrázky a tabulky:**



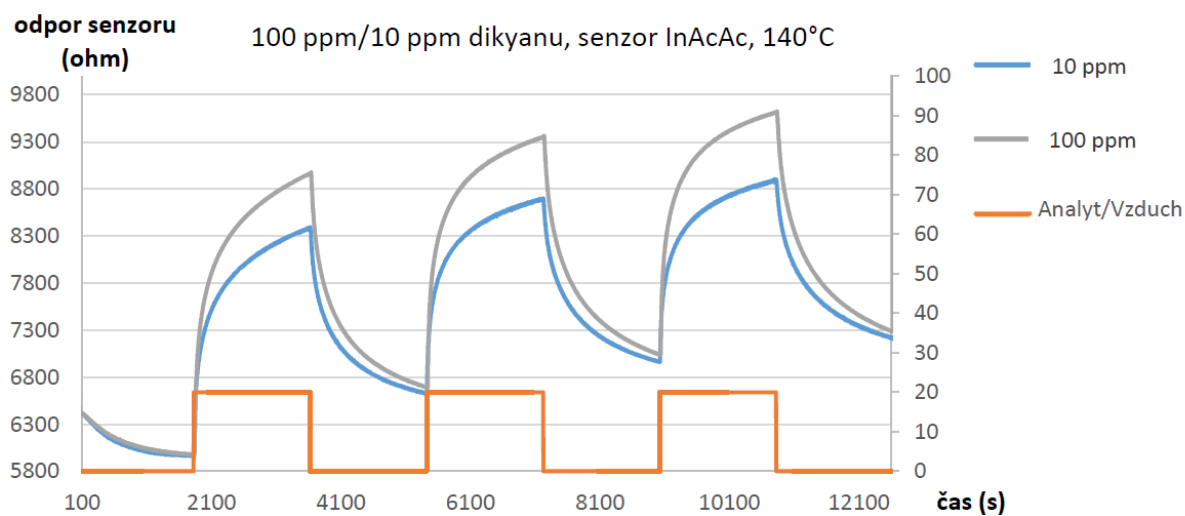
**Obrázek 1** – Topologie kombinované senzorové platformy KBS-4 použité pro chemirezistor (struktury vytvořené na čipu před rýhováním a dělením). Vlevo je návrh elektrod pro čtení výstupního signálu, vpravo struktura vyhřívacího elementu. Kvůli nutnosti zachovat kontakty na jedné straně byly vytvořeny platinové prokovy mezi horní a dolní stranou čipu.



**Obrázek 2** – Pulsní laserová depozice citlivé vrstvy chemirezistoru - obecné schéma instrumentace (vlevo) a reálný vzhled oblaku ablačních produktů (vpravo) při plazmové polymerizaci acetyl-acetonátu india.



**Obrázek 3** – Postup aktivace "cyklování" deponovaného chemirezistoru InAcAc nezbytný pro dosažení optimálních parametrů detekce.



**Obrázek 4** – Odezva chemirezistoru s citlivou vrstvou na bázi polymerovaného InAcAc na dvě různé (10 ppm resp. 100 ppm) koncentrace dikyanu.



a)



b)



c)

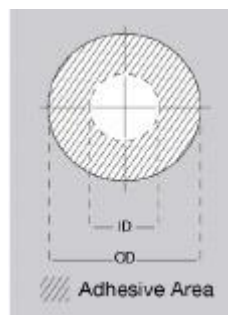
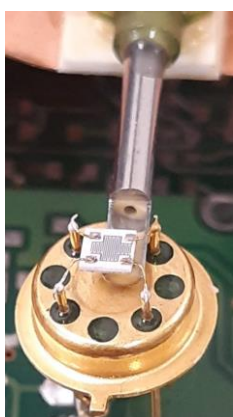


d)



e)

**Obrázek 5** – Znázorněný postup kompletace hotového senzového elementu do pouzdra TO-5: a) horní a dolní část pouzdra TO-5, b) přelepení horní části semipermeabilní teflonovou membránou, c) situace po zapouzdrění, d) podložná patice se zdírkami, e) zasunutí pouzdra TO-5 do podložné patice.



**Obrázek 6** – Detail vakuové fixace čipu (vlevo), geometrie hydrofobní membrány Porex PMV10LN o průměru 7 mm s adhezí vrstvou (vpravo).

| <b>"Detekční pasport" - provozní parametry senzoru</b>           |                                                     |
|------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Elektrický příkon                                                | 230 mW při pracovní teplotě 200°C                   |
| Stejnoseměrná citlivost ( $S_{dc} = R_{air}/R_{gas}$ )           | 1,30 pro 10 ppm dikyanu<br>1,39 pro 100 ppm dikyanu |
| Odhadovaná mez detekce                                           | 100 ppb                                             |
| Relativní drift baseline mezi dvěma cykly měření                 | 3 %                                                 |
| Doba odezvy vyhodnocovaná z derivace výstupní veličiny senzoru   | 12 s                                                |
| Doba zotavení vyhodnocovaná z derivace výstupní veličiny senzoru | 30 s                                                |

**Tabulka 1** – Provozní parametry chemirezistoru na bázi polymerovaného InAcAc při detekci dikyanu.