

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243747 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **438210**

(22) Data zgłoszenia: **2021.06.21**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.12.27 BUP 52/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.10.09 WUP 41/2023**

(51) MKP:

H01C 17/06 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
ADAM ŁUCZAK, Łódź, PL
JAROSŁAW JUNG, Łódź, PL
JACEK ULAŃSKI, Bukowiec, PL

(74) Pełnomocnik:
Ewa Kaczur-Kaczyńska, Łódź, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania organicznego rezystora o wymaganej rezystancji metodą druku atramentowego

PL 243747 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania organicznego rezystora o wymaganej rezystancji metodą druku atramentowego, charakteryzującego się elastycznością oraz stabilnością w powietrzu.

Rezystory są niezbędnym elementem większości urządzeń elektronicznych. Obecnie coraz szerzej rozwijającą się dziedziną staje się elektronika drukowana, w której dąży się do tego, aby wszystkie elementy elektroniczne uzyskiwać w całości metodami drukarskimi. Rezystory wytwarzane metodami drukarskimi muszą charakteryzować się wysoką stabilnością parametrów elektrycznych w czasie oraz prostotą konstrukcji i wytwarzania. Atramenty stosowane do wydruku rezystorów muszą umożliwiać wytwarzanie rezystorów o znanym oporze przy konkretnej konfiguracji urządzenia.

W czasopiśmie *Organic Electronics* 14, 3, 699–702, 2013 ujawniono sposób wytwarzania organicznych rezystorów metodą druku atramentowego, w którym na elastycznym podłożu z naftalenu polietylenu najpierw nadrukowywano srebrne liniowe elektrody rezystorów z atramentu nanosrebrnego i po poddaniu tego atramentu spiekaniu w temperaturze 150°C, wytwarzano na elektrodach warstwę przewodzącą prąd elektryczny przez nadrukowanie warstwy z atramentu w postaci poli(3,4-etylenodiotyofenu) domieszkowanego poli(styrenosulfonianem) (PEDOT:PSS), zawierającego dimetylosulfotlenek (DMSO) jako wzmacniacz przewodnictwa i poddaniu tej warstwy utlenieniu. Sposób ten wymaga wydruku w bardzo wysokiej rozdzielczości i z wysoką precyzją, gdyż już niewielka zmiana geometrii warstwy ma znaczny wpływ na wartość rezystancji.

Z czasopisma *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 22, 1321–1329, 2011 znany jest sposób wytwarzania rezystorów organicznych, polegający na nadrukowaniu na podłożu z folii poliestrowej, metodą sitodruku, elektrod srebrnych z atramentu nanosrebrnego, spiekaniu atramentu nanosrebrnego w temperaturze 150°C, a następnie nadrukowaniu metodą sitodruku warstwy przewodzącej z atramentu w postaci nanorurek węglowych zawieszonych w nośniku polimerowym stanowiącym roztwór kopolimeru poli(metyloakrylanu metylu-ko-metakrylanu butylu) (PMMA-PBMA) w octanie butylu i poddaniu tej warstwy utlenieniu. W rezystorach wytworzonych tym sposobem oporność warstwy przewodzącej zmienia się poprzez zmianę zawartości nanorurek węglowych w kompozycie stanowiącym atrament. Atramenty wytwarzane z tego kompozytu wykazują niewielką trwałość termodynamiczną ze względu na niestabilność nanodyspersji i możliwość wytrącania się nanorurek.

Znane są także rezystory organiczne, których warstwy przewodzące wytwarza się metodą druku atramentowego z atramentu nanosrebrnego. Warstwy wydrukowane z tego atramentu zyskują wysoką wartość przewodnictwa elektrycznego dopiero po przeprowadzeniu procesu spiekania zawartych w nim nanocząstek. Wykonując proces spiekania w temperaturze poniżej zalecanej przez producenta atramentu, można osiągać warstwy o znacznej rezystancji. Niedogodnością tego rozwiązania jest wysoka czułość rezystancji na temperaturę procesu. Niewielkie przegrzanie wydrukowanych warstw prowadzi do znacznego spadku rezystancji.

Omówione powyżej sposoby wytwarzania drukowanych rezystorów organicznych wymagają prowadzenia procesu w sposób ściśle kontrolowany, z zachowaniem bardzo wysokiej precyzji druku.

Celem wynalazku jest uproszczenie procesu wytwarzania rezystorów organicznych metodą druku atramentowego, z możliwością zachowania wymaganych parametrów elektrycznych wytwarzanych rezystorów, umożliwiającego drukowanie rezystorów o z góry zaplanowanej rezystancji z wysoką powtarzalnością.

