

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00791**

(22) Data de depozit: **05/12/2022**

(41) Data publicării cererii:
28/06/2024 BOPI nr. **6/2024**

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
MICROTEHNOLOGIE-IMT BUCUREȘTI,
STR.EROU IANCU NICOLAE 126A,
VOLUNTARI, IF, RO

(72) Inventatori:
• MOAGĂR-POLADIAN GABRIEL,
ALEEA FUIORULUI NR.6, BL. Y3A, SC.1,
ET.6, AP.27, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO

(54) **SENZOR DE INFRAROȘU DE TIP BOLOMETRIC FOLOSIND
MATERIALE ORGANICE ȘI PROCEDEU DE REALIZARE
A ACESTORA FOLOSIND FABRICAȚIA ADITIVĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor de infraroșu de tip bolometric și la un procedeu de fabricare a acestuia. Senzorul, conform invenției, constă dintr-o structură multistrat, compusă din: un substrat (1) izolator termic, un strat (2) reflector de radiație infraroșie, un strat (3) subțire, transparent la radiația infraroșie, un strat (4) absorbant de radiație infraroșie, un strat (5) dintr-un material semiconductor organic și un strat (7) izolator electric. Procedeu, conform invenției, utilizează fabricația aditivă și constă în laminarea la cald a substratului (1) și straturilor (2, 3), depunerea peste acestea a stratului (4) folosind o imprimantă laser, depunerea apoi prin tipărire cu jet de cerneală a materialului (5) pe porțiunea pe care se află stratul (4), depunerea unui material pentru contacte (6) electrice și tratarea termică necesară întăririi sau activării acestui material, depunerea stratului (7) de protecție.

Revendicări: 13
Figuri: 3

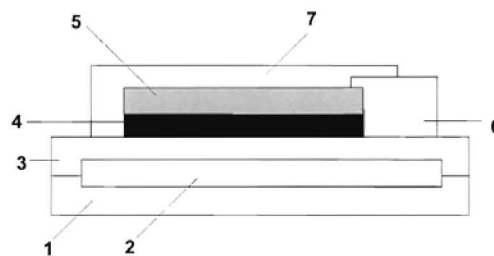


Fig. 1



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2022 00791
Data depozit	05-12-2022

24

SENZOR DE INFRAROȘU DE TIP BOLOMETRIC FOLOSIND MATERIALE ORGANICE ȘI PROCEDEU DE REALIZARE AL ACESTORA FOLOSIND FABRICAȚIA ADITIVĂ

Inventator: Gabriel MOAGAR-POLADIAN

DESCRIERE

Invenția se referă la un senzor de infraroșu de tip bolometric folosind materiale organice precum și la un procedeu de realizare a acestuia folosind fabricația aditivă.

Sunt cunoscuți senzori de tip bolometrici din materiale semiconductoare anorganice, cum ar fi de exemplu Siliciul sau, în cazul metalelor, cum ar fi de exemplu Platina, care, sub acțiunea radiației infraroșii, se încălzesc și, prin încălzire își variază conductivitatea electrică. Acești senzori bolometrici pe bază de materiale anorganice sunt disponibili comercial.

Dezavantajul acestor bolometre anorganice este dat în principal de tehnologia scumpă folosită pentru realizarea lor, tehnologie care are, de asemenea, și un important impact de mediu.

De asemenea, se cunosc semiconductori organici care au proprietatea de a absorbi, cu o anumită eficiență, radiația infraroșie și, prin această absorbție, să se încălzească și astfel să își modifice conductivitatea electrică. În literatura de specialitate sunt raportați astfel de senzori de infraroșu.

Dezavantajul acestor senzori de infraroșu constă în faptul că, fiind depuși în strat subțire, lasă să treacă o parte destul de mare din radiația infraroșie incidentă, fapt ce le reduce eficiența de detecție.

