

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 243789 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **440252**

(22) Data zgłoszenia: **2022.01.27**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.01.30 BUP 05/2023**

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

(51) MKP:

B05C 11/00 (2006.01)

B05D 1/02 (2006.01)

B05D 1/26 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

UNIwersytet Jagielloński, Kraków, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

ŁUKASZ BODEK, Jaworzno, PL

BARTOSZ SUCH, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:

Adam Pawłowski, Łódź, PL

(54) Tytuł:

**Sposób nanoszenia cieczy na obiekt w systemie próżniowym i system próżniowy
do nanoszenia cieczy na obiekt**

PL 243789 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób nanoszenia cieczy na obiekt w systemie próżniowym i system próżniowy do nanoszenia cieczy na obiekt.

Niniejszy wynalazek dotyczy ogólnie dziedziny nanoszenia cieczy na powierzchnię obiektu znajdującego się w próżni.

W przemyśle i nauce istnieje potrzeba modyfikowania powierzchni obiektów poprzez nanoszenie na powierzchnię określonego materiału. Celem tego działania może być uzyskanie unikalnych właściwości powierzchni obiektu, zabezpieczenie powierzchni, przygotowania powierzchni do kolejnego etapu obróbki itp. Modyfikacja powierzchni poprzez pokrycie jej innym materiałem może być zrealizowana z użyciem gazów, cieczy oraz materii w stałym stanie skupienia.

W tym celu stosuje się często systemy próżniowe, które pozwalają na zapewnienie odpowiedniej czystości procesu nanoszenia. Systemy te pozwalają na usunięcie powietrza i obecnych w nim zanieczyszczeń z otoczenia obiektu, tak aby jego powierzchnia mogła być poddana właściwej modyfikacji. Dotychczas dobrze opanowano modyfikację powierzchni obiektu znajdującego się w próżni poprzez jego ekspozycję na gazy lub nanoszenie na powierzchnię materiałów w stałym stanie skupienia. Nie opracowano jeszcze jednak skutecznych sposobów nanoszenia na obiekt materiałów w postaci cieczy, w szczególności w środowisku wysokiej próżni.

Pożądane są w szczególności rozwiązania, które umożliwiłyby skuteczne nanoszenie na obiekty roztworów molekuł organicznych i ich kompleksów, cieczy jonowych i innych podobnych kompozycji. Nanoszenie cieczy na obiekt w środowisku wysokiej próżni jest problematyczne, ponieważ ciecze wprowadzone do próżni zaczynają wrzeć, czyli parować dynamicznie w całej objętości.

Opracowane dotychczas systemy nanoszenia cieczy na obiekt w środowisku próżni mają pewne wady.

Cechą wspólną większości znanych systemów jest to, że do nanoszenia cieczy na obiekt wykorzystują igłę umieszczoną nad obiektem. Przykładowo, tego typu rozwiązania opisane są w publikacjach "Real Space Observation of Double-Helix DNA Structure Using a Low Temperature Scanning Tunneling Microscopy" (Takashi KANNO i in., Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38 (1999) pp. L 606-L 607), "Controlled injection of a liquid into ultra-high vacuum: Submonolayers of adenosine triphosphate deposited on Cu (110)" (Sobrado, J. M. i in., Journal of Applied Physics 120.14 (2016): 145307), "Microcontroller design for solution-phase molecular deposition in vacuum via a pulsed solenoid valve" (Margaret Wolf i in., J. Vac. Sci. Technol. A 38, 022413 (2020)), "The direct injection of liquid droplets into low pressure plasmas" (Ogawa, D. i in., Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 27.2 (2009): 342–351). Wadą tego typu rozwiązań jest to, że na końcówce igły z której wstrzykiwana jest ciecz może uformować się kropla cieczy, która w postaci nierozproszonej może opaść na obiekt, co wymagałoby rozpoczęcia procesu od nowa.

Z europejskiego zgłoszenia patentowego EP3034182A1 znany jest system powlekania podłoża w postaci taśmy, która przemieszczana jest na rolkach w pobliżu położonej poziomo igły, która natryskuje ciekłą substancję w komorze próżniowej na przemieszczającą się taśmę. W rozwiązaniu tym również występuje ryzyko zanieczyszczenia powlekaną taśmę kroplą cieczy, która mogłaby uformować się na końcówce igły i opaść z niej na taśmę. W rozwiązaniu tym ponadto zastosowano układ regulacji odległości igły od powlekanego obiektu, który to układ jest zamontowany w tej samej komorze próżniowej w której prowadzone jest powlekanie. Niedogodnością takiego rozwiązania jest to, że obecność układu regulacji pozycji igły wprowadza do komory roboczej, w której prowadzone jest powlekanie ryzyko wystąpienia zanieczyszczeń ze strony mechanizmów układu regulacji, a ponadto naraża elementy mechaniczne układu regulacji na działanie oparów natryskiwanej substancji, co może być szkodliwe dla tych mechanizmów.

W związku z powyższym, istnieje potrzeba opracowania dalszych usprawnień układów w zakresie systemów próżniowych do nanoszenia cieczy na obiekt, tak aby co najmniej ograniczyć niedogodności związane z opisanymi powyżej problemami w stanie techniki.

Przedmiotem wynalazku jest system próżniowy do nanoszenia cieczy na obiekt, zawierający pierwszy moduł do wytwarzania próżni, drugi moduł z komorą użytkownika i komorą wstrzykiwania do nanoszenia cieczy na obiekt w warunkach próżni, trzeci moduł zawierający układ podzespołów do przygotowania cieczy z doprowadzeniem cieczy do igły wstrzykującej, przy czym pierwszy moduł jest ściśle połączony z drugim modułem i drugi moduł jest ściśle połączony z trzecim modułem, znamienny

tym, że drugi moduł jest połączony z trzecim modulem za pomocą szczelnego systemu przesuwu liniowego, przez który przechodzi igła wstrzykująca ciecz przygotowaną w trzecim module tak, że igła wystaje z systemu przesuwu liniowego do wnętrza komory wstrzykiwania w drugim module i jest ruchoma w osi poziomej względem znajdującego się w drugim module obiektu, na który ma zostać natryśnięta ciecz z igły.

Taki układ zapewnienia możliwość powlekania obiektów bardzo cienkimi warstwami, rzędu nawet kilku nm, dzięki temu że zapewnia zachowanie warunków kontrolowanej odległości igły od obiektu w warunkach wysokiej próżni. W komorze wstrzykiwania nie ma zbędnych podzespołów, znajduje się w niej zasadniczo jedynie obrabiany obiekt i igła wstrzykująca, podczas gdy podzespoły do przygotowania cieczy i przemieszczania igły wstrzykującej znajdują się poza komorą wstrzykiwania.

Korzystnie, szczelny system przesuwu liniowego jest liniowym manipulatorem mieszkowym. Jest to szczególnie korzystne rozwiązanie do zapewnienia warunków wysokiej próżni i jednocześnie umożliwia regulację odległości igły od obiektu.

