

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **230245**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **418951**

(22) Data zgłoszenia: **01.10.2016**

(51) Int.Cl.

B29D 7/00 (2006.01)

B29D 7/01 (2006.01)

B29C 43/00 (2006.01)

B29C 43/02 (2006.01)

B29C 43/22 (2006.01)

B29C 43/46 (2006.01)

(54) **Urządzenie i sposób wytwarzania warstw polimerowych
o zadanej strukturze przestrzennej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

09.04.2018 BUP 08/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.10.2018 WUP 10/18

(73) Uprawniony z patentu:

UNIwersytet Jagielloński, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

KAMIL AWSIUK, Kraków, PL

JAKUB RYSZ, Czernichów, PL

MATEUSZ MARZEC, Kraków, PL

ANDRZEJ BUDKOWSKI, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Rafał Witek

PL 230245 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest urządzenie i sposób wytwarzania warstw polimerowych o zadanej strukturze przestrzennej z zastosowaniem pola elektrycznego. Struktura warstw polimerowych silnie wpływa na właściwości fizyko-chemiczne, np. elektro-optyczne w przypadku jednoskładnikowych warstw polimerów sprzężonych, czy fotoniczne, elektro-optyczne i zwilżalność w przypadku kompozytów polimerowych. Dlatego też urządzenie i sposób według przedmiotowego wynalazku znajdują zastosowanie w produkcji wielkopowierzchniowych urządzeń „plastikowej” elektroniki i ogniw słonecznych, powierzchni antyodbiwojących, 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 otrzymanej 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 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 przesuwany jest 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 poliofeny 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 krystalic. 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 antyodbiwojących) 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 danego 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 pieczęć 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 pieczęćki 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 zeszczenia 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. Wskutek tego pole elektryczne było skierowane równoległe do podłoża, a warstwa polimerowa ulegała modyfikacji tylko w niewielkim obszarze pomiędzy elektrodami.

Problemem technicznym stawianym przed niniejszym wynalazkiem jest zaproponowanie takiego sposobu i urządzenia do wytwarzania warstw polimerowych, które pozwolą na wytwarzanie warstw polimerowych o zadanej strukturze przestrzennej już w trakcie nanoszenia warstwy bez dodatkowych etapów technologicznych. 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 oraz zapewniały korzyści ekonomiczne. Nieoczekiwanie, wspomniane problemy techniczne rozwiązał prezentowany wynalazek.

Pierwszym przedmiotem wynalazku jest urządzenie do wytwarzania warstw polimerowych o zadanej strukturze przestrzennej charakteryzujące się tym, że zawiera przesuw liniowy, walec rozciągający warstwę polimerową, platformę na podłoże, układ regulacji wysokości walca, układ kontroli wysokości walca i skręcenia walca względem podłoża oraz sterowane źródło napięcia, przy czym na walcu osadzona jest co najmniej jedna elektroda metaliczna, podłoże, na które nanoszona jest warstwa polimerowa, przewodzi prąd elektryczny, a w trakcie nanoszenia warstw polimerowych na podłoże pomiędzy co najmniej jedną elektrodą metaliczną a podłożem przykładane jest napięcie elektryczne ze sterowanego źródła napięcia.

W korzystnej realizacji wynalazku platforma na podłoże umieszczona jest na przesuwie liniowym, który zapewnia przemieszczenie liniowe podłoża względem nieruchomego walca.

W kolejnej korzystnej realizacji wynalazku układ regulacji wysokości walca stanowi śrubę mikrometryczną.

W następnej korzystnej realizacji wynalazku układ kontroli wysokości walca zawiera laser, detektor oraz walec zamontowany do szkiełka, przy czym elementy te rozmieszczone są w taki sposób, że laser emituje rozciągniętą wiązkę światła skierowaną na szkiełko połączone z walcem, a wiązka odbita od szkiełka trafia na detektor.

Korzystnie platforma na podłożu posiada układ regulacji pochyłu w co najmniej jednej płaszczyźnie, korzystnie w trzech płaszczyznach.

Równie korzystnie walec zamontowany jest do platformy walca, posiadającej układ regulacji pochyłu w co najmniej dwóch płaszczyznach, korzystnie w trzech płaszczyznach.

Jeszcze korzystniej urządzenie jest umieszczone na platformie urządzenia osadzonej na trzech nogach poziomujących.

W korzystnej realizacji wynalazku walec wykonany jest z materiału izolatora, korzystnie ze szkła.