În continuare dăm un exemplu de realizare a invenției în raport cu figurile 1..3 care reprezintă:

- figura 1: schița structurii senzorului
- figura 2: exemplu de răspuns în temperatură al semiconductorului organic PEDOT:PSS
- figura 3: exemplu de mască mecanică pentru depunerea semiconductorului organic; zona colorată reprezintă materialul măștii, zona albă reprezintă zona de decupaj a acesteia

Avantajul invenției noastre în raport cu stadiul tehnicii constă în:

- creșterea randamentului de detecție a radiației infraroșii de către senzor prin creșterea ratei de absorbție a acesteia de către semiconductorul organic care își modifică conductivitatea electrică ca urmare a încălzirii sale;
- permite utilizarea unor procedee de fabricare relativ simple, cu cost redus și cu un impact de mediu semnificativ redus comparativ cu tehnologiile folosite pentru realizarea senzorilor bolometrici pe bază de materiale anorganice.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în aceea că permite fabricarea unui senzor de tip bolometric pentru radiația infraroșie, folosind materiale organice, care are performanțe mai bune decât cei similari organici existenți și care poate fi fabricat mult mai ușor și la cost mult mai redus decât analogii pe bază de semiconductori anorganici.

Soluția tehnică, conform invenției, constă în aceea că utilizează o structură de tip multistrat pentru senzor, structură multistrat care asigură o mai bună absorbție a radiației în stratul semiconductor organic și care este realizată prin procedee de fabricație aditivă de cost redus. Această structură multistrat este realizată prin combinarea mai multor tehnici de fabricație aditivă.

Senzorul de infraroșu de tip bolometric folosind materiale organice este format dintr-un substrat 1 izolator termic peste care se află un strat 2 reflector de radiație infraroșie care poate fi și conductor termic, peste stratul 2 aflându-se un strat 3 subțire care este, preferabil, din același material ca și substratul 1, stratul 2 fiind laminat între stratul 1 și stratul 3. Stratul 3 este transparent la radiația infraroșie. Peste stratul 3 este depus un strat 4 absorbant de radiație infraroșie și care este izolator termic, peste stratul 4 depunându-se materialul 5 care este un semiconductor organic și care reprezintă materialul bolometric. Materialul 5 are

prevăzute contactele **6** electrice care îl leagă de circuitul exterior. Peste materialul **5** poate fi depus, de asemenea, stratul **7** subțire transparent la radiația infraroșie și izolator electric, strat **7** care are rolul de a proteja semiconductorul organic de mediul exterior. Stratul **4** absorbant de radiație infraroșie se va afla întotdeauna deasupra stratului **2** reflector iar materialul **5** semiconductor se va depune întotdeauna peste stratul **4** absorbant.

Straturile **1** și **3** pot fi din polimer, de exemplu din acel polimer care este folosit la laminarea foilor de hârtie în scopul protejării acestora. Stratul **2** poate fi de tip folie de Aluminiu sau strat metalic – cum ar fi Aluminiu, Aur, Argint – depus în vid pe spatele stratului **3**. Stratul **2** poate fi complet inclus în laminatul format de straturile **1** și **3** sau poate avea acces la exterior, în acest caz putând fi conectat la un sistem de disipare a căldurii. Stratul **4** absorbant de radiație infraroșie poate fi, de exemplu, tonerul negru de la imprimantele laser, în timp ce materialul **5** este un material semiconductor organic care absoarbe radiația infraroșie și are un bun coeficient de variație al rezistivității cu temperatura cum este de exemplu poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS). Stratul **7** este un polimer care nu lasă să treacă umezeala sau oxigenul către materialul **5**. Într-o altă variantă, stratul **7** poate fi dintr-un material similar cu cel al substratului **1** și laminat de stratul **3** în zonele din jurul stratului **4**. Contactele **6** pot fi din pastă de metal cum ar fi Argintul sau din pastă de Carbon, fiind apoi securizate din punct de vedere mecanic cu o rășină din poliacrilat izolatoare electric. Pasta de Argint sau, preferabil, de Carbon a contactelor **6** poate avea incluse și fire metalice de legătură la circuitul exterior. Contactele **6** nu sunt acoperite de către stratul **7**.