Korzystnie, w komorze wstrzykiwania znajduje się manipulator do obracania obiektu. Dzięki temu możliwe jest powlekanie obiektu z różnych stron, przy czym gdy powierzchnia obiektu jest nierównomierna, to równomierność powlekanej warstwy można uzyskać przez regulację odległości igły od obiektu.

Korzystnie, w drugim module znajduje się dodatkowa komora użytkownika oddzielona od komory wstrzykiwania szczelnym próżniowo zaworem szufladowym. Dzięki temu możliwe jest przygotowanie czystego obiektu w komorze użytkownika, przemieszczenie go do komory wstrzykiwania w sposób zapewniający szczelność i po naniesieniu powłoki ponownie w sposób zapewniający szczelność do komory użytkownika, w której może być w szczelnych warunkach poddany dalszym badaniom w zakresie naniesionej powłoki.

Korzystnie, system zawiera sterowany z zewnątrz manipulator do przemieszczania obiektu pomiędzy komorą użytkownika a komorą wstrzykiwania. Sterowanie manipulatorem z zewnątrz umożliwia zachowanie szczelności pomiędzy komorami.

Korzystnie, komora wstrzykiwania jest oddzielona od komory użytkownika zaworem szufladowym wysokiej szczelności montowanym na złączu klasy ConFlat. Korzystnie, komora wstrzykiwania jest oddzielona od komory pompowania w pierwszym module zaworem szufladowym wysokiej szczelności montowanym na złączu klasy ConFlat. Korzystnie, system przesuwu liniowego zapewnia szczelność dzięki montażu na złączu klasy ConFlat. Zastosowanie elementów montowanych na złączach klasy ConFlat umożliwia utrzymanie warunków wysokiej próżni w komorze wstrzykiwania.

Przedmiotem wynalazku jest ponadto sposób nanoszenia cieczy na obiekt w systemie próżniowym według wynalazku, charakteryzujący się tym, że w drugim module wytwarza się warunki próżni o ciśnieniu $p < 9E-9$ mbar w komorze wstrzykiwania, przenosi się obiekt z komory użytkownika w której uprzednio wytworzono ciśnienie $p < 9E-9$ mbar do komory wstrzykiwania, po czym zamyka się zawór oddzielający komorę wstrzykiwania od komory użytkownika, w trzecim module przygotowuje się ciecz do wstrzyknięcia i wyrównuje się ciśnienie pomiędzy komorą wstrzykiwania a rezerwuarem z cieczą do wartości w zakresie od $1E-1$ do $1E1$ mbar, po czym prowadzi się natryskiwanie obiektu cieczą przez igłę, regulując parametry natryskiwania poprzez regulację odległości igły od obiektu i parametry pracy pulsacyjnej zaworu doprowadzającego medium gazowe do rezerwuaru z cieczą, a po zakończeniu natryskiwania uszczelnia się komorę wstrzykiwania względem rezerwuaru z cieczą, obniża się ciśnienie w komorze wstrzykiwania do wartości poniżej $9E-9$ mbar i otwiera się zawór oddzielający komorę wstrzykiwania od komory użytkownika, po czym przemieszcza się obiekt z komory wstrzykiwania do komory użytkownika.

Rozpoczęcie procesu w warunkach wysokiej próżni i zachowanie szczelności w trakcie całego procesu zapewnia utrzymanie wysokiego stopnia czystości komory wstrzykiwania, dzięki czemu na obiekt trafia jedynie precyzyjnie dobrana, przez pracę zaworu i odległość igły od obiektu, ilość natryskiwanej cieczy, co pozwala na uzyskanie bardzo dobrej kontroli nad parametrami nanoszonej warstwy. Obiekt na żadnym z etapów nie jest narażony na ekspozycję cieczy i gazu innego niż użyte intencjonalnie podczas procesu nanoszenia, w szczególności nie jest narażony na ekspozycję na powietrze i zanieczyszczenia w nim zawarte.

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

Fig. 1 przedstawia schematycznie konstrukcję przykładu wykonania systemu według wynalazku w widoku w przekroju.

Fig. 2 przedstawia schemat uszczelnień pomiędzy poszczególnymi elementami systemu według przykładu wykonania z Fig. 1.

Fig. 3A-3C, 4A-4C przedstawiają wyniki badań powiązane z pierwszym przykładem wykonania.

Fig. 5A-5D, 6A-6B przedstawiają wyniki badań powiązane z drugim przykładem wykonania.

System według wynalazku został przedstawiony w przykładzie wykonania na Fig. 1. System zawiera trzy moduły: pierwszy moduł (A) zwany modulem wytwarzania próżni, drugi moduł (B) zwany modulem roboczym i trzeci moduł (C) zwany modulem dozowania cieczy. Konstrukcja poszczególnych modułów została na Fig. 1 przedstawiona schematycznie w przekroju w dwóch różnych płaszczyznach: pierwszy moduł (A) jest przedstawiony w przekroju pionowym (w płaszczyźnie yz), drugi moduł (B) jest przedstawiony w przekroju poziomym (w płaszczyźnie xy) i trzeci moduł (C) jest przedstawiony w przekroju pionowym (w płaszczyźnie yz). Istotnym jest to, że trzeci moduł (C) jest ustawiony obok drugiego modułu (B) i jest ruchomy względem drugiego modułu (B) w płaszczyźnie poziomej w osi y. Pierwszy moduł (A) może być natomiast ustawiony w dowolnym miejscu względem drugiego modułu (B) – przykładowo obok, ponad lub pod drugim modulem (B).

Poszczególne komponenty modułów A, B, C powinny być wykonane z materiałów kompatybilnych próżniowo, przykładowo ze stali nierdzewnej. Elementy uszczelniające powinny być wykonane z materiałów odpornych na stosowane rozpuszczalniki.

Pierwszy moduł (A) zawiera układy do wytwarzania próżni. Szczegółowa konstrukcja tego modułu nie ma znaczenia dla istoty wynalazku, stosować można różnego rodzaju moduły do wytwarzania próżni, które będą zdolne do zapewnienia warunków wysokiej próżni, w szczególności zdolne zapewnić ciśnienie $p < 9E-9$ mbar w drugim module (B). W przedstawionym tu przykładzie wykonania, pierwszy moduł (A) zawiera komorę pompowania 2 połączoną zaworem szufladowym 7a z drugim modulem (B). Do komory pompowania 2 przyłączony jest próżni omierz szeroko-zakresowy 1 (umożliwiający dokładny pomiar wysokiej próżni) i pompa turbomolekularna 3, połączona zaworem ręcznym izolującym 4a, 4b z pompą suchą 5, która z kolei połączona jest z komorą pompowania przez zawór naciekowy 6.

Drugi moduł (B) jest modulem roboczym, w którym znajduje się komora użytkownika 8, do której użytkownik może wprowadzać obiekt, na który ma zostać naniesiona warstwa cieczy i w której użytkownik może prowadzić badania obiektu z naniesioną warstwą. Komora użytkownika 8 połączona jest zaworem szufladowym 7b z komorą wstrzykiwania 9, w której na obiekt 10 rozpylana jest ciecz z igły 11, zwanej również igłą wstrzykującą. Obiekt może być przemieszczany pomiędzy komorą użytkownika 8 a komorą wstrzykiwania 9 za pomocą manipulatora 12 umożliwiającego przemieszczanie wzdłuż osi x i rotację obiektu wokół osi x.

