

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

33 558

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

G11B 7/24 (2013.01)
G11B 7/0045 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2019-36752**
(22) Přihlášeno: **15.10.2019**
(47) Zapsáno: **20.12.2019**

(73) Majitel:
Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Praha 6,
Lysolaje, CZ
Centrum organické chemie s.r.o., Rybitví, CZ
Vysoké učení technické v Brně, Brno, Veverčí, CZ

(72) Původce:
Ing. Lubomír Kubáč, Ph.D., Rybitví, CZ
Ing. Jiří Akrman, CSc., Lázně Bohdaneč, CZ
doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D., Brno, Líšeň, CZ
prof. Ing. Michal Veselý, CSc., Brno, Nový
Lískovec, CZ
doc. Dr. Ing. Petr Klusoň, Praha 4, Michle, CZ
Ing. Magdalena Morozová, Ph.D., Praha 9, Kyje,
CZ

(74) Zástupce:
PatentCentrum Sedlák & Partners s.r.o., Okružní
2824, 370 01 České Budějovice, České Budějovice
3

(54) Název užitého vzoru:
**Tištěný paměťový prvek a jeho čtecí
zařízení**

CZ 33558 U1

Tištěný paměťový prvek a jeho čtecí zařízení

Oblast techniky

Technické řešení se týká tištěného paměťového prvku a jeho čtecího zařízení, jenž slouží jako WORM paměťové médium.

Dosavadní stav techniky

Paměťové médium nesoucí v odborných kruzích zavedené označení WORM je takové, do kterého se signál jedenkrát zapíše, ale signál může být přečten mnohokrát (zkratka zápisu „Write Once Read Many“).

V současnosti existuje řada postupů pro vytváření tenkých víceméně transparentních vrstev tvořených nanočásticemi kovových oxidů, jejichž polovodivé vlastnosti jsou fotoindukovatelné. Chemicky jde především o nanočástice oxidů přechodných kovů (často oxidu titaničitého a zinečnatého), ale principiálně lze využít celou řadu dalších oxidů přechodných kovů s vhodným potenciálem valenčních a vodivostních pásů. V ozářeném n-typovém polovodiči se generují volné elektrony a díry, které – pokud nerekombinují vzápětí po svém vzniku – mohou migrovat k povrchu částice, a tam vystupovat v roli redoxních reaktantů (elektrony jako redoxní a díry jako oxidační činidla).

Aplikačně zajímavější situace nastane, pakliže se výše popsaný polovodič vytvaruje do podoby tenké vrstvy nanesené na elektrickém vodiči a připojí se k němu protielektroda, načež se obě elektrody ponoří do elektrolytu, a do obvodu se zapojí zdroj napětí. Vznikne tak tzv. fotoelektrochemický článek, jehož zásadní výhodou je možnost zavedení pozitivního přepětí (tzv. *bias*) na anodu. Toto pozitivní přepětí umožňuje zachytit fotogenerované elektrony, a odvést je na katodu dříve, než mají šanci rekombinovat. Toto řešení má dva zásadní praktické důsledky, zvýší se kvantová účinnost generace náboje v důsledku potlačení rekombinace a fyzicky se separuje oxidační a redukční reakce.

Tento základní proces se dá využít pro celou řadu složitějších modifikací a na jejich základě se dá realizovat celá řada fotonických zařízení pro fotovoltaické, senzorické, remediační a jiné aplikace.

Zdaleka nejvíce studovanou aplikační oblastí je fotovoltaika. Konkrétněji tzv. barvivý senzibilizované články (dye-sensitized solar cells, DSSC) se obejdou bez zdroje přepětí a jsou zdrojem elektromotorického napětí. Z četných patentových dokumentů jsou relevantní zejména ty popisující postup výroby TiO_2 fotoanod, obzvláště pokud jsou využity tiskové techniky. Z nich má dominantní postavení sítotisk (US 20150083225 A1, US 7737356 B2), případně hlubotisk (WO 2009007957 A2, WO 2009027977 A2). V těchto případech jsou ale fotoanody optimalizovány pro adsorpci barviva a excitaci viditelným světlem, nepředpokládá se jejich užití pro UV excitaci.

Vysoce aktuální je využití polovodičových fotoanod pro tzv. water splitting, tedy fotoelektrochemickou redukci vody na vodík (US 20100133111 A1, WO 2017129618 A1, WO 2009136689 A1).

Pro remediační aplikace se využívá skutečnosti, že ve vodných elektrolytech vznikají na obou elektrodách tzv. reaktivní formy kyslíku (OH radikály), které jsou silným a zároveň ekologicky šetrným oxidačním činidlem. Fotoelektrochemické čištění vody je proto jedním z velmi slibných pokročilých oxidačních procesů (AOP – advanced oxidation process) a jejich výzkumu je věnována velká pozornost (US 20090314711 A1, US 20110180423 A1).

- Společným znakem výše popsaných případů je využití velkoplošných fotoanod. Malé systémy o velikosti řádově cm^2 nacházejí uplatnění jako senzory. Skutečnost, že velikost generovaného fotoproudu je úměrná intenzitě dopadajícího UV záření, je zřejmá z popisu funkce a umožňuje na výše popsaném principu konstruovat relativně jednoduché a levné senzory UV intenzity záření (WO 2002/035565 A1). Naproti tomu senzorické analytické systémy využívají takové modifikace fotoelektrochemických článků, jejichž odezva se mění v závislosti na vlastnostech elektrolytu (US 20090050193 A1).
- Kromě výše zmíněných aplikací byly popsány pokusy využít elektrochemické články k dalším účelům. Využití popisované struktury jako paměťového prvku předpokládá např. přihláška vynálezu US 2003/0062080 A1. Patentové nároky jsou však popsány velmi obecně, a čtení je založeno na detekci koncentrace spinů v aktivní vrstvě, což je nanejvýše nepraktické.
- Navíc známé měření generovaných proudů je prováděno povětšinou standardními měřicími přístroji, které umožňují detekovat proudy v řádech jednotek až desítek μA , a proto pro praktickou aplikaci, která je zaměřena na oblast snímání kódu tištěného na flexibilním podkladu, není k dispozici žádné relevantní zařízení, které by umožňovalo definovaný osvit senzorové jednotky, měření generovaných fotoproudů, případně generování nízkého napětí zvyšující účinnost fotoelektrochemického článku v přenosné verzi, a tak umožňující číst definovaný kód na chráněném předmětu.

Úkolem technického řešení je vytvoření tištěného paměťového prvku a jeho čtecího zařízení, které by umožňovaly chránit a číst definovaný kód na chráněném předmětu pomocí natištěného paměťového prvku a přenosného čtecího zařízení. Čtecí zařízení by bylo zaměřeno na oblast snímání kódu tištěného na flexibilním podkladu, a umožňovalo by definovaný osvit paměťového prvku, měření generovaných fotoproudů v paměťovém prvku, případně by umožňovalo generování nízkého napětí zvyšující účinnost fotoelektrochemického článku.

30 Podstata technického řešení

Vytčený úkol je vyřešen vytvořením tištěného paměťového prvku a čtecího zařízení podle níže uvedeného technického řešení.

35 Tištěný paměťový prvek slouží k vytvoření WORM paměťového média založeného na suchém fotoelektrochemickém článku citlivém na světlo specifických vlnových délek.

