

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

306 065

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

G01J 5/00 (2006.01)
G01J 5/20 (2006.01)
G01K 7/02 (2006.01)
H01L 27/30 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2015-273**
(22) Přihlášeno: **23.04.2015**
(40) Zveřejněno: **20.07.2016**
(Věstník č. 29/2016)
(47) Uděleno: **08.06.2016**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **20.07.2016**
(Věstník č. 29/2016)

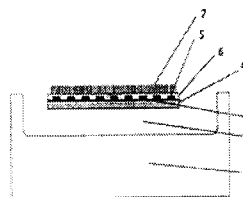
(56) Relevantní dokumenty:

US 2009078872 A; US 2009140145 A; CA 2670867 A1; US 2013170517 A1; CN 102426060 A; CA 2845539 A1.

(73) Majitel patentu:
Vysoké učení technické v Brně, Brno, CZ

(72) Původce:
Ing. Pavel Neužil, Ph.D., Praha 4 - Krč, CZ
doc. Ing. Jaromír Hubálek, Ph.D., Brno, CZ

(74) Zástupce:
Ing. Hana Dušková, Na Kočově 180, 281 03
Chotutice



(54) Název vynálezu:

**Membrána miniaturního bolometru se
zvýšenou absorpcí a způsob vytvoření
absorpční vrstvy bolometru**

(57) Anotace:

Na tepelně izolované membráně (3) miniaturního bolometru se senzorem teploty membrány je vytvořena absorpční vrstva (4) z těsně vedle sebe vertikálně umístěných uhlíkových nanotrubic (7) o výšce vrstvy v rozmezí 1 až 25 μm zvyšující absorpci infračerveného záření v pásmu 8 až 90 μm blízko k 1. Vrstva uhlíkových nanotrubic (7) se vytvoří technikou pyrolytické depozice z plynné fáze. Nejprve se na membráně (3) vytvoří z některého z materiálů ze skupiny kobalt, železo, nikl vrstvička katalyzátoru o tloušťce 1 až 20 nm. Čip (8) s membránou (3) se uzavře do komory (9) opatřené vstupem (11) plynu a výstupem (12) plynu. Komora (9) se naplní inertním plynem a membrána (3) se zahřeje na teplotu mezi 700 a 1100 $^{\circ}\text{C}$ podle typu katalyzátoru a použitého uhlovodíku. K inertnímu plynu se přidá C_2H_2 , CH_4 , nebo etylen diamin. Na membráně (3) začnou růst vertikálně uspořádané uhlíkové nanotrubičky (7). V okamžiku, kdy se dosáhne tloušťky vrstvy tvořící nanotrubičky (7) mezi 1 a 25 μm , se uhlovodík vytěsňuje inertním plynem a vypne se zdroj tepla ohřívající tepelně izolovanou membránu (3).

CZ 306065 B6

Membrána miniaturního bolometru se zvýšenou absorpcí a způsob vytvoření absorpční vrstvy bolometru

5 Oblast techniky

Miniaturní bolometry, neboli mikrobolometry, jsou systémy obvykle používané na detekci infračerveného záření v oblasti 8 až 12 μm , případně i delší. Jsou založeny na principu ohřevu tepelně izolované membrány a měření změny její teploty, která odpovídá množství absorbované energie. Předkládané řešení se týká vytvoření membrány tohoto miniaturního bolometru za využití nových materiálů.

15 Dosavadní stav techniky

Pole bolometrů je schopné detekce tepelné energie emitované člověkem na vzdálenost až půl kilometru i více. Je zřejmé, že bolometr musí být velmi citlivá součástka, protože množství tepla emitované člověkem je velmi malé. I toto malé množství je schopné ohřát membránu bolometru tak, aby se tato změna dala detekovat. Aby to bylo možné, membrána bolometru je tepelně izolovaná od substrátu a celá součástka je umístěná ve vakuu. Toto je známé řešení dle patentu US 6 621 083, Archanjo BS, Silveira GV, Goncalves AMB, et al., High-absorption wide-band pixel for bolometer arrays, September 16, 2003. Membrána bolometru je zde vyrobena z tenké vrstvy SiO_2 s kovovou absorpční vrstvou a rezonanční mezerou pod membránou s odraznou vrstvou pod bolometrem. Teplotní sensor v membráně je z oxidu vanadia s malým odporem a elektrickými přírady umístěnými na opačných stranách bolometru. Rezonanční mezera je v závislosti na snímaném spektru v rozsahu 0,8 až 2,5 μm . To ale ještě nestačí, membrána bolometru musí mít vysokou absorpci, tedy v ideálním případě veškeré IR záření, které na membránu dopadne, musí být absorbováno, a tak přispět ke zvýšení její teploty.