Trzeci moduł (C) jest modulem przygotowania cieczy do wstrzyknięcia przez igłę 11. Szczegółowe zestawienie jego podzespołów nie ma znaczenia dla istoty wynalazku, stosować można różnego rodzaju podzespoły do przygotowania cieczy znane dobrze we wcześniejszych rozwiązaniach ze stanu techniki do nanoszenia cieczy na obiekt w warunkach próżni, również tych w których igła jest umieszczona pionowo nad obiektem. Przykładowo, podzespoły przygotowania cieczy do wstrzyknięcia zawierają pojemnik 14 (przykładowo strzykawkę) z cieczą połączony z zaworami izolującymi 4c, 4d, 4e i zaworem elektromagnetycznym 15, pomiędzy którymi utworzony jest rezerwuuar 18 z cieczą do wstrzyknięcia. Ilość wstrzykiwanej cieczy regulowana jest przez zawór elektromagnetyczny 15 z kontrolerem długości pulsu, przyłączony również do rezerwuaru 17 z medium gazowym. Medium gazowym mogą być gazy szlachetne (przykładowo argon) lub inne gazy, takie które nie reagują z danym obiektem i cieczą (przykładowo, azot).

Istotnym jest to, że pomiędzy drugim modulem (B) a trzecim modulem (C) zamontowany jest system przesuwu liniowego 13, który umożliwia przemieszczanie trzeciego modułu (C) względem drugiego modułu (B) w płaszczyźnie poziomej w osi y. Przykładowo, może to być system oparty o miech, który można precyzyjnie rozciągać oraz ścisnąć. Przykładowo, stosować można liniowy manipulator mieszkowy, zawierający szczelny próżniowo metalowy miech, który może być precyzyjnie ściskany i rozciągany, powodując zmianę odległości między punktami przyłączeniowymi, znajdującymi się na końcach miecha. W miechu może zatem znajdować się igła 11 wstrzykująca, której jeden koniec wystaje ponad pierwszy koniec miecha w komorze wstrzykiwania 9, a drugi koniec wystaje ponad drugi koniec miecha w trzecim module (C) przygotowania cieczy i jest tam połączony z podzespołami przygotowania cieczy, które z kolei połączone są elastycznymi przewodami 16 z rezerwuarem 17 z medium gazowym i pompą 19. Ruchomy może być zatem cały trzeci moduł (C) lub zespół komponentów przygotowania cieczy do wstrzyknięcia (w szczególności zespół zaworów 4c, 4d, 4e i 15, pomiędzy którymi utworzony

jest rezerwuuar 18 z cieczą do wstrzyknięcia, korzystnie również pojemnik 14 z cieczą) przyłączony elastycznymi przewodami 16 do rezerwuaru 17 z medium gazowym.

Parametry powłoki do uzyskania na powlekany obiekt reguluje się dobierając odległość igły 11 od obiektu oraz ilość doprowadzanej cieczy za pomocą zaworu 15, poprzez dobranie długości pulsu otwarcia (ręcznie lub automatycznie).

Fig. 2 przedstawia schematycznie schemat uszczelnień pomiędzy poszczególnymi elementami systemu według przykładu wykonania z Fig. 1. Stosowane są uszczelnienia:

- klasy CF (ang. ConFlat), tj. o bardzo wysokiej szczelności, dedykowane do ultrawysokiej próżni, zgodnie z normą ISO 3669:2020;
- klasy SW (standard firmy Swagelok, to połączenia o wysokiej szczelności, dopuszczalne do stosowania cieczy i gazów)
- klasy KF (o średniej szczelności, zgodnie z normą ISO 2861:2020)
- klasy LL (ang. Luer Lock, tj. o niskiej szczelności, używane przy elementach podlegających cyklicznej wymianie ze względu na łatwość użytkowania, zgodnie z normą ISO 80369-7:2021)

W szczególności, dla zachowania warunków wysokiej próżni wskazanym jest, aby komora wstrzykiwania 9 była oddzielona od komory pompowania 2 i komory użytkownika 8 zaworami szufladowymi klasy ConFlat, jak również aby manipulator 12 i system przesuwu liniowego 13 zapewniały szczelność klasy ConFlat.

Końcówka igły 11 może być mocowana przy zastosowaniu połączenia o szczelności od LL do CF, gdyż system przesuwu liniowego 13 zapewnia szczelność klasy CF.

Zastosowanie połączeń typu Swagelok (i zaworów w tym standardzie) na łączeniu elementów 6, 4b i komory 9 wynika z konieczności użycia elementów o mniejszym przekroju wewnętrznym. Efektywna szybkość pompowania (ang. EPS, Effective Pumping Speed) w praktyce i w największym stopniu jest funkcją przekroju w najwęższym miejscu układu oraz długości tego przewężenia. W niniejszym urządzeniu wpływ długości przewężenia nie ma dużego znaczenia, ponieważ wszystkie elementy są blisko siebie, natomiast duże znaczenie ma przekrój. Najmniejsza średnica wewnętrzna dostępna w standardzie CF to DN16CF (tj. średnica nominalna równa 16 mm), z kolei w standardzie SW istnieje możliwość użycia rurek o średnicy wewnętrznej w zakresie 3–4 mm. Taka kombinacja przekrojów oraz zaworów umożliwia wykonanie tzw. pompowania różnicowego i precyzyjną kontrolę, aż do momentu pełnego otwarcia zaworu 7a, który łączy komory 2 i 9 (gdzie przekrój jest już znacząco większy, przykładowo równy nominalnie 63 mm – DN63CF). Po pełnym otwarciu tego zaworu, możliwe jest pompowanie z pełną efektywnością dostępną dla danej pompy turbomolekularnej. Przykładowo, pompa turbomolekularna również może być przyłączona złączem DN63CF – w takiej sytuacji łatwo osiągnąć ciśnienia rzędu E-9 mbar i niższe.

Połączenia SW są natomiast stosowane w warunkach ultrawysokiej próżni. Z powodu tego, że w miejscu ich zastosowania występują niewielkie przekroje i uszczelnienie typu metal-metal (w szczególności, tulejka stożkowa zaciskana), to możliwa jest praca z ciśnieniami na poziomie E-9 mbar i niższymi. W praktyce, połączenia tego typu wykazują tzw. nacieki na poziomie 10E-11 mbar *1/s, czyli porównywalne ze standardem CF.