Podstata technického řešení spočívá v tom, že tištěný paměťový prvek je sestaven z nosného substrátu vhodného pro tisk. Dále je sestaven z alespoň jedné sdílené katody natištěné na nosném substrátu a z alespoň jedné anody natištěné na nosném substrátu. Každá anoda je základem pro jednu buňku k uložení signálu. Dále je paměťový prvek sestaven z UVA transparentní elektrovodivé vrstvy překrývající sdílenou katodu a anody pro elektrické spojení katody s anodami. Elektrické spojení umožní protékání referenčního elektrického proudu. Současně alespoň část povrchu každé anody je opatřena aktivní vrstvou z polovodičového materiálu fotocitlivého na světlo UVA vlnových délek, která při ozáření pozmění velikost protékajícího elektrického proudu. Podle velikosti obsahu povrchu obsazeného aktivní vrstvou lze měnit parametry signálu uloženého v buňce vázané k anodě. Jiný signál, resp. změna elektrického proudu, bude při ozáření UVA světlem pro povrch anody zcela pokrytý aktivní vrstvou, jiný zase pro povrch anody obsazený z jedné třetiny aktivní vrstvou.

55 Tištěný paměťový prvek může být vyráběn přímo na obalový materiál, kde po natištění již zůstane stály. Konstrukce, jenž umožňuje výrobu tiskem, je výhodná pro masové použití, neboť je efektivní a finančně výhodná.

Ve výhodném provedení tištěného paměťového prvku podle technického řešení je tloušťka aktivní vrstvy pro alespoň jednu z katod nehomogenní. Signál, resp. změnu elektrického proudu, je možné ovlivňovat nejenom obsazením obsahu povrchu anody, ale i tloušťkou aktivní vrstvy. To přináší další varianty pro kombinování výsledného signálu v tištěném paměťovém prvku.

5

Dalším výhodným provedením tištěného paměťového prvku podle technického řešení je takové, ve kterém je aktivní vrstva tvořena krystalickými nanočásticemi polovodičového materiálu o velikosti primárního zrna v rozmezí od 10 nm do 50 nm, a polovodičový materiál je tvořen oxidickým n-typovým polovodičem z přechodných kovů. Zejména, pokud je polovodičový materiál ze skupiny TiO_2 , WO_3 , ZnO . Tyto polovodičové materiály dobře reagují na UVA světlo. Vhodně zvolená velikost primárního zrna umožňuje vznik pórovité struktury.

10

V dalším výhodném provedení tištěného paměťového prvku podle technického řešení mají anody tvar libovolného plošného obrazce a jsou tvořeny elektrovedivým materiálem zejména ze skupiny elektrovedivé kovy, elektrovedivé oxidy kovů, uhlík, nebo elektrovedivé polymery. To je výhodné, že paměťový prvek nemusí sloužit pouze k uložení signálu, ale může být i vhodně navržen, např. tak, aby se ukryl v logu výrobku.

15

Ve výhodném provedení tištěného paměťového prvku je UVA transparentní elektrovedivá vrstva tvořena gelovým elektrolytem obsahujícím alespoň jeden redoxní systém. Gelový elektrolyt odolá mírnému mechanickému namáhání a redoxní systém napomáhá přesunu elektronů z aktivní vrstvy k anodě.

20

V jiném dalším výhodném provedení tištěného paměťového prvku podle technického řešení je UVA transparentní elektrovedivá vrstva v oblasti nad alespoň jednou anodou alespoň částečně překryta fotofiltrační vrstvou s obsahem UVA absorbéru a/nebo aditiva pro UVA reflektanci. Zavedení fotofiltrační vrstvy opět navyšuje počet kombinací uložení signálu, neboť změna elektrického proudu na anodě je zapříčiněna nejenom plochou aktivní vrstvy, či její tloušťkou, ale také intenzitou dopadajícího UVA záření. Je výhodné, pokud má fotofiltrační vrstva má rastrový charakter s délkou strany pixelu od 5 μm do 100 μm .

25

30

V neposlední řadě je výhodné provedení tištěného paměťového prvku podle technického řešení, ve kterém je paměťový prvek opatřen kalibrační anodou. Rovněž je výhodné, pokud je nosný substrát je opatřen aretačním prostředkem pro aretaci pozice čtecího zařízení přiloženého na tištěném paměťovém prvku.

35

Čtecí zařízení pro čtení tištěného paměťového prvku vytvořeného podle některého z výše uvedených výhodných provedení je součástí WORM paměťového média založeného na suchém fotoelektrochemickém článku citlivém na světlo specifických vlnových délek.

40

Podstata technického řešení spočívá v tom, že čtecí zařízení je tvořeno napájecím zdrojem pro zajištění funkčnosti čtecího zařízení a tištěného paměťového prvku. Dále je tvořeno zdrojem UVA záření elektricky propojeným s napájecím zdrojem pro ozařování anod tištěného paměťového prvku. Čtecí zařízení je dále vytvořeno z kontaktních elektrod pro elektrické přiložení k elektrodám tištěného paměťového prvku, přičemž jsou kontaktní elektrody elektricky připojeny k napájecímu zdroji pro vytvoření paralelního elektrického obvodu. V neposlední řadě je čtecí zařízení tvořeno vyhodnocovací jednotkou pro vyhodnocení změny elektrického proudu protékajícího mezi kontaktními elektrodami, přičemž je vyhodnocovací jednotka elektricky připojena k napájecímu zdroji, ke zdroji UVA záření a ke kontaktním elektrodám.

45

50

Čtecí zařízení aktivuje paměťový prvek přiložením kontaktních elektrod na sdílenou katodu a k jednotlivým anodám a ozařením UVA světlem, jenž změní referenční hodnotu protékajícího elektrického proudu. Podle změny elektrického proudu na každé anodě lze sestavit výsledný signál jenž je v paměťovém prvku uložen.

55

5 Ve výhodném provedení čtecího zařízení podle technického řešení je napájecí zdroj tvořen USB konektorem pro přenos elektrického napětí z externího zdroje elektrického napětí, nebo je tvořen akumulátorem. USB konektor přivádí napětí z externího zařízení, se kterým současně umožňuje komunikaci. Dále je výhodné, pokud je zdroj UVA záření tvořen alespoň jednou světlo emitující diodou s vyzařovací charakteristikou vlnové délky světla od 300 nm do 400 nm, na kterou je aktivní vrstva nejcitlivější. S výhodou je počet světlo emitujících diod stejný, jako je počet anod na tištěném paměťovém prvku pro zajištění reprodukovatelných podmínek osvětlení.

10 V dalším výhodném provedení čtecího zařízení podle technického řešení jsou kontaktní elektrody uloženy v ochranném krytu, přičemž jsou z krytu vysouvací a jsou tvořeny kontaktovacími pružinovými jehlami s kulatým pozlaceným hrotem. Vysouvání chrání elektrody před poškozením, kulatý hrot znemožňuje poškození elektrod na tištěném paměťovém prvku.

15 Rovněž je výhodné provedení čtecího zařízení podle technického řešení, ve kterém je ochranný kryt kontaktních elektrod opatřen aretačním prostředkem pro aretaci pozice čtecího zařízení přiloženého na tištěném paměťovém prvku. Aretační prostředek s výhodou snižuje šanci, že bude čtecí zařízení špatně přiloženo, a že se v průběhu čtení pohne z místa.