Principiul de funcționare al senzorului de infraroșu este următorul: radiația infraroșie este incidentă pe acesta și este absorbită de către materialul **5**, încălzindu-l; ca urmare a acestei încălziri, conductivitatea electrică a materialului **5** crește, lucru sesizat de circuitul electronic exterior de citire a senzorului. Deoarece materialul **5** este subțire (grosimea sa fiind de regulă de ordinul câtorva microni) și absorbția sa nu este puternică, o parte din radiația infraroșie trece mai departe. Aici intervine rolul stratului **4** care recuperează o parte din această radiație pierdută, încălzindu-se; această încălzire se transmite și materialului **5**. Grosimea stratului **4** este de ordinul a maximum câtorva zeci de microni; motivul acestei grosimi este dat atât de tehnologiile utilizate pentru depunerea sa cât și de faptul că o grosime mare ar însemna o masă termică crescută și o reducere a eficienței de încălzire suplimentară a materialului **5** inclusiv prin îndepărtarea/alungirea zonei în care are loc absorbția completă a radiației infraroșii în raport cu materialul **5**. Datorită grosimii mici a stratului **4** se folosește stratul **2** care este de regulă format dintr-o folie de Aluminiu care oferă o reflexie de preferință difuză. Rolul stratului **2** reflector este de a întoarce înapoi către stratul **4** și materialul **5** radiația infraroșie care scapă, oferindu-i acesteia încă o posibilitate de a fi absorbită. În acest fel, prin creșterea atât a parcursului radiației infraroșii prin senzor cât și al creșterii absorbției acesteia în structura senzorului, se obține o creștere mai mare de temperatură pentru o intensitate dată a radiației, astfel crescând eficiența senzorului în raport cu cei similari din stadiul cunoscut al tehnicii care folosesc materiale sensibile de același tip.

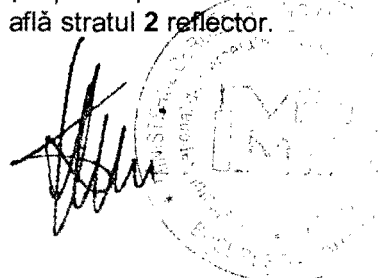
Dacă este necesar, grosimea stratului **3** se poate alege în așa fel încât să formeze o cavitare Fabry-Perot pentru lungimea de undă dominantă din spectrul infraroșu detectat, în acest fel crescând reflectivitatea radiației înapoi către stratul **4** absorbant și, respectiv, către materialul **5**.

Într-una dintre variante, stratul **4** absorbant poate avea suprafața superioară, pe care se depune materialul **5**, rugoasă.

Procedeele de realizare a senzorului de infraroșu folosind fabricația aditivă conform invenției constă în mai multe etape, astfel:

a) în prima etapă, substratul **1**, stratul **2** și stratul **3** sunt laminate la cald într-un sistem în sine cunoscut de laminare a polimerilor, de exemplu cel folosit pentru laminarea foilor de hârtie între două folii de polimer; în funcție de caz, stratul **2** poate fi complet inclus în această structură de tip sandwich sau poate avea ieșire pe una sau mai multe din laturile sale către un sistem de răcire și/sau stabilizare a temperaturii.

b) în a doua etapă este depus stratul **4**; acesta poate fi depus cu ajutorul unei imprimante laser, folosind în acest scop tonerul negru al acesteia; depunerea se face numai pe porțiunea pe care urmează să fie depus materialul **5** semiconductor și întotdeauna deasupra zonei în care se află stratul **2** reflector.



c) în etapa a treia se depune, prin tipărire cu jet de cerneală (în engleză: inkjet printing), materialul 5 pe stratul 4, acesta din urmă, dacă este nevoie, fiind activat în prealabil. Depunerea se poate face, după caz, și prin sprayere prin mască mecanică sau, în altă situație, prin vopsire / pensulare prin mască mecanică. În funcție de compoziția materialului 5, se realizează tratamentul termic al acestuia, cum ar fi de exemplu, dar fără a restrânge generalitatea, uscarea sa.

d) în etapa a patra, se depune, fie prin tipărire cu jet de cerneală fie cu ajutorul unei seringi (în engleză: syringe dispensing), materialul pentru contactele 6 pentru realizarea contactelor electrice; depunerea se face numai după uscarea materialului 5; dacă este cazul, se face tratamentul termic necesar întăririi și/sau activării materialului pentru contactul 6.

e) în etapa a cincea, se depune stratul 7 de protecție fie prin tipărire cu jet de cerneală, fie – dacă stratul 7 are o compoziție similară sau compatibilă cu stratul 3 – prin laminare de folii de polimer, în ambele cazuri locul contactelor 6 rămânând descoperit.

f) în etapa a șasea, în cazul în care se face laminarea unor folii de suprafață mare, se taie / se decupează întreg ansamblul senzorului de pe suprafața foliei mari, tăierea / decuparea făcându-se la dimensiunea dorită pentru senzor.

g) în etapa a șaptea, se conectează firele electrice de legătură cu circuitul exterior la contactele 6 folosind procedee în sine cunoscute.

