



(51) МПК
C01B 32/198 (2017.01)
B82B 3/00 (2006.01)
C01B 32/158 (2017.01)
G01N 27/04 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C01B 32/00 (2019.02)

(21)(22) Заявка: 2018147203, 28.12.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 28.12.2018

Дата регистрации:
 04.07.2019

Приоритет(ы):
 (22) Дата подачи заявки: 28.12.2018

(45) Опубликовано: 04.07.2019 Бюл. № 19

Адрес для переписки:
 105005, Москва, ул. 2-я Бауманская, 5, стр. 1,
 МГТУ им. Н.Э. Баумана, ЦИС, для Нелюба
 (МИЦ КМ)

(72) Автор(ы):
 Ромашкин Алексей Валентинович (RU),
 Стручков Николай Сергеевич (RU),
 Левин Денис Дмитриевич (RU),
 Поликарпов Юрий Александрович (RU),
 Комаров Иван Александрович (RU),
 Калинин Александр Николаевич (RU),
 Нелюб Владимир Александрович (RU),
 Бородулин Алексей Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):
 Федеральное государственное бюджетное
 образовательное учреждение высшего
 образования "Московский государственный
 технический университет имени Н.Э.
 Баумана (национальный исследовательский
 университет)" (МГТУ им. Н.Э. Баумана) (RU)

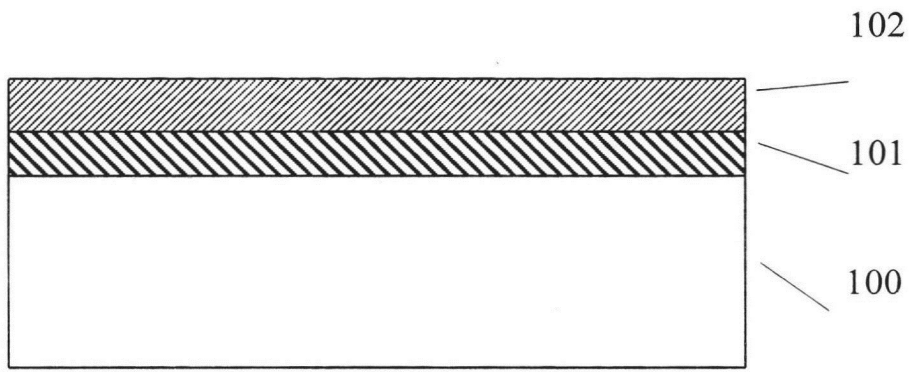
(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: RU 2483021, 03.05.2013. RU 2577174,
 10.03.2016. US 20170369322, 28.12.2017. WO
 2018085882, 17.05.2018. ;WO 2018020247,
 01.02.2018.

(54) Способ получения тонких слоёв оксида графена с формированием подслоя из углеродных нанотрубок

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам формирования тонких наноструктурных пленок оксида графена на подложках из различных, в том числе, гибких полимерных материалов, и может быть использовано для создания активных элементов сенсоров на основе оксида графена. Способ состоит в формировании функциональных слоев последовательным нанесением дисперсий наночастиц на предыдущий слой или подложку, причем оксид графена наносят на подслоя, сформированный на гидрофобной подложке, посредством аэрозольного осаждения дисперсий

углеродных нанотрубок газа, при этом подслоя представляет собой неперколированные углеродные нанотрубки, и заполняет от 0,5 до 5,0% площади поверхности подложки. На подслоя наносят из дисперсии слой оксида графена, образующего резистивную однородную пленку с регулируемой толщиной до 100 нм. Технический результат заключается в увеличении эффективности осаждения суспензий оксида графена на гидрофобные подложки. 7 з.п. ф-лы, 4 ил.



Фиг.1

RU 2693733 C1

RU 2693733 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01B 32/198 (2017.01)
B82B 3/00 (2006.01)
C01B 32/158 (2017.01)
G01N 27/04 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C01B 32/00 (2019.02)

(21)(22) Application: **2018147203, 28.12.2018**

(24) Effective date for property rights:
28.12.2018

Registration date:
04.07.2019

Priority:

(22) Date of filing: **28.12.2018**

(45) Date of publication: **04.07.2019** Bull. № 19

Mail address:

105005, Moskva, ul. 2-ya Baumanskaya, 5, str. 1,
MGTU im. N.E. Baumana, TSIS, dlya Nelyuba
(MITS KM)

(72) Inventor(s):

**Romashkin Aleksej Valentinovich (RU),
Struchkov Nikolaj Sergeevich (RU),
Levin Denis Dmitrievich (RU),
Polikarpov Yuriy Aleksandrovich (RU),
Komarov Ivan Aleksandrovich (RU),
Kalinnikov Aleksandr Nikolaevich (RU),
Nelyub Vladimir Aleksandrovich (RU),
Borodulin Aleksej Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Moskovskij gosudarstvennyj
tehnicheskij universitet imeni N.E. Baumana
(natsionalnyj issledovatel'skij universitet)"
(MGTU im. N.E. Baumana) (RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING THIN LAYERS OF GRAPHENE OXIDE WITH FORMATION OF A
SUBLAYER OF CARBON NANOTUBES**

