

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 244709 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **437312**

(22) Data zgłoszenia: **2018.03.23**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2019.10.07 BUP 21/2019**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.02.26 WUP 09/2024**

(51) MKP:

C23C 18/14 (2006.01)

C25D 5/04 (2006.01)

B05D 1/28 (2006.01)

C25D 17/12 (2006.01)

C23C 18/02 (2006.01)

C25D 5/00 (2006.01)

(62) Numer zgłoszenia, z którego nastąpiło
wydzielenie:
425002

(73) Uprawniony z patentu:
UNIwersytet Jagielloński, Kraków, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
ANDRZEJ BUDKOWSKI, Kraków, PL
JAKUB RYSZ, Czernichów, PL
KAMIL AWSIUK, Kraków, PL
MATEUSZ MARZEC, Kraków, PL
PAWEŁ DĄBCZYŃSKI, Suchedniów, PL
MACIEJ MICHALIK, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Adam Pawłowski, Łódź, PL

(54) Tytuł:

**Urządzenie do oddziaływania na ciecz w menisku przesuwanym po podłożu i sposób
prowadzenia reakcji**

PL 244709 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest urządzenie do oddziaływania na ciecz w menisku przesuwanym po podłożu i sposób prowadzenia reakcji, w szczególności przystosowane do zmiany parametrów fizykochemicznych i/lub wywoływania reakcji chemicznej w cieczy w menisku i/lub na podłożu zwilżanym przez ciecz w menisku.

Przedstawione tu urządzenie i sposób są szczególnie przydatne do otrzymywania struktur (zarówno z materiałów nieorganicznych jak i organicznych) o kontrolowanym kształcie, grubości i/lub szerokości na różnego rodzaju podłożach (zarówno przewodzących jak i nieprzewodzących). Przykładowo, znajdują zastosowanie w produkcji podłoży ze ścieżkami przewodzącymi, jak również wielkopowierzchniowych urządzeń „plastikowej” elektroniki i ogniw słonecznych, powierzchni antyodbićowych, powłok superhydrofobowych, mikro-macierzy białkowych czy podłoży do hodowli komórkowych.

Jedną z najczęściej wykorzystywanych technik tworzenia cienkich warstw polimerowych jest nanoszenie z roztworu metodą spin-coating (spin-casting). W metodzie tej roztwór polimeru jest nakładany na podkład w trakcie jego wirowania lub przed wprawieniem w szybki ruch obrotowy (rzędu kilku tysięcy obrotów na minutę). Warstwa mieszaniny polimeru i rozpuszczalnika jest rozciągana na podłożu pod wpływem działania siły odśrodkowej, w trakcie tego procesu następuje również gwałtowne odparowanie rozpuszczalnika. Dla układu podwójnego: polimer i rozpuszczalnik można regulować grubość otrzymywanej warstwy poprzez zmianę stężenia polimeru w roztworze, jak również prędkości wirowania. Metodą spin-coating można uzyskiwać warstwy o jednorodnej grubości na całej powierzchni podłoża. Stosując dodatkowe kroki technologiczne przed, w trakcie lub po procesie nanoszenia warstwy można uzyskać warstwy o pożądanej strukturze. Wadą tej metody jest ograniczony rozmiar podłoża, na który nakładana jest warstwa polimerowa.

Inną metodą tworzenia cienkich warstw polimerowych jest tzw. metoda horizontal dipping (h-dipping). Przykładowo metoda h-dipping została ujawniona w publikacji naukowej J. Rysz i in., „Pattern replication in blends of semiconducting and insulating polymers casted by horizontal dipping”, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys., 51 (2013), s. 1419–1426. Choć spin-coating jest stosowany w liniach produkcyjnych, to h-dipping jest bardziej kompatybilny z technologią roll-to-roll, która według doniesień specjalistów w dziedzinie, stanie się powszechnie stosowaną w produkcji wielkopowierzchniowych urządzeń „plastikowej” elektroniki na giętkich foliach. W technice tej roztwór polimerów jest dozowany pomiędzy podłoże a walec o średnicy kilku mm, który przesuwa się względem niego na stałej wysokości rzędu kilkudziesięciu mikrometrów. Za walcem na powierzchni podkładu tworzy się cienka warstwa roztworu. Zmieniając prędkość przesuwu i/lub wysokość walca nad powierzchnią możliwa jest lokalna zmiana grubości warstwy polimerowej, na ogół połączona ze zmianą jej struktury.

Warto tutaj zwrócić uwagę na fakt, że w przypadku molekularnych przewodników właściwości elektro-optyczne warstw polimerów sprzężonych silnie zależą od ich uporządkowania. Jedną z grup polimerów najczęściej stosowanych w plastikowej elektronice są politiofeny posiadające sztywny łańcuch główny i boczne grupy alkilowe. Polimery te mają tendencję do krystalizowania w warstwie, a struktura poziomów elektronowych oraz ruchliwość nośników ładunku silnie zależą od oddziaływań między łańcuchami w krystalicie. Zwiększenie uporządkowania z reguły prowadzi do zwiększenia zasięgu sprzężenia między orbitalami co przekłada się na zwiększenie przewodnictwa czy przesunięcie widm absorpcji i emisji światła w kierunku podczerwieni. Z tego względu orientacja krystalitów w warstwie gra istotną rolę w kontroli właściwości elektro-optycznych tych materiałów, a tym samym wykorzystania ich w plastikowej elektronice. W przypadku mieszaniny kilku polimerów w obu metodach nanoszenia warstw, w trakcie odparowywania rozpuszczalnika, może dochodzić do separacji fazowej domen bogatych w różne polimery i samoorganizacji tych domen w struktury „zamrożone” po odparowaniu rozpuszczalnika. W ten sposób z roztworów polimerów funkcjonalnych o różnych właściwościach można sporządzać w prosty i tani sposób kompozytowe warstwy z domenami tworzącymi komplementarne elementy strukturalne urządzeń elektroniki (np. lamelle półprzewodnika i dielektryka bramki w FET), fotowoltaiki (np. materiał donorowy i akceptorowy tworzący heterozłącze), fotoniki (np. obszary o różnym współczynniku załamania w powłokach antyodbićowych) i biotechnologii (np. wzory powierzchniowe domen grupujących białka w mikro-macierzach) (jak podano np. w A. Budkowski i in., „Polymer blends spin-cast into films with complementary elements for electronics and biotechnology”, J. Appl. Polym. Sci., 125 (2012), s. 4275–4284).

W przypadku cienkich warstw na zjawisko samoorganizacji mieszanin polimerów znaczący wpływ ma rodzaj oddziaływania z podłożem. Dzięki tym oddziaływaniom powstające w wyniku samoorganizacji

struktury domen są kontrolowane poprzez właściwości powierzchni podłoża. Modyfikacja według zadanego szablonu właściwości powierzchni prowadzi do powstawania w wytwarzanej warstwie wzorów obszarów o różnej strukturze. W kilkustopniowym procesie technologicznym podłoże jest najpierw modyfikowane za pomocą np. technik litograficznych (miękkiej litografii, fotolitografii czy elektronolitografii), a następnie na tak przygotowane podłoże nanoszona jest warstwa polimerowa. Najtańszymi i najbardziej efektywnymi obecnie metodami są metody miękkiej litografii, wykorzystujące elastyczną pieczętkę do zmodyfikowania określonego obszaru i przeniesienia wzoru na powierzchnię. Efektem są uporządkowane wzory obszarów polimerów o różnej strukturze i funkcjonalności (np. przewodzących i izolujących), co zostało pokazane dla warstw tworzonych zarówno metodą spin-coating (A. Budkowski, 2012), jak i h-dipping (Rysz, 2013). Połączenie miękkiej litografii i nanoszenia z roztworu warstw mieszanin polimerów umożliwia kontrolę obszarów o strukturze zmieniającej się według nawet bardzo skomplikowanych wzorów, np. warstw stosowanych jako matryce kilkudziesięciu tranzystorów (patrz przykładowo A. Salleo i A.C. Arias, „Solution based self-assembly of an array of polymeric thin-film transistors”, *Adv. Mater.* 19 (2007), s. 3540). Niestety wykorzystanie metod miękkiej litografii jest kolejnym etapem, który wymaga dodatkowych nakładów pracy (np. przygotowanie pieczętki wg uprzednio sporządzonej matrycy) i wydłuża cały proces oraz podnosi koszty. Z tego względu poszukuje się nowych prostszych metod wytwarzania warstw polimerowych o zadanej strukturze przestrzennej np. już w trakcie nanoszenia warstwy polimerowej.

W stanie techniki do modyfikowania struktury warstwy polimerowej wykorzystywano również pole elektryczne, które było przykładane prostopadle do warstwy (np. E. Schaeffer i in., „Electrically induced structure formation and pattern transfer”, *Nature*. 403 (2000) 874–7). W opisanych eksperymentach wcześniej przygotowane warstwy jednego polimeru umieszczane były pomiędzy okładkami kondensatora, a następnie podgrzewane powyżej temperatury zeszklenia lub umieszczane w parach rozpuszczalnika. Silne pole elektryczne wywoływało powstawanie sił, które były w stanie pokonać napięcie powierzchniowe i spowodować powstanie niestabilności w ciekłej cienkiej warstwie polimerowej. Stosując elektrody o różnych kształtach możliwa była fabrykacja zadanych struktur polimerowych. Powyższa metoda została wykorzystana również do tworzenia wzorów dwóch polimerów (np. Z. Lin i in., „Structure formation at the interface of liquid/liquid bilayer in electric field”, *Macromolecules* 35 (2002) 3971). Jednakże wymagała ona przygotowania w osobnych etapach dwóch warstw polimerowych, zdeponowanych jedna na drugiej.

Pole elektryczne wykorzystywano również do modyfikowania struktury domenowej warstw mieszanin polimerów powstających przez odparowanie rozpuszczalnika (np. T. Kikuchi i in., „Electrohydrodynamic effect on phase separation morphology in polymer blend films”, *Langmuir* 20 (2004), s. 1234), w tym sporządzonych metodą spin-coating warstw kompozytowych polimeru przewodzącego i izolującego (S. Wang i in., „The effect of the electric-field on the phase separation of semiconductor-insulator composite film”, *Chem. Commun. (Camb)*, 51 (2015), s. 765–7). Modyfikacje morfologii warstw uzyskano za pomocą pola elektrycznego, które wpływało na proces separacji fazowej (np. G. Venugopalvi S. Krause, „Development of phase morphologies of poly(methyl methacrylate)-polystyrene-toluene mixtures in electric fields”, *Macromolecules* 25 (1992) 4626). We wszystkich tych pracach elektrody były wytworzone na (lub w) podłożu. W skutek tego pole elektryczne było skierowane równoległe do podłoża, a warstwa polimerowa ulegała modyfikacji tylko w niewielkim obszarze pomiędzy elektrodami.

Klasyczne metody nanoszenia ścieżek, np. ścieżek przewodzących prąd elektryczny na płytkach z obwodami drukowanymi (ang. PCB – Printed Circuit Board), obejmują złożony tok postępowania: przygotowanie projektu ścieżek, przygotowanie wzoru maski, transfer na płytkę PCB, wytrawianie ścieżek, czyszczenie płytek po trawieniu. Jest to zatem proces czaso-, materiał- i energochłonny. Z tego względu poszukuje się innych, niskokosztowych, metod tworzenia struktur powierzchniowych. Co raz powszechniej są stosowane metody druku z zastosowaniem drukarek atramentowych. Wymagają one jednak zastosowania specjalnych tuszy, przygotowanych z myślą o konkretnym podłożu i zastosowaniu. Szczególne znaczenie mają ścieżki metaliczne, uzyskiwane z dobrze przewodzących materiałów (takich jak srebro czy złoto), oraz materiałów organicznych. Tego rodzaju struktury powinny być uzyskiwane w sposób kontrolowany, najlepiej z łatwych do przygotowania roztworów zwierających osadzany substrat. Innym ważnym rodzajem modyfikowanych powierzchni są pokrycia funkcjonalne w postaci samoorganizujących się warstw molekularnych (ang. SAM – self-assembled monolayer). Mają one ogromne znaczenie w nanotechnologii i metodach nanofabrykacji. W znacznej mierze tego typu warstwy są otrzymywane poprzez osadzanie (np. szczepienie lub wykorzystanie specyfiki oddziaływań pomiędzy powierzchnią

a molekułami nanoszonymi) fotoreaktywnych substratów organicznych z wykorzystaniem technik litograficznych. Ogromną wagę przykładą się do uzyskiwania określonych wzorów uporządkowania tego typu warstw, gdyż w późniejszych etapach przekłada się to na konkretne właściwości powierzchni. Dlatego też niezwykle ważna jest precyzyjna kontrola uporządkowania, rozmiaru warstwy typu SAM, czy lokalnych modyfikacji warstw monomolekularnych.

