



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0036577

(51)⁷ B23H 7/00; G01N 33/00; G01N 27/30

(13) B

(21) 1-2018-03795

(22) 28/08/2018

(45) 25/08/2023 425

(43) 25/03/2020 384ASC

(73) Viện Công nghệ Nano (INT) - ĐHQG TP.HCM (VN)

Khu phố 6, phường Linh Trung, quận Thủ Đức, thành phố Hồ Chí Minh

(72) Đặng Mậu Chiến (VN); Huỳnh Minh Tiến (VN); Đoàn Đức Chánh Tín (VN).

(54) PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC MÀNG MỎNG AG/AGCL BẰNG
PHƯƠNG PHÁP BỐC BAY CHÙM TIA ĐIỆN TỬ

(57) Sáng chế đề cập đến lĩnh vực điện cực màng mỏng điện hóa, cụ thể là màng mỏng bạc/bạc clorua (Ag/AgCl) trên đế Si/SiO₂ dùng làm điện cực tham chiếu (Reference electrode) - là một điện cực quan trọng trong hệ điện hóa, được nghiên cứu chế tạo bằng phương pháp bốc bay chùm tia điện tử (Electron beam evaporation). Điện cực màng mỏng Ag/AgCl được chế tạo theo sáng chế có kích thước rất nhỏ gọn, độ dày mỏng, bề mặt đồng đều phù hợp cho các ứng dụng yêu cầu điện cực phải có kích thước nhỏ gọn và độ tinh khiết cao; sản phẩm điện cực màng mỏng Ag/AgCl cho tín hiệu điện hóa ổn định theo thời gian, có độ bền tốt và tuổi thọ cao.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập của sáng chế

Sáng chế đề cập đến lĩnh vực màng mỏng điện hóa, cụ thể là màng mỏng bạc/bạc clorua (Ag/AgCl) dùng làm điện cực tham chiếu (Reference electrode) - là một điện cực quan trọng trong một hệ điện hóa, được nghiên cứu chế tạo bằng phương pháp bốc bay chùm tia điện tử (Electron beam evaporation).

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong hầu hết các phép đo điện hoá, điện cực tham chiếu (điện cực so sánh) là một trong những linh kiện thiết bị quan trọng dùng để tham chiếu với điện cực làm việc... Do đó, nhiều loại điện cực tham chiếu khác nhau được nghiên cứu chế tạo như điện cực hydro tiêu chuẩn, điện cực calomen, điện cực bạc/bạc clorua... Bên cạnh đó, kích thước của điện cực tham chiếu ngày càng được thu nhỏ để dễ dàng tích hợp trong các thiết bị đo điện hoá cầm tay (đầu đo pH, đầu đo nồng độ oxy hòa tan, đầu đo thế oxy hóa khử...). Một thiết bị nhỏ gọn với chi phí thấp, không ảnh hưởng đến sức khỏe người sử dụng và thân thiện môi trường cũng được ưu tiên. Đối với điện cực Ag/AgCl , khả năng bám dính của vật liệu Ag/AgCl lên trên đế điện cực là yếu tố được quan tâm hàng đầu, ảnh hưởng đến độ bền, độ ổn định và tuổi thọ của điện cực, vì trong quá trình sử dụng, vật liệu điện cực dễ dàng bong tróc ra khỏi bề mặt nền đế, làm tín hiệu đo bị nhiễu, không ổn định hoặc tệ hơn là hỏng điện cực. Với những đặc tính phù hợp, điện cực tham chiếu Ag/AgCl dạng màng mỏng đã được nghiên cứu chế tạo để đảm bảo được những yêu cầu đã đặt ra.