(57) Abstract:

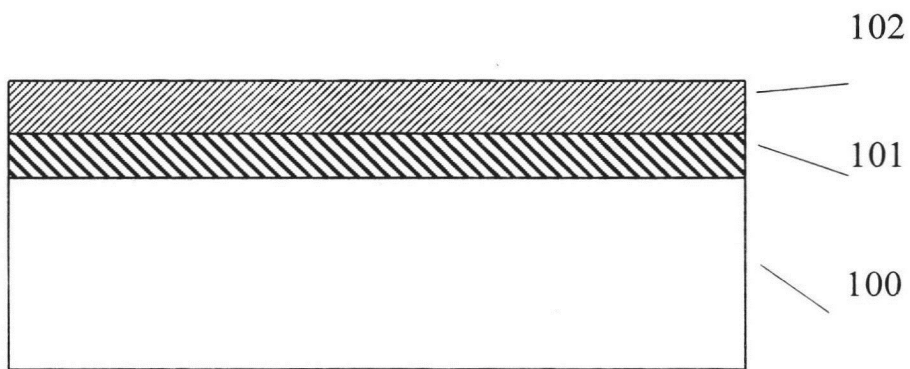
FIELD: nanotechnologies.

SUBSTANCE: invention relates to methods of forming thin nanostructured graphene oxide films on substrates from various, including flexible, polymer materials, and can be used to create active elements of sensors based on graphene oxide. Method comprises forming functional layers by successively applying dispersions of nanoparticles on a previous layer or substrate, wherein graphene oxide is applied on sublayer formed on hydrophobic substrate, by aerosol deposition

of dispersions of carbon gas nanotubes, wherein sublayer is non-percolated carbon nanotubes, and fills 0.5–5.0 % of substrate surface area. On the underlayer, a layer of graphene oxide is formed from the dispersion, which forms a resistive homogeneous film with adjustable thickness of up to 100 nm.

EFFECT: technical result is to increase the deposition efficiency of graphene oxide suspensions on hydrophobic substrates.

8 cl, 4 dwg



Фиг.1

RU 2693733 C1

RU 2693733 C1

Изобретение относится к области создания активных элементов сенсоров на основе оксида графена, конкретно, к способам формирования тонких наноструктурированных слоев оксида графена на подложках из различных, в том числе, гибких полимерных материалов. Изобретение может быть использовано при изготовлении

5 высокочувствительных биосенсоров и датчиков различных газов нового поколения.

В наиболее простом варианте реализации сенсоры представляют собой тонкие слои восстановленного оксида графена с двумя омическими контактами [заявка US 20170176370 A1]. Другим путем реализации является создание структуры с полевым управлением, представляющая полупроводниковую проводящую подложку с

10 диэлектрическим слоем, покрытым пленкой оксида графена с двумя омическими контактами [заявка US 20140260547 A1].

Известно, что чувствительность активного слоя сенсорных материалов, в том числе оксида графена и его восстановленной формы, помимо химического состава, определяется толщиной и структурой активного слоя. Высокая чувствительность

15 достигается путем формирования однородных тонких пленок за счет увеличения удельной площади поверхности, что приводит к увеличению количества адсорбированных анализируемых молекул на единицу площади проводящего канала. Оптимальная толщина сенсорного слоя для приемлемой стабильности и высокой удельной поверхности доступной для абсорбирования молекул анализируемого газа

20 составляет 5-15 нм. При использовании пленок невосстановленного или слабо восстановленного оксида графена толщина может быть увеличена до 100 нм с целью увеличения значения проводимости на квадрат площади поверхности [заявка US 20120208027 A1].

Формирование тонких слоев из углеродных наноматериалов, в т.ч. оксида графена,

25 может осуществляться окунанием в раствор, технологией Ленгмюра-Блоджетт, аэрозольным нанесением, центрифугированием, струйной и трафаретной печатью, нанесением лезвием, цилиндром и др. В качестве материалов подложек в области микроэлектроники, оптоэлектроники, сенсорики и других, как правило используются кремний, оксид кремния, стекло, кварц, а также ряд полимеров. Для большинства

30 перечисленных материалов характерна низкая смачиваемость поверхности водой, являющейся наиболее часто используемым растворителем оксида графена. Оксид графена, ввиду наличия значительного количества полярных функциональных групп, слабо взаимодействует с поверхностью гидрофобных материалов, что обуславливает низкую эффективность его осаждения из растворов, а это приводит к формированию

35 высокоаспектных структур на поверхности пленки [заявка KR 20170121430A].