W stanie techniki są znane techniki osadzania warstw złotych metalicznych, jak np. w zgłoszeniu US200500232481A1 (późniejszy patent US7641944B2). Przedstawiono w nim urządzenie i metodę platerowania bezprądowego całych obiektów. Dany przedmiot jest umieszczany w roztworze zawierającym związek złota (HAuCl_4), reduktor (Na_2SO_3) i kwas siarkowy (dla zapewnienia odpowiedniego pH procesu). Następnie jest oświetlany promieniowaniem z zakresu UV, z wykorzystaniem soczewki. Promieniowanie powoduje zainicjowane procesu redoks jonów złocianowych do metalicznego złota na powierzchni przedmiotu. Proces jest prowadzony w czasie jednej godziny. Zastosowana metoda nie zapewnia selektywności osadzania warstwy metalicznej.

W publikacji „Photochemical Deposition of Patterned Gold Thin Films” [Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 45, No. 48 (2006)] została opisana metoda tworzenia ścieżek ze złota poprzez redukcję jonów złota do postaci metalicznej. Kroplę roztworu zawierającego HAuCl_4 , Na_2SO_3 i etylenodiaminę nanoszono na powierzchnię szklaną, albo pokrytą warstwą ITO, lub płytkę z PCV, lub wafel krzemowy. W kolejnym kroku umieszczano maskę z przygotowanym wzorem i naświetlano za pomocą wysokociśnieniowej lampy rtęciowej promieniowaniem z zakresu UV. Powodowało to redukcję jonów złota według wzoru na masce.

W innej publikacji „Laser Photochemical Deposition of Gold from Trialkylphosphine Alkylgold(I) Complexes” (Chem. Mater. 1994, 6, 1712–1718) ścieżki metalicznego złota osadzano z prekursorów metaloorganicznych. Osadzanie było wykonywane z wykorzystaniem fotolizy laserowej (długość fali 257 nm). Jednakże otrzymane w ten sposób struktury wykazywały zanieczyszczenie prekursorami i/lub ligandami organicznymi czy produktami ubocznymi fotolizy.

W dokumencie „Photochemical Patterning of a Self-Assembled Monolayer of 7-Diazomethylcarbonyl-2,4,9-trithiaadamantane on Gold Films via Wolff Rearrangement” (Langmuir 2004, 20, 4933–4938), ujawniono zastosowanie selektywnego naświetlania powierzchni pokrytej fotoreaktywnym związkiem organicznym. Powierzchnia nośnika została pokryta cienką warstwą złota, na której adsorpcji uległ związek zawierający atomy siarki w swojej strukturze, tworząc SAM. Następnie do przygotowanej monowarstwy przyłożono maskę i naświetlono lampą UV. Spowodowało to wytworzenie wzoru w warstwie monomolekularnej wg maski. Takie podejście wymaga przygotowania każdorazowo maski.

Europejskie zgłoszenie patentowe EP2397230A1 opisuje urządzenie do wytwarzania powłoki z cząstek przez rozciąganie na powierzchni menisku zawierającego cząstki. W urządzeniu tym występuje element do pomiaru koncentracji cząstek, działający w oparciu o rozproszenie światła lub odbicie światła.

Ponadto, europejskie zgłoszenie patentowe EP2741075A2 opisuje urządzenie do powlekania elementu cienką warstwą cieczy, z wykorzystaniem mikroskopowego kanału (utworzonego w elemencie w kształcie pisaka z kapilarą) do nanoszenia cieczy z nanodispensera.

Celowym byłoby opracowanie takiego urządzenia i sposobu do wytwarzania ścieżek, które pozwoliłyby na wytwarzanie warstw polimerowych o zadanej strukturze przestrzennej już w trakcie nanoszenia warstwy bez dodatkowych etapów technologicznych. Przykładowo, celowym byłoby umożliwienie wytwarzania ścieżek bez wykorzystania maski. Dodatkowo wskazane jest aby ten sposób i to urządzenie pozwalały na szybkie wytworzenie jednorodnych warstw wielkopowierzchniowych o zadanej grubości (w szczególności w sposób kompatybilny z technologią roll-to-roll) lub ścieżek o zadanej grubości i szerokości wykorzystując przy tym niewielką ilość odczynników chemicznych. Przedstawione tu rozwiązanie pozwala na uzyskanie co najmniej części z tych celów.

Przedmiotem wynalazku jest urządzenie zawierające: platformę na podłożu; element prowadzący, ruchomy względem platformy, do rozciągania cieczy na podłożu w menisk; charakteryzujące się tym, że zawiera ponadto: źródło prądu stałego przyłączone pomiędzy elementem prowadzącym a podłożem stanowiące układ aktywujący do wywoływania reakcji galwanizacji w menisku.

Przedmiotem wynalazku jest ponadto urządzenie zawierające: platformę na podłożu; element prowadzący, ruchomy względem platformy, do rozciągania cieczy na podłożu w menisk; charakteryzujące się tym, że zawiera ponadto: źródło pola magnetycznego sprzężone z elementem prowadzącym, stanowiące układ aktywujący do oddziaływania na menisk celem wywołania reakcji w cieczy w menisku.

Przedmiotem wynalazku jest ponadto urządzenie zawierające: platformę na podłożu; element prowadzący, ruchomy względem platformy, do rozciągania cieczy na podłożu w menisku; charakteryzujące się tym, że zawiera ponadto: – grzałkę do ogrzewania elementu prowadzącego stanowiącą układ aktywujący do wywoływania reakcji chemicznej w cieczy w menisku.

Przedmiotem wynalazku jest ponadto sposób zmiany parametrów fizykochemicznych i/lub wywoływania reakcji chemicznej w cieczy w menisku i/lub na podłożu zwilżanym przez ciecz w menisku, obejmujący następujące etapy: a) przygotowuje się ciecz do rozprowadzenia na podłożu, b) nakłada się ciecz na podłoże, c) wytwarza się menisk poprzez dozowanie cieczy pomiędzy podłoże a element prowadzący, d) przemieszcza się ciecz zapewniając przesuw elementu prowadzącego względem podłoża, charakteryzujący się tym, że stosuje się urządzenie opisane powyżej.

Korzystnie, za pomocą źródła prądu stałego przyłączonego pomiędzy elementem prowadzącym a podłożem wywołuje się reakcję galwanizacji w menisku.

Korzystnie, oddziałuje się na menisk źródłem pola magnetycznego celem wywołania reakcji w cieczy w menisku.

Korzystnie, ogrzewa się powierzchnię elementu prowadzącego celem wywoływania reakcji chemicznej w cieczy w menisku.

Ważną zaletą prezentowanego rozwiązania jest możliwość wytworzenia ścieżki z precyzyjnie określoną strukturą już na etapie jej nanoszenia, redukując tym samym liczbę dodatkowych etapów technologicznych. W odróżnieniu od sposobów znanych ze stanu techniki sposób tworzenia ścieżek nie wymaga żadnych dodatkowych etapów, tak jak w przypadku użycia metod litograficznych, jak przygotowania maski do naświetlania, co usprawnia proces technologiczny i świadczy o jego zaletach ekonomicznych.

Dodatkową zaletą sposobu według niniejszego wynalazku jest możliwość tworzenia wielkopowierzchniowych warstw polimerowych na giętkich podłożach, dzięki kompatybilności z technologią roll-to-roll. W przypadku jednoskładnikowych warstw polimerowych włączenie pola elektrycznego wymusza odpowiednią organizację molekuł, czy całych krystalitów, dzięki czemu możliwa jest lokalna zmiana właściwości warstwy polimerowej. Co więcej sposób według niniejszego wynalazku pozwala modyfikować procesy samoorganizacji, tak aby powstały zadane z góry obszary wzorów polimerowych już w trakcie nakładania warstwy polimerowej. Z kolei zastosowanie strukturyzowanych elektrod i/lub pola zmiennego pozwala na „drukowanie” wzorów w tym np. ścieżek z polimerów półprzewodzących.

Przedstawione tu rozwiązanie znaczenie redukuje koszty materiału, gdyż przeprowadzenie reakcji w menisku nie wymaga zanurzenia całego podłoża w roztworze, a jedynie pomiędzy element prowadzący a podłoże jest aplikowana niewielka ilość roztworu (w przypadku szkła mikroskopowego o szerokości 25 mm ilość aplikowanego roztworu to 50–200 ul w zależności od wysokości elementu prowadzącego nad podłożem). W innej realizacji wynalazku możliwe jest osadzanie warstwy metalicznej ze srebra, czy modyfikacja właściwości chemicznych podłoża.

Przedstawione tu rozwiązanie umożliwia tworzenie wzorów funkcjonalnych na powierzchni substratu o różnych właściwościach użytkowych.

Przedmiot wynalazku został przedstawiony w przykładach wykonania na rysunku, na którym:

fig. 1 przedstawia schematycznie urządzenie do prowadzenia reakcji fotochemicznej w przesuwanym menisku w rzucie aksonometrycznym,

fig. 2 przedstawia schematycznie elementy konstrukcyjne urządzenia z fig. 1, pozwalające na kontrolę wysokości elementu prowadzącego nad powierzchnią próbki, jak również wygięcia elementu prowadzącego względem powierzchni próbki,

fig. 3 a), b), c) przedstawiają schematyczną reprezentację różnego ułożenia elementu prowadzącego w postaci walca względem podłoża, fig. 3 d), e), f) przedstawiają odpowiednio wykresy położenia plamki lasera w funkcji wysokości uchwytu z walcem nad powierzchnią próbki, fig. 3 g), h), i) przedstawiają odpowiednio wykresy różnicy położenia plamki lasera w funkcji wysokości uchwytu z walcem nad powierzchnią próbki,

fig. 4A, 4B, 4C, 4D przedstawiają przykłady wykonania elementów prowadzących,

fig. 5A, 5B, 5C, 5D, 5E przedstawiają przykłady sposobów prowadzenia reakcji w menisku,

fig. 6 przedstawia próbkę z wytworzoną ścieżką złotą,

fig. 7 przedstawia zdjęcie ścieżki złota wykonane przy pomocy mikroskopu optycznego (powiększenie 4×),

fig. 8 przedstawia zdjęcie granicy ścieżki złota wykonane przy pomocy mikroskopu optycznego (powiększenie 10×),

fig. 9 przedstawia obraz jonów Au_3^+ uzyskany przy pomocy ToF-SIMS,

fig. 10 przedstawia różnice pomiędzy zależnością współczynnika załamania światła n i współczynnika ekstynkcji k od długości fali światła dla warstwy polimeru RP3HT rozciąganej przy braku pola oraz w obecności pola elektrycznego,

fig. 11 a)–e) przedstawiają obrazy AFM ujawniające wpływ pola elektrycznego na separację faz w różnych mieszaninach polimerów,

fig. 12 przedstawia a) zdjęcie walca z naniesionymi elektrodami oraz b), c) zdjęcia warstw polimerowych wykonanych przy jego użyciu dla różnych konfiguracji przyłożonych napięć do elektrod wykonanych na walcu,

fig. 13 przedstawia a) zdjęcie z mikroskopu fluorescencyjnego oraz b), c), d) obrazy topograficzne z mikroskopu AFM prezentujące różnicę w strukturze warstwy polimerowej wytworzonej sposobem według niniejszego wynalazku w zależności od przyłożonego napięcia oraz e) zdjęcie z mikroskopu fluorescencyjnego prezentujące powiększenie granicy pomiędzy różnymi strukturami warstwy polimerowej,

fig. 14 przedstawia a) zdjęcie kolejnej warstwy polimerowej wytworzonej sposobem według niniejszego wynalazku przy użyciu zmiennego pola oraz b) zdjęcie z mikroskopu fluorescencyjnego dla tej warstwy polimerowej.

