

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2008-103

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

G03G 13/05

(2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **25.02.2008**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **02.09.2009**
(Věstník č. 35/2009)

(71) Přihlašovatel:

Fyzikální ústav AV ČR, v.v.i., Praha, CZ

(72) Původce:

Rezek Bohuslav RNDr. Ph.D., Praha 8, CZ

Čermák Jan Mgr., Praha 5, CZ

Kromika Alexander Ing. Ph.D., Lehota, CZ

(74) Zástupce:

Středisko společných činností AV ČR, v. v. i., Národní
1009/3, Praha 1, 11000

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob výroby elektrostaticky nabitých
obrazců**

(57) Anotace:

Způsob výroby elektrostaticky nabitých obrazců v diamantu pomocí elektrického napětí je charakteristický tím, že se na vrstvu diamantu umístí alespoň jedna elektroda z elektricky vodivého materiálu (kovu, polovodiče, nebo také diamantu), načež se na elektrodu přiloží elektrické napětí. Elektrody mohou být umístěny trvale nebo dočasně a lze s nimi v průběhu procesu pohybovat. Jako elektrody lze použít libovolný kov nebo polovodič, včetně diamantu. Použitím zahrocené elektrody se vytváří mikroskopické obrazce. Diamant lze použít přírodní nebo syntetický na libovolné podložce. Koncentrace příměsí v diamantu není omezena.

CZ 2008 - 103 A3

Způsob výroby elektrostaticky nabitých obrazců

Oblast techniky

Vynález se týká elektrostatického nabíjení povrchů.

Dosavadní stav techniky

Elektrostatické nabíjení povrchů se využívá v mnoha oblastech techniky. Přispívá k lepší smáčivosti plastů pro pokrývání barevnými nátěry, používá se v tiskárnách a kopírovacích strojích pro lokalizovaný přenos toneru na papír či jiné nosné médium, používá se v elektronice pro ovlivnění elektronově transportních vlastností materiálů např. v polních tranzistorech, kvantových tečkách, nebo CCD senzorech.

Elektrostatické nabíjení se využívá i pro řízené samo-uspořádávání různých mikro- a nanostruktur z částic, podobně jako v případě xerografie. Částičky mohou být rozptýleny v plynech i kapalných roztocích, které jsou běžným prostředím při práci s organickými a biologickými materiály. Řízení uspořádávacích procesů pomocí elektrostatických sil se již osvědčilo jako vhodné pro rychlé paralelní zpracování. Samo-uspořádávací procesy mohou být využity pro výrobu funkčních struktur bez typických kroků známých z běžných litografických technik. To je princip velmi zajímavý pro nanotechnologie, které se v posledních letech stávají stále významnější ve všech oborech lidské činnosti od elektroniky po medicínu. Nanotechnologie často vyžadují řízené strukturování a změny materiálových a chemických vlastností materiálů na rozměrech mikro- a nanometrů. Toho je využíváno pro výrobu funkčních zařízení, pro selektivní růst a organizaci struktur i pro vytváření heterogenních rozhraní mezi anorganickými a organickými materiály. Při současných požadavcích na miniaturizaci, vyšší výkonnost i nové funkce takováto hybridní zařízení vytvářejí most mezi organickým a anorganickým světem a umožňují spojit výhody obou světů. Přípravují se například mikroskopické šablony pro uchycení uhlíkových nanotrubiček, DNA molekul, buněk a buněčných membrán v předem určených místech na elektronických čípech.

Pro vytváření lokálních elektrostaticky nabitých obrazců na pevných površích se využívá například osvětlení světelným (laserovým), iontovým nebo elektronovým svazkem,



přiložení elektrického napětí pomocí pokovených mikrorazítek, kovových jehel, nebo vodivých hrotů v mikroskopech atomárních sil. Vystavení nabitých vrstev kapalným nebo plynným disperzím se stavebními prvky (částičkami) pak vede k elektrostaticky řízenému poskládání navržených struktur.