Sposób wytwarzania organicznego rezystora o wymaganej rezystancji metodą druku atramentowego, polegający na nadrukowywaniu na elastycznym podłożu z folii poliestrowej przystosowanej do druku atramentowego najpierw elektrod rezystora z atramentu nanosrebrnego, poddaniu elektrod z atramentu nanosrebrnego spiekaniu w temperaturze 150°C, a następnie na wytworzeniu na elektrodach warstwy przewodzącej prąd elektryczny nadającej wytwarzanemu rezystorowi wymaganą rezystancję, przez nadrukowanie warstwy atramentu zawierającego polimer pochodnej tiofenu i poddaniu tej warstwy utlenieniu, **według wynalazku** charakteryzuje się tym, że z atramentu nanosrebrnego nadrukowuje się elektrody grzebieniowe rezystora, w odległości jedna od drugiej 100 µm, zaś warstwę przewodzącą prąd elektryczny, korzystnie także o kształcie grzebieniowym, nadrukowuje się na elektrodach grzebieniowych z poli(3-heksylo tiofenu) (P3HT) i poddaje tę warstwę fotoutlenieniu na powietrzu w czasie do 1 tygodnia, przy czym wymaganą rezystancję wytwarzanego rezystora, która jest odwrotnie proporcjonalna do pola powierzchni warstwy z polimeru P3HT i ciężaru cząsteczkowego polimeru P3HT, uzyskuje się w wyniku eksperymentalnego doboru pola powierzchni warstwy z polimeru

P3HT dla tego polimeru o określonym ciężarze cząsteczkowym lub w wyniku eksperymentalnego doboru ciężaru cząsteczkowego polimeru P3HT dla określonego pola powierzchni warstwy z tego polimeru.

Rezystancja rezystora wytworzonego sposobem według wynalazku jest uzależniona od wymiarów geometrycznych przewodzącej prąd warstwy rezystora oraz od średniego ciężaru cząsteczkowego polimeru P3HT, co umożliwia wytwarzanie rezystorów o z góry zaplanowanej rezystancji, z wysoką powtarzalnością. Rezystory wytworzone sposobem według wynalazku są elastyczne i stabilne w powietrzu. Wytwarzanie rezystorów sposobem według wynalazku nie wymaga stosowania atmosfery ochronnej ani zachowania żadnych specyficznych warunków procesu. Polimer P3HT jest półprzewodnikiem organicznym o niestabilności parametrów elektrycznych w powietrzu. Polimer ten w powietrzu ulega reakcji fotoutlenienia, w wyniku której jego cząsteczki ulegają trwałym zmianom chemicznym. Już po 70 godzinach naświetlania polimer P3HT traci swoje właściwości półprzewodnikowe i przewodzi prąd elektryczny zgodnie z prawem Ohma.

Sposób według wynalazku ilustruje poniższy przykład z powołaniem się na rysunek, na którym fig. 1 przedstawia struktury rezystorów wytworzonych w przykładzie, z warstwami przewodzącymi o wymiarach 2 x 4 mm i 5 x 5 mm wykonanymi z polimeru P3HT o masach cząsteczkowych 100 i 30 kDa, fig. 2 wykres zmian właściwości półprzewodnikowych warstwy z polimeru P3HT o masie cząsteczkowej 30 kDa rezystora w funkcji czasu fotoutlenienia na powietrzu, zaś fig. 3 przedstawia charakterystyki prądowo-napięciowe rezystorów wytworzonych w przykładzie, w zależności od wymiarów warstwy wytworzonej z polimeru P3HT i ciężaru cząsteczkowego polimeru P3HT, z którego jest wytworzona ta warstwa.

Przygotowano 4 próbki folii poliestrowej przystosowanej do druku atramentowego. Na każdą z próbek folii naniesiono się metodą druku atramentowego elektrody grzebieniowe z atramentu zawierającego nanocząstki srebra, zachowując stałą odległość pomiędzy sąsiednimi elektrodami równą 100 μm . Elektrody wytworzone na wszystkich próbkach folii charakteryzowały się takim samym rozmiarem i kształtem. Następnie wykonano proces spiekania atramentu elektrod w temperaturze 150°C. Po ochłodzeniu próbek folii z naniesionymi elektrodami, na powierzchnię 2-óch próbek nadrukowano warstwy z polimeru P3HT o wymiarach 2 x 4 mm, przy czym na jednej z tych próbek nadrukowano warstwę z polimeru P3HT o średnim ciężarze cząsteczkowym 30 kDa, zaś na drugiej próbce warstwę z polimeru P3HT o średnim ciężarze cząsteczkowym 100 kDa. Na powierzchnię pozostałych 2-óch próbek folii z nadrukowanymi elektrodami nadrukowano warstwy z polimeru P3HT o wymiarach 5 x 5 mm, przy czym na jednej z tych próbek nadrukowano warstwę z polimeru P3HT o średnim ciężarze cząsteczkowym 30 kDa, zaś na drugiej próbce warstwę z polimeru P3HT o średnim ciężarze cząsteczkowym 100 kDa. Naniesione warstwy polimeru P3HT miały także kształt grzebieniowy. Następnie wydrukowane warstwy polimeru próbek wystawiono na działanie światła i powietrza na czas 1 tygodnia. Po tym czasie polimer na próbkach uległ całkowitemu, nieodwracalnemu procesowi fotoutleniania, które nie postępowało wraz z upływem czasu. Wytworzono w ten sposób 4 rezystory różniące się rezystancją.