Fig. 1 przedstawia schematycznie przykład wykonania urządzenia do prowadzenia reakcji w przesuwanym menisku. Przykładowo, urządzenie to może pozwolić na wytworzenie ścieżek o zadanej strukturze. Urządzenie zawiera przesuw liniowy 1 pozwalający na ruch podłoża względem elementu prowadzącego 8 menisk, w wyniku czego następuje przemieszczanie menisku. Przesuw liniowy 1 pozwala na dobór odpowiedniej prędkości, jak również przyspieszenia. Element prowadzący 8 jest zamontowany w uchwycie 5. W celu uzyskania jednorodnej warstwy na jak największej powierzchni, ważne jest odpowiednie ułożenie elementu prowadzącego 8 względem powierzchni próbki, jak również wypoziomowanie całego układu. W tym celu zastosowano szereg elementów pozwalających na odpowiednie ustawienie poszczególnych komponentów urządzenia. Śruba mikrometryczna 2 pozwala na ustawienie elementu prowadzącego 8 na odpowiedniej wysokości nad próbką, korzystnie z dokładnością do kilku μm . Pierwsza platforma 12 pozwala z kolei na skorygowanie pochyłu próbki, tak aby element prowadzący 8 na całej jej długości poruszał się na stałej wysokości. Druga platforma 3 pozwala natomiast na korekcję przechyłu elementu prowadzącego 8 tak, aby był on równoległy do powierzchni próbki. Całe urządzenie może być dodatkowo umieszczone na trzeciej platformie 13 z zamontowanymi trzema śrubami, pozwalającymi na wypoziomowanie urządzenia.

W celu kontroli wysokości walca 8 nad powierzchnią próbki, jak również w celu korekcji jego przechyłu, można zastosować znany m.in. z mikroskopii sił atomowych (ang. AFM – atomic force microscopy) układ do kontroli zbliżania próbnika AFM do powierzchni próbki. W standardowym układzie znanym ze stanu techniki plamka lasera odbija się od powierzchni belki, na której jest zamontowana sonda AFM i jest śledzona przez czterosegmentowy fotodetektor. W momencie kontaktu próbnika AFM z powierzchnią następuje wygięcie belki co powoduje zmianę położenia plamki lasera na fotodetektorze. W zastosowanym w niniejszym wynalazku układzie do kontroli wysokości elementu prowadzącego 8 (zaprezentowanym schematycznie na fig. 2) została użyta rozciągnięta wiązka światła generowana z lasera 9 (a nie punktowa, jak w znanych układach AFM), przy czym dodatkowo element prowadzący 8 rozciągający roztwór cieczy na podłożu nie jest połączony z giętką belką, lecz ze sztywnym szkiełkiem 7. Cały układ kontroli wysokości obejmuje uchwyt 5, element prowadzący 8, pręt zakończony kulą 6, szkiełko 7, laser 9, uchwyt z kamerą 4, a całość zamontowana jest do platformy 3. Szkiełko 7 z przyklejonym elementem prowadzącym 8 zamontowane jest w uchwycie 5 przy użyciu pręta zakończonego kulą 6. Taki montaż pozwala na ruch elementu prowadzącego 8 ze szkiełkiem 7 nie tylko w kierunku wertykalnym (względem urządzenia), ale również na skręcenie, co jest istotne w trakcie ustawiania elementu prowadzącego 8 równoległe do powierzchni próbki, tak aby na całej jego długości był w jednakowej odległości nad powierzchnią próbki.

Zasada działania układu kontroli wysokości elementu prowadzącego 8 polega na detekcji rozciągniętej wiązki pochodzącej z lasera 9, odbitej od powierzchni szkiełka 7, na którym zamontowany jest element prowadzący 8. Wiązka lasera jest śledzona przez detektor 4 w postaci kamery, zamontowanej w uchwycie. Jeżeli element prowadzący 8 jest ułożony równoległe do powierzchni próbki w momencie jego kontaktu z powierzchnią dotyka on próbki całą swoją długością i w efekcie, przy dalszym zbliżaniu uchwytu 5 do powierzchni próbki, następuje ruch elementu prowadzącego 8 do góry (bez skręcania), co jest obserwowane na detektorze 4 jako przemieszczenie całej wiązki lasera. W przypadku, gdy element prowadzący 8 nie jest ułożony równoległe do powierzchni, w momencie jego zbliżania najpierw

jeden z jego końców (prawy lub lewy) ma kontakt z próbką, co powoduje skrócenie elementu prowadzącego 8 ze szkiełkiem 7. W wyniku tego następuje skrócenie wiązki lasera. Kontynuując zbliżanie uchwytu 5 z elementem prowadzącym 8 do powierzchni próbki w pewnym momencie drugi koniec elementu prowadzącego 8 dotyka powierzchni próbki (następuje wyrównanie elementu prowadzącego 8 względem próbki) w wyniku czego cały element podnosi się, tak jak w przypadku równoległego ułożenia elementu prowadzącego 8 względem powierzchni próbki. Odpowiedni algorytm zaimplementowany w sterowniku układu kontroli wysokości elementu prowadzącego 8 rejestruje położenie całej odbitej wiązki lasera 9, jak również położenie wiązki odbitej od prawego i lewego końca szkiełka 7 z zamontowanym elementem prowadzącym 8. Śledząc zmiany tych trzech sygnałów możliwa jest detekcja niewłaściwego ułożenia elementu prowadzącego 8 względem powierzchni próbki, jak również ustawienie odpowiedniej wysokości elementu prowadzącego 8 nad powierzchnią próbki. Przykładowe wykresy zostały przedstawione na figurze 3, gdzie przedstawiono przypadki, w których lewy (a, d, g) lub prawy (c, f, i) koniec elementu prowadzącego 8 jest ułożony wyżej, jak również, gdy element prowadzący 8 jest ustawiony równolegle (b, e, h) do powierzchni próbki.

Poprzez analizę przebiegu położenia wiązki lasera na kamerze 4 w funkcji odległości można wyróżnić trzy główne etapy: I) element prowadzący 8 znajduje nad powierzchnią próbki, II) jeden z końców elementu prowadzącego 8 dotyka próbki, III) drugi z końców elementów prowadzącego 8 dotyka próbki i cały element prowadzący 8 leży równolegle do powierzchni próbki.

W etapie I nie obserwuje się zmian położenia wiązki lasera na kamerze 4 wraz ze zbliżaniem się do powierzchni próbki. W momencie, gdy jeden z końców elementu prowadzącego 8 zaczyna dotykać próbki (etap II), element prowadzący 8 wraz ze szkiełkiem 7 zaczyna przekręcać się w uchwycie 5 (figura 3 a), c)). W wyniku tego obserwuje się zmianę położenia wiązki lasera na kamerze 4 (figura 3 d), f)). Co więcej, z powodu skrócenia elementu prowadzącego 8 obserwuje się różnicę w położeniach wiązki lasera odbitej od lewego i prawego końca szkiełka 7 z zamontowanym elementem prowadzącym 8 (figura 3 g), i)). Gdy drugi koniec elementu prowadzącego 8 dotknie próbki (etap III) można zaobserwować kolejną zmianę położenia wiązki lasera na kamerze 4 (figura 3 d), f)) i w tym momencie cały element prowadzący 8 opiera się na powierzchni próbki. Kontynuując obniżanie uchwytu 5 z elementem prowadzącym 8 zaczyna się on podnosić, a różnica pomiędzy położeniem wiązki lasera odbitej od lewego i prawego końca szkiełka 7 z zamontowanym elementem prowadzącym 8 jest stała (figura 3 g), i)). W przypadku, gdy element prowadzący 8 jest skrócony względem powierzchni próbki zaobserwować można dwa „załamania” w sygnale przedstawiającym położenie wiązki lasera na kamerze 4 rejestrowanej w funkcji wysokości, jak również widoczny jest wyraźny skok w różnicy pomiędzy położeniami wiązki lasera odbitej od lewego i prawego końca szkiełka 7 z zamontowanym elementem prowadzącym 8. Gdy element prowadzący 8 jest równoległy do podłoża, oba jego końce dotykają równocześnie powierzchni próbki (element prowadzący 8 dotyka próbki całą swoją długością) nie powodując jego skrócenia. Jest to obserwowane jako jedno „zagięcie” sygnału prezentującego położenie wiązki lasera na kamerze 4 rejestrowanej w funkcji wysokości (fig. 3 e)), a różnica pomiędzy położeniami wiązki lasera odbitej od lewego i prawego końca szkiełka 7 z zamontowanym elementem prowadzącym 8 nie wykazuje wyraźnego skoku (fig. 3 h)). Prezentowany układ kontroli wysokości elementu prowadzącego 8 pozwala na ustalenie jego wysokości nad powierzchnią próbki z dokładnością do kilku mikrometrów, układ jest też na tyle czuły, że pozwala na wyznaczenie kąta między płaszczyzną próbki a elementem prowadzącym 8 (brak równoległości obu powierzchni) z dokładnością do $0,1^\circ$.

Element prowadzący 8 rozciągający roztwór cieczy na podłożu jest korzystnie wykonany ze szkła. Element prowadzący 8 może być również wykonany z innych materiałów, w zależności od rodzaju prowadzonej reakcji, czy też zastosowanego roztworu cieczy na podłożu.

Do opisanego powyżej urządzenia do prowadzenia reakcji w menisku wprowadza się podłoże, które umieszcza się na platformie 12 wyposażonej w układ regulacji pochyłu w co najmniej w jednej płaszczyźnie, korzystnie w trzech płaszczyznach, osadzonej na przesuwie liniowym 1. Dzięki platformie 13 umieszczonej na trzech nogach poziomujących możliwe jest wypoziomowanie całego urządzenia. Podobnie platforma 3 wyposażona jest też w układ regulacji pochyłu w co najmniej dwóch płaszczyznach (korzystnie w trzech płaszczyznach), do której przymocowany jest sztywno uchwyt 5 na szkiełko 7 z prętem 6 i elementem prowadzącym 8. Po wypoziomowaniu układu wprowadza się roztwór cieczy na podłożu pomiędzy podłoże a element prowadzący 8 tak aby powstał menisk zawieszony pomiędzy elementem prowadzącym 8 a podłożem i następnie, zapewniając przemieszczenie liniowe poprzez przesuw liniowy 1, przesuwa się utworzony menisk. Grubość i jednorodność wytwarzanej warstwy

zmienia się poprzez zapewnienie odpowiedniej odległości i skrócenie elementu prowadzącego 8 w stosunku do podłoża oraz poprzez kontrolę prędkości oraz przyspieszenia przemieszczania liniowego podłoża jak również natężenie czynnika wywołującego reakcję.

W urządzeniu przedstawionym na Fig. 1 można stosować różnego rodzaju elementy prowadzące 8, przedstawione schematycznie na Fig. 4A–4D.

Przykładowo, element prowadzący 8 może mieć kształt walca 8A. Walec 8A charakteryzuje się tym, że jest bryłą obrotową, która ma symetryczną powierzchnię zewnętrzną względem swej osi.

Alternatywnie, element prowadzący 8 może mieć postać płaskiej płytki 8B, piramidy 8C lub prostopadłościanu 8D. Cechą wspólną tych elementów 8B, 8C, 8D jest to, że są one bryłami, których powierzchnia jest asymetryczna obrotowo, tak że poprzez regulację ich nachylenia względem podłoża 22 można regulować kształt formowanego menisku 21, a tym samym wpływać na parametry przebiegu reakcji. W szczególności, umożliwiając one dostosowanie kształtu formowanego menisku 21 tak, że powstały menisk w spoczynku jest asymetryczny, to znaczy jego kształt jest inny na przedniej i tylnej krawędzi styku.

W alternatywnych przykładach wykonania urządzenia, to element prowadzący 8 może być elementem przesuwanym, a w miejscu przesuwu liniowego 1 może znajdować się stacjonarna podstawa.

W jeszcze innych przykładach wykonania, zamiast przesuwu liniowego 1 mogą być wykorzystane inne mechanizmy przesuwu podłoża, przykładowo układ rolek przesuwający podłoża sztywne lub systemy rozpinające podłoża giętkie.

W kolejnym przykładzie wykonania ruchome mogą być jednocześnie obydwa elementy – zarówno element prowadzący 8 jak i podłoża na przesuwie liniowym lub innym mechanizmie przesuwu.

W przedstawionym tu przykładzie wykonania, dąży się do tego (za pomocą wspomnianych elementów regulujących) aby platforma 12 była ustawiona poziomo. Możliwe są jednak alternatywne przykłady wykonania, w których platforma 12 jest ustawiona pod określonym kątem względem poziomu lub też pionowo.

W urządzeniu przedstawionym na Fig. 1 można przeprowadzać różnego rodzaju reakcje w menisku, w zależności od zainstalowanego oprzyrządowania.