Pro nabíjení a uchování elektrického náboje lze použít různé materiály. Z hlediska jejich elektronických vlastností se typicky jedná hlavně o dielektrika (izolanty), což mohou být např. anorganické oxidy (SiO_2) nebo různé polymery (PTFE, PMMA). Jako mnohem zajímavější se však jeví použití polovodičů, u nichž lze dobře kontrolovat jejich vodivé vlastnosti, a tak např. vytvářet integrované obvody na bázi jednoho materiálu. V tomto ohledu je v průmyslu nejrozšířenější křemík a jeho oxidy. Křemík má široké aplikace v mikroelektronice, optoelektronice, fotovoltaice, xerografii, senzorce, atd. Mezi nové polovodičové materiály patří polovodiče se širokým pásem zakázaných energií jako např. diamant nebo karbid křemíku (SiC). Zejména v případě diamantu se jedná o unikátní spojení výborných polovodičových, mechanických, chemických a biologických vlastností. Diamant je polovodič se širokým pásem zakázaných energií (5.5 eV), takže v čistém stavu je velmi dobře elektricky izolující. Lze ho však i dotovat příměsemi (borem, fosforem, atd.) pro dosažení p-typové nebo n-typové vodivosti. Na vodíkem zakončených površích diamantu lze navíc vygenerovat dvourozměrnou vysoce vodivou vrstvu. Díky šířce zakázaného pásu je opticky transparentní, což je významné pro optické aplikace. Dále je velmi tvrdý, a mechanicky, chemicky i fyzikálně velmi stabilní. Má neobvykle široké elektrochemické okno ($>3\text{V}$), kdy jeho povrch sám chemicky nereaguje, nicméně chemické reakce umožňuje. To je velkou výhodou pro elektrochemická měření i aplikace. Diamant je také považován za velmi biologicky kompatibilní, neboť se jedná o uhlík. Intenzivně se proto studují možnosti aplikace diamantu v protetice a bio-senzorech. Diamant je možné připravit synteticky jak objemově tak ve vrstvách na různých substrátech pomocí rozkladu methanu v plazmovém výboji.

Využití elektrostaticky řízených samo-uspořádávacích procesů na polovodičích a v polovodičových technologiích je tedy velmi slibné pro řízené spojování polovodičů s organickými molekulami na mikroskopické úrovni. Avšak při ukládání náboje v polovodičích musí být vzaty do úvahy jejich elektronická struktura a elektronové transportní vlastnosti. Například v případě křemíku je pozorován daleko menší potenciálový rozdíl po nabíjení než v případě dielektrik. To je dáno velmi malou šířkou zakázaného pásu (1,1 -1,6 eV). Křemík také není příliš odolný mechanicky, chemicky ani biologicky. Také vazby

organických molekul jsou na křemíku či oxidu křemíku výrazně slabší než na diamantu, což vede k postupné degradaci těchto rozhraní v čase.

Podstata vynálezu

Výše uvedené nedostatky a požadavky řeší tento vynález, a to tím že jako materiál pro uchování elektrostatického náboje se použije diamant. Výhodou a unikátní vlastností diamantu je, že z hlediska aplikací vykazuje současně výborné polovodičové, mechanické, chemické i biologických vlastnosti. Jako polovodič má o několik řádů vyšší pohyblivost volných nosičů náboje než křemík. Velká šířka zakázaného pásu energií dovoluje vytvořit rozdíly elektrostatického potenciálu větší, než na běžných polovodičích. Jedná se o uhlík, který představuje přirozené rozhraní pro organické materiály. Navíc je chemicky odolný a dobře odolává i tvrdému záření a vysokým teplotám. To jsou velmi výhodné vlastnosti pro uchovávání elektrostatického náboje a s tím související aplikace.