Trên thế giới, công nghệ chế tạo điện cực tham chiếu Ag/AgCl được nghiên cứu bằng nhiều phương pháp khác nhau như: phương pháp quang khắc (Photolithography), phún xạ (Sputtering), oxy hóa điện hóa (Electrochemical oxidation) hay phương pháp in màng (Screen-printing)... Tuy nhiên, điện cực Ag/AgCl được tạo ra với kích thước, bề dày khá lớn (từ vài trăm μm thậm chí là vài mm), thời gian ổn định lâu và độ tinh khiết thấp. Ngoài ra, trong công nghiệp, điện cực Ag/AgCl cũng được chế tạo gián tiếp từ keo (paste) AgCl với giá thành khá cao.

Hiện nay ở Việt Nam, có vài nhóm nghiên cứu đã thực hiện chế tạo điện cực tham chiếu Ag/AgCl bằng phương pháp tạo phức $\text{Ag}[\text{NH}_3]_2\text{Cl}$ kết hợp với phương pháp nhỏ giọt. Tuy nhiên, sau khi chế tạo bề mặt điện cực khá dày (5 - 7 μm). Do đó, phương pháp bốc bay chùm tia điện tử được sử dụng trong công nghệ chế tạo điện cực tham chiếu màng mỏng Ag/AgCl nhằm khắc phục được những hạn chế của các phương pháp khác.

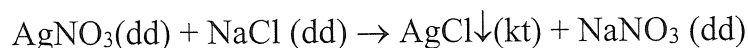
Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là tạo ra một phương pháp chế tạo điện cực Ag/AgCl trên đế Si/SiO₂ dùng làm điện cực tham chiếu trong phép đo điện hóa có thể khắc phục được những nhược điểm như đã biết nêu trên.

Để thực hiện mục đích này, sáng chế đề xuất phương pháp chế tạo điện cực Ag/AgCl bằng phương pháp bốc bay chùm tia điện tử, tạo ra lớp màng mỏng bạc (Ag) và bạc clorua (AgCl) trên đế Si/SiO₂ với kích thước 1,8×10 mm và độ dày vào khoảng 350 nm. Quy trình chế tạo điện cực Ag/AgCl gồm các bước như sau:

a) chuẩn bị đế silic và nguyên vật liệu, hoá chất: sau khi chuẩn bị các loại nguyên vật liệu và hóa chất cần thiết, đế silic được ôxy hoá để tạo thành lớp cách điện SiO₂ trên bề mặt và được làm sạch để loại bỏ các tạp chất kim loại, các chất hữu cơ, bụi bám trên bề mặt. Trước tiên, đế Si/SiO₂ được tráng rửa với nước khử ion (nước DI), rồi rung siêu âm trong axeton khoảng 5 phút, tiếp tục ngâm 5 phút trong etanol và tráng lại với iso-propanol, cuối cùng thổi khô bằng khí N₂;

b) điều chế bạc clorua (AgCl): bạc clorua (AgCl) được điều chế theo phản ứng hoá học như sau:



bằng cách cho 0,34*n g AgNO₃ dạng rắn hoà tan hoàn toàn trong 2*n ml nước khử ion (nước DI) trong cốc thủy tinh để tạo dung dịch AgNO₃, tiếp tục nhỏ từ từ dung dịch này vào trong ống nghiệm chứa 2*n ml nước DI đã được hoà tan 0,2*n g muối NaCl. Kết tủa màu trắng AgCl được tạo ra và lắng dưới đáy ống nghiệm. Sau đó, rửa lại 8 - 10 lần bằng nước DI để hoà tan hết các muối còn dư rồi lọc kết tủa bằng giấy lọc. Cuối cùng, kết tủa AgCl được sấy khô ở 100°C khoảng 30 phút trong chân không. Lặp lại các bước trên cho đến khi thu được 5*n g kết tủa AgCl (n>0).

c) tạo điện cực màng mỏng Ag/AgCl: sau khi làm sạch, đế Si/SiO₂ được dán lớp mặt nạ (Mask) 1 bằng băng keo chuyên dụng để tạo ra hình dạng điện cực theo thiết kế. Trước tiên, phủ lớp màng mỏng Ag trên bề mặt đế bằng phương pháp bốc bay chùm tia điện tử, sau đó một phần phía trên của lớp màng mỏng Ag được che bởi lớp mặt nạ 2 bằng băng keo chuyên dụng vì đây là nơi tiếp xúc trực tiếp với đầu kẹp đo tín hiệu. Tiếp theo, lớp màng mỏng AgCl được phủ lên trên màng mỏng Ag (phần Ag không bị che) cũng bằng phương pháp bốc bay chùm tia điện tử; hoàn thành chế tạo điện cực màng mỏng Ag/AgCl.

