

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **234891**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **408763**

(22) Data zgłoszenia: **04.07.2014**

(51) Int.Cl.

B05D 3/06 (2006.01)

B23K 26/073 (2006.01)

C03C 17/32 (2006.01)

B32B 37/00 (2006.01)

C08J 7/04 (2020.01)

(54) **Sposób wytwarzania cienkich i ultra cienkich warstw polimerowych
na podłożach stałych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

13.04.2015 BUP 08/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.04.2020 WUP 04/20

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

KRZYSZTOF JANUS, Wrocław, PL

JULIUSZ SWORAKOWSKI, Wrocław, PL

ADAM STANISZEWSKI, Wschowa, PL

URSZULA BIELECKA, Wrocław, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Paprzycka

PL 234891 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania cienkich i ultra cienkich warstw polimerowych, z wykorzystaniem do tego celu światła laserowego, na podłożach stałych, w szczególności szklanych i z tworzyw sztucznych. Sposób według wynalazku znajduje zastosowanie do funkcjonalizowania powierzchni podłoży celem otrzymania pożądanych właściwości fizykochemicznych takich jak: tworzenie warstwy przewodzącej na podłożu dielektrycznym, hydrofobizacja lub hydrofilizacja powierzchni podłoża, warstwy absorbujące promieniowanie.

Znanych jest wiele metod wytwarzania cienkich warstw polimerowych z roztworu, mających zastosowanie zarówno do celów badawczych jak i produkcji wielkoskalowej, żadna jednak z nich nie pozwala na jednoczesne nakładanie cienkiej warstwy na podłoża o dużej powierzchni z zachowaniem jednorodnej grubości i wysokiej gładkości powierzchni.

Znane są z amerykańskich opisów patentowych nr US8617313 B1, US8445365 B2 oraz z amerykańskiego zgłoszenia nr US20090242805 A1 metody modyfikacji cienkiej warstwy materiału nieorganicznego na stałym podłożu wykorzystujące światło laserowe w postaci ciągłej, poruszającej się linii. W/w zgłoszenia opisują sposoby rekrytalizacji warstwy amorficznego materiału w wyniku czego powstaje uporządkowana warstwa polikrystaliczna (np. krzemu). W rozwiązaniach tych światło lasera miejscowo topi warstwę amorficzną w temperaturach rzędu 1000°C, która następnie ulega powolnej krystalizacji, a dzięki temu, że strefa stopiona się porusza, otrzymane kryształy są uporządkowane.

Z amerykańskiego zgłoszenia patentowego nr US5143533 A znana jest także metoda laserowego wytwarzania warstwy amorficznego materiału poprzez strefowe topienie stałego roztworu koloidalnego, zakres temperatur roboczych wynosi około 1000°C.

Znane są także rozwiązania, w których światło laserowe w postaci linii jest wykorzystywane do suszenia mokrych warstw nanoszonych materiałów. W amerykańskim zgłoszeniu US20140059878 A1 oraz opisie patentowym US8485096 B2 warstwa nanoszonego materiału absorbuje promieniowanie laserowe po czym ulega lokalnemu podgrzaniu i wysycha. Na uwagę zasługuje fakt, że podgrzaniu nie ulega podłoże, na które jest наносzony przedmiotowy materiał.

Istota sposobu wytwarzania cienkich i ultra cienkich warstw polimerowych na podłożach stałych według wynalazku polega na tym, że na podłoże w szczególności: szkło, kwarc, szkło z warstwą ITO, folie polimerowe oraz mika nanosi się warstwę roztworu lub zawiesiny polimeru i następnie wytwarza się warstwę stałą za pomocą światła laserowego tworzącego linię o jednorodnym natężeniu światła, przy czym linia ta przesuwają się w kierunku prostopadłym do swojej osi, co prowadzi do obniżenia napięcia powierzchniowego w warstwie roztworu polimeru lub zawiesiny polimeru, odpływu nadmiaru roztworu polimeru lub zawiesiny polimeru i pozostawienia jego cienkiej warstwy, następnie odparowywania rozpuszczalnika z pozostałej cienkiej warstwy roztworu polimeru lub zawiesiny polimeru i jej wysuszenia.

Korzystnie wykorzystuje się światło laserowe o długości fali przypadającej na pasmo absorpcji podłoża, na które наносzona jest warstwa polimeru.

Korzystnie wykorzystuje się światło laserowe o długości fali nie powodującej degradacji nanoszonego polimeru.

Korzystnie wiązka światła laserowego jest ukształtowana w linię o długości większej lub równej szerokości podłoża.

Korzystnie natężenie światła na całej długości linii jest jednakowe.

Korzystnie natężenie światła i szybkość przesuwu są tak dobrane aby temperatura podłoża nie przekraczała temperatury degradacji nanoszonego polimeru jak i podłoża.

Korzystnie stosuje się rozpuszczalniki o tak dobranej lotności, aby warstwa roztworu nie ulegała wyschnięciu zanim podłoże zostanie podgrzane światłem lasera.

Korzystnie наносi się warstwę roztworu mieszaniny polimerów.