20 V dalším výhodném provedení čtecího zařízení podle technického řešení zahrnuje vyhodnocovací jednotka vyhodnocovací mikročip, multikanálový A/D převodník komunikačně připojený k vyhodnocovacímu mikročipu, multikanálový analogový převodník elektrického proudu na elektrické napětí, jehož vstupy jsou připojeny k párům kontaktních elektrod a jehož výstupy jsou připojeny k multikanálovému A/D převodníku, a dále vyhodnocovací jednotka zahrnuje alespoň jeden prostředek pro zobrazení výsledků z mikročipu a/nebo alespoň jeden prostředek pro komunikaci s externím zařízením.

30 Mezi výhody technického řešení patří spolehlivost, výroba tiskem, snadná přenositelnost a s tím spojená možnost nasazení v běžném obchodním dění. Čtecí zařízení je kompaktní, jednoduché, navíc UVA světlo není zdraví ohrožujícím zářením.

Objasnění výkresů

35 Uvedené technické řešení bude blíže objasněno na následujících vyobrazeních, kde:

obr. 1 znázorňuje obecné schéma technického řešení s paměťovým prvkem zobrazeným v půdorysu,

40 obr. 2 znázorňuje obecné schéma technického řešení s čtyřmístným paměťovým prvkem zobrazeným v řezu,

obr. 3a znázorňuje kódování signálu v paměťovém prvku pomocí proměnlivé tloušťky aktivní vrstvy,

45 obr. 3b znázorňuje kódování signálu v paměťovém prvku pomocí proměnlivého stupně pokrytí povrchu anody aktivní vrstvou,

obr. 3c znázorňuje kódování signálu v paměťovém prvku pomocí proměnlivého stupně odstínění aktivní vrstvy fofofiltrací vrstvou,

50 obr. 4 znázorňuje schematické znázornění funkce čtecího zařízení,

obr. 5 znázorňuje příklad uskutečnění rozvržení elektrod na paměťovém prvku,

obr. 6 znázorňuje přiložené čtecí zařízení na paměťovém prvku a detail na rohové aretační prostředky.

5 Příklady uskutečnění technického řešení

Rozumí se, že dále popsané a zobrazené konkrétní případy uskutečnění technického řešení jsou představovány pro ilustraci, nikoliv jako omezení technického řešení na uvedené příklady. Odborníci znalí stavu techniky najdou nebo budou schopni zajistit za použití rutinního experimentování větší či menší počet ekvivalentů ke specifickým uskutečněním technického řešení, která jsou zde popsána.

Základní uspořádání technického řešení pro ukládání kódu na principu fotoelektrochemického WORM média sestává ze sdílené katody 3 a jedné nebo několik anod 4 pokrytých aktivní vrstvou 6 z polovodiče viz obr. 1. Anody 4 současně tvoří jednotlivé pozice výsledného kódu (P). Každá pozice může poskytovat několik úrovní signálu (S) v závislosti na svých vlastnostech (míra zatlumení dopadajícího UV záření, množství polovodiče), určující hodnotu signálu dané proměnné pozice. Celkový počet možných kombinací (počet realizovatelných kódů) je tedy $n = P^S$.

Základní elektrodový systém anody 4 je tvořený vrstvou vhodného vodivého materiálu tvarovaného do potřebného plošného obrazce. Použitelné jsou konvenční kovové vodiče (měď, stříbro, zlato) a dále nekovové vodivé materiály, např. vodivé oxidy kovů (ITO, FTO, ATO apod.), vrstvy vodivého uhlíku, vrstvy vodivých polymerů (PEDOT, PPy) v tloušťce zajišťující potřebnou vodivost. Základní elektrodový systém sdílené katody 3 může tvořit stejný vodivý materiál, anebo jiný typ vodiče, čímž může být zajištěna další specifická funkce.

Polovodičová aktivní vrstva 6 je tvořena krystalickými nanočásticemi polovodiče o velikosti primárních zrn 10 až 50 nm, jejichž koheze a adheze je zajištěna vhodným pojivem a/nebo procesem opracování. Po nanesení a opracování této vrstvy vhodným procesem dojde k vytvoření pórovité struktury a k propojení jednotlivých zrn polovodiče, čímž jsou zajištěny potřebné elektrické vlastnosti aktivní vrstvy 6. Opracování je možno provádět tepelně (ohřev na teplotu vedoucí k sintrování nanočástic), působením studené atmosférické plazmy, nebo iradiací UV zářením o vlnové délce 250 až 400 nm.

Polovodičová aktivní vrstva 6 je pak převrstvena transparentní elektrovodivou vrstvou 5, viz obr. 2, tvořenou gelovým elektrolytem založeným na směsi iontové sloučeniny (minerální kyseliny, soli minerálních kyselin, iontové kapaliny), polárního rozpouštědla (voda, C1-C5 alkoholy, estery nebo amidy C1-C5 karboxylových kyselin), gelující složky (organické polymery s polárními skupinami fyzikálně nebo chemicky zesíťované) a redoxního systému (polyoly, hydroxykarboxylové kyseliny). Elektrolyt zajišťuje elektrické spojení se sdílenou katodou 3 a redoxní systém funguje jako lapač fotogenerovaných děr a elektronů.

Na transparentní elektrovodivou vrstvu 5 gelového elektrolytu může být nanесena fotofiltrační vrstva 7 omezující intenzitu procházejícího UV záření. UV fotofiltrační vrstvu 7 lze realizovat jak ve formě spojitého filmu, tak ve formě potisků rastrového charakteru o průměru 5 až 100 μm pokrývajících různě velkou plochu aktivní vrstvy 6 z polovodičového materiálu TiO₂, přičemž tyto body filtrují dopadající UVA záření zcela.

Jako vhodné UVA filtry lze použít jakýkoliv absorbér, který zajišťuje absorpci UV záření v rozsahu 320 až 380 nm a/nebo aditivum, které zajišťuje reflektanci UV záření v rozsahu této vlnové délky. Jako vhodné UV absorbéry lze použít látky na bázi hydroxybenzofenonu, benzotriazolu, hyxroxyfenyl-s-triazinu, oxanilidu nebo diaminostilbenu. Jako látky zajišťující reflektanci lze použít UV filtry založené na nefotoaktivních oxidech kovů, které způsobují odraz UV záření v dané oblasti, jako jsou povrchově upravené oxidy zinku, titanu, niklu, india apod.

Pro vytvoření stabilní UV fotofiltrací vrstvy 7 lze s výhodou využít UV absorbéry, které ve své chemické struktuře obsahují polymerizovatelné části molekuly, jako jsou akryláty, isokyanáty, olefiny, hydroxylové či amino skupiny. S výhodou lze využít takové UV absorbéry, které jsou pak přímo součástí polymeru a na aktivní vrstvu 5 z TiO_2 jsou nanášeny ve formě vodné polymerní disperze, nebo ve formě roztoku daného polymeru ve vhodném rozpouštědle.