Przykładowo, urządzenie do prowadzenia reakcji może być wyposażone w uchwyt 10 do mocowania źródła światła 11 (będący pierwszym przykładem układu aktywującego, nie objęty zakresem ochrony niniejszego wynalazku), do inicjowania reakcji fotochemicznej, jak przedstawiono na Fig. 1, 2 i 5A. W przypadku wykorzystania do reakcji fotochemicznej światła UV i wprowadzeniu go pod kątem 90 stopni względem podłoża konieczne jest zastosowanie elementu prowadzącego kwarcowego. Jako źródło światła 11 można stosować przykładowo lampę deuterową lub też diodę o określonej długości fali, przykładowo 250 nm. Taka dioda generuje światło o wąskim rozkładzie, co pozwala dobrać długość fali optymalną dla efektywności przebiegu foto reakcji. W innym przykładzie wykonania źródłem światła 11 może być laser. Dodatkowo niezbędny jest element pozwalający na dokładne pozycjonowanie źródła światła 11 względem menisku 21. Układ do prowadzenia reakcji przedstawiono schematycznie na Fig. 5A.

W innym przykładzie, nie wchodzącym w zakres niniejszego wynalazku, urządzenie do prowadzenia reakcji może być przystosowane do wytwarzania warstw polimerowych ze wzorami i może być wyposażone w walec 8, na którego powierzchni napyłona jest elektroda, przykładowo złota. Stosując techniki litograficzne lub maski na powierzchni walca 8 możliwe jest wytworzenie elektrod o różnym zadanym kształcie. Pomiędzy przewodzącą próbkę 22 a elektrody wykonane na walcu 8 przykładana jest różnica napięć ze źródła napięcia 14 (będącego innym przykładem układu aktywującego), w wyniku czego powstaje pole elektryczne skierowane prostopadle do podłoża. W alternatywnej realizacji na walcu 8 może zostać wytworzona większa liczba odizolowanych od siebie elektrod (np. dwie, trzy), a różnica napięć może zostać przyłożona również pomiędzy elektrody wytworzone na walcu 8. Włączanie/wyłączanie napięcia elektrycznego oraz zastosowanie odpowiednich przebiegów napięciowych powoduje lokalną modyfikację struktury warstwy polimerowej i nadanie mu pożądanego wzoru. Źródło napięcia 14 generuje napięcie elektryczne stałe lub zmienne w czasie o przebiegach przykładowo prostokątnych, sinusoidalnych, trójkątnych.

W kolejnym przykładzie, pomiędzy elementem prowadzącym 8 a podłożem 22 może być przyłączona, jako kolejny przykład układu aktywującego, źródło prądu stałego 15, do prowadzenia reakcji galwanizacji poprzez przepływ prądu przez menisk 21 pomiędzy elementem prowadzącym 8 a podłożem 22, jak przedstawiono schematycznie na Fig. 5C. Przykładowo, reakcja może być prowadzona dla przepływu prądu o natężeniu pomiędzy 1 mA/cm² a 100 mA/cm². W takim wypadku korzystnym jest

zastosowanie elementu przewodzącego 8 pokrytego odpowiednim materiałem np. warstwą metalu nanoszonego w procesie galwanizacji.

W kolejnym przykładzie, z elementem przewodzącym 8 może być powiązane, jako kolejny przykład układu aktywującego, źródło pola magnetycznego 16, jak przedstawiono schematycznie na Fig. 5D. Przykładowo, może to być cewka umieszczona wewnątrz elementu przewodzącego 8 lub na zewnątrz elementu przewodzącego. Wskazane, aby kierunek N-S można było ustawić w dowolnej orientacji względem podłoża. Tego typu urządzenie jest szczególnie korzystne do prowadzenia reakcji w mieszaninach polimeru i magnetycznych nanocząstek – poprzez odpowiednie sterowanie (włączanie/wyłączanie) polem magnetycznym można sterować organizacją nanocząstek magnetycznych w tworzonej warstwie polimerowej.

W kolejnym przykładzie, element przewodzący 8 może być wyposażony w grzałkę 17 o nastawnej temperaturze (będącą kolejnym przykładem układu aktywującego). Ogrzewany może być cały element lub tylko jego fragmenty (zwłaszcza w przypadku elementów asymetrycznych). Zmieniając temperaturę można wpływać na przebieg reakcji, zwłaszcza w przypadku reakcji wymagających podwyższonych temperatur.

Możliwe są ponadto kolejne przykłady wykonania, łączące w sobie elementy przedstawione na Fig. 5A–5E.

A zatem, podsumowując, przedstawione układy aktywujące 11, 14, 15, 16, 17 służą ogólnie do zmiany parametrów fizykochemicznych i/lub wywoływania reakcji chemicznej w cieczy w menisku 21 i/lub na podłożu zwilżanym przez ciecz w menisku.

P r z y k ł a d 1. Otrzymywanie ścieżki metalicznej złotej

Jako roztwór cieczy na podłożu został przygotowany roztwór prekursora zawierający:

- 150 ml NaCl 2.5 M,
- 100 ml HAuCl₄ 50 mM,
- 180 ml Na₂SO₃ 0.2 M.

Jako podkład użyto standardowe szklane szkiełko mikroskopowe pokryte 3-merkaptopropylotrimetoksylanem (MPTES). Urządzenie do prowadzenia reakcji fotochemicznej w menisku zostało ustawione jak poniżej:

- walec szklany umieszczony na wysokości 1,5 mm nad podłożem,
- prędkość przesuwu menisku po podłożu 0,02 mm/s,
- ilość roztworu tworząca menisk pomiędzy walcem a podłożem 200 ul,
- światło padające na powierzchnie próbek pod kątem 15–45° wyprowadzone światłowodem z lampy deuterowej przez uchwyt 10 i 11.

Szkiełko z powierzchnią pokrytą MPTMS umieszczono na platformie (12) i wkroplono roztwór prekursora pomiędzy powierzchnię podłoża i element przewodzący 8 w postaci walca. Roztwór został rozciągnięty pomiędzy podłoże i walec 8 tworząc menisk. Następnie zainicjowano reakcję fotochemiczną przez naświetlenie punktu w menisku światłem ze światłowodu wprowadzonego przez uchwyt 11. Kontynuując naświetlanie przesuwano menisk po podłożu. Pod wpływem światła złoto zostało wytrącone z roztworu (Fig. 6) i osadziło się na podłożu co pozwoliło na wytworzenie ścieżki złota o długości ok. 4 cm i szerokości ok. 1,5 mm (Fig. 7 i 9) – porównywalnej z szerokością plamki światła padającej na menisk. Spektrometr masowy jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu (ToF-SIMS) ujawnił, że ścieżka widoczna na Fig. 6 i 7 jest wykonana ze złota (Fig. 8). Zdjęcia z mikroskopu optycznego pokazują wewnętrzną strukturę ścieżki składającą się z wytrąconych z roztworu pod wpływem światła aglomeratów nanocząstek złota (Fig. 8).

P r z y k ł a d 2. Tworzenie jednorodnej warstwy polimerowej

W celu potwierdzenia możliwości wykorzystania przedmiotowego sposobu wytwarzania warstw polimerowych o zadanej strukturze przestrzennej do nadania pożądanych właściwości elektro-optycznych jednoskładnikowych warstw polimerowych przeprowadzono eksperymenty ukazujące wpływ pola elektrycznego przykładanego między walec 8 i podłoże w trakcie rozciągania na właściwości elektro-optyczne wspomnianych warstw polimerowych. W eksperymencie wykorzystano polimer sprzężony RP3HT (regioregularny poli(3-heksylotiofen-2,5-diyl)), o średniej masie cząsteczkowej M_n z zakresu od 54000 do 75000, jak scharakteryzowano przez producenta, rozpuszczony w chlorobenzenie o stężeniu 15 mg/ml. W trakcie rozciągania roztworu do elektrod przykładano napięcie 0 V i 30 V. Obszary te zostały zbadane za pomocą ellipsometrii spektralnej dostarczającej informacji o współczynniku załamania światła n oraz współczynniku ekstynkcji k . Wykresy prezentowane na figurze 10 pokazują, że

zarówno maksimum współczynnika załamania światła n , jak i współczynnika ekstynkcji k , ulegają przesunięciu w kierunku dłuższych fal. Świadczy to o zmianie struktury poziomów elektronowych w obszarach powstających w obecności pola elektrycznego. Zatem przykładając w czasie rozciągania warstw polimerowych zmienne pole elektryczne można uzyskiwać jednoskładnikowe warstwy polimerowe o wzorach charakteryzujących się zmienionymi właściwościami elektrooptycznymi.

Przykład 3. Wytwarzanie warstw kompozytowych o zadanej strukturze przestrzennej za pomocą pola elektrycznego przykładanego w trakcie ich nanoszenia

W celu zademonstrowania dla mieszanin polimerów możliwości wytwarzania warstw polimerowych o zadanej strukturze przestrzennej z wykorzystaniem pola elektrycznego przykładanego w trakcie nanoszenia warstw, wybrano trzy mieszaniny polimerów o zastosowaniu technologicznym. Polimery te to dwa półprzewodniki z rodziny politiofenów, używane w organicznej elektronice i fotowoltaice, wyróżniające się wysoką ruchliwością ładunku i dostępnością na rynku: regioregularny poli(3-heksyltiofen-2,5-diyl) RP3HT oraz poli(3,3'-didodecylo-2,2';5',2'';5'',2'''quatertiofen) PQT12. W przeprowadzonych eksperymentach tworzą one pary z polimerami izolującymi, takimi jak poli(metakrylan metylu) PMMA czy poli(glikol etylenowy)-block-poli(ϵ -kaprolaktonu) PEG-PCL, stosowanymi uprzednio w organicznych tranzystorach polowych (PMMA) lub jako biokompatybilny materiał polimerowy (PEG-PCL). Testowane mieszaniny polimerów to układy RP3HT i PEG-PCL (fig. 11 a) – c)), RP3HT i PMMA (fig. 11 d)), oraz PQT12 i PEG-PCL (fig. 11 e)). Uprzednio zademonstrowano zastosowanie podobnych mieszanin o ściśle określonej strukturze domen fazowych w elektroprzędzeniu nanowłókien – dla pary RP3HT/PCL (S. Lee i in., „Continuous production of uniform poly(3-hexylthiophene) (P3HT) nanofibers by electrospinning and their electrical properties”, J. Mater. Chem., 2009, 19, 743), czy produkcji tranzystorów FET na podłożach krzemowych czy giętkich foliach – dla par RP3HT/PMMA (X. Wang i in., „Self-stratified semiconductor/dielectric polymer blends: vertical phase separation for facile fabrication of organic transistors”, J. Mater. Chem. C, 2013, 1, 3989) i PQT12/PMMA (A. Salleo i A.C. Arias, 2007).

Roztwory mieszanin polimerów o stężeniu 15 mg/ml zostały przygotowane w chlorobenzenie. Średnie masy cząsteczkowe użytych polimerów podane przez producentów wynoszą RP3HT M_n w zakresie od 15000 do 45000 (Aldrich Chemical Co.), PMMA $M_n = 61800$ (PSS Polymer Standards Service GmbH), PEG-PCL $M_n \sim 18000$ (PCL ~ 13000 , PEG ~ 5000) (Aldrich Chemical Co.). Warstwy przygotowane z mieszaniny polimerów RP3HT i PEG-PCL rozciągane były z prędkością 2 mm/s, a mieszaniny RP3HT i PMMA oraz PQT12 i PEG-PCL z prędkością 1 mm/s.