Astfel, sunt folosite trei tehnici de fabricație aditivă:

- construire prin laminare (în engleză: LOM – Laminated Object Manufacturing)
- imprimare laser
- tipărire cu jet de cerneală

De asemenea, pentru realizarea senzorului de infraroșu se poate folosi depunerea consecutivă, pe substratul 1, a straturilor 2, 3, 4, 5, 6 și 7 prin procedeul denumit depunere prin transfer indus de laser (în engleză: laser induced forward transfer), depunerea făcându-se, în acest caz, în vid.

Dăm în continuare un exemplu de realizare a invenției. Astfel, substratul 1 și stratul 3 sunt folii de policarbonat de 100 micrometri grosime, între ele având intercalată local o folie de Aluminiu cu o grosime de 50 micrometri. Aceste trei folii sunt laminate termic cu un laminor disponibil comercial folosit pentru laminarea foilor de hârtie. După laminare și răcire, ansamblul este pus la o imprimantă laser; pe suprafața stratului 3 se depune, prin imprimare laser, stratul 4 care este din toner negru și care este depus deasupra suprafeței de Aluminiu. Peste stratul 4 se depune, prin tipărire în jet de cerneală, materialul 5 care este PEDOT:PSS. După uscarea materialului 5 se depun contactele 6 din pastă de Carbon. Peste materialul 5 se depune apoi, prin tipărire cu jet de cerneală, stratul 7 din polimer care este o soluție de polistiren. Ulterior, se conectează firele conductoare exterioare la contactele 6 cu ajutorul unei paste conductoare de Argint și se fixează mecanic rigid cu rășină de poliacrilat.

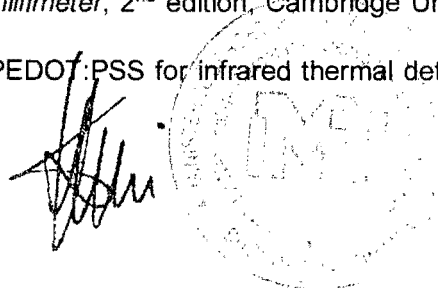
Într-o altă variantă, depunerea materialului 5 se face prin sprayerea acestuia peste o mască mecanică fixată strâns de stratul 3 și având deschideri numai acolo unde trebuie să fie traseul materialului 5.

Într-o altă variantă, stratul 7 este format dintr-o folie de polimer având aceeași compoziție ca cea a stratului 3, depunerea stratului 7 făcându-se prin laminare peste stratul 3 și încorporând între ele stratul 4 și materialul 5, în acest caz stratul 7 având practicate niște deschideri în dreptul contactelor 6.

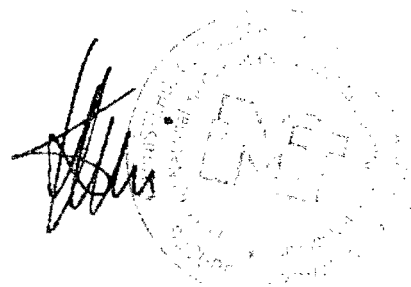
Bibliografie

* G. Rieke – *Detection of Light – from the ultraviolet to the submillimeter*, 2nd edition, Cambridge University Press, (2003)

* J. Li, Z. Li, J. Wang, X. Chen – “Study of conductive polymer PEDOT:PSS for infrared thermal detection”, *Optical Materials Express*, vol. 9, no. 11, p. 4474, (2019)