System przedstawiony na Fig. 1 można wykorzystać w następujący sposób. Na początku zawór 7b w drugim module (B) oddzielający komorę użytkownika 8 od komory wstrzykiwania 9 jest zamknięty. Na tym etapie zamyka się zawory 6 oraz 4b w pierwszym module (A) oraz zawory 4c, 4d, 4e, 15 znajdujące się w trzecim module (C), który tym samym zostaje odizolowany od drugiego modułu (B). W komorze użytkownika 8, użytkownik tworzy lub utrzymuje, dowolnym znanym sposobem, warunki ultrawysokiej próżni tj. $p < 9E-9$ mbar. W komorze użytkownika 8 znajduje się obiekt. Przed rozpoczęciem pracy otwiera się zawór 4a i zawór 7a w pierwszym module (A). Uruchomiony zostaje zestaw pomp składający się z pompy suchej 5 oraz pompy turbomolekularnej 3. Następuje odpompowanie komór 2 i 9 z poziomu ciśnienia atmosferycznego i wytwarzana jest wówczas próżnia o ciśnieniu $p < 9E-9$ mbar. Pomiar ciśnienia w komorach 2 i 9 jest realizowany w trybie ciągłym przez próżniomierze szerokozakresowe 1. Na tym etapie w komorze użytkownika 8 oraz w komorze wstrzykiwania 9 ciśnienia są w tym samym zakresie, tj. $p < 9E-9$ mbar. Otwierany jest zawór 7b, a następnie za pomocą manipulatora 12 przenosi się przygotowany do powlekania obiekt z komory użytkownika 8 do komory wstrzykiwania 9. Następnie zamyka się zawór 7b pomiędzy komorami 8 i 9, a ciśnienie w komorze wstrzykiwania 9 ustala się na poziomie $p < 9E-9$ mbar. Następnie zamyka się zawór 7a, odcinając pierwszy moduł (A) od drugiego

modułu (B), co powoduje stopniowy wzrost ciśnienia w komorze wstrzykiwania i ustalenie ciśnienia panującego w komorze w zakresie $1E-1 > p > 9E-9$ mbar, przykładowo jest to próżnia rzędu $E-5$ mbar. Wzrost ciśnienia w komorze 9 spowodowany jest brakiem dostępu do pierwszego modułu (A) i ustaleniem równowagi z tym związanej (próżnia statyczna). Następnie pompuje się trzeci moduł (C) do uzyskania ciśnienia poniżej $1E-1$ mbar, przez otwarcie zaworu 4e połączonego z pompą 19, która ma możliwość wyznaczenia ciśnienia. Następnie wykonuje się pierwszą sekwencję, w której uzupełnia się ciecz w strzykawce 14, zamyka się zawór 4e, otwiera się zawór 4c, wprowadza się ciecz do rezerwuaru 18 i zamyka się zawór 4c; po czym otwiera się zawór 4d i wyrównuje się ciśnienia w komorze wstrzykiwania 9 oraz rezerwuarze 18 – ciśnienie końcowe jest zależne od ilości wprowadzonej cieczy i jej cech fizycznych, z reguły będzie w zakresie od $1E-1$ do $1E1$ mbar; zamyka się następnie zawór 4d. Następnie wykonuje się drugą sekwencję, gdzie uzupełnia się ciecz w strzykawce 14, otwiera się zawór 4c, wprowadza się ciecz do rezerwuaru 18 i zamyka się zawór 4c; po czym otwiera się zawór 4d i zwiększa się ciśnienie w rezerwuarze 18 przez kontrolowane, stopniowe doprowadzanie gazowego medium wywołane pulsacyjną pracą zaworu 15 (zawór 15 jest zaworem normalnie zamkniętym). Przykładowo, medium gazowe może być doprowadzane pod ciśnieniem 5 bar. Za pomocą manipulatora 12 ustawia się obiekt w pozycji do nanoszenia cieczy. W wyniku pulsacyjnej pracy zaworu 15, ciecz jest wyrzucana (wtryskiwana) przez igłę 11 w stronę obiektu. Po zakończeniu procesu natryskiwania obiektu (zakończeniu pracy zaworu 15) w komorze 2 panuje ciśnienie w zakresie $1E-1 > p > 5E3$ mbar. W kolejnym kroku następuje etap pompowania różnicowego z wykorzystaniem pierwszego modułu (A) oraz wspomagająco trzeciego modułu (C). W tym celu otwiera się zawory 4b i 4e i komorę wstrzykiwania 9 pompuje się do ciśnienia poniżej $1E-2$ mbar za pomocą pomp suchych 5 oraz 19. Następnie zamyka się zawory 4b i 4d i otwiera się zawór 6, aż do osiągnięcia ciśnienia poniżej $1E-3$ mbar.

Zawór 6 jest zaworem o przekroju mniejszym względem przekroju zaworu 7a i również bardziej precyzyjnym niż zawór 7a w sensie sterowania jego otwarciem. Otwarcie zaworu 6 oznacza, że komora 9 jest stopniowo pompowana przez pompę turbomolekularną 3 i jednocześnie nie ma możliwości uszkodzenia i zatrzymania pompy w związku z przeciążeniami, jakie mogłyby powstać w wyniku różnicy ciśnień w komorach 2 oraz 9. Po osiągnięciu ciśnienia $p < 1E-3$ mbar stopniowo otwiera się zawór 7a, a po jego pełnym otwarciu pompa turbomolekularna 3 pompuje układ, tj. komory 2 i 9, do ciśnienia poniżej $9E-9$ mbar. W komorze wstrzykiwania 9 panuje zatem znów niskie ciśnienie, a zatem obiekt może być wyprowadzony do komory użytkownika 8 przez otwarcie zaworu szufladowego 7b, przy zachowaniu warunków wysokiej próżni.

W powyższym sposobie stosuje się pompowanie różnicowe, przy zastosowaniu różnych przekrojów zaworów: zawór 6 łączy komory 2 i 9 kanałem o małym przekroju, natomiast zawór 7a łączy komory 2 i 9 kanałem o dużym przekroju, gdzie EPS jest zbliżone do maksymalnej wartości, którą zapewnia pompa. Bezpośrednio po wstrzyknięciu, w komorze 2 ciśnienie ma wartość $p < 9E-9$ mbar, natomiast w komorze 9 ciśnienie ma wartość $5E3$ mbar $> p > E-1$ mbar. Przy tak dużej różnicy ciśnień mogłoby dojść do uszkodzenia zaworu 7a i "zdzławienia" pompy turbomolekularnej (gwałtowny wzrost ciśnienia w komorze 2 spowodowałby gwałtowne hamowanie pompy turbomolekularnej, wirnik pompy odczuwałby przeciążenia tak duże, że nastąpiłoby jego zatrzymanie, w skrajnych przypadkach mogłoby dojść do wykrzywienia ramion wirnika lub wybicia łożysk). Z tego względu zastosowano pompowanie różnicowe. W niniejszym układzie pompowanie różnicowe jest realizowane najpierw pompami suchymi, odpornymi na przeciążenia związane z różnicami ciśnień (są to zawory 4b oraz 4d). Po ich zamknięciu i otwarciu zaworu 6 stosuje się już pompę turbomolekularną 3 przez wąski kanał – jest tu niewielka efektywność pompowania, przez co pompa nie jest narażona na duże przeciążenia związane z różnicą ciśnień. Gdy ciśnienie osiąga wystarczający poziom do otwarcia zaworu 7a, czyli $p < 1E-3$ mbar, zawór ten jest otwierany i komora 9 jest pompowana z pełną mocą (maksymalnym EPS) przez pompę turbomolekularną 3.