Prezentowane na fig. 11 obrazy mikroskopii sił atomowych AFM odzwierciedlają strukturę fazową warstw mieszanin o różnym składzie wagowym (podanym w nawiasach), deponowanych bez (0 V) i z przyłożonym polem elektrycznym (30 V). Dla pary RP3HT i PEG-PCL (fig. 11 a) – 11 b)) wszystkie obrazy poza fig. 11 a) dla 30 V, odzwierciedlają poprzeczną strukturę domenową, w której – wraz ze wzrostem zawartości wagowej RP3HT w mieszaninie (przedstawionej od 50 do 60% wagowych) – wrasta obszar zajmowany przez domeny wyższe, bogate w RP3HT, a maleje obszar domen niższych, bogatych w izolator PEG-PCL. Ta interpretacja dwóch typów domen (wyższych i niższych) została potwierdzona przez dodatkowe badania SIMS. Obrazy AFM pokazują też, że w przypadku mieszanin o składzie wagowym 50:50 (RP3HT: PEG-PCL) warstwy deponowane bez przyłożonego pola (fig. 11 a) dla 0 V) wykazują strukturę lamelarną. Dodatkowe badania za pomocą SIMS potwierdziły strukturę lamelarną, z lamellą przewodnika (RP3HT) przylegającą do podłoża, pokrytą fazą bogatą w izolator (PEG-PCL). Warstwy kompozytowe o podobnej strukturze były używane w tranzystorach FET do tworzenia lamelli aktywnego półprzewodnika, pokrywanych – w tym samym procesie depozycji – lamellą pasywacyjną zabezpieczającą tranzystor organiczny przed wpływem otoczenia (A. Salleo i A.C. Arias, 2007). Samo-wypiętrzone lamelle powstają w trakcie odparowania rozpuszczalnika z naniesionej warstwy kompozytowej w wyniku procesu separacji faz polimerowych kierowanej powierzchniami warstwy. Z literatury przedmiotu wiadomo, że nawet niewielka zmiana właściwości fizyko-chemicznych podłoża powoduje modyfikację jego oddziaływań z mieszaniną prowadząc do innego przebiegu procesów separacji faz i formowania się warstwy, umożliwiając kontrolowaną podłożem zmianę struktury z lamelarną do poprzecznej domenowej (A. Budkowski i in. 2012). Włączenie pola elektrycznego w roztworze polimeru przewodzącego modyfikuje jego osadzanie na podłożu i zmienia właściwości fizyko-chemiczne podłoża (S. Wang i in., „Electric-field induced layer-by-layer assembly technique with single component for construction of conjugated polymer films”, RSC Adv., 2015, 5, 58499). Analogiczne zmiany fizyko-chemiczne powierzchni zewnętrznych warstwy, wprowadzone w urządzeniu według niniejszego wynalazku przez pole elektryczne na początku procesu formowania warstwy, tj. tylko w obszarze pod

walcem 8 rozciągającym z elektrodami, modyfikują resztę procesu tworzenia warstwy, jak i końcową strukturę warstwowej mieszaniny polimerów (porównaj obrazy dla 0 V i 30 V na rys. 11 a)). A więc za pomocą pola elektrycznego można modyfikować, tak jak podłożem, strukturę z lamelarną do poprzecznej domenowej.

Przy odpowiednio dobranym składzie mieszanin polimerów, likwidacja struktury lamelarną pociąga za sobą rozbitcie rozciągłości półprzewodnika na indywidualne domeny izolowane w ciągłej fazie dielektryka – prowadząc do izolacji elektrycznej (A. Salleo i A.C. Arias, 2007). Osiągnięta za pomocą wzorów podłoża przestrzenna kontrola procesów separacji lamelarną i poprzecznej umożliwia uzyskanie w jednym kroku z roztworu polimerowych warstw kompozytowych, służących jako matryce kilkudziesięciu dobrze izolowanych tranzystorów o zerowym przesłuchu (A. Salleo i A.C. Arias, 2007). Wyniki, ilustrowane obrazami z fig. 11 a) pokazują, że podobną przestrzenną kontrolę struktury warstw kompozytowych można uzyskać za pomocą pola elektrycznego, włączanego i wyłączanego w trakcie nanoszenia warstw. Doniesienia literaturowe mówią, że zmianę struktury z lamelarną do poprzecznej domenowej można uzyskać także za pomocą zmiany składu wagowego mieszaniny polimerów (L. Qiu i in., „Versatile Use of Vertical-Phase-Separation-Induced Bilayer Structures in Organic Thin-Film Transistors”, *Adv. Mater.* 2008, 20, 1141). Także w badanym przypadku (rys. 5 a) i 5 b)) zmiana składu RP3HT: PEG-PCL z 50:50 na 55:45 przy zerowym polu prowadzi do zniszczenia struktury lamelarną na korzyść poprzecznej domenowej, podobnie jak włączenie pola elektrycznego dla mieszaniny 50:50. Dalej, podobny wpływ na morfologię warstwy – przez zmianę składu (z 55:45 na 60:40) przy zerowym polu lub włączenie pola elektrycznego (dla mieszaniny 55:45) – można zaobserwować dla warstw o poprzecznej strukturze domenowej (rys. 5 b) i 5 c)). Pole elektryczne wywołuje tu (fig. 11 b)) zamianę fazy ciągłej macierzy (półprzewodnik zamiast dielektryka) i fazy izolowanych domen (dielektryk zamiast półprzewodnika), co powoduje oprócz zmian morfologicznych także zmiany innych właściwości warstwy, takich jak np. poprzeczne przewodnictwo elektryczne. Dla mieszanin RP3HT: PEG-PCL o bardziej asymetrycznym składzie (60:40) i poprzecznej strukturze domen izolowanych w ciągłej matrycy przyłożenie pola elektrycznego prowadzi do obniżenia charakterystycznych rozmiarów domen. Z kolei, zmiana rozmiarów domen może doprowadzić do modyfikacji np. własności optycznych czy termicznych warstw mieszanin polimerów.

Powyższe obserwacje poczynione dla mieszaniny RP3HT i PEG-PCL, znajdują potwierdzenie w wynikach uzyskanych dla innych par polimerów. I tak, wnioskowany powyżej wpływ pola elektrycznego na tworzenie rozbudowanych poprzecznych struktur domenowych kosztem struktur lamelarnych można stwierdzić także dla mieszaniny 50:50 RP3HT: PMMA (fig. 11 d)). Z kolei wpływ pola elektrycznego na obniżenie rozmiarów poprzecznych domen izolowanych w ciągłej matrycy stwierdzono także dla mieszaniny 50:50 PQT12: PEG-PCL (fig. 11 e)).

P r z y k ł a d 4. Wytwarzanie wzorów obszarów w warstwach polimerowych (różny kształt elektrod)

W jednym z przykładów realizacji niniejszego wynalazku, wykorzystując urządzenie do wytwarzania warstw polimerowych o zadanej strukturze przestrzennej opisane w pierwszym przykładzie realizacji, wykazano możliwość tworzenia zadanych wzorów obszarów polimerowych o różnej strukturze przy użyciu naparowanych na walec 8 elektrod o różnych kształtach. W tym celu, wykorzystując odpowiednio spreparowaną maskę, naparowano na szklanym walcu 8 trzy złote elektrody, rozdzielone przerwami o rozmiarach ok. 1 mm. Kształt naparowanych elektrod przedstawiono na fig. 12 a), prezentującej zdjęcie walca 8 z widocznymi trzema obszarami elektrod. Następnie do zewnętrznych elektrod podłączono napięcie 20 V, a do środkowej napięcie o wartości -20 V. Przy użyciu tej elektrody rozciągnięto warstwę ($v = 2$ mm/s) z mieszaniny RP3HT i PEG-PCL (50:50) rozpuszczonej w chlorobenzenie ($C_p = 15$ mg/ml) włączając napięcie elektryczne na dwóch obszarach w trakcie rozciągania warstwy polimerowej. Zdjęcia próbki przedstawione na fig. 12 b) ujawniają trzy obszary: dwa, w których pole elektryczne było przyłożone pomiędzy uziemioną próbkę a walec 8 oraz jeden, w którym nie występowało pole elektryczne. W obszarach gdzie była przyłożona różnica napięć wyraźnie widać ciągłe linie występujące w miejscach przerw na elektrodzie. Zdjęcia z mikroskopii fluorescencyjnej (fig. 13 a) i e)) jak również obrazy AFM (fig. 13 b) – d)) wyraźnie prezentują odmienną strukturę obszarów warstwy polimerowej. Otrzymane obrazy fig. 13 ujawniają strukturę domenową w obszarze, w którym występowało pole elektryczne podczas rozciągania warstwy polimerowej (tak jak to było dla jednorodnych elektrod) i sugerują strukturę lamelarną w obszarze przerw na elektrodach, taką samą jak dla obszaru, w którym rozciąganie warstwy polimerowej odbywało się bez przyłożonego pola elektrycznego.

Następnie rozciągnięto warstwę polimerową bez przyłożenia napięcia na zewnętrzne elektrody, tzn. wykorzystując walec 8 posiadający strukturę elektrod przedstawioną na fig. 12, rozciągnięto warstwę polimerową przykładając napięcie o wartości -20 V jedynie do środkowej elektrody. W trakcie rozciągania warstwy polimerowej dwa razy włączono pole elektryczne. Zdjęcia próbki (figura 12 a)) wyraźnie pokazują modyfikację warstwy polimerowej w obszarze, w którym występowała elektroda z przyłożonym polem (-20 V).

P r z y k ł a d 5. Wytwarzanie wzorów w warstwach polimerowych (pola zmienne w czasie)

W kolejnym z przykładów realizacji niniejszego wynalazku, wykorzystując urządzenie do wytwarzania warstw polimerowych o zadanej strukturze przestrzennej, opisane w pierwszym przykładzie realizacji, wykazano możliwość tworzenia zadanych wzorów polimerowych przy użyciu naparowanych na walec elektrod z wykorzystaniem pola zmiennego w czasie. W tym celu, wykorzystując maskę naparowano na szklanym walcu 8 złotą elektrodę o szerokości ok. 1,5 mm. Następnie przyłożono pomiędzy elektrodę a przewodzącą próbkę zmienne pole elektryczne o przebiegu prostokątnym (amplituda z zakresu od 0 V do 20 V) o częstotliwości 1 Hz, a następnie rozciągnięto warstwę z mieszaniny RP3HT i PEG-PCL (50:50) rozpuszczonej w chlorobenzenie ($C_p = 15 \text{ mg/ml}$). Zdjęcie tak wytworzonej warstwy polimerowej (figura 14 a)) ukazuje różne obszary powstałe pod wpływem zmiennego pola elektrycznego. Zdjęcie z mikroskopii fluorescencyjnej (figura 14 b)) potwierdza wytworzenie naprzemiennie obszarów z widoczną strukturą domenową i lamelarną indukowanych zmiennym polem elektrycznym.

Przeprowadzone powyżej eksperymenty ujawniają możliwość zastosowania sposobu wytwarzania warstw polimerowych o zadanej strukturze przestrzennej według niniejszego wynalazku do tworzenia z góry założonych wzorów polimerowych poprzez dobór odpowiednich polimerów, rozpuszczalnika, jak również elektrod o odpowiednim kształcie lub zmiennego pola elektrycznego. Efekt ten jest powtarzalny i możliwe jest wykonanie wzorów na dużej powierzchni.

Zastrzeżenia patentowe

1. Urządzenie zawierające:
 - platformę (12) na podłożu (22);
 - element prowadzący (8), ruchomy względem platformy (12), do rozciągania cieczy na podłożu (22) w menisk (21);**znamiennie tym**, że zawiera ponadto:
 - źródło prądu stałego (15) przyłączone pomiędzy elementem prowadzącym (8) a podłożem (22) stanowiące układ aktywujący do wywoływania reakcji galwanizacji w menisku.
2. Sposób zmiany parametrów fizykochemicznych i/lub wywoływania reakcji chemicznej w cieczy w menisku i/lub na podłożu zwilżanym przez ciecz w menisku, obejmujący następujące etapy:
 - a) przygotowuje się ciecz do rozprowadzenia na podłożu,
 - b) nakłada się ciecz na podłoże,
 - c) wytwarza się menisk (21) poprzez dozowanie cieczy pomiędzy podłoże (22) a element prowadzący (8),
 - d) przemieszcza się ciecz zapewniając przesuw elementu prowadzącego (8) względem podłoża (22),**znamiennie tym**, że stosuje się urządzenie według zastrzeżenia 1.
3. Sposób według zastrz. 2 **znamiennie tym**, że za pomocą źródła prądu stałego (15) przyłączonego pomiędzy elementem prowadzącym (8) a podłożem (22) wywołuje się reakcję galwanizacji w menisku (21).
4. Urządzenie zawierające:
 - platformę (12) na podłożu (22);
 - element prowadzący (8), ruchomy względem platformy (12), do rozciągania cieczy na podłożu (22) w menisk (21);**znamiennie tym**, że zawiera ponadto:
 - źródło pola magnetycznego (16) sprzężone z elementem prowadzącym (8), stanowiące układ aktywujący do oddziaływania na menisk (21) celem wywołania reakcji w cieczy w menisku (21).