Sau khi chế tạo, các tính chất của điện cực màng mỏng Ag/AgCl được khảo sát và đánh giá. Độ dày màng mỏng Ag/AgCl được kiểm tra bằng thiết bị đo chiều dày; độ dày màng đo được vào khoảng 350 nm. Bề mặt màng mỏng được khảo sát bằng thiết bị kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM), kết quả cho thấy màng mỏng Ag/AgCl được tạo ra có dạng màng xốp, bề mặt các màng mỏng tương đối đồng đều. Thành phần và cấu trúc màng mỏng được kiểm tra bằng thiết bị đo phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) và thiết bị quang phổ Raman.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1: Quy trình chế tạo lớp màng mỏng Ag/AgCl trên đế Si/SiO₂ bằng phương pháp bốc bay chùm tia điện tử.

Hình 2: Đế Si/SiO₂ được dán lớp mặt nạ 1 bằng băng keo chuyên dụng để tạo ra hình dạng điện cực Ag/AgCl (a); Phần Ag được che bởi mặt nạ 2 bằng băng keo chuyên dụng (b); Điện cực màng mỏng Ag/AgCl hoàn chỉnh (c).

Hình 3: Hình ảnh cấu trúc bề mặt màng điện cực Ag/AgCl được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM).

Mô tả chi tiết sáng chế

Như đã trình bày ở phần Bản chất kỹ thuật, lớp điện cực màng mỏng bạc/bạc clorua (Ag/AgCl) dùng làm điện cực tham chiếu được chế tạo bằng phương pháp bốc bay chùm tia điện tử (Electron beam evaporation); các lớp màng mỏng Ag và AgCl được phủ trên đế Si/SiO₂ với kích thước 1,8×10 mm và độ dày khoảng 350 nm.

Quy trình chế tạo điện cực màng mỏng Ag/AgCl gồm các bước:

Bước 1: Chuẩn bị đế silic và nguyên vật liệu, hoá chất

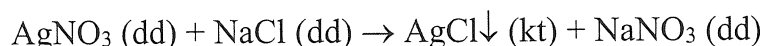
Các hóa chất dùng để chế tạo điện cực màng mỏng Ag/AgCl như sau:

Nguyên vật liệu	Công thức phân tử	Khối lượng phân tử
Đế silic đơn tinh thể loại p	Si	28,09 g/mol
Axeton 99%	CH ₃ COCH ₃	58,08 g/mol
Etanol 99%	C ₂ H ₅ OH	46,07 g/mol
Nước khử ion (nước DI)	H ₂ O	18,02 g/mol
Iso-propanol 99,8%;	CH ₃ CH(OH)CH ₃	60,10 g/mol
Muối natri clorua	NaCl	58,44 g/mol
Bạc nitrat 98%	AgNO ₃	170 g/mol

Đế silic được ôxy hoá để tạo thành lớp cách điện SiO₂ trên bề mặt và được làm sạch để loại bỏ các tạp chất kim loại, các chất hữu cơ, bụi bám trên bề mặt. Trước tiên, đế Si/SiO₂ được tráng rửa với nước khử ion (nước DI), rồi rung siêu âm trong axeton khoảng 5 phút, tiếp tục ngâm 5 phút trong etanol và tráng lại với iso-propanol, cuối cùng thổi khô bằng khí N₂.