Pierwszy przykład wykonania

Przygotowano układ do naniesienia etanolu 99,8% na powierzchnię obiektu w postaci monokryształu rutylu TiO_2 (011), stanowiącego próbkę badawczą. System składający się z modułów A, B i C przyłączono do komory użytkownika 8 zawierającej skaningowy mikroskop tunelowy celem umożliwienia obserwacji obiektu oraz układ umożliwiający wykonanie termicznie programowanej desorpcji celem udowodnienia, że w wyniku procesu na próbkę naniesiono etanol. Na Fig. 3A przedstawiono powierzchnię obiektu o wymiarach 100×100 nm przed naniesieniem etanolu zobrazowaną za pomocą skaningowego mikroskopu tunelowego ($I_t = 2pA$, $U = 1,7V$). Widoczna jest na niej lokalna gęstość nieobsadzonych stanów elektronowych powierzchni. Przeprowadzono procedurę w sposób omówiony powyżej. Igłę

11 utrzymywano w odległości 20 mm od powierzchni obiektu. W pierwszej sekwencji zużyto 0,2 ml etanolu, przez co ciśnienie w komorze wstrzykiwania 9 względem rezerwuaru 18 cieczy przed rozpoczęciem natryskiwania wyrównano do wartości 1,5E0 mbar. W drugiej sekwencji, tj. w sekwencji, w której następuje wstrzyknięcie cieczy w stronę próbki wykorzystano 0,2 ml etanolu, a zawór elektromagnetyczny 15 sterowano impulsami o długości 150 ms wykonując w sumie 3 impulsy w odstępie co 2 sekundy. Po naniesieniu cieczy, gdy ciśnienie w komorze 9 ustaliło się na poziomie 2E2 mbar, rozpoczęto pompowanie zgodnie z opisaną wyżej procedurą. Po odpompowaniu komory 9, gdy osiągnięto ciśnienie $p < 9E-9$ mbar, wyprowadzono próbkę do komory użytkownika 8, gdzie ponownie wykonano obrazowanie skaningowym mikroskopem tunelowym. Fig. 3B przedstawia powierzchnię próbki o wymiarach 100x100 nm z naniesionym etanolem (parametry obrazowania: $I_t = 2$ pA, $U = 1,7$ V), natomiast Fig. 3C przedstawia w powiększeniu fragment oznaczonym prostokątem na Fig. 3B, o wymiarach 30x30 nm (parametry obrazowania: $I_t = 3$ pA, $U = 1,7$ V). Z Fig. 3B, 3C wynika, że uzyskano maksymalnie wielowarstwę molekularną, ponieważ w przeciwnym razie nie byłby możliwy pomiar mikroskopem STM z prezentowaną jakością i rozdzielczością. Powierzchnia jest równomiernie pokryta, występują na niej dodatkowe aglomeraty (Fig. 3B – strzałki) oraz defekty będące prawdopodobnie zanieczyszczeniami (Fig. 3C – strzałka). Wspomniane aglomeraty i defekty występują losowo na powierzchni próbki, lecz ich ilość jest niewielka, a ich występowanie w skali molekularnej lub nanometrycznej jest nieuniknione.

Ponadto, celem potwierdzenia obecności molekuł etanolu na powierzchni wykonano termicznie programowaną desorpcję (TPD) próbki w komorze użytkownika. Podczas stopniowego, kontrolowanego podgrzewania próbki w określonym tempie zbierano sygnał ze spektrometru masowego umieszczonego bezpośrednio nad powierzchnią próbki. W efekcie uzyskano wykresy $I(T)$, tj. ekwiwalentu intensywności danej masy atomowej w funkcji temperatury T . Wynik przedstawiono na Fig. 4A, która przedstawia sygnał TPD zebrany jednocześnie dla mas 31, 45 i 46 amu, masa atomowa molekuły etanolu to 46,07 g/mol – istnienie rozróżnialnego maksimum podczas badania masy 46 amu stanowi jednoznaczny dowód na to, że na powierzchni przygotowanej próbki znajduje się etanol. Metoda nanoszenia cieczy według wynalazku zapewnia zatem równomierne pokrywanie próbki w mikroskali – można przyjąć, że za każdym razem przy tych samych parametrach nanoszenia uzyskuje się niezmienny stopień pokrycia 0.

W związku z tym, eksperyment rozszerzono o serię pomiarów TPD z różnymi tempami nagrzewania próbki, których wynik przedstawiono na Fig. 4B. Pozwoliło to na wyznaczenie temperatur (T_{peak}) odpowiadających maksimum desorpcji przy danym tempie nagrzewania próbki. Wykorzystując założenia metody HRV (ang. heating rate variable method – Fig. 4C) wyznaczono energię energii desorpcji Edes oraz wartość parametru ν (pre-exponential factor, czynnik przedwykładniczy) dla molekuły etanolu na rutylu TiO_2 (011).

Drugi przykład wykonania

Wykonano roztwór etanolu zawierający molekuły ftalocyjaniny cyny (SnPc) o strukturze przedstawionej na Fig. 5D. W związku z tym, że ftalocyjaniny słabo rozpuszczają się w etanolu, roztwór został przesycony i odstany – uzyskano w ten sposób mieszaninę o maksymalnym stężeniu SnPc w warunkach normalnych.

Próbkę referencyjną stanowiła próbka z naniesionym etanolem, opisana w pierwszym przykładzie wykonania.

W kolejnym etapie kryształ rutylu uzyskany w pierwszym przykładzie wykonania oczyszczono, a następnie wykorzystując te same parametry nanoszenia jak w pierwszym przykładzie, na powierzchni wprowadzono roztwór etanolu i molekuł SnPc.

W tej realizacji było możliwe przeprowadzenie dodatkowo specjalistycznego badania próbek za pomocą spektrometrii mas jonów wtórnych – (ang. Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS). Metoda ta pozwala na dokładne sprawdzenie składu chemicznego powierzchni, wyznaczenie lokalnej koncentracji wybranego składnika, wykonanie profili głębokościowych oraz mapowania chemicznego (dystrybucja danej masy na wybranym obszarze powierzchni). Fig. 5A i 5B przedstawiają zależności intensywności sygnału (zliczeń) dla mas charakterystycznych dla molekuły SnPc kolejno w przypadku etanolu (Fig. 5A) oraz roztworu etanolu i molekuł SnPc (Fig. 5B). Jak wynika z przedstawionych danych, na powierzchnię próbki z sukcesem naniesiono wybrane molekuły. Sygnał w eksperymencie zbierano z losowo wybranych obszarów próbki o wymiarach 500 x 500 urn. Obrazy można interpretować jako mapy chemiczne dla pików 632 amu – Fig. 5C. Zgodnie z załączoną skalą, im jaśniejsze miejsca na mapie tym większa koncentracja molekuł. Widać, że oprócz wyraźnie jasnych aglomeratów molekuł, na całym obszarze można zauważyć pojedyncze punkty – są to nanometrowej wielkości skupiska molekuł.