Všechny vrstvy 5, 6, 7 je pak možno připravovat standardními tiskovými technikami jako je inkoustový tisk, sítotisk, flexotisk nebo hlubotisk, případně aplikovat kontinuálními nanosovými metodami jako je slot die, spin coating apod. a/nebo dále tvarovat ablačními technikami (laser, elektronový svazek). To poskytuje neomezené možnosti tvarování výsledných elektrod 3, 4 a jejich masovou efektivní výrobu v režimu roll-to-roll.

Proces tvorby kódu je založen na skutečnosti, že generovaný fotoproud závisí na množství polovodiče přítomného v aktivní vrstvě 6 na anodě 4 a množství dopadajícího UV záření. Zápis kódu lze tedy realizovat principiálně dvěma způsoby.

Za prvé, viz obr. 3a a obr. 3b, lze měnit množství polovodiče v aktivní vrstvě 6 na jednotlivých anodách 4. Nebo za druhé, viz obr. 3c, lze všechny anody 4 opatřit stejným množstvím polovodiče v aktivní vrstvě 6 a převrstvit je fotofiltrací vrstvou 7 omezující množství procházejícího UV záření na jednotlivé pozice anod 4. Oba způsoby lze realizovat přímo tiskovými technikami navrženými pro výrobu paměťového prvku 1, přičemž první způsob je nutno implementovat při výrobě aktivní vrstvy 6 anody 4, zatímco druhý způsob lze implementovat následně na hotový surový paměťový prvek 1.

Proces čtení kódu je založen na změření velikosti fotoproudu generovaného v jednotlivých pozicích kódu, čímž se určí hodnota signálu v jednotlivých proměnných kódu. Každá pozice kódu má svou vlastní anodu 4 a čtecí zařízení 9 musí být vícekanálové. Celý paměťový prvek 1 se osvítl integrálně, nebo vlastním světelným zdrojem, a měření fotoproudů generovaných v jednotlivých pozicích se provede paralelně vícekanálovým čtecím zařízením 9, které určí velikosti fotoproudů z jednotlivých anod 4 - (A_{1-4}), viz obr. 4.

Celý systém elektrod 3, 4 je zapojen do elektrického obvodu, ve kterém je dále zapojen napájecí zdroj 11 a nevyobrazený vyhodnocovací čip. Celý obvod tak umožňuje měřit změny proudu v jednotlivých anodách 4 (tj. proměnných pozicích kódu) po excitaci UV zářením, a následně tak vyhodnotit jejich hodnotu, a tak přečíst uložený kód.

Vlastní konstrukce čtecího zařízení 9 se pak sestává ze tří částí, mechanická kontaktovací část, optická osvitová a elektronická detekční. Rozměr celého čtecího zařízení 9 je uzpůsoben cílovému rozměru vlastní identifikační jednotky s paměťovým prvkem 1.

Mechanická část sestává z kontaktních elektrod 10, jenž mají podobu kontaktovacích pružinových jehel, kdy pro každou anodu 4 je přiřazena jedna a pro sdílenou katodu 3 podle její délky jedna až dvě jehly. Dále je mechanická část vybavena aretačním prostředkem 8, který zajišťuje přesné umístění čtecího zařízení 9 tak, aby každá kontaktovací jehla byla právě umístěna v pozici k příslušné elektrodě 3, 4. Typ kontaktovací jehly nesmí narušit senzitivní aktivní vrstvu 6 a musí mít dostačený kontakt. Volba tvaru kontaktovací plochy pružinových jehel je proto volena jako kulovitá se zlaceným povrchem.

Optická část sestává z osvitových jednotek, optimálně světlo emitujících diod (LED), které emitují světlo v rozmezí 300 až 400 nm, optimálně 350 až 370 nm. Každá anoda 4 má optimálně svoji vlastní LED jednotku tak, aby dopadající záření bylo ve všech případech reprodukovatelně shodné.

Elektronická část se skládá z napájecího zdroje 11, měřicí, vyhodnocovací a komunikační části, společně nazvanou jako vyhodnocovací jednotka. Napájení bylo zvoleno 5 V z USB portu PC,

nebo jiného přenosného zařízení, a to i z důvodu následné přímé komunikace zařízení po USB rozhraní s nadřazeným systémem. Pro autonomní variantu je pak zvolena dostupná power banka, nebo nabíjecí akumulátor.

- 5 Měřicí část se skládá z precizního analogového převodníku proudu na napětí, jehož výstup s malou impedancí je pak zpracováván A/D převodníkem. Převodník proudu má vhodně nastavené zesílení převodu pro vstupní rozsah proudů nano až mikroampéry. Výstupní napětí pak lineárně koresponduje s měřeným fotoproudem a lze ho standardně zpracovávat např. 12bitovým A/D převodníkem.

10

Mikroprocesorová vyhodnocovací část pak ovládá intenzitu expozice UV záření, zpracovává úrovně napětí z převodníku proudů a vyhodnocuje kód měřeného paměťového prvku 1.

15

Čtecí zařízení 9 se vyznačuje autokalibračním systémem, který eliminuje vliv stárnutí fotosenzitivní aktivní vrstvy 6. Autokalibrace je založena na principu přiřazení nejvyšší hodnoty fotoproudu pro nejvyšší úroveň hodnoty kódu. Pro funkci autokalibrace je nutné, aby alespoň jedna pozice kódu dosahovala nejvyšší úrovně, nebo ji simulovala kalibrační anoda. Dle varianty pak může čtecí zařízení 9 změřený údaj odeslat do nadřazeného zařízení pro další zpracování a zaznamenání, nebo může přímo informaci zobrazit např. na LCD displeji.

20

Příklad 1: Paměťový prvek 1 s modulací realizovanou proměnlivou tloušťkou aktivní vrstvy 6 oxidu titaničitého

25

Na skleněné desce tvořící nosný substrát 2 s vrstvou FTO (fluórem dopovaný oxid cínitý) se laserem vypálí požadovaný motiv – obraz elektrod 3, 4 podle obr. 3a. Připraví se: 20 % hmotn. suspenze oxidu titaničitého (PK-20, COC s.r.o., Česko) v Dovanolu PM (A) a 20 % hmotn. roztok polysiloxanové pryskyřice (Lukosil M 130, Lučební závody a.s. Kolín) v xylenu (B) a 1-hexanol (C). Tisková formulace se připraví smísením (A)+(B)+(C) v poměrech 3+1+3.

30

Tisková formulace se tiskne inkjetovou tiskárnou na anodickou část elektrod 4 tvořených FTO na skleněné desce. Na každou elektrodu 4 je možné natisknout plošku oxidu titaničitého o stejné ploše, ale proměnlivé tloušťce, již bude úměrný generovaný fotoproud z každé elektrody 4. Výtisk se suší 20 min při 100 °C a poté exponuje UVB zářením s celkovou intenzitou ozáření 10 až 25 mW/cm² 30 až 60 minut.

35

Poté se nanese sítotiskem gelový elektrolyt (transparentní elektrovedivá vrstva 5), sestávající z kyseliny chloristé v koncentraci $1 \cdot 10^{-2}$ až $1 \cdot 10^{-3}$ M ve vodném roztoku fotopolymeru (připravený dle DOI: 10.2494/photopolymer.25.415) a 3 % hmotn. (na sušinu fotopolymeru) fotoiniciátoru Irgacure 2959. Po nanesení gelového elektrolytu přes plochy oxidu titaničitého na elektrodách 4 a vysušení v proudu teplého vzduchu se elektrolyt vytvrdí UVB zářením, dávkou minimálně 100 J/m².