Bước 2: Điều chế bạc clorua (AgCl)

Bạc clorua (AgCl) được điều chế từ phản ứng hoá học sau:



Cụ thể, cho 0,34*n g AgNO₃ dạng rắn hoà tan hoàn toàn trong 2*n ml nước DI trong cốc thủy tinh để tạo dung dịch AgNO₃, tiếp tục nhỏ từ từ dung dịch này vào trong ống nghiệm chứa 2*n ml nước DI đã được hoà tan 0,2*n g muối NaCl. Kết tủa màu trắng AgCl được tạo ra và lắng dưới đáy ống nghiệm. Sau đó, rửa lại 8 - 10 lần bằng nước DI để hoà tan hết các muối còn dư rồi lọc kết tủa bằng giấy lọc. Cuối cùng, kết tủa AgCl được sấy khô ở 100°C khoảng 30 phút trong chân không. Lặp lại các bước trên cho đến khi thu được 5*n g kết tủa AgCl (n>0).

Bước 3: Tạo điện cực màng mỏng Ag/AgCl

Sau khi làm sạch, đế Si/SiO₂ được dán lớp mặt nạ (Mask) 1 bằng băng keo chuyên dụng để tạo ra hình dạng điện cực theo thiết kế (Hình 2a). Trước tiên, phủ lớp màng mỏng Ag trên bề mặt đế bằng phương pháp bốc bay chùm tia điện tử, sau đó

một phần phía trên (theo thiết kế) của lớp màng mỏng Ag được che bởi lớp mặt nạ 2 bằng băng keo chuyên dụng vì đây là nơi tiếp xúc trực tiếp với đầu kẹp đo tín hiệu (Hình 2b). Tiếp theo, lớp màng mỏng AgCl được phủ lên trên màng mỏng Ag (phần Ag không bị che) cũng bằng phương pháp bốc bay chùm tia điện tử; hoàn thành chế tạo điện cực màng mỏng Ag/AgCl (Hình 2c).

Các lớp màng mỏng Ag và AgCl lần lượt được chế tạo bằng phương pháp bốc bay chùm tia điện tử trên thiết bị Ebeam evaporator (Torr International Inc., Hoa Kỳ) tại Viện Công nghệ Nano (INT) - ĐHQG TP. HCM theo các thông số kỹ thuật sau:

Thông số quy trình	Ag	AgCl
Áp suất	9×10^{-6} mbar	9×10^{-6} mbar
Hiệu điện thế	4,95 kV	4,95 kV
Cường độ dòng điện	25 - 30 mA	5 - 8 mA
Tốc độ bốc bay	1 Å/s	0,5 Å/s
Thời gian bốc bay	15 phút	10 phút

Sau khi hoàn thành công đoạn chế tạo, các tính chất của điện cực màng mỏng Ag/AgCl được khảo sát, đánh giá trên các thiết bị phân tích hiện đại. Chiều dày điện cực màng mỏng Ag/AgCl sau khi chế tạo được kiểm tra bằng thiết bị đo chiều dày theo phương pháp cơ học Dektak 6M của Nhà sản xuất Veeco (Hoa Kỳ); độ dày lớp màng mỏng đo được vào khoảng 350 nm. Bề mặt màng mỏng Ag/AgCl được khảo sát bằng thiết bị kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (Field Emission Scanning Electron Microscope - FESEM) SU8010, Hitachi của Hãng Hitachi (Nhật Bản). Màng mỏng Ag/AgCl được tạo ra có dạng màng xốp, bề mặt màng mỏng tương đối đồng đều. Thành phần và cấu trúc màng mỏng Ag/AgCl được kiểm tra bằng thiết bị đo phổ tán sắc năng lượng tia X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy - EDX) Octane Plus của Hãng AMETEK (Hoa Kỳ) và thiết bị quang phổ Raman Labram 300 của Công ty Horiba (Pháp). Các thí nghiệm đánh giá nêu trên được thực hiện tại Viện Công nghệ Nano (INT) - ĐHQG TP. HCM.