Aby poprzeć powyższy wniosek, wykonano dodatkowe mapowanie STM. W celach porównawczych zestawiono wyniki uzyskane dla etanolu (Fig. 6A, próbka o wielkości 100x100 nm, $I_t = 2\text{pA}$, $U = 1,7\text{V}$) oraz roztworu etanolu i molekuł SnPc (Fig. 6B, próbka o wielkości 100x100 nm, $I_t = 2\text{pA}$, $U = 1,7\text{V}$). Po naniesieniu roztworu etanolu z molekułami SnPc na powierzchni tworzy się struktura charakterystyczna dla etanolu (zaznaczony prostokąt na Fig. 6B) oraz widoczne są skupiska molekuł (średnica < 20 nm). Gorsza jakość mapy widocznej na Fig. 6B jest związana z obecnością aglomeratów tworzonych przez molekuły SnPc, które są niestabilne w warunkach skanowania.

Przedstawione przykłady wykonania dotyczą badań na powierzchni monokryształu rutylu TiO_2 jedynie dla zobrazowania efektów uzyskiwanych sposobem według wynalazku. Sposób ten nie ma jednak ograniczeń dotyczących nanoszenia cieczy na inne powierzchnie metali, półprzewodników oraz izolatorów.

Zastrzeżenia patentowe

1. System próżniowy do nanoszenia cieczy na obiekt, zawierający pierwszy moduł do wytwarzania próżni, drugi moduł z komorą użytkownika i komorą wstrzykiwania do nanoszenia cieczy na obiekt w warunkach próżni, trzeci moduł zawierający układ podzespołów do przygotowania cieczy z doprowadzeniem cieczy do igły wstrzykującej, przy czym pierwszy moduł jest szczelnie połączony z drugim modulem i drugi moduł jest szczelnie połączony z trzecim modulem, **znamienny tym**, że drugi moduł (B) jest połączony z trzecim modulem (C) za pomocą szczelnego systemu przesuwu liniowego (13), przez który przechodzi igła (11) wstrzykująca ciecz przygotowaną w trzecim module (C) tak, że igła (11) wystaje z systemu przesuwu liniowego (13) do wnętrza komory wstrzykiwania (9) w drugim module (B) i jest ruchoma w osi poziomej względem znajdującego się w drugim module (B) obiektu (10), na który ma zostać natryśnięta ciecz z igły (11).
2. System według zastrz. 1 **znamienny tym**, że szczelny system przesuwu liniowego (13) jest liniowym manipulatorem mieszkowym.
3. System według dowolnego z zastrz. od 1 do 2 **znamienny tym**, że w komorze wstrzykiwania (9) znajduje się manipulator (12) do obracania obiektu.
4. System według dowolnego z zastrz. od 1 do 3 **znamienny tym**, że drugim module (B) znajduje się dodatkowa komora użytkownika (8) oddzielona od komory wstrzykiwania (9) szczelnym próżniowo zaworem szufladowym (7b).
5. System według zastrz. 4 **znamienny tym**, że w zawiera sterowany z zewnątrz manipulator (12) do przemieszczania obiektu pomiędzy komorą użytkownika (8) a komorą wstrzykiwania (9).
6. System według dowolnego z zastrz. od 1 do 5 **znamienny tym**, że komora wstrzykiwania (9) jest oddzielona od komory użytkownika (8) zaworem szufladowym (7a) wysokiej szczelności montowanym na złączu klasy ConFlat.
7. System według dowolnego z zastrz. od 1 do 6 **znamienny tym**, że komora wstrzykiwania (9) jest oddzielona od komory pompowania (2) w pierwszym module (A) zaworem szufladowym wysokiej szczelności montowanym na złączu klasy ConFlat.
8. System według dowolnego z zastrz. od 1 do 7 **znamienny tym**, że system przesuwu liniowego (13) zapewnia szczelność dzięki montażu na złączu klasy ConFlat.
9. Sposób nanoszenia cieczy na obiekt w systemie próżniowym zgodnym z dowolnym z zastrzeżeń od 1 do 8, **znamienny tym**, że w drugim module (B) wytwarza się warunki próżni o ciśnieniu $p < 9\text{E-}9$ mbar w komorze wstrzykiwania (9), przenosi się obiekt z komory użytkownika (8) w której uprzednio wytworzono ciśnienie $p < 9\text{E-}9$ mbar do komory wstrzykiwania (9), po czym zamyka się zawór (7b) oddzielający komorę wstrzykiwania (9) od komory użytkownika (8), w trzecim module (C) przygotowuje się ciecz do wstrzyknięcia i wyrównuje się ciśnienie pomiędzy komorą wstrzykiwania (8) a rezerwuarem (18) z cieczą do wartości w zakresie od $1\text{E-}1$ do $1\text{E}1$ mbar, po czym prowadzi się natryskiwanie obiektu cieczą przez igłę (11), regulując parametry natryskiwania poprzez regulację odległości igły (11) od obiektu i parametry pracy pulsacyjnej zaworu (15) doprowadzającego medium gazowe do rezerwuaru (18) z cieczą, a po zakończeniu natryskiwania uszczelnia się komorę wstrzykiwania (9) względem rezerwuaru (18) z cieczą, obniża się ciśnienie w komorze wstrzykiwania (9) do wartości poniżej $9\text{E-}9$ mbar i otwiera się zawór (7b) oddzielający komorę wstrzykiwania (9) od komory użytkownika (8), po czym przemieszcza się obiekt z komory wstrzykiwania (9) do komory użytkownika (8).