30 Je několik způsobů, jak zvýšit absorpci membrány bolometru, a to antireflexní vrstvou která má impedanci vakua, vlastní materiál bolometrické membrány, rezonanční mezera pod membránou a speciální absorpční vrstva. Všechny tyto způsoby mají své specifické problémy.

35 Antireflexní vrstva není příliš účinná, změna materiálu membrány také ovlivňuje vlastnosti tepelné izolace membrány, rezonanční mezera o tloušťce 2,5 μm nebo menší je komplikovaná na výrobu a konečně speciální absorpční vrstva je obvykle tvořena černým zlatem, které se komplikovaně nanáší, jak je popsáno v publikaci P. L. Richards, Bolometers for infrared and millimeter waves, J. Appl. Phys. 76,1 (1994) – Souhrnný článek o vývoji bolometru a v publikaci Bin Wang, Jianjun Lai, Erjing Zhao, Haoming Hu, Qian Liu, & Sihai Chen Vanadium oxide microbolometer with gold black absorbing layer. Optical Engineering, Volume 51, Issue 7, Optical Components, Detectors, and Displays. Tento článek popisuje chování bolometru s absorpční vrstvou ze speciálně připraveného zlata nanášeného za nízkého vakua, takže se vrstva zlata chová podobně, jako absolutně černé těleso.

45 V publikaci M. Tarasov, J. Svensson, L. Kuzmin, and E. E. B. Campbell, Carbon nanotube bolometers. Applied Physics Letters 90, 163503 (2007). Je popisováno využití jednostěnných uhlíkových nanotrubic, dále jen CNT, pro absorpci IR záření jako kryogenní bolometr, tzn. s kryogenním chlazením pro použití pro detekci mikrovlnného záření v oblasti 10 až 2000 μm . Tyto nanotrubicе byly na bolometru umístěny horizontálně a nepracovaly jako absolutně černé těleso. Způsob přípravy CNT je z roztoku, což je nekompatibilní technologie s mikrotechnologiemi, které se využívají při výrobě matice mikrobolometrů na jednom čipu. Jedná se o ležící dispergované CNT, které zde navíc přebírají funkci rezistivního bolometru, takže se jedná o bolometr a absorpční materiál v jednom. Absorpce vrstvy zde není zkoumána. Nevýhodou tohoto přístupu je využití jednostěnných uhlíkových nanotrubic, což je technologicky náročnější a nelze je připravit

přímo na membráně bolometru. Navíc řešení obsahuje technicky i rozměrově náročného kryogenní chlazení.

5 Publikované řešení dle Ali E. Aliev, Bolometric detector on the basis of single-wall carbon nanotube/polymer composite. *Infrared Physics & Technology* 51 (2008) 541–545 popisuje bolometr, který byl integrován se svazkem tenkých uhlíkových nanotrubic, které byly chemicky modifikovány pro zvýšení účinnosti absorpce infračerveného záření. Tyto nanotrubice však byly na bolometru umístěny horizontálně a nepracovaly jako absolutně černé těleso. Řešení se zabývá opět využitím jedностěnných CNT za pomoci spin-coatingu, což je obdoba předchozího řešení.

10 Celková tloušťka bolometru je 17 μm . U takto připravených CNT je měřena absorpce, která je sice v oblasti viditelného spektra prakticky 1, ale směrem k vlnovým délkám infračerveného spektra se výrazně zhoršuje. Bolometr je poměrně velký a tímto způsobem připravený bude obtížné ho miniaturizovat. V obou případech nejde o technologie kompatibilní s mikrotechnologemi a nelze je využít pro matici mikrobolometrů a neobsahují rezonanční mezeru.