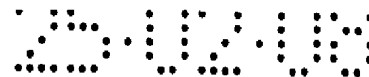
Elektrostatický náboj se do diamantu uloží tak, že se diamant vloží mezi alespoň dvě vodivé elektrody, na které se připojí elektrické napětí nebo elektrický proud. Výše napětí nebo proudu se určí podle toho, jak velký náboj je třeba uložit. Napětí nebo proud se přikládá jako stejnosměrné v konstantním nebo pulzním režimu v kladné nebo záporné polaritě. Potenciálový kontrast lze ještě zvýšit tím, že nejprve se povrch homogenně nabije v jedné polaritě, a pak se vytvoří obrazec v opačné polaritě.

Jinou možností je použití pouze jediné elektrody vůči diamantu (nebo podložce, na níž je diamantová vrstva), jehož potenciál je tak plovoucí. Úroveň nabití diamantu je však potom hůře regulovatelná.

Množství paralelně uspořádaných elektrod není omezeno. Minimální velikost elektrostaticky nabitých obrazců je ovlivněna rozměrem elektrod. Zahrocené elektrody mohou vytvořit obrazce menším než 1 mikrometr.

Elektrody mohou být aplikovány trvale nebo dočasně. Elektrodami lze v průběhu procesu také posouvat po ploše vzorku a vytvářet tak spojitě obrazce nebo souvislé plochy.

Elektrody pro vytváření elektrostatického obrazce na diamantu mohou být vytvořeny z materiálů s kovovými nebo polovodičovými vlastnostmi. Tyto materiály mohou být na bázi organických i anorganických látek, a to včetně diamantu.



Oblast dotyku elektrod s vrstvou diamantu lze také prostorově ohraničit a nechat ji ofukovat suchým plynem nebo plynem, který je zvlhčen probubláváním vodou. Takovým plynem, který je prostředkem k regulaci vlhkosti, může být například dusík nebo argon.

Diamant může být přírodní nebo připraven synteticky za vysokého tlaku a teploty nebo depozicí z chemických par podpořené plazmovým výbojem nebo detonací výbušnin.

Diamant může být nominálně nedotovaný (intrinsický) i dotovaný příměsemi, např. borem nebo fosforem. Koncentrace příměsí není omezena. Současně povrch diamantu může být zakončen uhlíkem nebo kyslíkem nebo vodíkem nebo dusíkem nebo halogenovými atomy (např. fluorem, chlorem) nebo jejich sloučeninami nebo jejich kombinacemi. Koncentrace atomů zakončujících povrch není omezena.

Příklad provedení

Křemíková podložka o tloušťce 520 μm a dotovaná borem na vodivost $0.1 (\Omega\text{cm})^{-1}$ se očistí ultrazvukem v isopropanolu po dobu 5 minut, poté se krátce ponoří do deionizované vody a osuší se proudem suchého dusíku. Na očištěnou podložku se v ultrazvukové lázni nanese ve vodě rozptýlený nanodiamantový prášek o nominální velikosti částic 5 nm. Nanášení trvá 40 min, což vede k vytvoření 5-25 nm tenké a z až 80% spojitě vrstvy nanodiamantového prášku.

Na této počáteční vrstvě je nanесena vrstva nanokrystalického diamantu (NCD) pomocí depozice z chemických par v mikrovlnné plazmě. Jako plyn se použije směs 1% metanu ve vodíku. Depoziční podmínky jsou následující: tlak 3000 Pa, průtok $5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$, výkon plazmového generátoru 1200 W, teplota podložky 800°C . Výsledná tloušťka NCD vrstvy je přibližně 150 nm.

Po nanесení je vrstva vařena ve směsi kyselin ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3$, směs 3:1) při teplotě 200°C po dobu 30 min, pak opláchnuta deionizovanou vodou a osušena proudem suchého dusíku. Finálně je vrstva ošetřena kyslíkovou r.f. plazmou s výkonem 300 W po dobu 3 min.