Rysunki

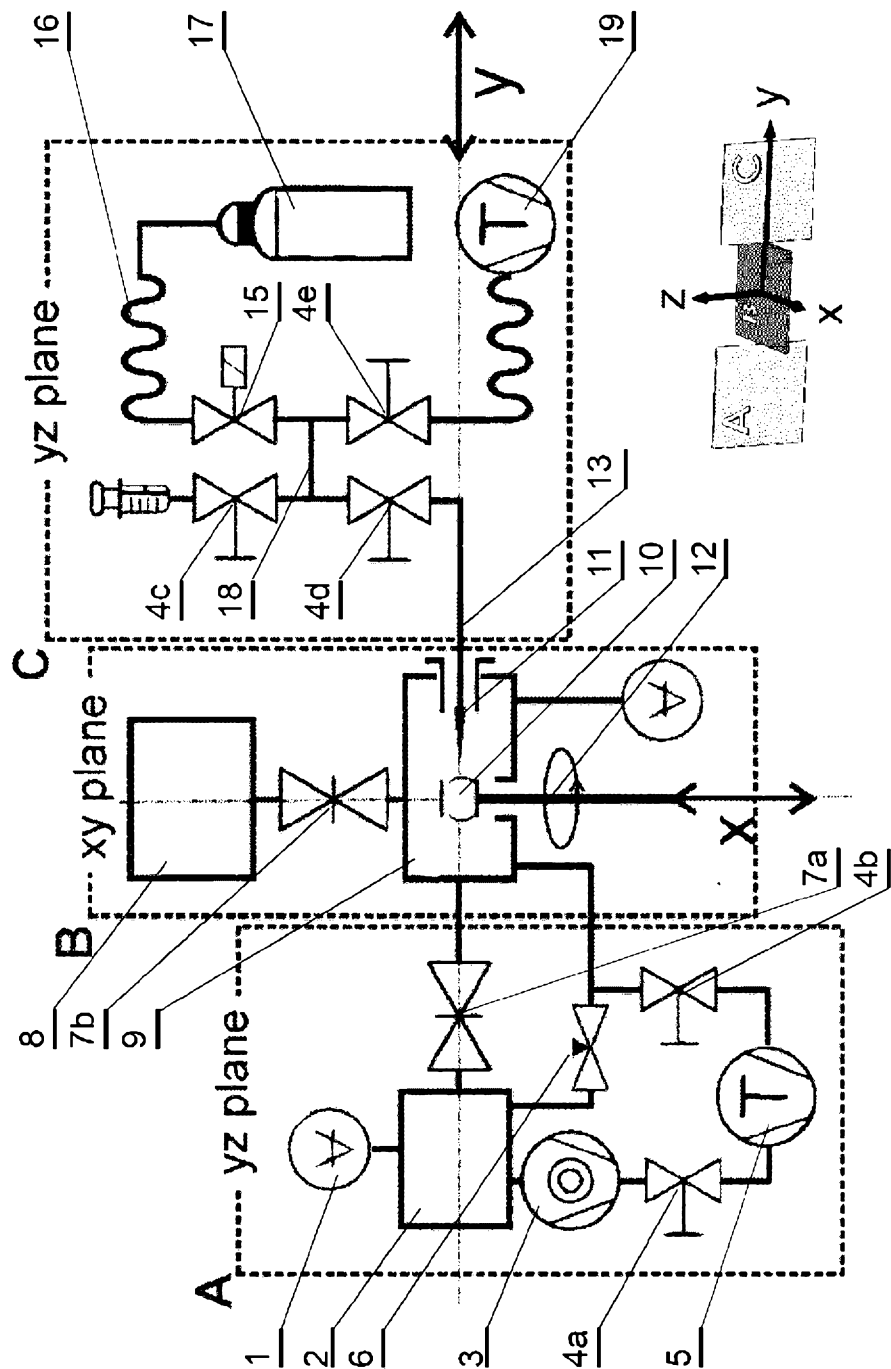


Fig. 1

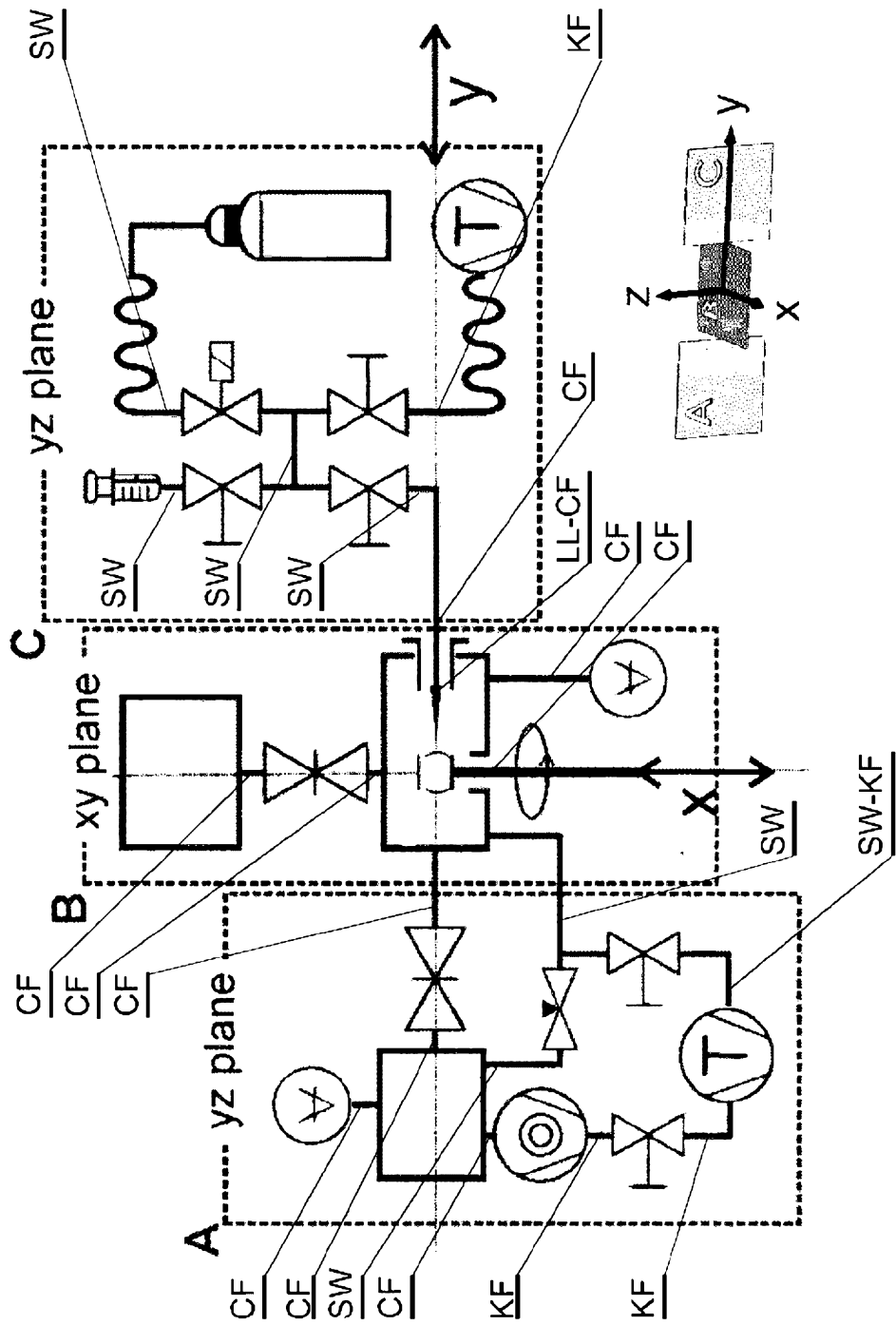


Fig. 2



Fig. 3A

Fig. 3B

Fig. 3C

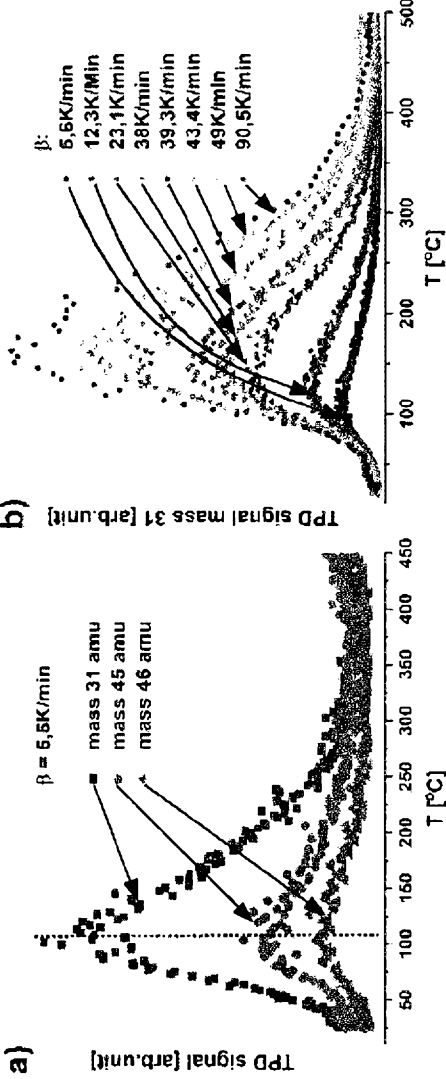


Fig. 4A

Fig. 4B