- * C. D. Niven – “*The organic thermistor bolometer*”, Canadian Journal of Research, vol. 24a, no. 6, p. 93–102, (1946)
- * R. Pfattner et al – “*A Highly Sensitive Pyroresistive All-Organic Infrared Bolometer*”, Advanced Electronic Materials, vol. 1, iss. 8, art. no. 1500090, (2015)
- * H. Vogt – “*Bolometer having an organic semiconductor layer arrangement*”, EP1994384, (2006)
- * Perera, A (ed.) - *Bolometers*, IntechOpen, London. 10.5772/2030 (2012)
- * A. Kapitulnik – “*Superconducting bolometer*”, United States Patent 5090819 (1990)
- * H. Zhu, J. Miao, M. Noda, H. Xu, M. Okuyama – “Uncooled Infrared Image Sensor of Dielectric Bolometer Mode Using Ferroelectric BST Thin Film Prepared by Metal Organic Decomposition”, in: Tay, F.E.H. (eds) *Materials & Process Integration for MEMS. Microsystems*, vol 9. Springer, Boston, MA.
https://doi.org/10.1007/978-1-4757-5791-0_12, (2002)



SENZOR DE INFRAROȘU DE TIP BOLOMETRIC FOLOSIND MATERIALE ORGANICE ȘI PROCEDEU DE REALIZARE AL ACESTORA FOLOSIND FABRICAȚIA ADITIVĂ

Inventator: Gabriel MOAGAR-POLADIAN

REVENDICĂRI

1. Senzor de infraroșu de tip bolometric folosind materiale organice conform invenției caracterizat prin aceea că este alcătuit dintr-un substrat **1** izolator termic peste care se află un strat **2** reflector care poate fi și conductor termic, peste stratul **2** aflându-se un strat **3** subțire, de preferință din același material ca și substratul **1**, stratul **2** fiind laminat între stratul **1** și stratul **3**, peste stratul **3** fiind depus un strat **4** absorbant de radiație infraroșie și care este izolator termic, peste stratul **4** depunându-se materialul **5** care este un semiconductor organic și care reprezintă materialul bolometric, materialul **5** având prevăzute contactele **6** electrice care îl leagă de circuitul exterior, peste materialul **5** fiind depus, de asemenea, stratul **7** subțire transparent la radiația infraroșie și izolator electric, strat **7** care are rolul de a proteja semiconductorul organic de mediul exterior, stratul **4** absorbant de radiație infraroșie aflându-se întotdeauna deasupra stratului **2** reflector iar materialul **5** semiconductor depunându-se întotdeauna peste stratul **4** absorbant.
2. Senzor de infraroșu de tip bolometric folosind materiale organice conform revendicării 1 caracterizat prin aceea că straturile **1** și **3** pot fi, într-una dintre variante, din polimer, de exemplu acel polimer care este folosit la laminarea foilor de hârtie în scopul protejării acestora iar stratul **2** poate fi de tip folie de Aluminiu sau strat metalic – cum ar fi Aluminiu, Aur, Argint – depus în vid pe spatele stratului **3**, stratul **2** putând fi complet inclus în laminatul format de straturile **1** și **3** sau poate avea acces la exterior, în acest caz putând fi conectat la un sistem de disipare a căldurii.
3. Senzor de infraroșu de tip bolometric folosind materiale organice conform revendicării 1 caracterizat prin aceea că stratul **4** absorbant de radiație infraroșie poate fi, într-una dintre variante, tonerul negru de la imprimantele laser.
4. Senzor de infraroșu de tip bolometric folosind materiale organice conform revendicării 1 caracterizat prin aceea că materialul **5** este un material semiconductor organic care absoarbe radiația infraroșie și are un bun coeficient de variație al rezistivității cu temperatura, cum este de exemplu poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS).
5. Senzor de infraroșu de tip bolometric folosind materiale organice conform revendicării 1 caracterizat prin aceea că, într-una dintre variante, stratul **7** este un polimer care nu lasă să treacă umezeala sau oxigenul către materialul **5**.
6. Senzor de infraroșu de tip bolometric folosind materiale organice conform revendicărilor 1 și 5 caracterizat prin aceea că, într-o altă variantă, stratul **7** este alcătuit dintr-un material similar cu cel al substratului **1** și este laminat de stratul **3** în zonele din jurul stratului **4**.
7. Senzor de infraroșu de tip bolometric folosind materiale organice conform revendicării 1 caracterizat prin aceea că contactele **6** pot fi din pastă de metal cum ar fi Argintul sau din pastă de Carbon, fiind apoi securizate din punct de vedere mecanic cu o rășină izolatoare electric cum ar fi, într-una dintre variante, o rășină din poliacrilat, pasta de Argint sau, preferabil, de Carbon a contactelor **6** putând avea incluse și fire metalice de legătură la circuitul exterior, contactele **6** nefiind acoperite de către stratul **7**.
8. Senzor de infraroșu de tip bolometric folosind materiale organice conform revendicării 1 caracterizat prin aceea că, într-una dintre variante, grosimea stratului **3** se alege în așa fel încât să formeze o cavitate Fabry-Perot pentru lungimea de undă dominantă din spectrul infraroșu detectat, în acest fel crescând reflectivitatea radiației înapoi către stratul **4** absorbant și, respectiv, materialul **5**.
9. Senzor de infraroșu de tip bolometric folosind materiale organice conform revendicării 1 caracterizat prin aceea că, într-una dintre variante, stratul **4** absorbant are suprafața superioară, pe care se depune materialul **5**, rugoasă.