20 Z výše uvedeného vyplývá, že doposud byly hledány anorganické materiály s vysokou absorpční účinností jako je černé zlato, černá platina, tlustá vrstva Si_3N_4 a multivrstvy. Objevují se publikace využívající uhlíkové nanotrubice, ale jde o zcela jinou metodu vytváření absorpční vrstvy, která má také jiné vlastnosti. Tyto metody buď nejsou technologicky kompatibilní s výrobou bolometru, nebo nežádoucím způsobem ovlivňují parametry bolometru, jako je teplotní časová konstanta.

25 Podstata vynálezu

Výše uvedené nevýhody odstraňuje membrána miniaturního bolometru se zvýšenou absorpcí a způsob vytvoření absorpční vrstvy bolometru podle předkládaného řešení. Podstatou nového řešení je, že na membráně je vytvořena z těsně vedle sebe vertikálně umístěných uhlíkových nanotrubic absorpční vrstva o tloušťce v rozmezí 1 až 25 μm . Tyto nanotrubice mohou být jedностěnné nebo multistěnné.

35 K vytvoření absorpční vrstvy na membráně miniaturního bolometru dochází rozkladem uhlovodíku. Je použita technika pyrolytické depozice z plynné fáze. Na membráně se vytvoří z některého z materiálů ze skupiny kobalt, železo, nikl vrstvička katalytického materiálu o tloušťce 1 až 20 nm tvořící nanokrystaly libovolného tvaru. Poté se čip s membránou uzavře do komory opatřené vstupem a výstupem plynu a komora se naplní inertním plynem. Pak se membrána zahřeje na teplotu mezi 700 a 1100 $^{\circ}\text{C}$, a to podle typu katalyzátoru a použitého uhlovodíku. K inertnímu plynu se přidá C_2H_2 , CH_4 , nebo etylen diamin. V důsledku tepelné izolace membrány dojde pouze k ohřevu membrány a ne celého čipu. Tím na membráně začnou růst vertikálně uspořádané uhlíkové nanotrubice. V okamžiku, kdy se dosáhne tloušťky vrstvy tvořící nanotrubice mezi 1 a 25 μm , se uhlovodík vytěsňuje inertním plynem a vypne se zdroj tepla ohřívající membrány. Jedním možným zdrojem tepla pro ohřívání membrán může být zdroj záření o výkonu absorbovaném na membráně minimálně 100 μW . V jiném provedení může být zdrojem tepla pro ohřívání membrány zdroj impulzů elektrického proudu a napětí o výkonu minimálně 100 μW na membránu. Teplota membrány se monitoruje senzorem teploty, který je integrován s membránou bolometru.

50 Protože se růst nanotrubic provádí na mikrobolometrech, které jsou tepelně izolované, jejich ohřevem se automaticky nebude ohřívat substrát, respektive se bude ohřívat jen marginálně.

55 Hlavní výhodou oproti obvyklým způsobům je, že se zde využívají vertikálně uspořádané uhlíkové nanotrubice, které dohromady tvoří absolutně černé těleso. Ve srovnání se známými technikami pro zvyšování absorpce záření uvedené řešení zajišťuje necitlivost vytvořeného miniaturního bolometru na vlnové délce absorbovaného záření.

Objasnění výkresů

Na obr. 1A je uvedena konstrukce membrány v řezu a na obr. 1B v pohledu shora. Způsob přípravy uhlíkových nanotrubic pak znázorňují obr. 2A a obr. 2B. Na obr. 3A a 3B jsou uvedena absorpční spektra vrstvy vertikálně uspořádaných uhlíkových nanotrubic změřené pomocí furie-rova transformace v infračervené oblasti (FTIR) a v oblasti terahertzových vln.

Příklady uskutečnění vynálezu

Nové řešení spočívá ve vytvoření funkční vrstvy membrány využívající vertikálně uspořádaných jednostěnných nebo multistěnných uhlíkových nanotrubic 7, dále jen VACNT, jako absorpční materiál a ve způsobu jejich přípravy přímo na membráně. Hlavní rozdíl mezi obvyklými způsoby a předmětem tohoto vynálezu je v tom, že zde se využívají vertikálně uspořádané trubice, které dohromady tvoří absolutně černé těleso. Jiný způsob nanášení uhlíkových nanotrubic 7 nedosahuje tak vysoké absorpce s necitlivostí k vlnové délce. Tato technologie nejsou kompatibilní s technologií výroby membrány z SiO₂.