Lokální elektrostatické nabíjení diamantové vrstvy se provádí přiložením ostrého vodivého hrotu připevněného na pružném raménku mikroskopu atomárních sil (AFM). Hrot je například vyroben s borem dotovaného křemíku, který je pokryt vrstvou PtIr. Poloměr křivosti AFM hrotu je 10 nm. Mikroskop AFM umožňuje polohovat hrot s atomární přesností. Současně je AFM použit pro měření a řízení přitlaku hrotu odrazem laseru od zadní strany měřicího raménka na foto-detektor. AFM raménko a křemíková podložka (v tomto

příkladném provedení funguje jako druhá elektroda) mají vyvedené elektrické přívody, na které se napojí zdroj elektrického napětí. Při kontaktu hrotu s povrchem (přítlačná síla cca 50 nN) se přiloží konstantní napětí. Polarita napětí může být buď kladná nebo záporná. Při kladné polaritě se vytvoří kladně nabitý obrazec, při záporné polaritě záporně nabitý obrazec. Potenciálový kontrast lze ještě zvýšit tím, že nejprve se povrch homogenně nabije v jedné polaritě, a pak se vytvoří obrazec v opačné polaritě.

Tímto způsobem byl například při napětí 30 V na hrotu vytvořen elektrostaticky nabitý obrazec na diamantu s potenciálovým rozdílem 0.3 V vůči okolnímu povrchu.

Průmyslová využitelnost

Výše uvedený způsob výroby elektrostaticky nabitých obrazců na diamantu je určen pro výrobu a ovládání elektronických prvků, pro záznam a uchovávání dat, pro řízené formování nanostruktur z plynů a roztoků, pro přípravu lokálně chemicky aktivních míst, pro výrobu šablon pro lokalizovaný růst uhlíkových nanotrubiček a jiných nízko-dimenzionálních organických i anorganických struktur, apod.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 1 Způsob výroby elektrostaticky nabitých obrazců alespoň jednou elektrodou, vyznačující se tím, že na alespoň jednu elektrodu se zapojí elektrické napětí nebo elektrický proud, elektroda se přiloží k povrchu diamantu, a v místech dotyků alespoň jedné elektrody s diamantem se na diamantu vytvoří elektrostaticky nabitý obrazec.
- 2 Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že alespoň jednou elektrodou se po jejím přiložení k diamantu pohybuje po povrchu diamantu.
- 3 Způsob podle nároku 1 nebo 2, vyznačující se tím, že diamant se připraví nanesením ve vodě rozptýleného diamantového prášku na očištěnou podložku v ultrazvukové lázni.
- 4 Způsob podle nároku 3, vyznačující se tím, že na první diamantovou vrstvu se nanese další diamantová vrstva pomocí depozice z chemických par v mikrovlnném plazmatu.
- 5 Způsob podle nároku 1 nebo 2 nebo 3, vyznačující se tím, že diamant je přírodního původu.
- 6 Způsob podle nároku 4, vyznačující se tím, že diamant je dotovaný příměsemi.
- 7 Způsob podle nároku 1 nebo 2 nebo 3 nebo 4 nebo 5 nebo 6, vyznačující se tím, že povrch diamantu je zakončen uhlíkem nebo kyslíkem nebo vodíkem nebo dusíkem nebo halogenovými atomy (např. fluorem, chlorem) nebo jejich sloučeninami nebo jejich kombinacemi.
- 8 Způsob podle nároku 1 nebo 2 nebo 3 nebo 4 nebo 5 nebo 6 nebo 7, vyznačující se tím, že elektrický proud je stejnosměrný v konstantním režimu.
- 9 Způsob podle nároku 1 nebo 2 nebo 3 nebo 4 nebo 5 nebo 6 nebo 7, vyznačující se tím, že elektrický proud je stejnosměrný v pulzním režimu.
- 10 Způsob podle nároku 8 nebo 9, vyznačující se tím, že po vytvoření obrazce ve vrstvě se obrátí polarita napětí/proudu a nejméně jednou elektrodou se vytvoří obrazec v opačné polaritě.

11 Způsob podle nároku 8 nebo 9 nebo 10, vyznačující se tím, že oblast přiložení elektrody je ofukována suchým plynem.

12 Způsob podle nároku 8 nebo 9 nebo 10, vyznačující se tím, že oblast přiložení elektrody je ofukována plynem, který je zvlhčen probubláváním vodou.