Wartości rezystancji wytworzonych rezystorów podano w poniższej tablicy.

Tablica

Średni ciężar cząsteczkowy polimeru P3HT	2 x 4 mm	5 x 5 mm
100 kDa	4,5 M Ω	1,6 M Ω
30 kDa	42 M Ω	16 M Ω

Rezystancja wytworzonych rezystorów była zależna odwrotnie proporcjonalnie od średniego ciężaru cząsteczkowego P3HT oraz odwrotnie proporcjonalnie od wymiarów wydrukowanej zeń warstwy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania organicznego rezystora o wymaganej rezystancji metodą druku atramentowego, polegający na nadrukowywaniu na elastycznym podłożu z folii poliestrowej przystosowanej do druku atramentowego najpierw elektrod rezystora z atramentu nanosrebowego, poddaniu elektrod z atramentu nanosrebowego spiekaniu w temperaturze 150°C, a następnie na wytworzeniu na elektrodach warstwy przewodzącej prąd elektryczny nadającej wytwarzanemu rezystorowi wymaganą rezystancję, przez nadrukowanie warstwy atramentu zawierającego polimer pochodnej tiofenu i poddaniu tej warstwy utlenieniu, **znamienny tym**, że z atramentu nanosrebowego nadrukowuje się elektrody grzebieniowe rezystora, w odległości jedna od drugiej 100 μm , zaś warstwę przewodzącą prąd elektryczny nadającą wytwarzanemu rezystorowi wymaganą rezystancję nadrukowuje się na elektrodach grzebieniowych z poli(3-heksylo tiofenu) i poddaje tę warstwę fotoutlenieniu na powietrzu w czasie do 1 tygodnia, przy czym pole powierzchni warstwy z poli(3-heksylo tiofenu) o określonym ciężarze cząsteczkowym, zapewniające uzyskanie wymaganej rezystancji rezystora lub ciężar cząsteczkowy poli(3-heksylo tiofenu) dla określonego pola powierzchni warstwy z tego polimeru, zapewniający uzyskanie wymaganej rezystancji rezystora, dobiera się eksperymentalnie.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nadrukowuje się warstwę przewodzącą prąd elektryczny o kształcie grzebieniowym.