40

Takto připravený článek při ozáření excitačním UVA o intenzitě typicky 0,2 až 2 mW/cm² a vložením přepětí +1 V na anody 4 bude z každé anody 4 generovat různý fotoproud úměrný tloušťce aktivní vrstvy 6, tedy tloušťce deponovaného TiO₂. Volbou kombinace různých tloušťek oxidu titaničitého v aktivní vrstvě 6 na každé anodě 4 je možné sestavit kód, který bude identifikovaný z poměrů generovaných fotoproudů.

45

Příklad 2: Paměťový prvek 1 s modulací realizovanou proměnlivým stupněm pokrytí aktivní vrstvou 6 tvořenou oxidem titaničitým

50

Na skleněné desce s vrstvou FTO (fluórem dopovaný oxid cínitý) se laserem vypálí požadovaný motiv – obraz elektrod 3, 4 podle obr. 3b. Připraví se tisková formulace dle příkladu 1. Tisková formulace se tiskne inkjetovou tiskárnou na anodickou část elektrod 4 tvořených FTO na skleněné desce. Na každou elektrodu 4 je možné natisknout plošku oxidu

55

titaničitého tvořící aktivní vrstvu 6 o stejné ploše, ale proměnlivém stupni pokrytí povrchu anody 4 realizovaným různě hustým rastrem. Fotoproud generovaný z každé anody 4 bude potom úměrný stupni pokrytí anody 4 oxidem titaničitým.

- 5 Výtisk se suší 20 min při 100 °C a poté exponuje UVB zářením s celkovou intenzitou ozáření 10 až 25 mW/cm² 30 až 60 minut. Poté se nanese sítotiskem gelový elektrolyt, sestávající z kyseliny chloristé v koncentraci 1.10⁻² až 1.10⁻³ M ve vodném roztoku fotopolymery (připravený dle DOI: 10.2494/photopolymer.25.415) a 3 % hmotn. (na sušinu fotopolymery) fotoiniciátoru Irgacure 2959. Po nanesení gelového elektrolytu přes plochy oxidu titaničitého na
10 elektrodách a vysušení v proudě teplého vzduchu se gelový elektrolyt vytvrdí UVB zářením, dávkou minimálně 100 J/m².

- Takto připravený článek při ozáření excitačním UVA o intenzitě typicky 0,2 až 2 mW/cm² a vložením přepětí +1 V na anody 4 bude z každé anody 4 generovat různý fotoproud úměrný
15 stupni pokrytí anody 4 deponovaným TiO₂. Volbou kombinace různě pokrytých anod 4 je možné sestavit kód, který bude identifikovaný z poměrů generovaných fotoproudů.

- Příklad 3: Paměťový prvek 1 s modulací realizovanou proměnlivým ztlumením dopadajícího UV záření

- 20 Na PET fólii o tloušťce 100 μm se technikou sítotisku nanese základní elektroodový systém. Základní elektrody 3, 4 se zhotoví tiskem uhlíkové pasty (Henkel LOCTITE EDAG PF 407C E&C) a zasuší se v horkovzdušné sušárně při 90 °C po dobu 30 min. Dále se připraví tisková formulace TiO₂ dle příkladu 1. Tisková formulace se tiskne inkjetovou tiskárnou na anodickou
25 část elektrod 4 tvořených PET fólii.

- Na každou anodu 4 se natiskne ploška oxidu titaničitého tvořícího aktivní vrstvu 6 o stejné ploše a tloušťce. Výtisk se suší 20 min při 100 °C a poté exponuje UVB zářením s celkovou intenzitou ozáření 10 až 25 mW/cm² 30 až 60 minut.

- 30 Poté se nanese sítotiskem gelový elektrolyt, sestávající z kyseliny chloristé v koncentraci 1.10⁻² až 1.10⁻³ M ve vodném roztoku fotopolymery (připravený dle 10.2494/photopolymer.25.415) a 3 % hmotn. (na sušinu fotopolymery) fotoiniciátoru Irgacure 2959. Po nanesení gelového elektrolytu přes plochy oxidu titaničitého na anodách 4 a vysušení v proudě teplého vzduchu se
35 elektrolyt vytvrdí UVB zářením, dávkou minimálně 100 J/m².

- Následně se nad připravené anody 4 inkjetovou tiskárnou nanese disperze polymerního UV filtru (Cosol E, COC s.r.o., Česko) v isobutanolu o koncentraci 10 % hmotn. Množství UV filtru je možné modulovat proměnlivou tloušťkou spojitě vrstvy, anebo frekvenčně či amplitudově
40 modulovaným rastrováním. Vytištěná fotofiltrační vrstva 7 se vysuší v proudě teplého vzduchu.

- Takto připravený článek při ozáření excitačním UVA o intenzitě typicky 0,2 až 2 mW/cm² a vložením přepětí +1 V na anody 4 bude z každé anody 4 generovat různý fotoproud nepřímo úměrný stupni pokrytí anody 4 natištěným UV filtrem. Volbou kombinace různě pokrytých anod
45 4 je možné sestavit kód, který bude identifikovaný z poměrů generovaných fotoproudů.

Příklad 4: Realizace čtecího zařízení 9 s vkládaným paměťovým prvkem 1

- 50 Systém čtecího zařízení 9 je koncipován pro vložení rozměrově definovaného paměťového prvku 1 do spodní části zařízení 9 a přiložením horní části čtecího zařízení 9 budou na paměťový prvek 1 přiloženy kontaktní elektrody 10 vyhodnocovací elektroniky s expozičními zdroji UV záření. Rozteč pružinových kontaktních elektrod 10 je pevně daná dle typu paměťového prvku 1 (viz obr. 5), kde kosočtverce jsou plochy pro přiložení kontaktních elektrod 10 a obdélníky jsou viditelné části povrchu anody 4 s aktivní vrstvou 6.

55

Každá anoda 4 má jeden pružinový kontakt a společná katoda 3 má čtyři kontakty pro dostatečné zajištění elektrického kontaktu. Snímací a dvě společné elektrody jsou zarovnány v řadě při krajích prvku 1. Přesné sesazení paměťového prvku 1 a elektrických kontaktních elektrod 10 je dáno definovaným umístěním prvku 1 ve spodní části zařízení 9, do kterého se zasouvá horní část s elektronikou, a je sesazeno aretačními kolíky.

Po zasunutí horní části na zkoumaný vzorek se aktivuje expozice UV záření a automaticky se spustí proces měření a vyhodnocení. Zařízení 9 může být koncipováno jako autonomní, tedy s vlastní baterií a zobrazovacím prvkem, nebo bezdrátovým komunikačním systémem (např. Bluetooth), anebo může být propojeno kabelem do nadřazeného systému (např. PC), kde bude probíhat vyhodnocení.

Příklad 5: Realizace příkládacího čtecího zařízení 9 na paměťový prvek 1

Zařízení 9 je koncipováno jako jedna mechanická konstrukce, kterou lze přiložit přímo na zkoumaný paměťový prvek 1 a zatlačením na pohyblivou část dojde k vysunutí pružinových kontaktních elektrod 10 a k odkrytí expozičních LED elementů nad zkoumaným paměťovým prvkem 1.