Uhlíkové nanotrubice 7 jsou známé svými unikátními vlastnostmi. Při pohledu na temně černou vrstvu vertikálně zarovnaných uhlíkových nanotrubic 7 je jasné, že tato vrstva má určité výborné absorpční vlastnosti, minimálně ve viditelné oblasti spektra. Po změření jejich vlastností pomocí FTIR spektroskopie bylo zjištěno, že ve spektrální oblasti od 7 do 25 μm tato vrstva absorbuje záření s účinností blízkou 100 %, obr. 3A. Tyto materiály mají velmi dobré absorpční vlastnosti i v oblasti THz, obr. 3B. Ta je zajímavá tím, že zde stejně jako v infračervené IR oblasti existuje jen velmi málo způsobů detekce tohoto záření.

Konstrukce membrány 3 podle předkládaného řešení je uvedena v řezu na obr. 1A a v pohledu shora na obr. 1B. Je zde znázorněn křemíkový substrát 1 s jámou 2, nad kterou je zavěšena membrána 3 na dvou závěsech, menší než 100 x 100 μm² tvořená první vrstvou 4 oxidu křemičitého SiO₂ vyrobenou odleptáním křemíku pod membránou 3, přičemž zde není uplatněna rezonanční mezera. Na membráně 3 je vytvořen meandr 5 z titanové vrstvy, který slouží jako senzor teploty. Tento meandr 5 je překryt druhou vrstvou 6 oxidu křemičitého SiO₂, na které je vytvořena vrstva uhlíkových nanotrubic 7. Systém je hermeticky uzavřen v pouzdru a vyvakuován.

Na obr. 2A a 2B je znázorněn způsob uspořádání membrány 3 s meandrem 5 bolometru spolu s vertikálními uhlíkovými nanotrubicemi 7 na membráně 3 miniaturního bolometru. Vrstva VACNT se vyrobí pomocí techniky depozice z plynné fáze. Na membráně 3 se vytvoří z některého z materiálů ze skupiny kobalt, železo, nikl vrstvička nanokrystalů katalytického materiálu o tloušťce 1 až 20 nm. V uvedeném příkladu byly tyto nanokrystalové vrstvy vytvořeny na druhé vrstvě 6 oxidu křemičitého SiO₂. Poté se čip 8 s membránou 3 uzavře do komory 9 opatřené víkem 10 vstupem 11 plynu a výstupem 12 plynu a komora 9 se naplní inertním plynem, například dusíkem. Následně se membrána 3 zahřeje na teplotu mezi 700 a 1100 °C podle typu katalyzátoru použitého uhlovodíku. K inertnímu plynu se přidá C₂H₂, CH₄, nebo etylen diamin. Na membráně 3 začnou růst vertikálně uspořádané uhlíkové nanotrubice 7 a v okamžiku, kdy se dosáhne tloušťky vrstvy tvořící nanotrubice 7 mezi 1 a 25 μm, se vypne přívod C₂H₂, CH₄, nebo etylen diaminu, čímž se uhlovodík vytěsňuje inertním plynem a vypne se zdroj 13 tepla ohřívající tepelně izolovanou membránu 3.

V uvedeném příkladu došlo k rozkladu uhlovodíku a růstu uhlíkových nanotrubic 7 v oblastech, kde se nacházel katalyzátor, například kobalt, za teploty 900 °C.

Depozice nanotrubic 7 pomocí uvedené techniky rozkladem uhlovodíků při teplotě 900 °C není kompatibilní s technologií výroby bolometru. Pro tento účel byl vyvinut způsob, obr. 2A a 2B, selektivní depozice, přičemž je lokálně ohřívána membrána 3 bolometru na požadovanou teplotu a tím je zajištěn růst CNTs pouze na membráně 3. Při výrobě takto realizované membrány 3 bolo-

metru jsou dva možné způsoby zahřátí membrány 3. Jedním je ohřev pomocí paprsku laseru nebo zdroje záření, jako je například infračervené záření, o absorbovaném výkonu minimálně 100 μW. Druhým způsobem je použití zdroje impulzů elektrického proudu a napětí o výkonu minimálně 100 μW, kde tyto impulzy jsou přiváděny na Ti meandr 5 v bolometru.