Из патента EP 2765582 известна функциональная пленка на основе наноматериалов, которая состоит из подложки, слоя одномерного наноматериала, сформированного на подложке, и слоя двумерного наноматериала, сформированного поверх слоя одномерного наноматериала. Слой одномерного наноматериала сформирован, по

40 меньшей мере, из одного из таких материалов как углеродные нанотрубки, металлические нанопроволоки и металлические наностержни, частицы которых по свойствам являются хорошими проводниками. Наличие наноразмерных объектов на поверхности пленки приводит к улучшению смачиваемости подложки. Слой одномерного наноматериала сформирован путем нанесения дисперсий наноматериала

45 одним из следующих методов: аэрозольное распыление, окунание, спин-коатинг (центрифугирование), трафаретная печать, струйная печать, печать на подложке, прямым нанесением, роликное нанесение и гравировка. Двумерный наноматериал представляет собой оксид графена. Нанесение оксида графена производится теми же

методами, что и для одномерного наноматериала, перечисленными выше. Подложка может быть изготовлена из любого материала, выбранного из группы, состоящей из стекла, кварца, стеклянной пластины, кремниевой пластины или пластика, в частности, полиэтилентерефталата. Первоначальные свойства пленки идентичны свойствам одномерного слоя, сформированного на подложке, а заявленный результат достигается ведением модификатора - двумерного слоя оксида графена. В конкретном случае речь идет о проводящей пленке, которая по структуре является сплошной, на подложке. Исходя из задачи, стоящей перед авторами, естественно предположить, что уменьшение сплошности пленки до определенного предела приведет к потере контактности частиц и в результате к возрастанию диэлектрических свойств всей поверхностной структуры в целом при сохранении адгезионных свойств каждой частицы на подложке в отдельности. Такая, близкая к сеточной, с дальним порядком симметрии, структура может играть роль промежуточного слоя или подслоя, неперколированного, имеющего слабопроводящие свойства и соединяющего неадгезивную, в том числе гидрофобную, подложку с функциональным поверхностным слоем в виде покрытия из оксида графена.

Из патента РФ №2577174, выбранным в качестве прототипа, известно покрытие для фотовольтаической ячейки и способ его изготовления. Покрытие состоит из подложки, слоя из углеродных наночастиц и верхнего слоя, содержащего оксид олова (IV). Способ включает приготовление суспензии, состоящей из углеродных наноматериалов, диспергирование приготовленной суспензии с последующим нанесением на подготовленную подложку методом, позволяющим создавать слой толщиной 10-100 нм, сушку в инертной атмосфере или под вакуумом, а затем нанесение на сформированный слой следующего слоя, содержащего оксид олова (IV). В качестве подложки используют светопропускающие материалы, например, флоат-стекло, полимерные пленки, слюду и др. В качестве углеродных наноматериалов применяют углеродные нанотрубки или углеродные наночешуйки или углеродные нановолокна. Практика нанесения углеродных наночастиц УНТ-покрытий основывается в основном на растворных технологиях, включающих: метод вакуумной фильтрации, электрофоретический метод, метод вращающейся подложки (spin-метод), метод распыления (spray-метод), метод погружения (dip-метод), метод струйной печати (inkjet printing), нанесение покрытия с применением стержня Mayer (rod coating), метод экструзии (slot die-метод) и самоорганизующийся способ (self-assembly). Авторами использован метод аэрозольного напыления. При этом слой, содержащий оксид олова (IV), наносится путем магнетронного распыления или аналогичным путем - аэрозольным распылением подготовленной суспензии. По данным сканирующей электронной микроскопии на поверхности всех образцов УНТ образовалось поликристаллическое покрытие с оксидом олова (IV), состоящего из хорошо ограненных частиц размером от 150 до 300 нм, целиком закрывающее предыдущий слой углеродных наноструктур. На всех полученных образцах покрытий наблюдаются пустоты, в то время как на образце-свидетеле (образец без покрытия углеродными материалами) можно наблюдать равномерное сплошное покрытие. Таким образом, удалось получить покрытие для фотовольтаической ячейки с очень низким электросопротивлением с сохранением достаточно высокой степени светопропускания. В техническом решении выдвигается ряд требований к поверхности подложек, в частности микронеровности не должны превышать значений 10 нм. Это достигается путем полировки и доводки на специальных суспензиях на основе окиси металлов 3-й группы, а также специальной химической обработкой. Для улучшения адгезии слоев УНТ к стеклянной подложке, кроме сглаживания микронеровностей, требуется специальная УФ-озоновая или плазмохимическая подготовка поверхности.

Обработка плазмой показывает наилучшие результаты, главная особенность которой - создание гидрофильной поверхности подложки.