Những lợi ích đạt được từ sáng chế

Điện cực màng mỏng Ag/AgCl được tạo thành bằng cách phủ lớp màng mỏng AgCl trực tiếp lên lớp màng Ag, trước đó lớp màng mỏng Ag được phủ trên đế Si/SiO₂. Điện cực Ag/AgCl được chế tạo có kích thước nhỏ gọn, độ dày mỏng, bề mặt

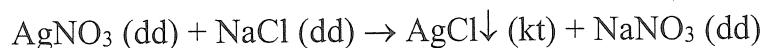
đồng đều phù hợp cho các ứng dụng yêu cầu điện cực phải có kích thước nhỏ gọn và độ tinh khiết cao. Vật liệu điện cực Ag/AgCl tương thích tốt với đế Si/SiO₂ cho tín hiệu điện hóa ổn định theo thời gian, độ nhiễu thấp. Điện cực Ag/AgCl được chế tạo có độ bền và tuổi thọ cao nhờ vào khả năng bám dính tốt của vật liệu trên đế Si/SiO₂. Sự khác biệt giữa vật liệu đế Si (vật liệu bán dẫn) và SiO₂ (vật liệu cách điện) là yếu tố quan trọng, đóng góp vào độ ổn định tín hiệu và độ bền của điện cực tham chiếu Ag/AgCl được chế tạo. Với vai trò điện cực tham chiếu, điện cực màng mỏng Ag/AgCl trên đế Si/SiO₂ có thể được tích hợp cùng với các điện cực làm việc và điện cực đối, tạo thành một con chip cảm biến điện hóa hoàn chỉnh để ứng dụng bên trong các thiết bị đo điện hoá cầm tay.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp chế tạo điện cực màng mỏng bạc/bạc clorua (Ag/AgCl) bằng phương pháp bốc bay chùm tia điện tử (Electron beam evaporation) trên đế Si/SiO₂, bao gồm các bước:

a) chuẩn bị nguyên, vật liệu: đế silic được ôxy hoá để tạo thành lớp cách điện SiO₂ trên bề mặt và được làm sạch để loại bỏ các tạp chất kim loại, các chất hữu cơ, bụi bám trên bề mặt; trước tiên, đế Si/SiO₂ được tráng rửa với nước khử ion (nước DI), rồi rung siêu âm trong axeton khoảng 5 phút, tiếp tục ngâm 5 phút trong etanol và tráng lại với iso-propanol, cuối cùng thổi khô bằng khí N₂;

b) điều chế bạc clorua (AgCl): bạc clorua (AgCl) được điều chế từ phản ứng hoá học sau:



bằng cách cho 0,34*n g AgNO₃ dạng rắn hoà tan hoàn toàn trong 2*n ml nước khử ion (nước DI) trong cốc thủy tinh để tạo dung dịch AgNO₃, tiếp tục nhỏ từ từ dung dịch này vào trong ống nghiệm chứa 2*n ml nước DI đã được hoà tan 0,2*n g muối NaCl, kết tủa màu trắng AgCl được tạo ra và lắng dưới đáy ống nghiệm; sau đó, rửa lại 8 - 10 lần bằng nước DI để hoà tan hết các muối còn dư rồi lọc kết tủa bằng giấy lọc; cuối cùng, kết tủa AgCl được sấy khô ở 100°C khoảng 30 phút trong chân không, lặp lại các bước trên cho đến khi thu được 5*n g kết tủa AgCl (n>0);

c) tạo điện cực màng mỏng Ag/AgCl: sau khi làm sạch, đế Si/SiO₂ được dán lớp mặt nạ (1) bằng băng keo chuyên dụng để tạo ra hình dạng điện cực; trước tiên, phủ lớp màng mỏng Ag trên bề mặt đế bằng phương pháp bốc bay chùm tia điện tử, sau đó một phần phía trên (theo thiết kế) của lớp màng mỏng Ag được che bởi lớp mặt nạ (2) bằng băng keo chuyên dụng vì đây là nơi tiếp xúc trực tiếp với đầu kẹp đo tín hiệu; tiếp theo, lớp màng mỏng AgCl được phủ lên trên màng mỏng Ag (phần Ag không bị che) cũng bằng phương pháp bốc bay chùm tia điện tử; hoàn thành điện cực màng mỏng Ag/AgCl;