5

V obou případech je možné nechat narůst vrstvu uhlíkových nanotrubic 7 na hotových bolometrech dokonce po jejich zapouzdření, aniž by došlo k jejich poškození. Pokud poroste vrstva uhlíkových nanotrubic 7 za sníženého tlaku použitého plynu, teplotní ztráty z membrány 3 bolometru jsou dané především tepelnou vodivostí respektive odporem přívodů bolometru. Bolometr, který byl podle uvedeného příkladu realizován, má tepelný odpor 2×10^{-7} W/K, takže k jeho ohřevu na teplotu 900°C stačí 175 μW. To je velmi malé množství energie, které zabraňuje ohřát vlastní součástku a tím ji poškodit.

10

Lze tedy konstatovat, že se jedná o nový způsob vytváření membrány 3 bolometru za účelem zvýšení efektivity absorpce infračerveného záření a tím zvýšení citlivosti a odezvy na dopadající infračervené záření. Toho je dosaženo absorpční vrstvou jedностěnných nebo multistěnných uhlíkových nanotrubic 7 vytvořenou přímým růstem ve vertikálním uspořádání a způsobem jejího vytvoření na hotovém mikrobolometru s mikromechanickými membránami.

15

Dochází zde tedy ke zvýšení účinnosti absorpce bolometrické membrány 3, aniž by došlo k nežádoucímu zhoršení parametrů bolometru. Tímto způsobem vznikne bolometr s vysokou absorpční účinností. Pokud se takový bolometr použije pro infračervenou kameru, bude mít vysokou citlivost. Také na druhou stranu bude možné při nominální citlivosti zmenšit velikost membrány 3 bolometru a tím zmenšit velikost celého čipu. V takovém případě bude možné připravit na keramické desce nominální velikosti více čipů a tím snížit jejich jednotkovou cenu.

20

25

Hlavní rozdíl mezi obvyklými způsoby a předmětem tohoto vynálezu je v tom, že zde se využívají vertikálně uspořádané trubice, které dohromady tvoří absolutně černé těleso. Tudíž ve srovnání se známými technikami zvyšování absorpce záření, pomocí předkládaného řešení lze docílit necitlivosti na vlnové délce absorbovaného záření.

30

Průmyslová využitelnost

Membrána miniaturního bolometru podle uvedeného řešení je využitelná například pro termovizi, bezdotykové měření teploty, měření tepelně zatížených míst jako jsou izolátory na rozvodech vysokého napětí, přetížené části výkonových rozvodů, 3f rozvodné transformátory, tepelné úniky, tepelné můstky, snímání tepelného obrazu přes clonící materiály a podobně.

40

PATENTOVÉ NÁROKY

45

1. Membrána miniaturního bolometru se zvýšenou absorpcí, opatřená senzorem teploty membrány, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že na membráně (3) je vytvořena absorpční vrstva z těsně vedle sebe vertikálně umístěných uhlíkových nanotrubic (7) o výšce vrstvy v rozmezí 1 až 25 μm.