5. Sposób zmiany parametrów fizykochemicznych i/lub wywoływania reakcji chemicznej w cieczy w menisku i/lub na podłożu zwilżanym przez ciecz w menisku, obejmujący następujące etapy:
- a) przygotowuje się ciecz do rozprowadzenia na podłożu,
 - b) nakłada się ciecz na podłoże,
 - c) wytwarza się menisk (21) poprzez dozowanie cieczy pomiędzy podłoże (22) a element prowadzący (8),
 - d) przemieszcza się ciecz zapewniając przesuw elementu prowadzącego (8) względem podłoża (22),
- znamienny tym**, że stosuje się urządzenie według zastrzeżenia 4.
6. Sposób według zastrz. 5 **znamienny tym**, że oddziałuje się na menisk (21) źródłem pola magnetycznego (16) celem wywołania reakcji w cieczy w menisku (21).
7. Urządzenie zawierające:
- platformę (12) na podłożu (22);
 - element prowadzący (8), ruchomy względem platformy (12), do rozciągania cieczy na podłożu (22) w menisk (21);
- znamiennie tym**, że zawiera ponadto;
- grzałkę (17) do ogrzewania elementu prowadzącego (8) stanowiącą układ aktywujący do wywoływania reakcji chemicznej w cieczy w menisku (21).
8. Sposób zmiany parametrów fizykochemicznych i/lub wywoływania reakcji chemicznej w cieczy w menisku i/lub na podłożu zwilżanym przez ciecz w menisku, obejmujący następujące etapy:
- a) przygotowuje się ciecz do rozprowadzenia na podłożu,
 - b) nakłada się ciecz na podłoże,
 - c) wytwarza się menisk (21) poprzez dozowanie cieczy pomiędzy podłoże (22) a element prowadzący (8),
 - d) przemieszcza się ciecz zapewniając przesuw elementu prowadzącego (8) względem podłoża (22),
- znamienny tym**, że stosuje się urządzenie według zastrzeżenia 7.
9. Sposób według zastrz. 8 **znamienny tym**, że ogrzewa się powierzchnię elementu prowadzącego (8) celem wywoływania reakcji chemicznej w cieczy w menisku (21).

Rysunki

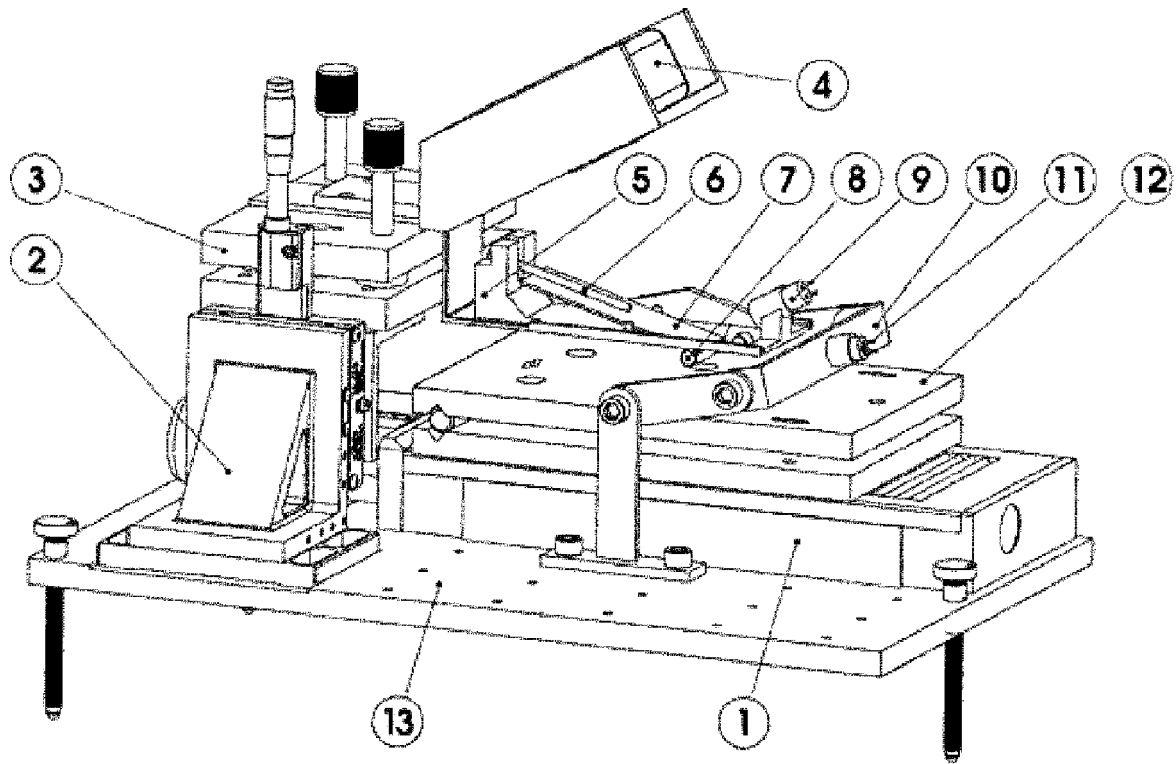


Fig. 1

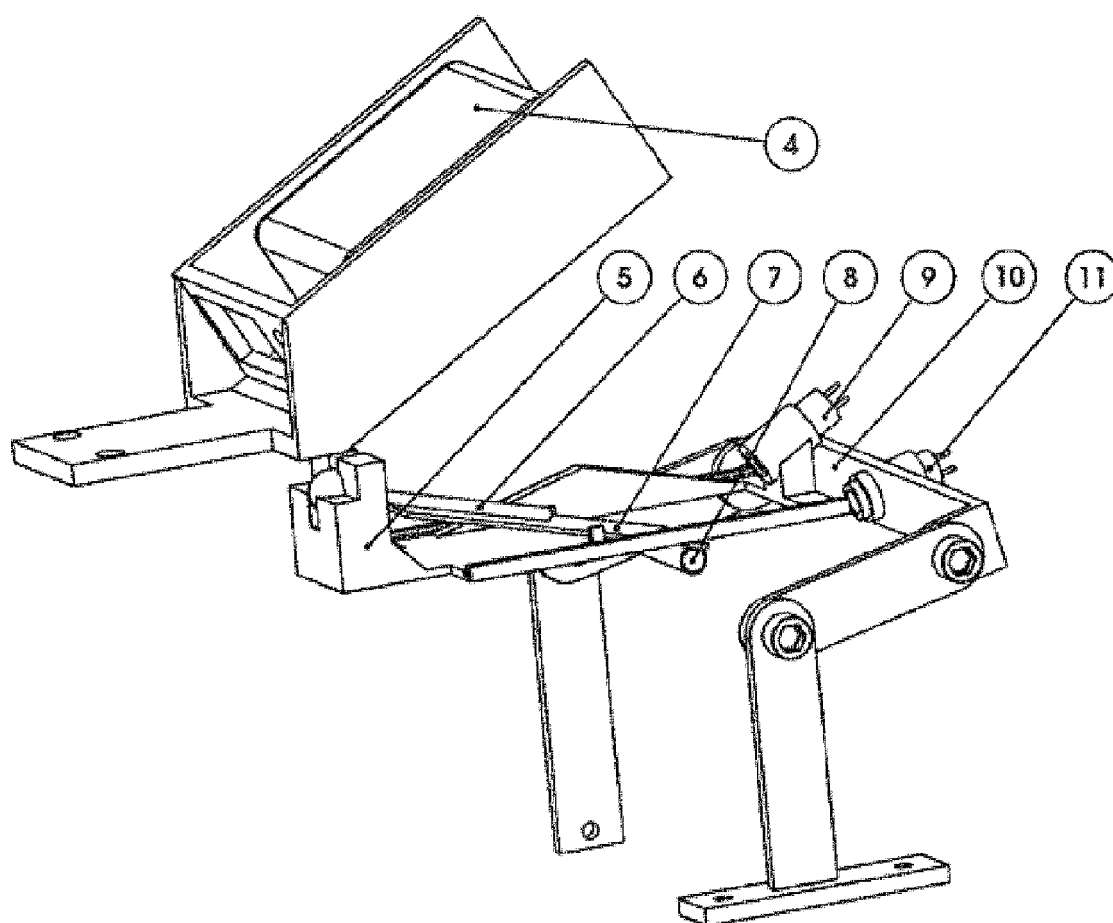


Fig. 2

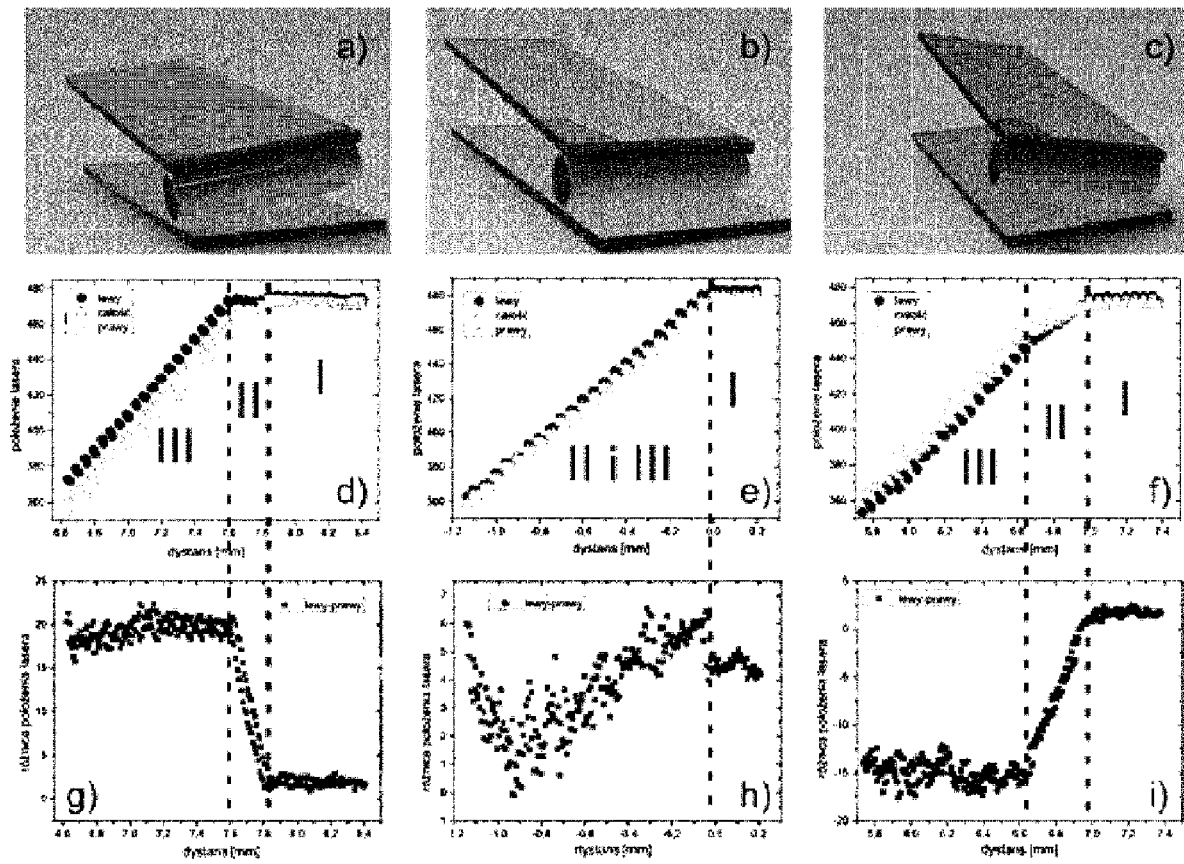


Fig. 3

Fig. 4A

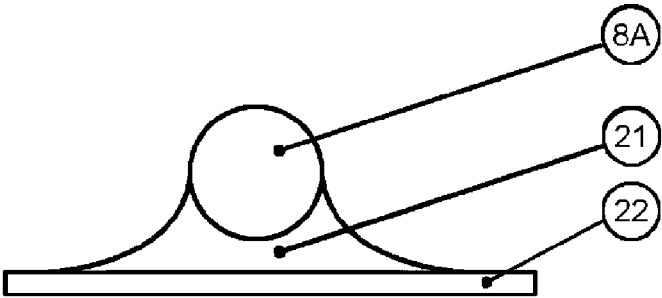


Fig. 4B

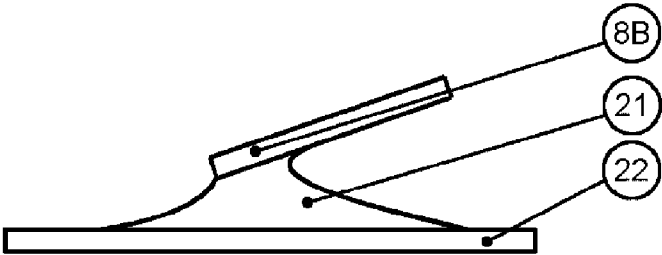


Fig. 4C

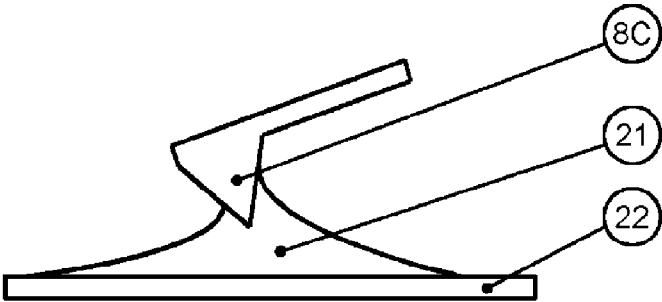
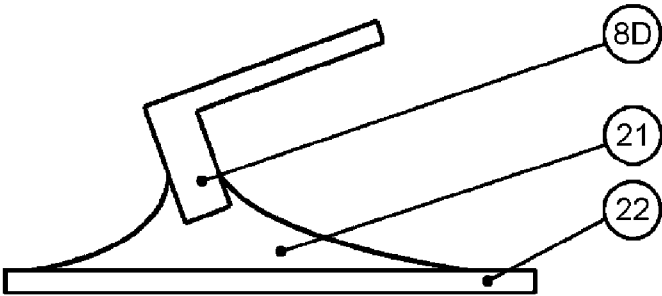