Korzystnie наносi się warstwę polimeru domieszkowanego związkami niskocząsteczkowymi.

Korzystnie наносi się warstwę polimeru domieszkowanego nanocząstkami.

Korzystnie наносi się warstwę zawiesiny polimeru lub mieszaniny polimerów.

Długość fali światła laserowego jest tak dobrana, aby absorbowana była przez podłoże, na które наносzona jest substancja, dzięki czemu podłoże ulega lokalnemu podgrzaniu. Skutkuje to

obniżeniem napięcia powierzchniowego w ciekłej warstwie i, w efekcie, odpływem nadmiaru roztworu oraz odparowywaniem rozpuszczalnika z pozostałej cienkiej warstwy roztworu i jej wysuszeniem.

Zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość otrzymania warstw o bardzo jednorodnej grubości i wysokiej gładkości na podłożach o dużych powierzchniach.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest bliżej w przykładach wykonania.

P r z y k ł a d 1

Otrzymywanie warstw polimetakrylanu metylu na podłożu szklanym.

Sposób wytworzenia warstwy polega na tym, że na podłoże szklane naniesiono warstwę roztworu polimetakrylanu metylu w chlorobenzenie o stężeniu 50 mg/ml. Następnie warstwę tę oświetlono linią światła laserowego o długości fali 10,6 mikrometra (która jest absorbowana przez szklane podłoże) pochodzącą z lasera gazowego na dwutlenku węgla. Moc lasera wynosiła 7,2W, wymiary wiązki 40 x 0,15 mm. Wiązka ta poruszała się z szybkością 2 mm/s. Otrzymana warstwa miała grubość 98 nm.

P r z y k ł a d 2

Otrzymywanie warstw polimetakrylanu metylu na podłożu szklanym z warstwą ITO (tlenku indowo-cynowego).

Sposób wytworzenia warstwy polega na tym, że na podłoże szklane z ITO naniesiono warstwę roztworu polimetakrylanu metylu w chlorobenzenie o stężeniu 50 mg/ml. Następnie warstwę tę oświetlono linią światła laserowego o długości fali 10,6 mikrometra (która jest absorbowana przez szklane podłoże) pochodzącą z lasera gazowego na dwutlenku węgla. Moc lasera wynosiła 7,2W, wymiary wiązki 40 x 0,15 mm. Wiązka ta poruszała się z szybkością 2 mm/s. Otrzymana warstwa miała grubość 90 nm.

P r z y k ł a d 3

Otrzymywanie warstw polimetakrylanu metylu domieszkowanego nanocząstkami PbS na podłożu szklanym z warstwą ITO (tlenku indowo-cynowego).

Sposób wytworzenia warstwy polega na tym, że na podłoże szklane z ITO naniesiono warstwę roztworu polimetakrylanu metylu w chlorobenzenie o stężeniu 50 mg/ml z dodatkiem 25% obj. roztworu nanocząstek PbS w toluenie o stężeniu 5 mg/ml. Następnie warstwę tę oświetlono linią światła laserowego o długości fali 10,6 mikrometra (która jest absorbowana przez szklane podłoże) pochodzącą z lasera gazowego na dwutlenku węgla. Moc lasera wynosiła 7,2W, wymiary wiązki 40 x 0,15 mm. Wiązka ta poruszała się z szybkością 2 mm/s. Otrzymana warstwa miała grubość 60 nm.

P r z y k ł a d 4

Otrzymywanie warstw rozpuszczalnego fluoropolimeru na podłożu szklanym.

Sposób wytworzenia warstwy polega na tym, że na podłoże szklane naniesiono warstwy roztworu fluoropolimeru o stężeniach wagowych 1; 3 i 9%. Następnie warstwy te oświetlono linią światła laserowego o długości fali 10,6 mikrometra (która jest absorbowana przez szklane podłoże) pochodzącą z lasera gazowego na dwutlenku węgla. Moc lasera wynosiła odpowiednio 4,8; 4,8 oraz 12W, wymiary wiązki 40 x 0,15 mm. Wiązka ta poruszała się z szybkością odpowiednio 2; 2 oraz 0,5 mm/s. Otrzymane warstwy miały grubości odpowiednio 3,5; 11 i 270 nm.

P r z y k ł a d 5

Otrzymywanie warstw poli(3-heksylotiofenu) na podłożu szklanym.

Sposób wytworzenia warstwy polega na tym, że na podłoże szklane naniesiono warstwy roztworu poli(3-heksylotiofenu) w chlorobenzenie o stężeniach 5 i 10 mg/ml. Następnie warstwy tę oświetlono linią światła laserowego o długości fali 10,6 mikrometra (która jest absorbowana przez szklane podłoże) pochodzącą z lasera gazowego na dwutlenku węgla. Moc lasera wynosiła 12W, wymiary wiązki 40 x 0,15 mm. Wiązka ta poruszała się z szybkością 2 mm/s. Otrzymane warstwy miały grubości ok. 1,5 i 6 nm.