50

2. Membrána podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že nanotrubice (7) jsou multistěnné.

3. Membrána podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že nanotrubice (7) jsou jed-

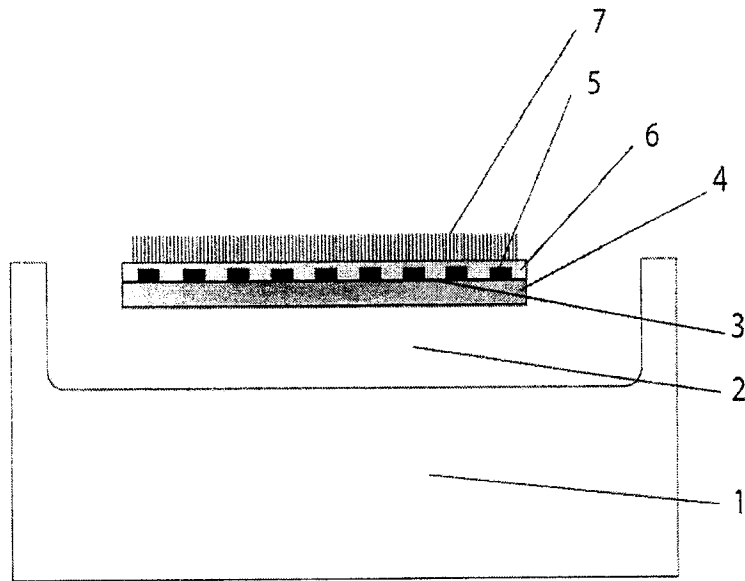
55

4. Způsob vytvoření absorpční vrstvy bolometru na membráně miniaturního bolometru podle nároku 1 a kteréhokoliv z nároků 2 nebo 3 rozkladem uhlovodíku, **vyznačující se tím**, že vrstva uhlíkových nanotrubic (7) se vytvoří technikou pyrolytické depozice z plynné fáze, kdy se nejprve na membráně (3) vytvoří z některého z materiálů ze skupiny kobalt, železo, nikl vrstvička katalyzátoru o tloušťce 1 až 20 nm, načež se čip (8) s membránou (3) uzavře do komory (9) opatřené vstupem (11) plynu a výstupem (12) plynu a komora (9) se naplní inertním plynem, poté se membrána (3) zahřeje na teplotu mezi 700 a 1100 °C podle typu katalyzátoru a použitého uhlovodíku, k inertnímu plynu se přidá C₂H₂, CH₄, nebo etylen diamin, na membráně (3) začnou růst vertikálně uspořádané uhlíkové nanotrubic (7) a v okamžiku, kdy se dosáhne tloušťky vrstvy tvořící nanotrubic (7) mezi 1 a 25 μm, se uhlovodík vytěsni inertním plynem a vypne se zdroj tepla ohřívající tepelně izolovanou membránu (3).

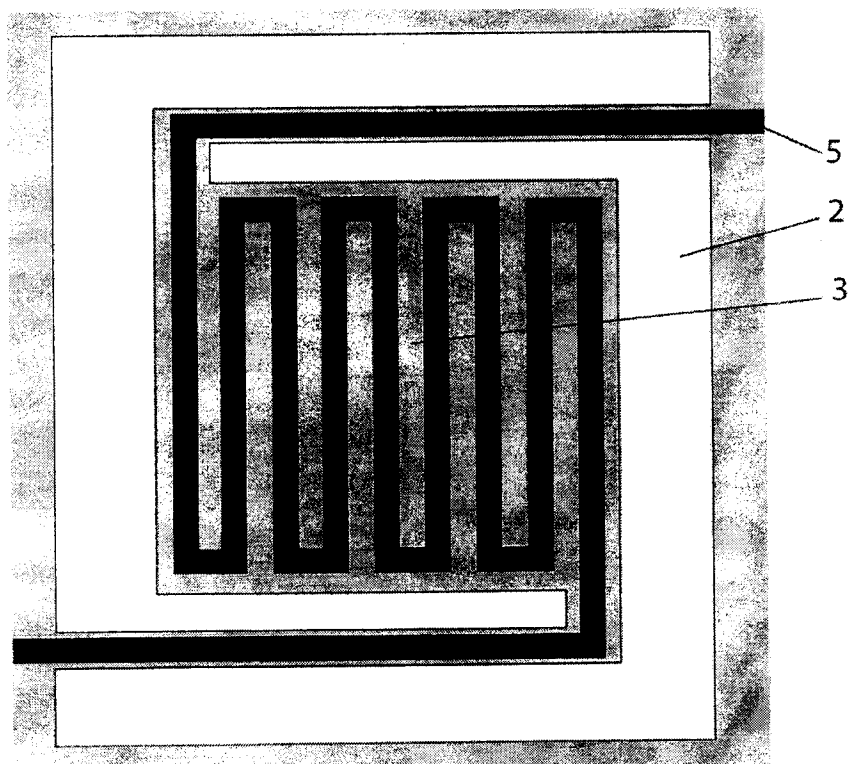
5. Způsob podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že zdrojem (13) tepla pro ohřívání membrány (3) je zdroj záření o výkonu absorbovaném na membráně (3) minimálně 100 μW.

6. Způsob podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že zdrojem (13) tepla pro ohřívání membrány (3) je zdroj impulzů elektrického proudu a napětí o výkonu minimálně 100 μW, který je připojen na teplotní senzor membrány (3) bolometru.