Fig. 4D



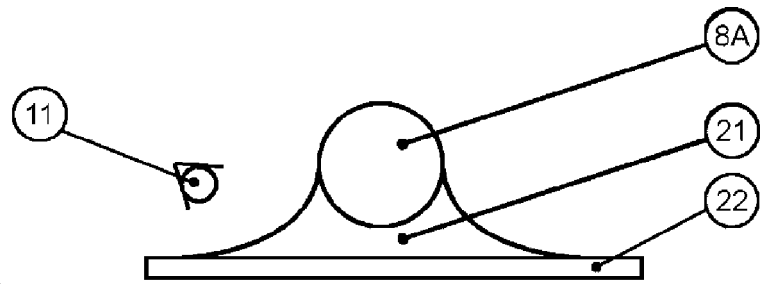


Fig. 5A

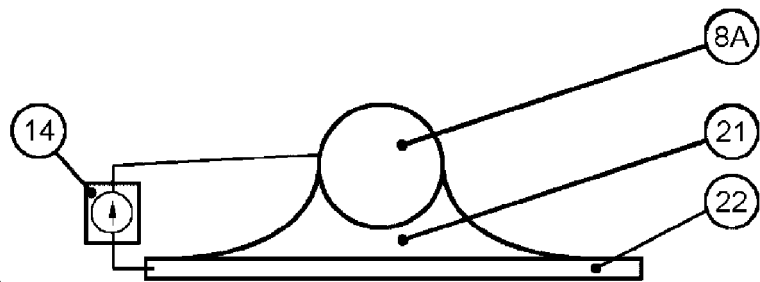


Fig. 5B

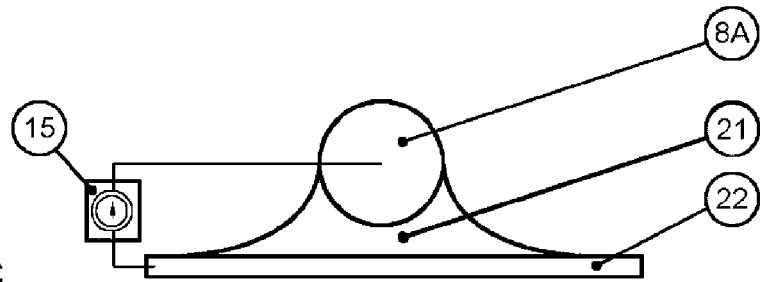


Fig. 5C

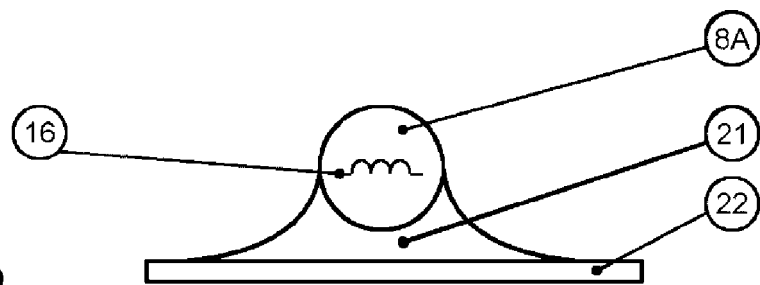


Fig. 5D

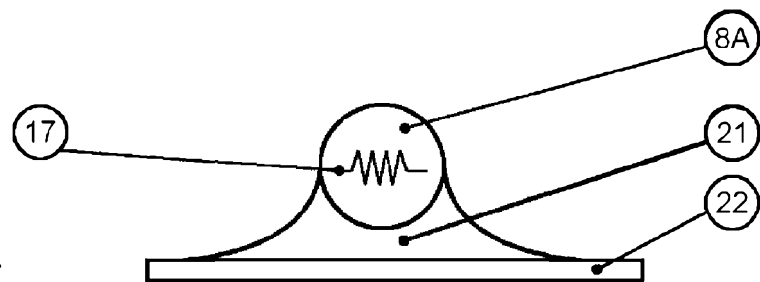


Fig. 5E

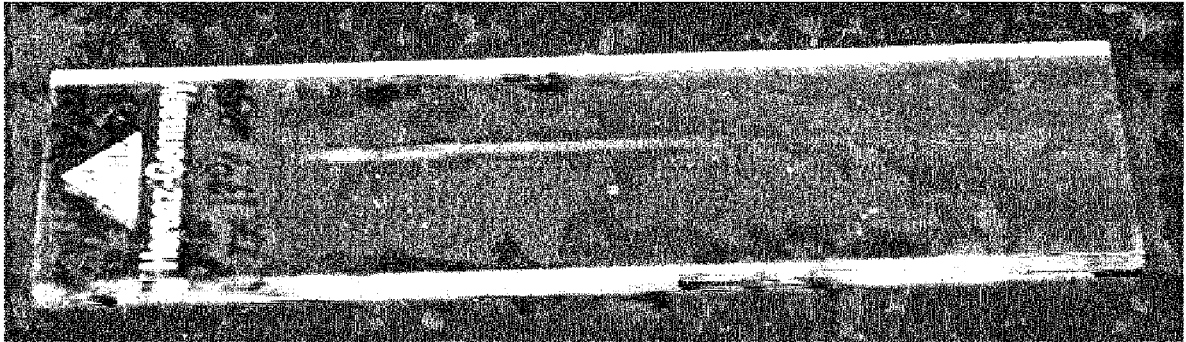


Fig. 6

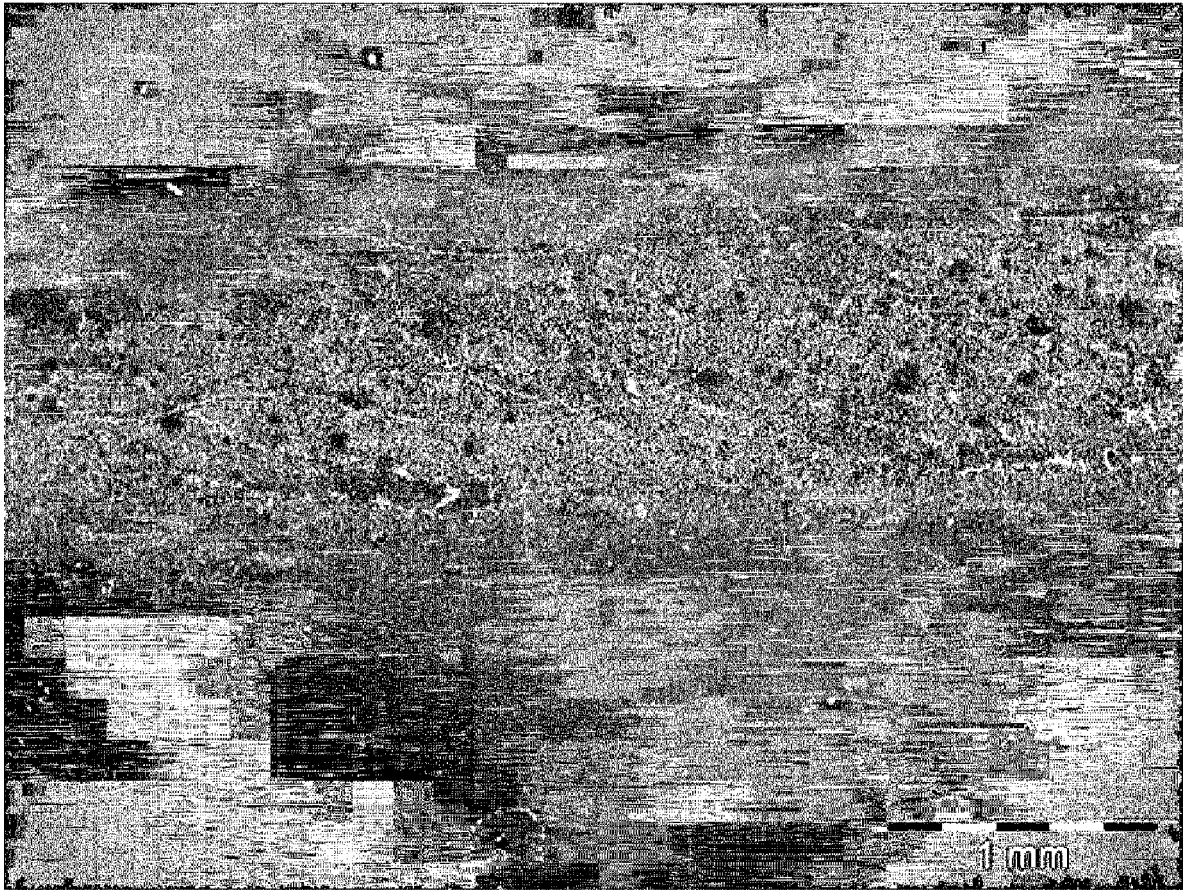


Fig. 7

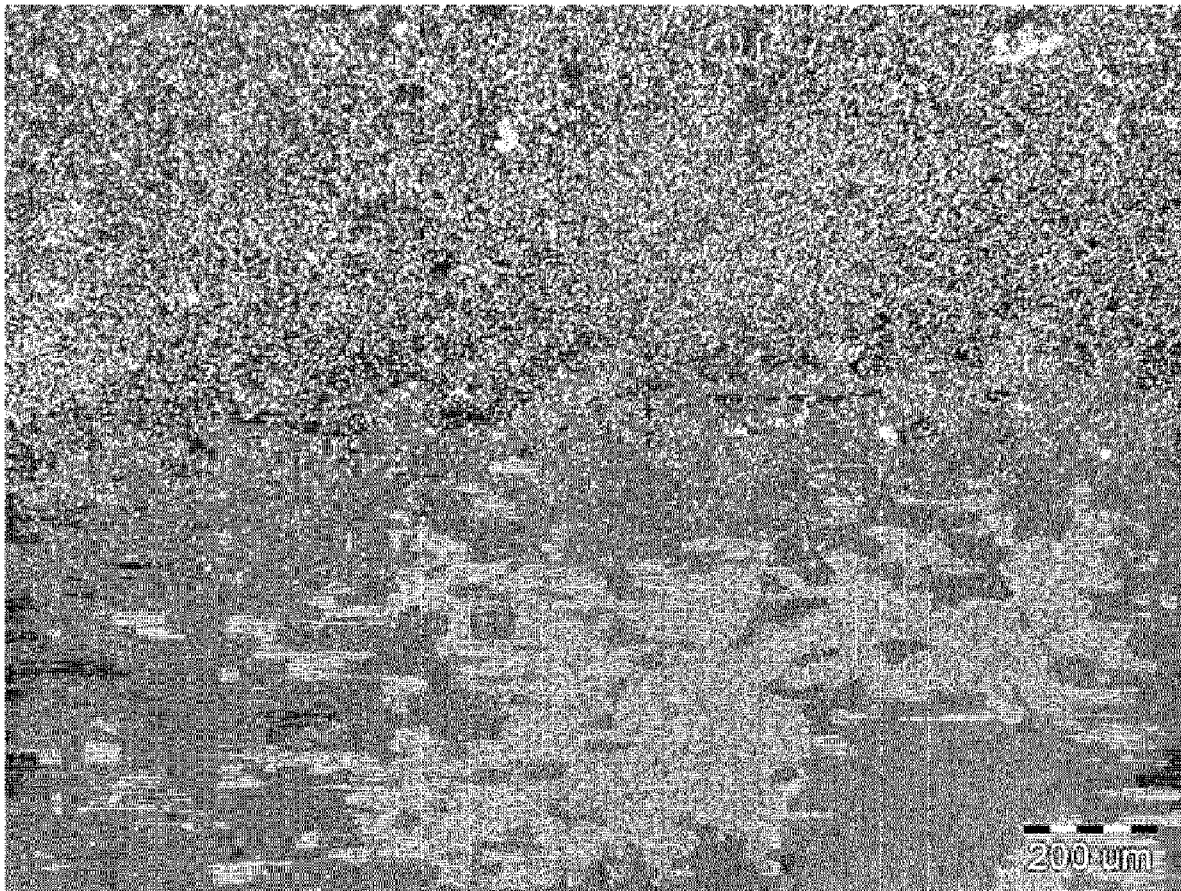


Fig. 8

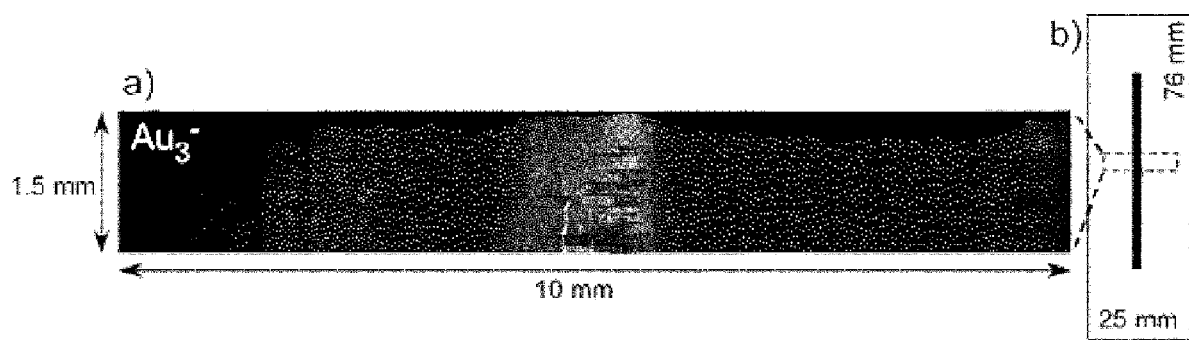


Fig. 9