10. Procedeu de realizare a senzorului de infraroșu folosind fabricația aditivă conform invenției caracterizat prin acea că constă în mai multe etape, astfel:

a) în prima etapă, substratul **1**, stratul **2** și stratul **3** sunt laminate la cald într-un sistem în sine cunoscut de laminare a polimerilor, de exemplu cel folosit pentru laminarea foilor de hârtie între două folii de polimer; în funcție de caz, stratul **2** poate fi complet inclus în această structură de tip sandwich sau poate avea ieșire pe una sau mai multe din laturile sale către un sistem de răcire și/sau stabilizare a temperaturii.

b) în a doua etapă este depus stratul **4**; acesta poate fi depus cu ajutorul unei imprimante laser, folosind în acest scop tonerul negru al acesteia; depunerea se face numai pe porțiunea pe care urmează să fie depus materialul **5** semiconductor și întotdeauna deasupra zonei în care se află stratul **2** reflector.

c) în etapa a treia se depune, prin tipărire cu jet de cerneală (în engleză: inkjet printing), materialul **5** pe stratul **4**, acesta din urmă, dacă este nevoie, fiind activat în prealabil. Depunerea se poate face, după caz, și prin sprayere prin mască mecanică sau, în altă situație, prin vopsire / pensulare prin mască mecanică. În funcție de compoziția materialului **5**, se realizează tratamentul termic al acestuia, cum ar fi de exemplu, dar fără a restrânge generalitatea, uscarea sa.

d) în etapa a patra, se depune, fie prin tipărire cu jet de cerneală fie cu ajutorul unei seringi (în engleză: syringe dispensing), materialul pentru contactele **6** pentru realizarea contactelor electrice; depunerea se face numai după uscarea materialului **5**; dacă este cazul, se face tratamentul termic necesar întăririi și/sau activării materialului pentru contactul **6**.

e) în etapa a cincea, se depune stratul **7** de protecție fie prin tipărire cu jet de cerneală, fie – dacă stratul **7** are o compoziție similară sau compatibilă cu stratul **3** – prin laminare de folii de polimer, în ambele cazuri locul contactelor **6** rămânând descoperit.

f) în etapa a șasea, în cazul în care se face laminarea unor folii de suprafață mare, se taie / se decupează întreg ansamblul senzorului de pe suprafața foliei mari, tăierea / decuparea făcându-se la dimensiunea dorită pentru senzor.

g) în etapa a șaptea, se conectează firele electrice de legătură cu circuitul exterior la contactele **6** folosind procedee în sine cunoscute.

11. Procedeu de realizare a senzorului de infraroșu folosind fabricația aditivă conform revendicării 10 caracterizat prin acea că stratul **4** este depus cu ajutorul unei imprimante laser, folosind în acest scop tonerul negru al acesteia.

12. Procedeu de realizare a senzorului de infraroșu folosind fabricația aditivă conform revendicării 10 caracterizat prin acea că depunerea materialului **5** se poate face, într-una dintre variante, prin sprayere prin mască mecanică sau, în altă situație, prin vopsire / pensulare prin mască mecanică.

13. Procedeu de realizare a senzorului de infraroșu folosind fabricația aditivă conform invenției caracterizat prin acea că, într-o altă variantă, senzorul de infraroșu se realizează prin depunerea consecutivă, pe substratul **1**, a straturilor **2**, **3**, **4**, **5**, **6** și **7** prin procedeul denumit depunere prin transfer indus de laser (în engleză: laser induced forward transfer), depunerea făcându-se, în acest caz, în vid.