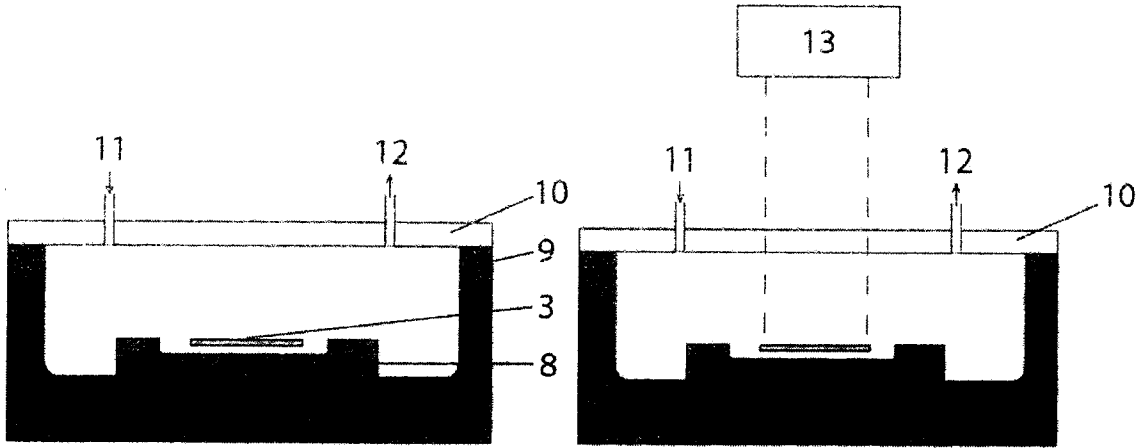
3 výkresy



OBR. 1A

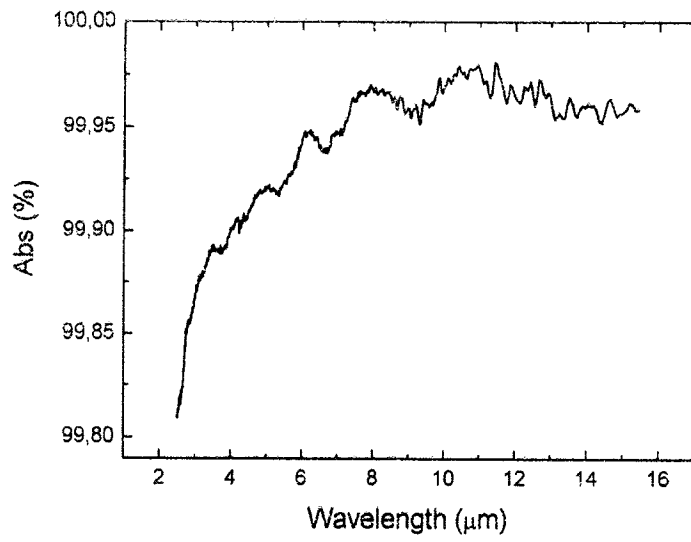


OBR. 1B

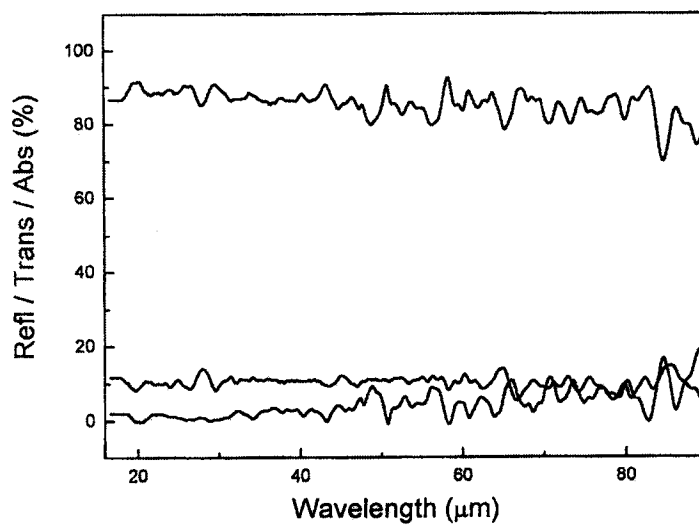


OBR. 2A

OBR. 2B



OBR. 3A



OBR. 3B

Konec dokumentu