P r z y k ł a d 6

Otrzymywanie warstw PEDOT:PSS (polietylenodioksytiofen : sulfonian polistyrenu) na podłożu szklanym.

Sposób wytworzenia warstwy polega na tym, że na podłoże szklane z hydrofilową powierzchnią naniesiono warstwę zawiesiny PEDOT:PSS o stężeniu wagowym 2% w wodzie. Następnie warstwę tę oświetlono linią światła laserowego o długości fali 10,6 mikrometra (która jest absorbowana przez szklane podłoże) pochodzącą z lasera gazowego na dwutlenku węgla. Moc lasera wynosiła

12W, wymiary wiązki 24 x 0,15 mm. Wiązka ta poruszała się z szybkością 0,5 mm/s. Otrzymana warstwa miała grubość 150 nm.

P r z y k ł a d 7

Otrzymywanie warstw poli(3-heksylofenu) na podłożu z polinaftalanu etylenu (PEN).

Sposób wytworzenia warstwy polega na tym, że na podłożu PEN o grubości 125 mikrometrów naniesiono warstwę roztworu poli(3-heksylofenu) w chlorobenzenie o stężeniu 5 mg/ml. Następnie warstwę tę oświetlono linią światła laserowego o długości fali 10,6 mikrometra (która jest absorbowana przez folię PEN) pochodzącą z lasera gazowego na dwutlenku węgla. Moc lasera wynosiła 9,6W, wymiary wiązki 47 x 0,15 mm. Wiązka ta poruszała się z szybkością 4 mm/s. Otrzymana warstwa miała grubość ok. 2 nm.

P r z y k ł a d 8

Otrzymywanie warstw poli(3-heksylofenu) na podłożu poliestrowym.

Sposób wytworzenia warstwy polega na tym, że na podłożu poliestrowe o grubości 125 mikrometrów naniesiono warstwę roztworu poli(3-heksylofenu) w chlorobenzenie o stężeniu 5 mg/ml. Następnie warstwę tę oświetlono linią światła laserowego o długości fali 10,6 mikrometra (która jest absorbowana przez folię poliestrową) pochodzącą z lasera gazowego na dwutlenku węgla. Moc lasera wynosiła 9,6W, wymiary wiązki 47 x 0,15 mm. Wiązka ta poruszała się z szybkością 4 mm/s. Otrzymana warstwa miała grubość ok 2 nm.

P r z y k ł a d 9

Otrzymywanie warstw poli(3-heksylofenu) na podłożu z politereftalanu etylenu (PET).

Sposób wytworzenia warstwy polega na tym, że na podłożu PET o grubości 125 mikrometrów naniesiono warstwę roztworu poli(3-heksylofenu) w chlorobenzenie o stężeniu 5 mg/ml. Następnie warstwę tę oświetlono linią światła laserowego o długości fali 10,6 mikrometra (która jest absorbowana przez folię PET) pochodzącą z lasera gazowego na dwutlenku węgla. Moc lasera wynosiła 12W, wymiary wiązki 40 x 0,15 mm. Wiązka ta poruszała się z szybkością 2 mm/s. Otrzymana warstwa miała grubość 6 nm.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania cienkich i ultra cienkich warstw polimerów na podłożach stałych **znamienny tym**, że na podłożu w szczególności szkło, kwarc, szkło z warstwą ITO, folie polimerowe oraz mika nanosi się warstwę roztworu polimeru lub zawiesiny polimeru i następnie wytwarza się warstwę stałą za pomocą światła laserowego tworzącego linię o jednorodnym natężeniu światła, przy czym linia ta przesuwa się w kierunku prostopadłym do swojej osi, co prowadzi do obniżenia napięcia powierzchniowego w warstwie roztworu polimeru lub zawiesiny polimeru, odpływu nadmiaru roztworu polimeru lub zawiesiny polimeru i pozostawienia jego cienkiej warstwy, następnie odparowywania rozpuszczalnika z pozostałej cienkiej warstwy roztworu polimeru lub zawiesiny polimeru i jej wysuszenia.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że stosuje się światło laserowe o długości fali przypadającej na pasmo absorpcji podłoża, na które nanoszona jest warstwa polimeru.
3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że stosuje się światło laserowe o długości fali nie powodującej degradacji polimeru.
4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że wiązka światła laserowego jest ukształtowana w linię o długości większej lub równej szerokości podłoża.
5. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że natężenie światła na całej długości linii jest jednakowe.
6. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że natężenie światła i szybkość przesuwu są tak dobrane aby temperatura podłoża nie przekraczała temperatury degradacji nanoszonego polimeru jak i podłoża.
7. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że stosuje się rozpuszczalniki o tak dobranej lotności, aby warstwa roztworu nie ulegała wyschnięciu zanim podłożo zostanie podgrzane światłem lasera.
8. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że nanosi się warstwę roztworu mieszaniny polimerów.

9. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że nanosi się warstwę polimeru domieszkowanego związkami niskocząsteczkowymi.
10. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że nanosi się warstwę polimeru domieszkowanego nanocząstkami.
11. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że nanosi się warstwę zawiesiny polimeru lub mieszaniny polimerów.