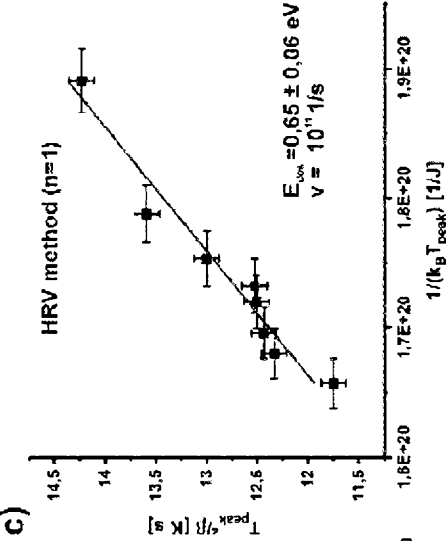


Fig. 4C

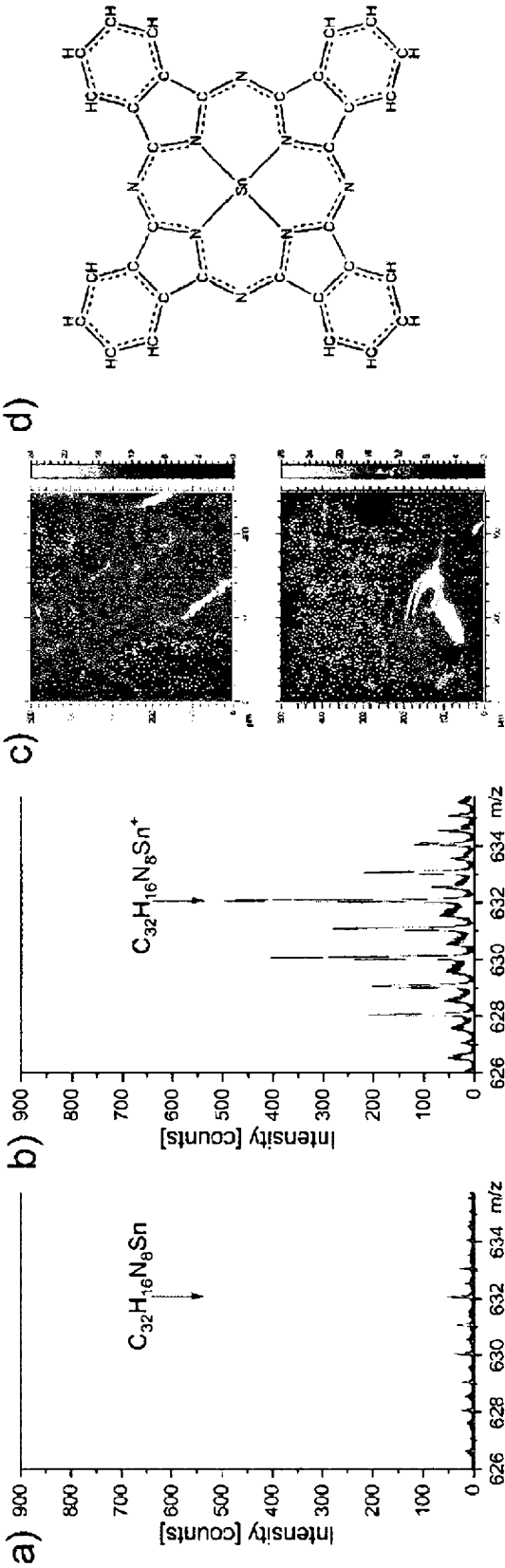


Fig. 5A

Fig. 5B

Fig. 5C

Fig. 5D

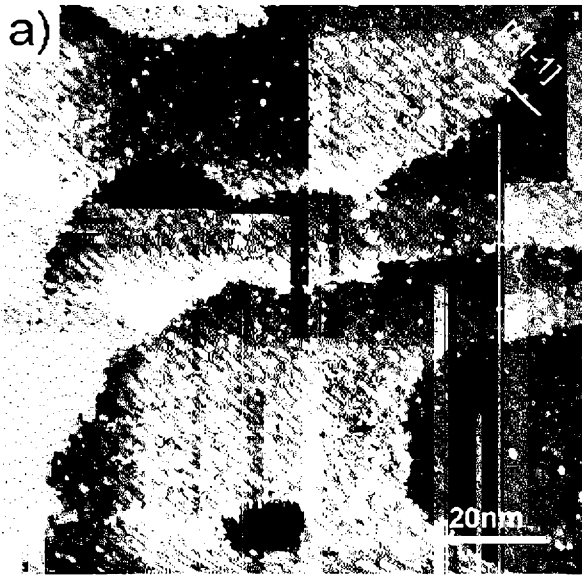


Fig. 6A

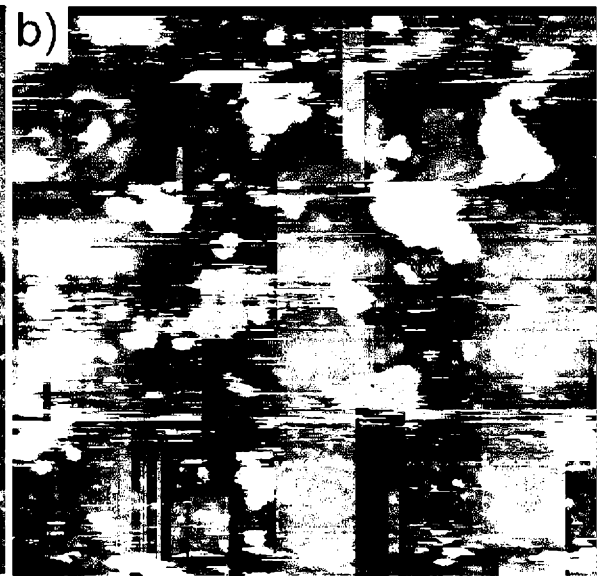


Fig. 6B