Таким образом, общим недостатком существующих технологий формирования слоев наночастиц на гидрофобных поверхностях, включая прототип, является предварительная обработка этой поверхности. Для этого, как правило, применяется приемы и способы увеличения гидрофильности поверхности, в том числе путем ее модификации полярными функциональными группами, что приводит к однородному осаждению наночастиц из суспензий. Модификация поверхности может осуществляться различными физико-химическими методами, в т.ч. путем химической обработки (например, в смеси серной концентрированной серной кислоты и пероксида водорода), воздействия УФ/ОЗ, а также обработкой в плазме различных газов высокого и низкого давления. Недостатками модификации свойств поверхности является деградация угла смачивания вплоть до исходных значений за малый промежуток времени (от нескольких часов, до нескольких дней, в зависимости от материала подложки и метода), а также значительное усложнение и увеличение стоимости процесса производства.

Раскрытие изобретения

Технической задачей заявляемого изобретения является увеличение эффективности осаждения суспензий оксида графена на гидрофобные подложки посредством создания технологичного способа формирования подслоя, способствующего однородному осаждению наночастиц.

Технический результат при реализации изобретения заключается в аэрозольном формировании тонкого слоя оксида графена толщиной от 1.1 нм и до 100 нм на подложках с плохой смачиваемостью. Заявляемый способ позволяет формировать активные слои сенсоров газов на основе оксида графена и его частично восстановленной формы. Заявленный способ формирования подслоя интегрируем в технологию производства, является масштабируемым, и применимым для широкого диапазона подложек, из различных, в т.ч. рулонных полимерных, материалов.

Сущность заявленного изобретения состоит в разработанном авторами способе увеличения эффективности осаждения оксида графена из раствора путем создания подслоя на негидрофильной подложке, способствующего эффективному осаждению оксида графена. Согласно изобретению материал подслоя должен выбираться с учетом функциональных требований к подложке, не внося изменений в свойства ее поверхности (проводимость, гибкость и т.д.), помимо увеличения гидрофильности. Это возможно путем создания однородной разреженной островковой пленки, создающей локальные области гидрофильной поверхности, выступающей в роли центров осаждения оксида графена. В качестве такого материала авторами предложена не перколированная структура сетчатого типа из углеродных нанотрубок (фиг. 1). Однородное осаждение оксида графена на поверхность углеродных нанотрубок происходит предположительно вследствие взаимодействия растворителя с их функциональными группами (карбоксильными, гидроксильными, альдегидными, кетонными, эфирными, ангидридными, лактонными, тиольными, амидными, эфирными, силанольными, фторными), а также с остаточным растворителем покрывающим поверхность нанотрубок, вследствие чего высыхание растворителя происходит преимущественно в области нанотрубки. Таким образом при подборе и сохранении однородности микрокапельного режима нанесения раствора достигается равномерное распределение оксида графена по поверхности. Плотность формируемого подслоя определяется необходимостью создания однородного распределения центров осаждения, не приводящих при этом к значительному изменению электрофизических свойств

поверхности. В случае перехода порога перколяции произойдет формирование проводящих каналов из углеродных нанотрубок и шунтирование сенсорной структуры, что значительно снизит сенсорный отклик. Помимо этого низкая плотность сетки определяет отсутствие взаимодействия между трубками, что обеспечивает высокую стабильность при механическом воздействии. Углеродные нанотрубки обладают близкими к оксиду графена физико-химическими свойствами, а их нанесение может осуществляться идентичными методами в рамках одного технического процесса, что практически не увеличивает стоимость производства.

Наиболее технологичным для массового применения приемом формирования тонких однородных покрытий является метод аэрозольного распыления, позволяющий наносить покрытия на сложные и развитые поверхности, являющийся масштабируемым и совместимым с процессами на гибких подложках, а также позволяющий точно контролировать толщину получаемых покрытий. Лиофильность материала поверхности играет важную роль, ввиду перераспределения капель дисперсии по подложке, однако низкая удельная площадь углеродных нанотрубок по сравнению с оксидом графена, определяет более эффективное их осаждение на поверхность. Перераспределение материала по поверхности может быть ограничено путем напыления дисперсии с низким расходом и малыми размерами капель, при котором происходит осаждение и сушка отдельных, не взаимодействующих между собой микрокапель дисперсии [патент RU 2654329 C1]. Осуществление этого режима возможно при соблюдении ряда технологических параметров, включающих расход распыляемой жидкости и газа носителя, температуры подложки, свойств растворителя и других.