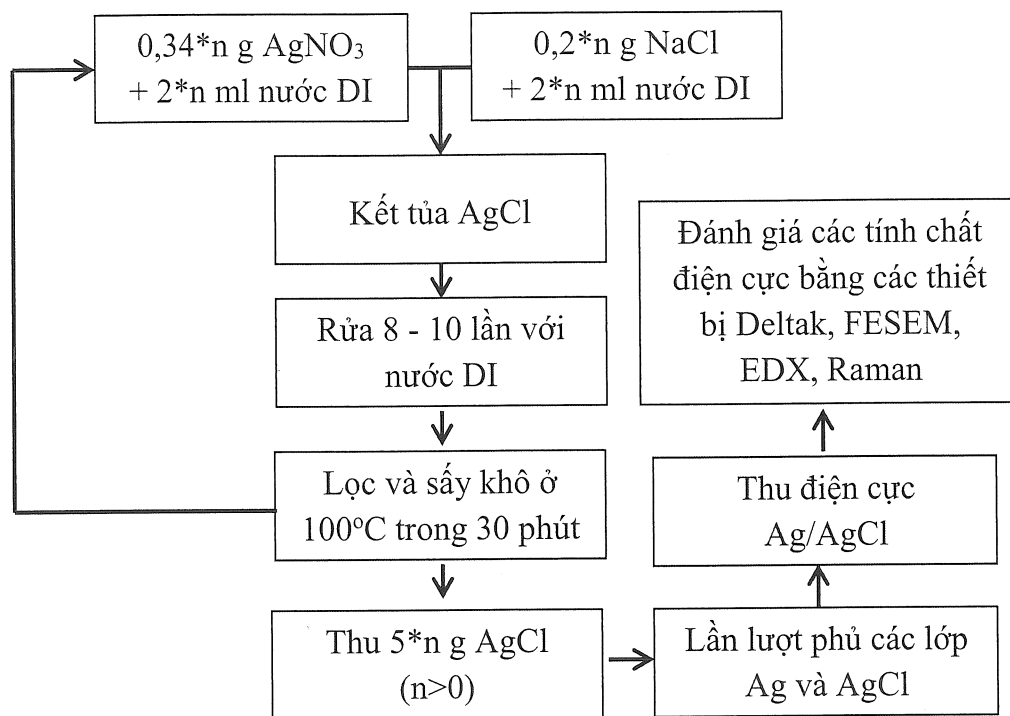
trong đó các lớp màng mỏng Ag và AgCl lần lượt được bốc bay trên thiết bị bốc bay chùm tia điện tử (Ebeam evaporator) theo các thông số kỹ thuật sau:

- lớp Ag: áp suất 9×10^{-6} mbar, hiệu điện thế 4,95 kV, cường độ dòng điện 25 - 30 mA, tốc độ bốc bay 1 Å/s, thời gian bốc bay 15 phút;