Stlačením dojde k elektrickému propojení anod 4, sdílené katody 3 a dalších společných elektrod, a zároveň se zapne expozice UV záření a měřicí a vyhodnocovací proces. Kontaktovací pružinové jehly tvořící kontaktní elektrody 10 jsou zarovnány v řadě. Počet společných elektrod může být roven dvěma, nebo čtyřem, dle rozložení elektrod 3, 4 paměťového prvku 1.

Styčná plocha zařízení 9 pro přiložení na zkoumaný prvek 1 bude rovná, nebo s malou distanční obrubou mimo elektrodový systém tvořící aretační prostředek 8. Na spodní ploše čtecího zařízení 9 příkládané na prvek 1 budou otvory na vysunutí pružinových elektrických kontaktů a otvory pro expozici UV zářením (obr. 6). Sesazení přiloženého zařízení 9 se zkoumaným vzorkem je realizováno pomocí sesazovacích rohových značek.

Zařízení 9 může být koncipováno jako autonomní, tedy s vlastní baterií a zobrazovacím prvkem, nebo bezdrátovým komunikačním systémem (např. Bluetooth), anebo propojeno kabelem do nadřazeného systému (např. PC).

Příklad 6: Realizace příkládacího čtecího zařízení 9 na paměťový prvek 1

Konstrukce čtecího zařízení 9 je obdobná, jako dle příkladu 5. Kontaktování identifikačního paměťového prvku 1 je zde řešeno pomocí styčné plochy umístěné na čtyřech distančních sloupcích, které jsou vně elektrodového systému prvku 1 a slouží jako aretační kolíky pro sesazení kontaktních elektrod 10 a expozičních zářičů. Jehlové kontaktní elektrody 10 se stlačením čtecího zařízení 9 vysouvají a kontaktují zkoumaný vzorek.

Příklad 7: Realizace příkládacího čtecího zařízení 9 na paměťový prvek 1 s autokalibrací

Konstrukce čtecího zařízení 9 je obdobná jako podle příkladu 5. Kontaktování paměťového prvku 1 je zde řešeno pomocí styčné plochy umístěné na čtyřech distančních sloupcích, které jsou vně elektrodového systému paměťového prvku 1 a slouží jako aretační kolíky pro sesazení jehlových kontaktních elektrod 10 a expozičních zářičů. Jehlové kontaktní elektrody 10 se stlačením vysouvají a kontaktují zkoumaný vzorek.

Jedna anoda 4 je zde vyhrazena jako kalibrační anoda pro autokalibrační účely a představuje vždy 100% úroveň kódové interpretace ve zbylých anodách 4. Proces vyhodnocení pak probíhá nejprve expozicí a změřením úrovně fotoproudu z referenční kalibrační anody, kterému se přiřadí 100% váha. Následně se exponuje a změří ostatní fotoproudy a poměrem vůči referenčnímu fotoproudu se vyhodnotí vložená zakódovaná informace.

Průmyslová využitelnost

- 5 Tištěný paměťový prvek a jeho čtecí zařízení podle technického řešení naleznou uplatnění v oblasti obchodu a služeb, zejména v oblasti identifikace.

NÁROKY NA OCHRANU

10

1. Tištěný paměťový prvek (1) pro vytvoření WORM paměťového média založeného na suchém fotoelektrochemickém článku citlivém na světlo specifických vlnových délek, **vyznačující se tím**, že sestává z nosného substrátu (2) pro tisk, z alespoň jedné sdílené katody (3) natištěné na nosném substrátu (2), z alespoň jedné anody (4) natištěné na nosném substrátu (2), z UVA transparentní elektrovedivé vrstvy (5) překrývající sdílenou katodu (3) a anody (4) pro elektrické spojení sdílené katody (3) s anodami (4), přičemž alespoň část povrchu každé anody (4) je opatřena aktivní vrstvou (6) z polovodičového materiálu fotocitlivého na světlo UVA vlnových délek.

20

2. Tištěný paměťový prvek podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že tloušťka aktivní vrstvy (6) je nehomogenní.

3. Tištěný paměťový prvek podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že aktivní vrstva (6) je tvořena krystalickými nanočásticemi polovodičového materiálu o velikosti primárního zrna v rozmezí od 10 nm do 50 nm.

4. Tištěný paměťový prvek podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že polovodičový materiál je tvořen oxidickým n-typovým polovodičem z přechodných kovů.

30

5. Tištěný paměťový prvek podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že polovodičový materiál je zejména ze skupiny TiO_2 , WO_3 , ZnO .

6. Tištěný paměťový prvek podle některého z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že anody (4) mají tvar libovolného plošného obrazce a jsou tvořeny elektrovedivým materiálem zejména ze skupiny elektrovedivé kovy, elektrovedivé oxidy kovů, uhlík, nebo elektrovedivé polymery.

35

7. Tištěný paměťový prvek podle některého z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že UVA transparentní elektrovedivá vrstva (5) je tvořena gelovým elektrolytem obsahujícím alespoň jeden redoxní systém.

40

8. Tištěný paměťový prvek podle některého z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že UVA transparentní elektrovedivá vrstva (5) je v oblasti nad alespoň jednou anodou (4) alespoň

částečně překryta fotofiltrační vrstvou (7) s obsahem UVA absorbéru a/nebo aditiva pro UVA reflektanci.

9. Tištěný paměťový prvek podle nároku 8, **vyznačující se tím**, že fotofiltrační vrstva (7) má
5 rastrový charakter s délkou strany pixelu od 5 μm do 100 μm .

10. Tištěný paměťový prvek podle některého z nároků 1 až 9, **vyznačující se tím**, že je opatřen kalibrační anodou.

10 11. Tištěný paměťový prvek podle některého z nároků 1 až 10, **vyznačující se tím**, že nosný substrát (2) je opatřen aretačním prostředkem (8) pro aretaci pozice čtecího zařízení (9) přiloženého na tištěném paměťovém prvku (1).

12. Čtecí zařízení (9) pro čtení tištěného paměťového prvku (1), vytvořeného podle některého
15 z nároků 1 až 11, WORM paměťového média založeného na suchém fotoelektrochemickém článku citlivém na světlo specifických vlnových délek, **vyznačující se tím**, že je tvořeno napájecím zdrojem (11), zdrojem UVA záření elektricky propojeným s napájecím zdrojem (11), dále z kontaktních elektrod (10) pro elektrické přiložení k elektrodám (3, 4) tištěného paměťového prvku (1), přičemž jsou kontaktní elektrody (10) elektricky připojeny k napájecímu
20 zdroji (11) pro vytvoření paralelního elektrického obvodu, a dále je čtecí zařízení (9) tvořeno vyhodnocovací jednotkou pro vyhodnocení změny elektrického proudu protékajícího mezi kontaktními elektrodami (10), přičemž je vyhodnocovací jednotka elektricky připojena k napájecímu zdroji (11), ke zdroji UVA záření a ke kontaktním elektrodám (10).

25 13. Čtecí zařízení podle nároku 12, **vyznačující se tím**, že napájecí zdroj (11) je tvořen USB konektorem pro přenos elektrického napětí z externího zdroje elektrického napětí, nebo je tvořen akumulátorem.