Выбор растворителя для диспергирования углеродных нанотрубок с целью нанесения аэрозольной методикой осуществляется с учетом вязкости, растворимости в воде, температуры кипения и стабильности дисперсии углеродных нанотрубок. Аэрозоль формируется воздействием потока сжатого газа или воздуха, поступающего из воздушной головки, на струю распыляемого материала, вытекающего из отверстия, соосно размещенного внутри головки материального сопла. Вязкость растворителя должна быть достаточно низкой для эффективного поступления из сопла, при используемом воздушном потоке. Значение вязкости выбирается по аналогии с требованиями для фоторезистов, рекомендованное значение для которых составляет порядка 20 сСт ($1 \text{ сСт} = 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$) [Pham N. P. et al., Photoresist coating and patterning for through-silicon via technology // Journal of Micromechanics and Microengineering, 2008. V. 18. №.12. P. 125008, doi:10.1088/0960-1317/18/12/125008]. Вязкость также влияет на размер капель аэрозоля, предпочтительным является использование капель с наименьшими размерами, в связи с меньшим перераспределением материала внутри высыхающей капли малых размеров и большей однородности формируемых покрытий. Формирование аэрозоля со средним размером капель менее 10 мкм, в случае используемого авторами пневматического метода, возможно при потоке воздуха или иного газа превышающем поток распыляемой дисперсии на 4 порядка при давлении от 0,03 МПа до 1,5 МПа. Следствием использования значительного воздушного потока, является уменьшение объема капель в процессе переноса, что может приводить к снижению эффективности переноса. Помимо этого, происходит частичное высыхание дисперсии на сопле аэрографа с осаждением наносимого материала, что приводит к постепенному снижению расхода, вплоть до прекращения распыления. Снижение влияния воздушного потока достигается путем применения растворителей с малой относительной скоростью испарения $< 0,1$ типа BuOAc (определяемой относительно скорости испарения бутилацетата, определяемый согласно стандарту ASTM D3539), которым соответствуют

растворители с температурой кипения $>160^{\circ}\text{C}$, скорость испарения которых при температуре газового потока порядка 25°C , оказывается незначительной.

Основным критерием при выборе растворителя является эффективность и стабильность диспергирования углеродных нанотрубок [Bergin, Shane D., et al. "Multicomponent solubility parameters for single-walled carbon nanotube- solvent mixtures." ACS nano 3.8 (2009): 2340-2350.], а также их смешиваемость с водой. Дисперсия должна сохранять стабильность на протяжении нескольких часов при концентрации не менее 1 мг/л. Увеличение концентрации в диапазоне до 300 мг/л увеличивает скорость формирования слоя. Превышение диапазона концентрации может приводить к конгломерации материала в структуры с характерными размерами, сопоставимыми с размерами материального сопла, его засорению и прекращению процесса распыления. Ввиду неполного удаления растворителя с поверхности углеродных нанотрубок при высыхании из-за высокой температуры кипения, смешиваемость растворителя с водой влияет на дальнейшее нанесение оксида графена на сформированную сетку. Предпочтительным является использование растворителей смешиваемых с водой. Исходя из вышеизложенных требований, в качестве растворителей могут использоваться N,N-диметилпропиленмочевина, N,N-Диметилацетамид, N,N-Диметилформаид, N-метилпирролидон, N-этилпирролидо, N-бутилпирролидо, N-октилпирролидо, N-циклогексилпирролидо, N-бензилпирролидо, 1,2-дихлорбензол, 3-Охо-3-(2- pyridinyl) пропаненитрил, 1,3-диметил-2-имидазолидинон, N-формилпиперидин, этаноламин, бензилбензоат, гексометил фосфораид.

Использование растворителей с высокой температурой кипения, обуславливает необходимость нагрева подложки, с целью ускорения испарения растворителя для увеличения допустимого потока, не приводящего к агломерации капель распыляемого раствора на подложке при непрерывном нанесении, а также для снижения времени между итерациями нанесения и времени сушки при итерационном методе нанесения. Минимальная температура подложки, исходя из проведенных экспериментов, при непрерывном нанесении дисперсии в растворителе с температурой кипения более 160°C и расходом дисперсии не менее 10 мкл/минс составляет порядка 30 градусов. Максимальная температура может быть ограничена температурной стабильностью распыляемого материала, а также материалом подложки. В качестве подложек, наиболее перспективными с точки зрения использования являются гибкие полимерные подложки, изготовленных на основе полиэтилена, полипропилена, полиметилметакрилата, полиэтилентерефталата, поликарбоната, полиимида, полиэтиленфталата, полистирола, имеющих температуру стеклования в диапазоне ($70-150^{\circ}\text{C}$). Превышение температуры кристаллизации в процессе формирования покрытия может приводить к деформации подложек, а также к неконтролируемому изменению шероховатости поверхности, вследствие частичного растворения в наносимом растворителе и последующей рекристаллизации. Помимо этого, излишний нагрев снижает остаточное содержание растворителя на поверхности сетки углеродных нанотрубок, предположительно влияющее на последующее осаждение оксида графена из водной дисперсии.