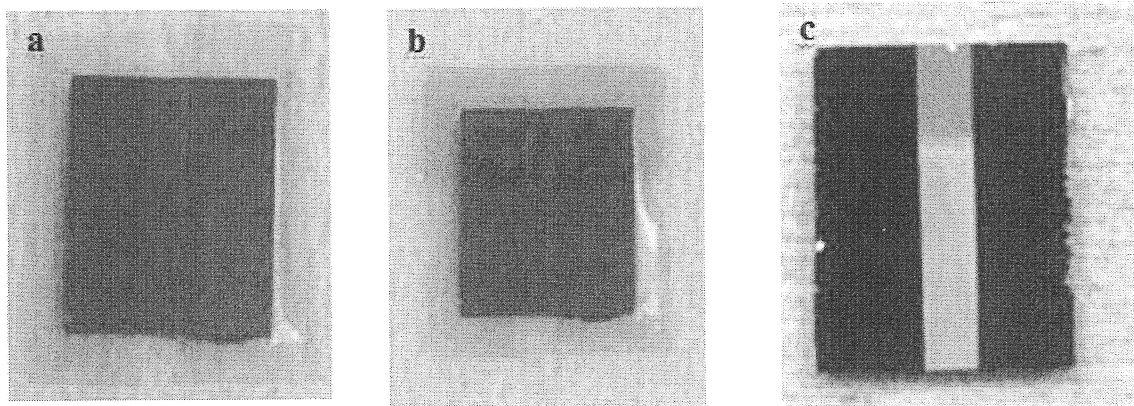
- lớp AgCl: áp suất 9×10^{-6} mbar, hiệu điện thế 4,95 kV, cường độ dòng điện 5 - 8 mA, tốc độ bốc bay 0,5 Å/s, thời gian bốc bay 10 phút;

độ dày điện cực màng mỏng Ag/AgCl thu được là khoảng 350 nm.

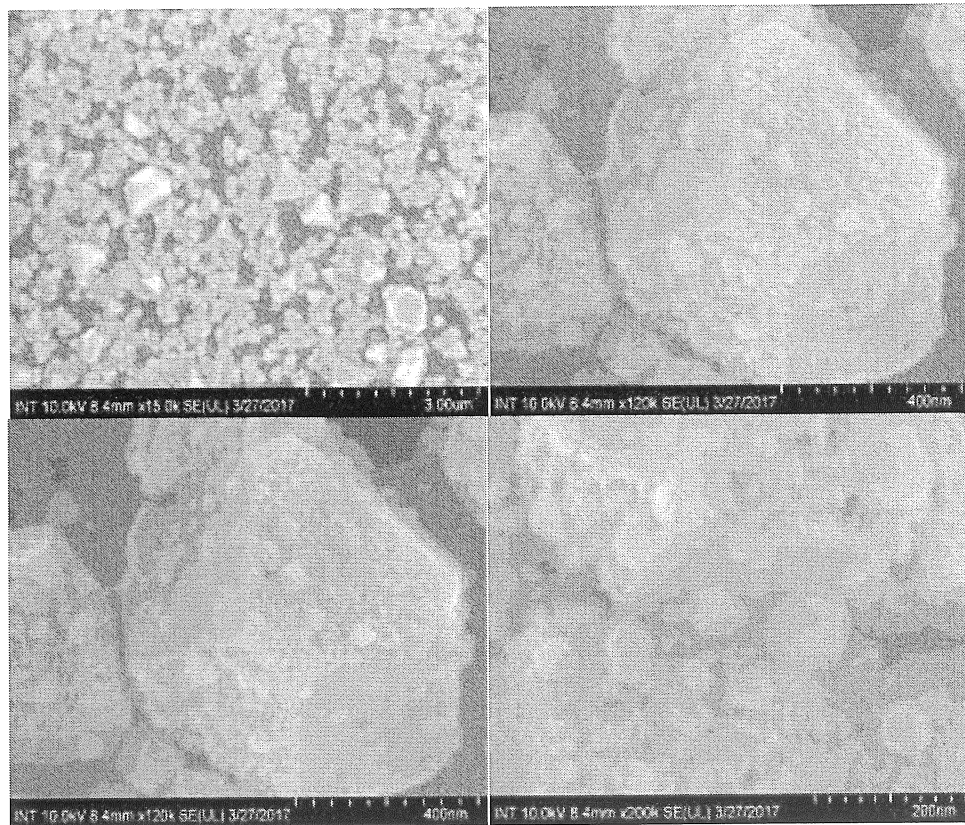
2. Điện cực tham chiếu màng mỏng Ag/AgCl tạo ra bởi phương pháp theo điểm 1.



Hình 1



Hình 2



Hình 3