SENZOR DE INFRAROȘU DE TIP BOLOMETRIC FOLOSIND MATERIALE ORGANICE ȘI PROCEDEU DE REALIZARE AL ACESTORA FOLOSIND FABRICAȚIA ADITIVĂ

Inventator: Gabriel MOAGAR-POLADIAN

DESENE

Figura 1

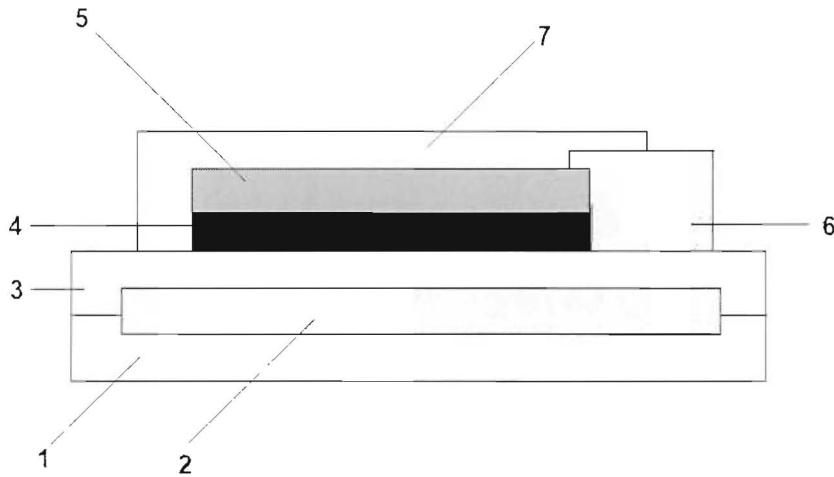


Figura 2

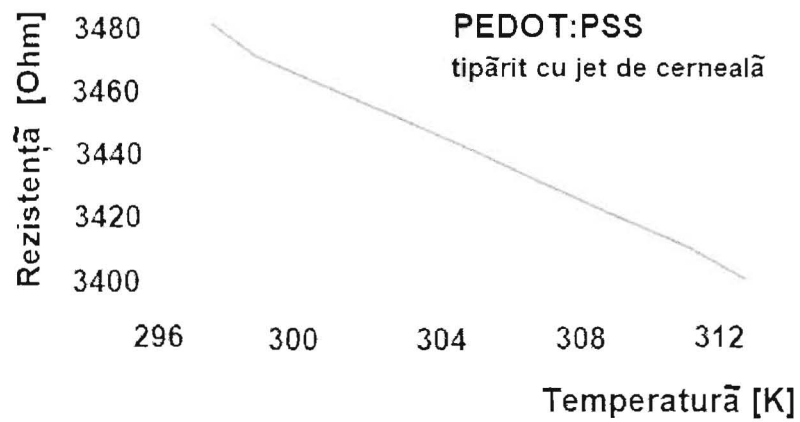
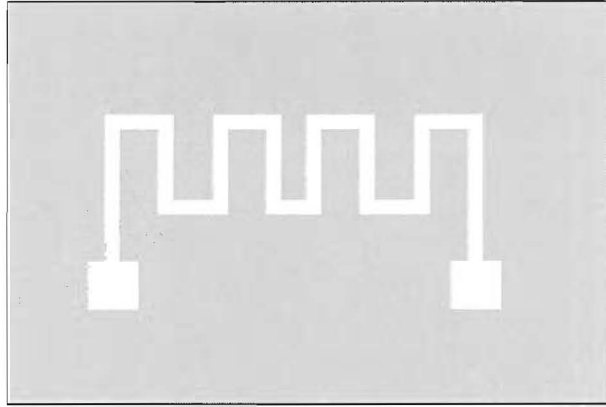


Figura 3



[Handwritten signature]

A circular official stamp from the Ministry of Transport, Romania. The stamp contains the text "ROMANIA" at the top, "Ministerul Transporturilor" around the inner edge, and "PROTECTIA MEDIULUI" at the bottom. In the center of the stamp, the letters "MT" are prominently displayed.