Применение аэрозольного метода для формирования чувствительного слоя сенсорных структур на основе оксида графена наиболее эффективно, при температурах ниже 150°C , т.к. позволяет сохранить высокое содержание функциональных групп [E. Tegou, G. Pseiropoulos, M.K. Filippidou, and S. Chatzandroulis, "Low-temperature thermal reduction of graphene oxide films in ambient atmosphere: Infra-red spectroscopic studies and gas sensing applications," Microelectronic Engineering, vol. 159, pp. 146-150, Jun 2016.], участвующих в адсорбции молекул газа на поверхности, уменьшение их количества приводит к

значительному снижению чувствительности прибора.

Краткое описание фигур.

Фигура 1. Схематичная структура слоя оксида графена (102) с подслоем неперколированных углеродных нанотрубок (101) на подложке (100).

5 Фигура 2. АСМ (атомная сканирующая микроскопия) - изображение подслоя из неперколированной слоя углеродных нанотрубок (200), слоя оксида графена толщиной 15-20 нм (201), на поверхности подложки из полиэтилентерефталата.

Фигура 3. Оптическое изображение слоя оксида графена на поверхности кремния (300), на поверхности полиэтилентерефталата без подслоя (301), на поверхности
10 полиэтилентерефталата с подслоем из углеродных нанотрубок (302).

Фигура 4. Спектр комбинационного рассеяния света углеродных нанотрубок и углеродных нанотрубок, покрытых оксидом графена

Примеры осуществления изобретения

Пример 1.

15 Способ нанесения тонкого слоя оксида графена на поверхность подложек из полиэтилентерефталата, где нанесению суспензии оксида графена предшествовало создание адгезионного подслоя из углеродных нанотрубок (УНТ).

Углеродные нанотрубки, функционализированных карбоксильными группами, диспергировались в N-метилпирролидоне (ОСЧ 99%) с концентрацией 50 мг/л с
20 использованием ультразвуковой обработки в течении 5 минут. Подложку из полиэтилентерефталата предварительно очищали последовательной отмывкой в изопропанол и деионизованной воде для удаления неорганических и органических загрязнений. Нанесение подслоя осуществляли путем формирования аэрозоля пневматическим принципом: сжатым воздухом с расходом ~20 л/мин и направлением
25 аэрозоля на подложку нагретую резистивным нагревателем до 80°C, находящуюся на расстоянии 15 см. Расход дисперсии составил 20 мкл/мин см², всего было нанесено 20 мкл/см². Осаждение дисперсии на подложку происходит в виде отдельных микрокапель, имеющих средний размер порядка менее 10 мкм. В результате осаждения дисперсии
30 нанотрубок на поверхности подложки в виде не агрегирующих на подложке микрокапель дисперсии и высыхания растворителя сформировалась не перколированная сетчатая структура углеродных нанотрубок со средней длинной частиц порядка нескольких микрометров (фиг. 2, позиция 200). Измерение показало, что сформированная сетка из наночастиц УНТ занимает интегрированно порядка 5% площади поверхности подложки. Поверх сетки была нанесена водная суспензия оксида графена в объеме 0,4
35 мл/см способом аэрозольного напыления аналогичным описанному выше.

Сформированный слой оксида графена демонстрирует высокую однородность поверхности при толщине слоев от 5 до 50 нм и общей толщине покрытия до 100 нм (фиг. 2 позиция 201). Средняя шероховатость поверхности слоя составила <5 нм.

40 Сравнение с полученным по заявленному способу слоем показало, что нанесение оксида графена из водного раствора на подготовленную (фиг. 3 позиция 302) и на неподготовленную поверхность SiO₂ (фиг. 3 позиция 300) и полиэтилентерефталата (фиг. 3, позиция 301) в отсутствие подслоя приводило к формированию островкового слоя, состоящей из отдельных конгломератов с латеральными размерами до 20 мкм в
45 случае SiO₂ и порядка 30 нм в случае полиэтилентерефталата, что обусловлено лучшей смачиваемостью водой полимерной подложки по сравнению с SiO₂.

Пример 2.

В экспериментальных опытах по реализации изобретения в качестве твердой фазы

наносимой дисперсии были использованы одностенные углеродные нанотрубки и/или многостенные углеродные нанотрубки с длиной от 0,1 до 10 мкм. При этом использовали углеродные нанотрубки, где в качестве функциональных групп применяют карбоксильные, гидроксильные, альдегидные, кетонные, эфирные, ангидридные, лактонные, тиольные, амидные, эфирные, силанольные, фторные группы отдельно по группам или несколько групп одновременно.

Режимы нанесения, концентрация дисперсий и другие технологические условия, а также допустимые параметры показателей ингредиентов и слоев варьировались в нижеобозначенных пределах.