Rysunki

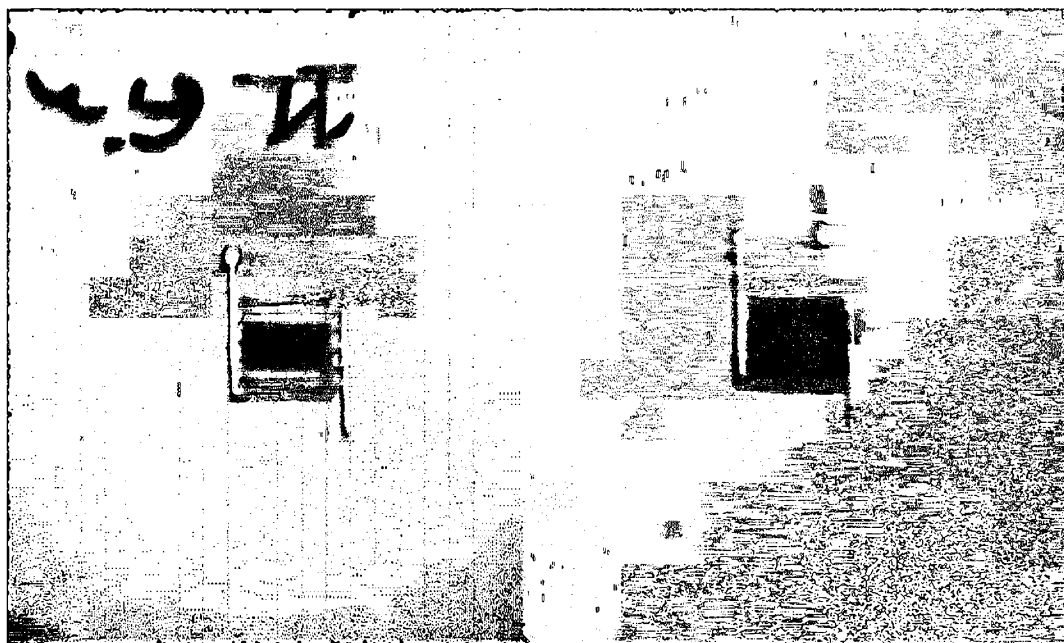


Fig. 1

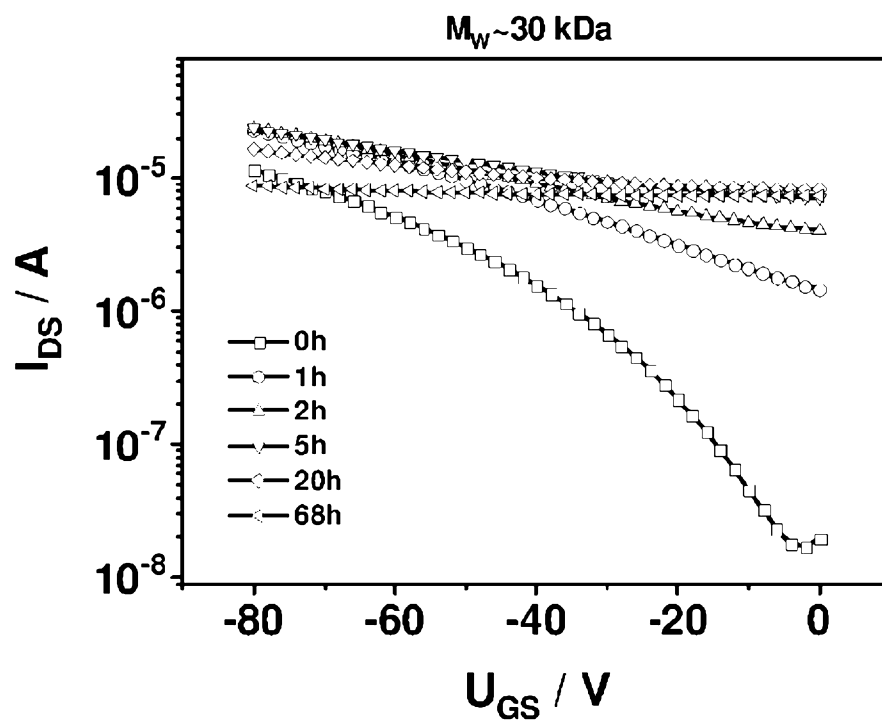


Fig. 2

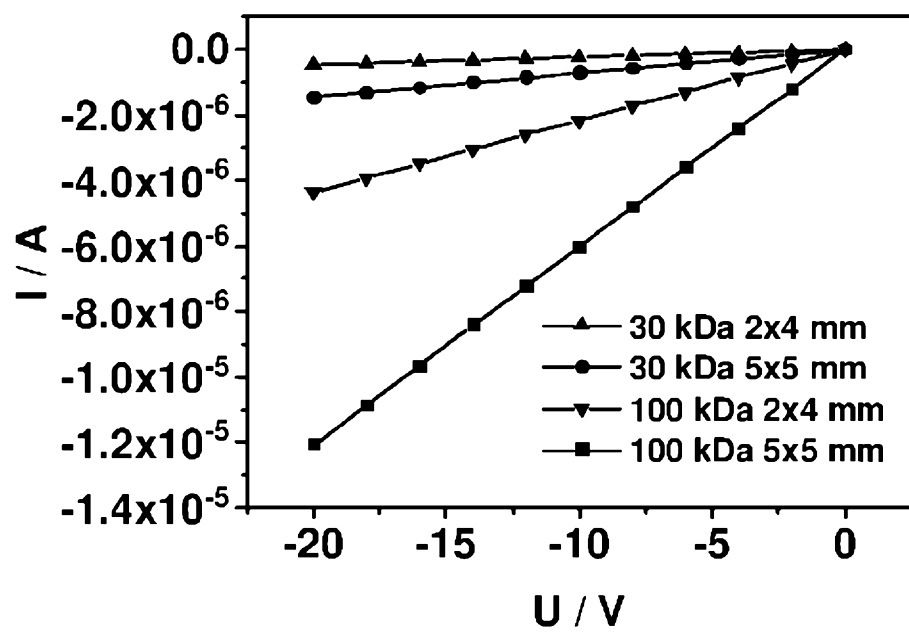


Fig. 3