14. Čtecí zařízení podle nároku 12 nebo 13, **vyznačující se tím**, že zdroj UVA záření je tvořen
30 alespoň jednou světlo emitující diodou s vyzařovací charakteristikou vlnové délky světla od 300 nm do 400 nm.

15. Čtecí zařízení podle nároku 14, **vyznačující se tím**, že počet světlo emitujících diod je stejný, jako je počet anod na tištěném paměťovém prvku.

35 16. Čtecí zařízení podle některého z nároků 12 až 15, **vyznačující se tím**, že zdroj UVA záření a kontaktní elektrody (10) jsou uloženy v ochranném krytu (12), přičemž jsou kontaktní elektrody (10) z ochranného krytu (12) vysouvací a jsou tvořeny kontaktovacími pružinovými jehlami s kulatým pozlaceným hrotem.

17. Čtecí zařízení podle nároku 16, **vyznačující se tím**, že ochranný kryt (12) kontaktních elektrod (10) je opatřen aretačním prostředkem (8) pro aretaci pozice čtecího zařízení (9) přiloženého na tištěném paměťovém prvku (1).

5

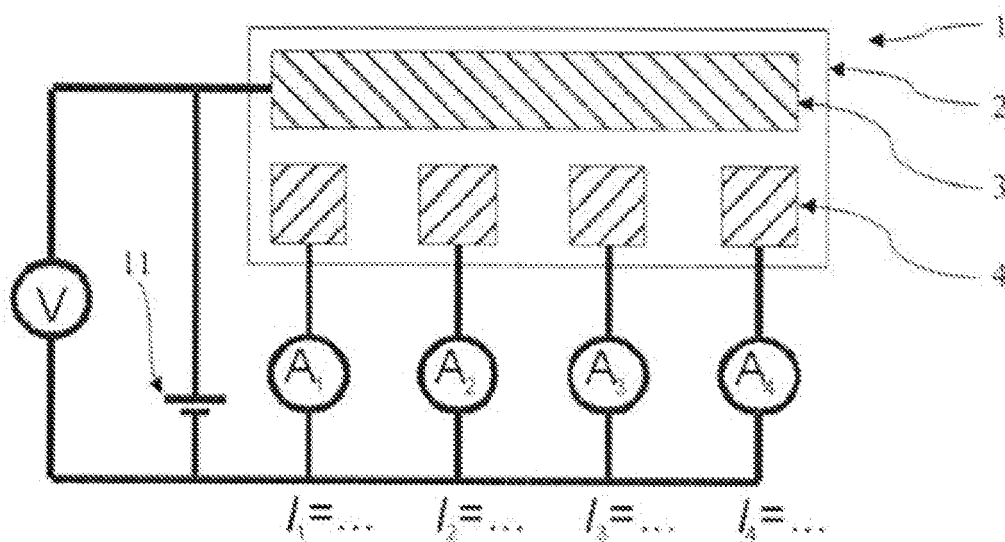
18. Čtecí zařízení podle některého z nároků 12 až 17, **vyznačující se tím**, že vyhodnocovací jednotka zahrnuje vyhodnocovací mikročip, multikanálový A/D převodník komunikačně připojený k vyhodnocovacímu mikročipu, multikanálový analogový převodník elektrického proudu na elektrické napětí, jehož vstupy jsou připojeny k párům kontaktních elektrod a jehož výstupy jsou připojeny k multikanálovému A/D převodníku, a dále vyhodnocovací jednotka zahrnuje alespoň jeden prostředek pro zobrazení výsledků z mikročipu a/nebo alespoň jeden prostředek pro komunikaci mikročipu s externím zařízením.

10

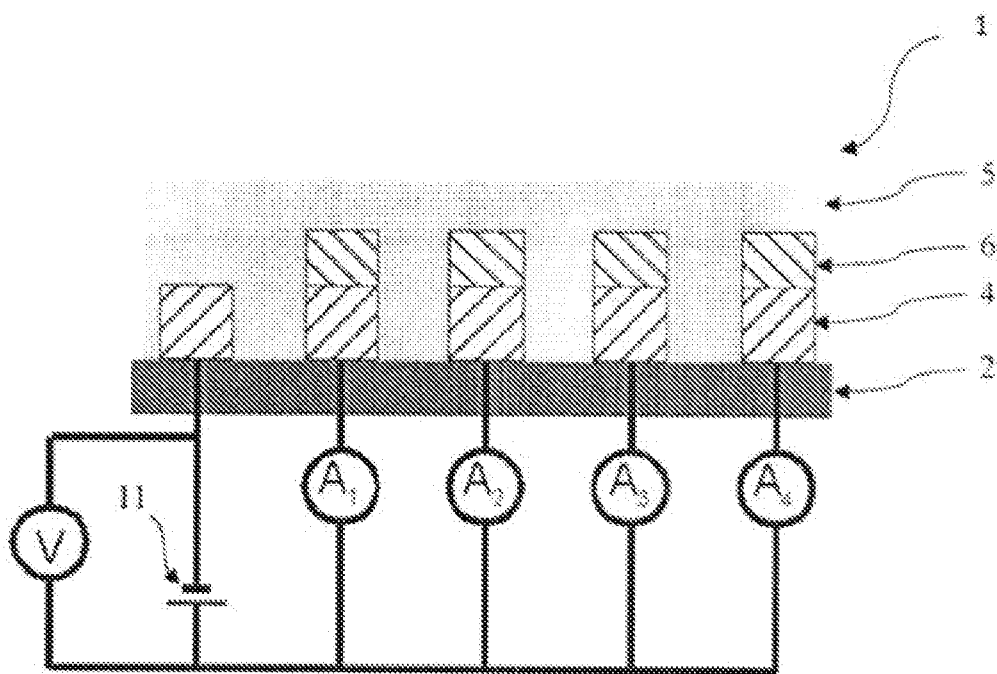
3 výkresy

Seznam vztahových značek:

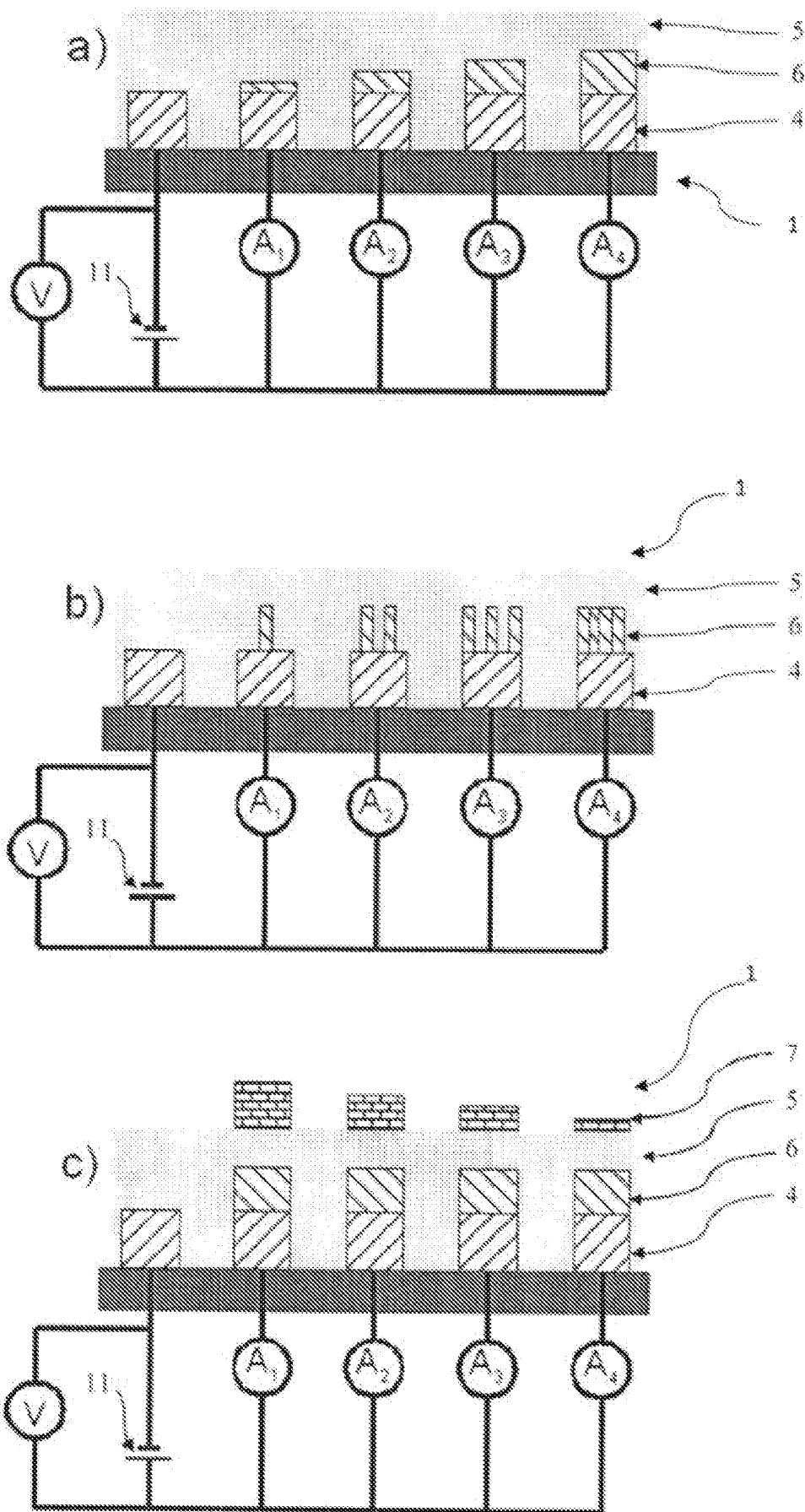
- 1 tištěný paměťový prvek
- 2 nosný substrát
- 3 sdílená katoda
- 4 anoda
- 5 transparentní elektroaktivní vrstva
- 6 aktivní vrstva
- 7 fotofiltrační vrstva
- 8 aretační prostředek
- 9 čtecí zařízení
- 10 kontaktní elektrody
- 11 napájecí zdroj
- 12 ochranný kryt.



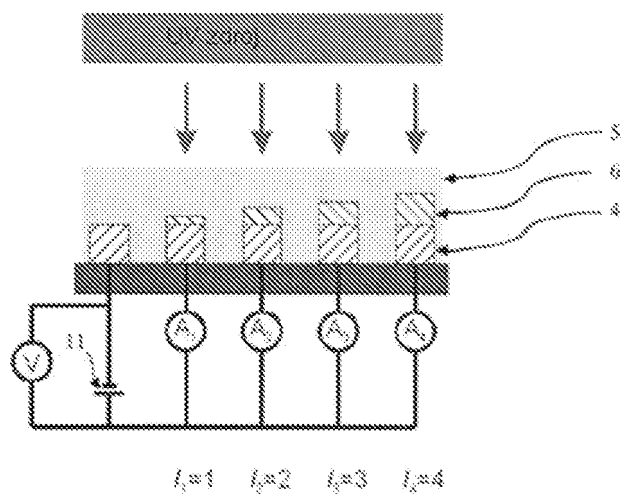
Obr. 1



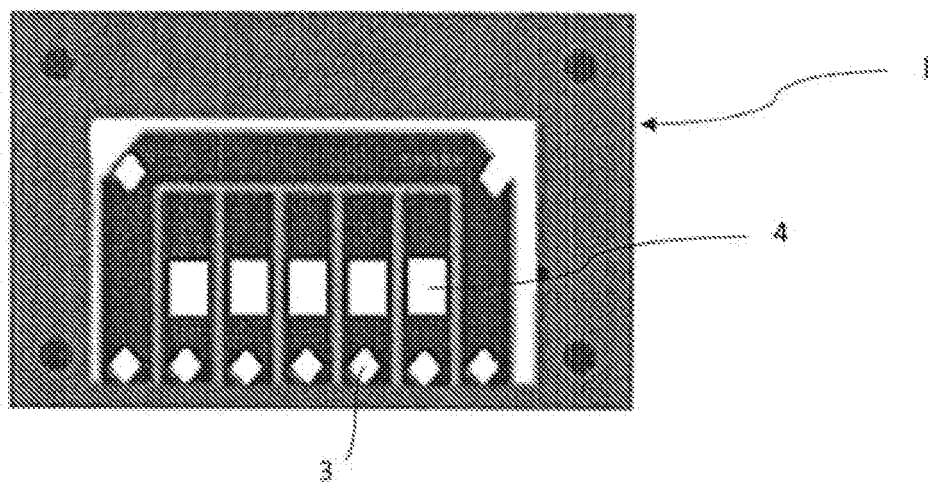
Obr. 2



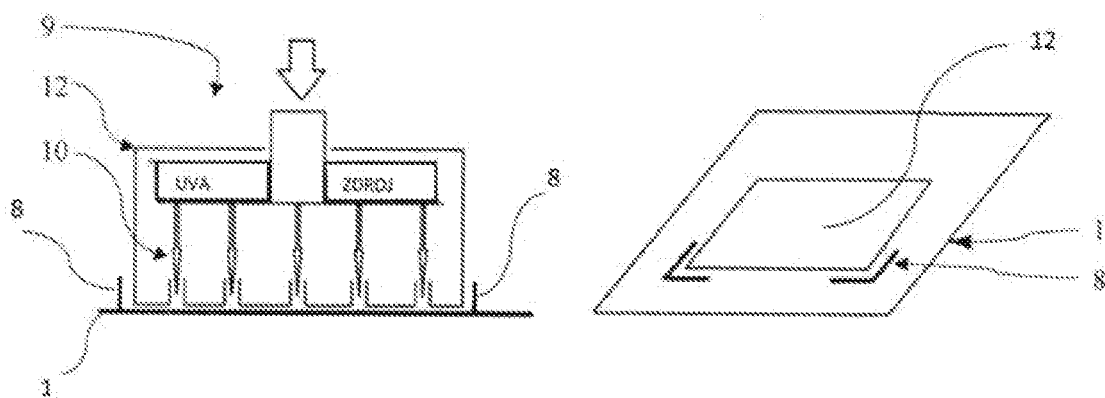
Obr. 3



Obr. 4



Obr. 5



Obr. 6