В качестве жидкой фазы дисперсий используют органические растворители или их смесь, имеющие температуру кипения выше 160°C, которые быстро не высыхают при транспорте к подложке и равномернее распределяются по поверхности, использование которых позволяет контролировать скорость испарения на этапах формирования подслоя. Толщина пленки активного - резистивного слоя оксида графена составляет от 1,1-1,5 нм для одного слоя и до заданной толщины многослойного покрытия, вплоть до 100 нм. Сформированная не перколированная сетка из наночастиц УНТ занимает интегрированно порядка от 0,5 до 5,0% площади поверхности подложки.

Контроль за плотностью заполнения поверхности подложки осуществляли путем измерения удельного электрического сопротивления перколированного слоя УНТ, который составляет на квадрат площади не менее 100 МОм. Низкая плотность подслоя необходима для отсутствия проводимости по слою, чтобы не шунтировался впоследствии изготовленный сенсор.

Параметры осаждения капель дисперсии на подложку подбирают так, чтобы осаждение происходило равномерно без их агломерации и перераспределения материала.

Концентрация частиц УНТ в дисперсии находится в диапазоне 200-300 мг/л и определяется производительностью и соответственно размерами сопла, которое может забиваться УНТ вследствие нарушения режимов нанесения и выхода за верхний предел концентрации или характерной длины УНТ.

Нанесение дисперсии УНТ производят в режиме малого (по скорости) аэрозольного потока послойно, итерационно.

Величина расхода дисперсии не превышает 60 мкл/мин на квадратный сантиметр поверхности подложки, при этом над подложкой формируют воздушный поток или другого газа с расходом, превышающим расход дисперсии не менее чем на 4 порядка. Для высыхания жидкой фазы в зависимости от природы растворителей подложку нагревают до температуры от 50 до 100°C.

Для нагревания подложки используют резистивный и/или ИК метод нагрева, при этом нагревание подложки проводят в процессе распыления и/или в промежутке времени между итерациями.

В качестве гидрофобных подложек использовали пластины кремния, оксида кремния, стекла, кварца, а также, наряду с полиэтилентерефталатом, другие полимерные подложки, в том числе изготовленные на основе поликарбоната, полиимида, полиэтиленталата или полистирола.

В качестве растворителя для аэрозольного нанесения дисперсии оксида графена, помимо воды, используют органические растворители, или их смеси в определенном массовом соотношении, стабилизирующие дисперсию.

Нанесение пленки оксида графена из водного раствора или водно-органических смесей может осуществляться различными известными методами: спин-, дип-, спрей-, дроп-коатингом и другими.

В зависимости от задач изготавливаемого сенсора раствор оксида графена наносится на подложку послойно до достижения заданной толщины пленки. Затем производится частичное восстановление поверхностного слоя оксида графена с целью формирования на резисторной поверхности активного участка - проводящих электричество областей в виде контактных электродов для снятия сигнала-отклика в ходе использования сенсора.

(57) Формула изобретения

1. Способ получения тонких слоев оксида графена на гидрофобных подложках, состоящий в формировании слоя последовательным нанесением дисперсий наночастиц на предыдущий слой или подложку, отличающийся тем, что оксид графена наносят на подслой, который формируют на гидрофобной подложке в результате аэрозольного осаждения дисперсии углеродных нанотрубок в потоке газа в виде не агрегирующих на подложке микрокапель дисперсии и высыхания дисперсионной среды, причем подслой получают в виде, представляющем собой неперколированные углеродные нанотрубки, заполняющие от 0,5 до 5,0% площади поверхности подложки; и используют полученный подслой в качестве адгезионного подслоя, а затем осуществляют нанесение основного слоя, представляющего собой слой оксида графена, наносимого из дисперсии, образующего резистивный однородный слой с регулируемой толщиной до 100 нм.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что используют одностенные или многостенные углеродные нанотрубки длиной от 0,1 до 10 мкм.

3. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что используют функционализированные углеродные нанотрубки, где в качестве функциональных групп присутствует один из следующих типов функциональных групп, или их сочетание в виде наличия одновременно нескольких типов групп: карбоксильные, гидроксильные, альдегидные, кетонные, эфирные, ангидридные, лактонные, тиольные, амидные, эфирные, силанольные, фторные.

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что процесс аэрозольного напыления проводят таким образом, что осаждение дисперсии на подложку происходит в виде отдельных микрокапель, имеющих средний размер менее 10 мкм.

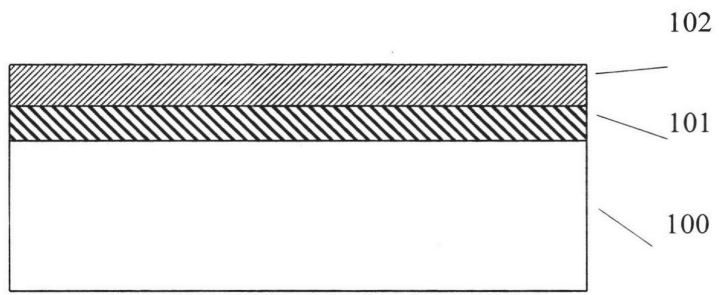
5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве дисперсионной среды используют органический растворитель или их смесь, имеющие температуру кипения выше 160°C, причем для высыхания жидкой фазы подложку нагревают до температуры от 50 до 100°C, причем для нагревания подложки используют резистивный и/или ИК метод нагрева.