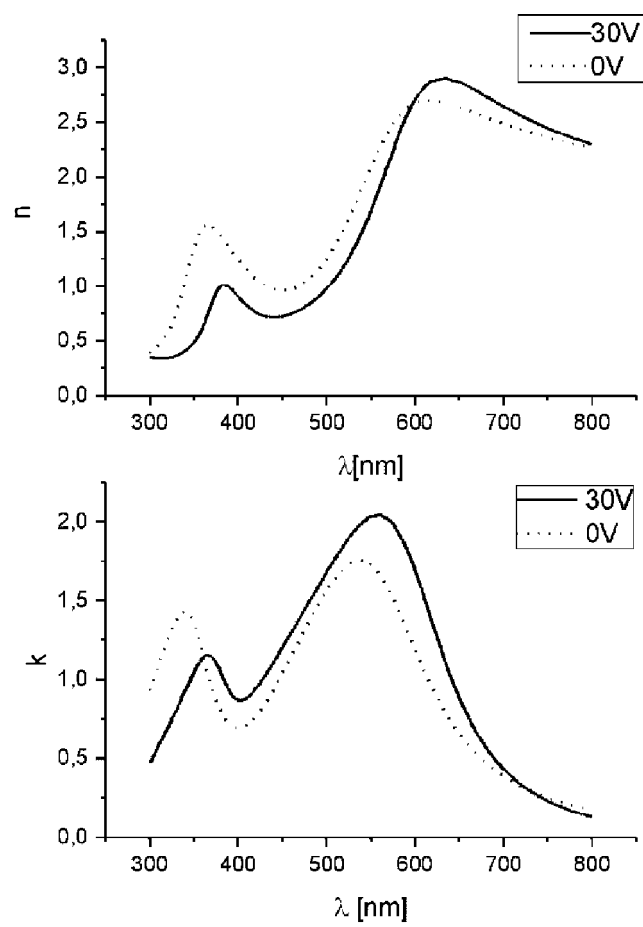
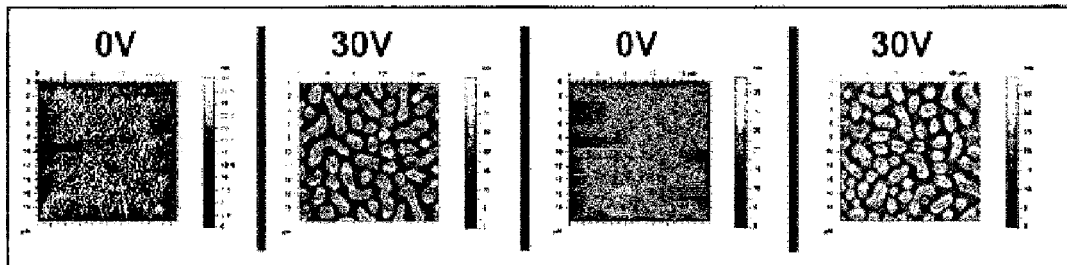


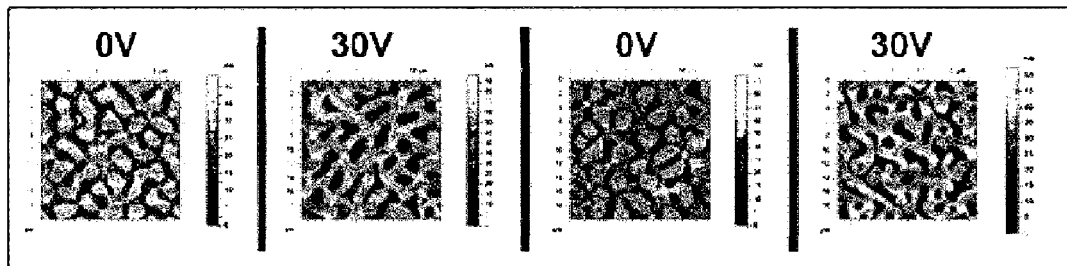
Fig. 10

Fig. 11

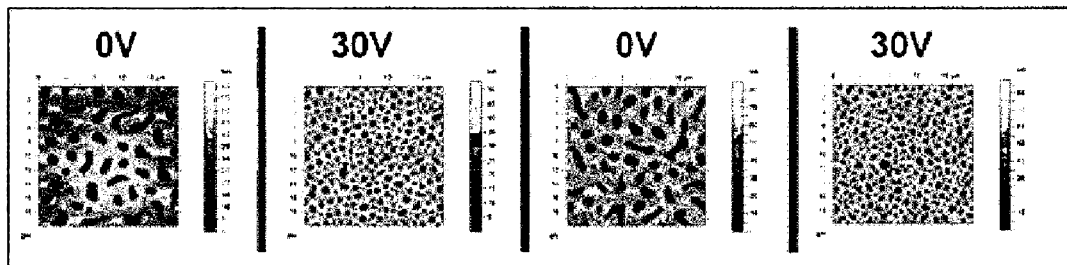
a) RP3HT+PEG-PCL (50:50)



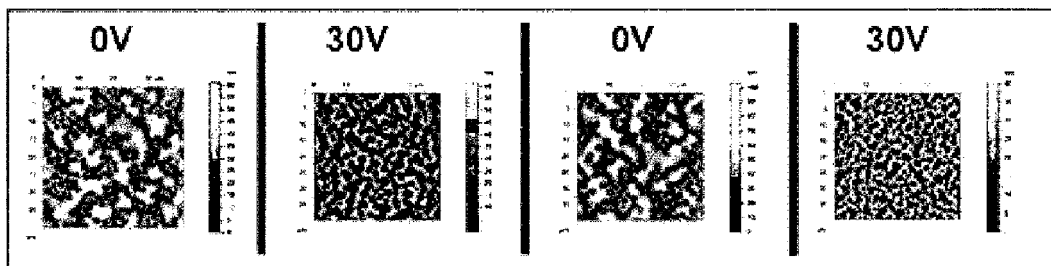
b) RP3HT+PEG-PCL (55:45)



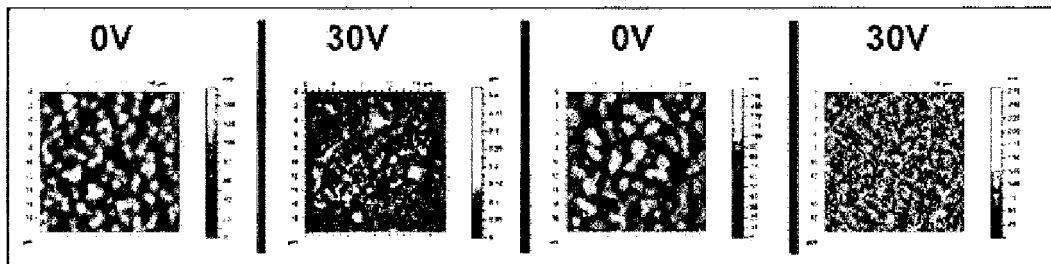
c) RP3HT+PEG-PCL (60:40)



d) RP3HT+PMMA (50:50)



e) PQT12+PEG-PCL (50:50)



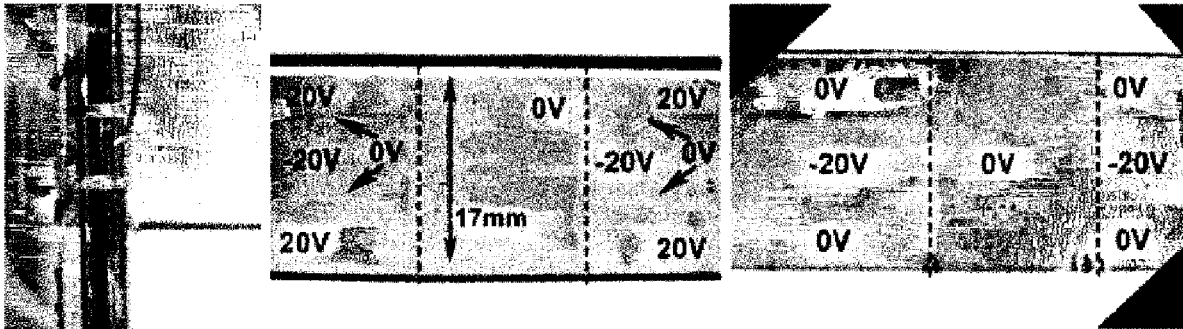


Fig. 12

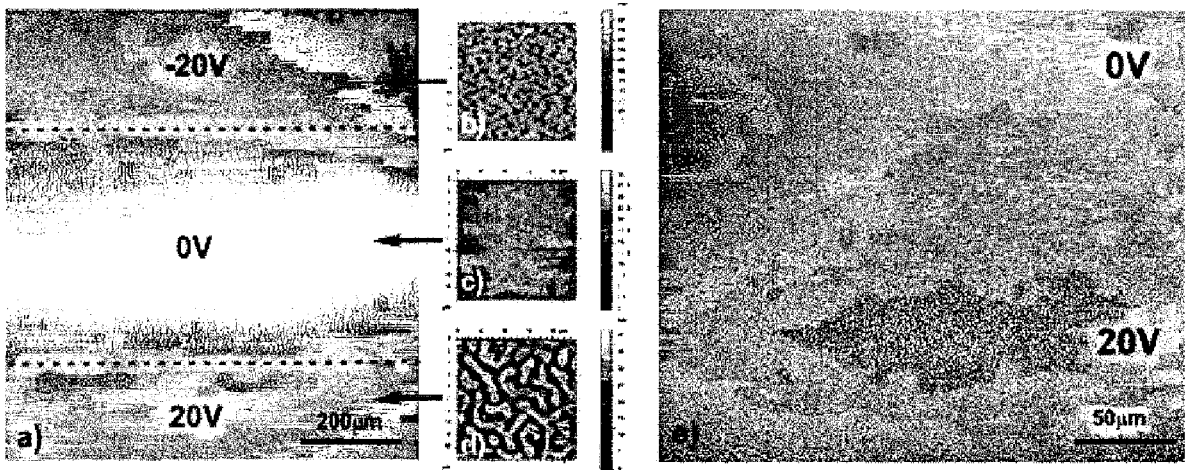


Fig. 13



Fig. 14