6. Способ по п. 5 отличающийся тем, что нанесение дисперсии углеродных нанотрубок производят итерационно, а нагревание подложки проводят в процессе распыления и/или в промежутке времени между итерациями.

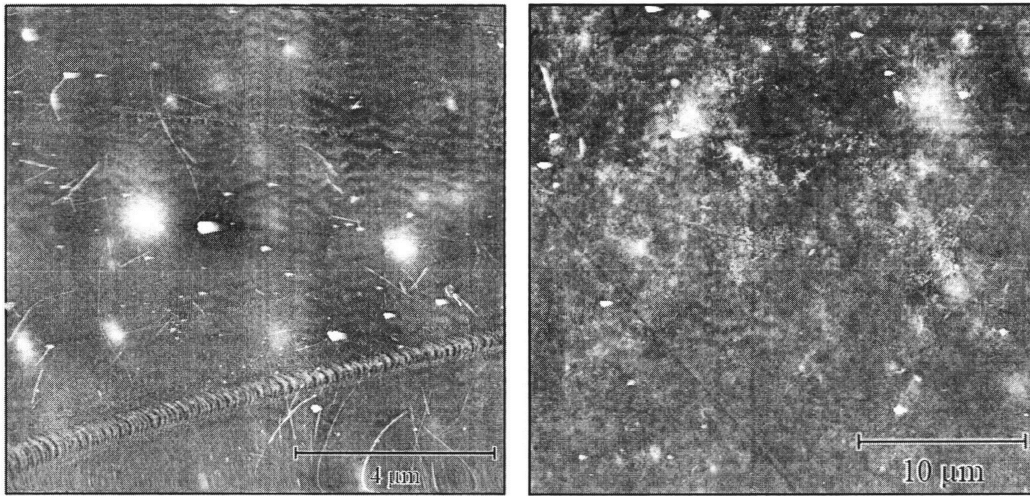
7. Способ по п. 1, отличающийся тем, что величина расхода дисперсии не превышает 60 мкл/мин на квадратный сантиметр поверхности подложки, при этом над подложкой формируют поток воздуха или иного газа с расходом, превышающим расход дисперсии не менее чем на 4 порядка.

8. Способ по п. 1, отличающийся тем, что неперколированный слой УНТ имеет удельное электрическое сопротивление на квадрат не менее 100 МОм/квадрат.

1



Фиг.1

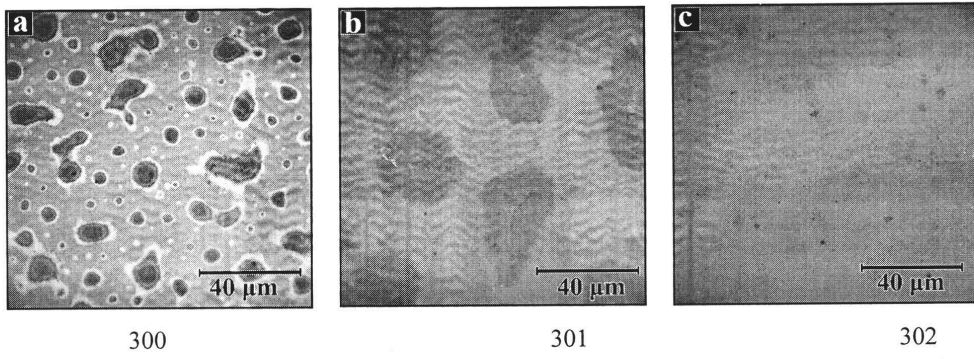


200

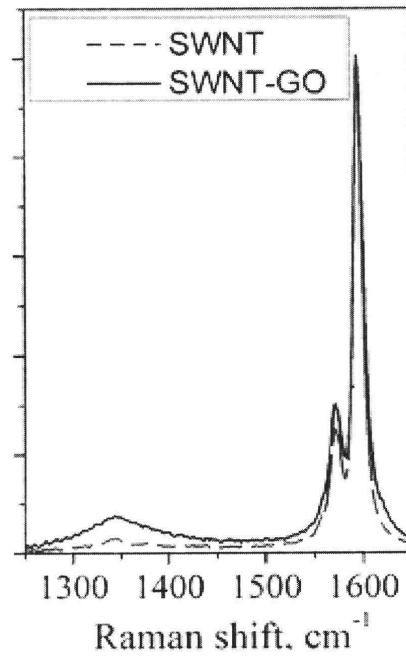
201

Фиг.2

2



Фиг.3



Фиг.4