W kolejnej korzystnej realizacji wynalazku na walcu osadzona jest co najmniej jedna elektroda odpowiadająca pożądanemu wzorowi tworzonemu w warstwach polimerowych i jest korzystnie wykonana ze złota.

W następnej korzystnej realizacji wynalazku sterowane źródło napięcia generuje napięcie elektryczne stałe lub zmienne w czasie o przebiegach prostokątnych, sinusoidalnych, trójkątnych, z zadaną częstotliwością i amplitudą.

Drugim przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania warstw polimerowych o zadanej strukturze przestrzennej, obejmujący następujące etapy:

- a) przygotowuje się roztwór polimeru na warstwę polimerową,
- b) zapewnia się podłożu na warstwę polimerową,
- c) dozjuje się roztwór polimeru pomiędzy podłożem a walcem rozciągającym warstwę polimerową,
- d) rozciąga się warstwę polimerową zapewniając przesuw liniowy podłoża i/lub walca,

przy czym podczas rozciągania warstwy polimerowej kontroluje się prędkość przesuwu, przyspieszenie, wysokość i przechył walca nad podłożem, charakteryzujący się tym, że walec posiada napyłoną co najmniej jedną elektrodę metaliczną, a podłożu przewodzi prąd elektryczny i podczas rozciągania warstwy polimerowej przykłada się napięcie elektryczne pomiędzy co najmniej jedną elektrodę metaliczną a podłożu.

Korzystnie roztwór na warstwę polimerową stanowi mieszaninę polimerów.

W korzystnej realizacji wynalazku walec posiada napyłone dwie lub więcej elektrod metalicznych, a podczas rozciągania warstwy polimerowej przykłada się napięcie elektryczne pomiędzy elektrody metaliczne na walcu oraz podłożu.

W kolejnej korzystnej realizacji wynalazku przykładane podczas rozciągania warstwy polimerowej napięcie elektryczne stanowi stałe napięcie elektryczne lub zmienne napięcie elektryczne o wartości z zakresu od -30V do 30V o przebiegu prostokątnym, sinusoidalnym, trójkątnym z zadaną częstotliwością, korzystnie wynoszącą 1 Hz.

W następnej korzystnej realizacji wynalazku roztwór polimerów w chlorobenzenu o koncentracji 15 mg/ml na warstwę polimerową stanowi mieszanina RP3HT i PEG-PCL w stosunku wagowym od 40:60 do 60:40, mieszanina RP3HT i PMMA w stosunku wagowym 50:50 lub mieszanina PQT12 i PEG-PCL w stosunku wagowym 50:50.

Przedstawiony sposób tworzenia wzorów w warstwach polimerowych zakłada wykorzystanie pola elektrycznego skierowanego prostopadle do powierzchni warstwy w celu wytworzenia warstw polimerowych o zadanej strukturze. Głównym atutem prezentowanego rozwiązania jest możliwość wytworzenia warstwy polimerowej z precyzyjnie określoną strukturą już na etapie tworzenia warstwy, redukując tym samym liczbę dodatkowych etapów technologicznych. 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 kryształitów, 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. W odróżnieniu od sposobów znanych ze stanu techniki sposób tworzenia warstw polimerowych nie wymaga żadnych dodatkowych etapów, tak jak w przypadku

użycia metod litograficznych, czy przygotowania dwuwarstwy polimerowej, co usprawnia proces technologiczny i świadczy o jego zaletach ekonomicznych.

Przykładowe realizacje wynalazku zaprezentowano na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia schematycznie urządzenie do wytwarzania warstw polimerowych o zadanej strukturze przestrzennej według jednej realizacji niniejszego wynalazku w rzucie aksonometrycznym, fig. 2 przedstawia schematycznie elementy konstrukcyjne urządzenia z fig. 1, pozwalające na kontrolę wysokości walca nad powierzchnią próbki, jak również wygięcia walca względem powierzchni próbki, fig. 3 a), b), c) przedstawiają schematyczną reprezentację różnego ułożenia 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. 4 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. 5 a) – e) przedstawiają obrazy AFM ujawniające wpływ pola elektrycznego na separację faz w różnych mieszaninach polimerów, fig. 6 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. 7 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, natomiast fig. 8 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.

P r z y k ł a d 1 – opis urządzenia do wytwarzania warstw polimerowych o zadanej strukturze przestrzennej

Urządzenie do wytwarzania warstw polimerowych o zadanej strukturze przestrzennej, z wykorzystaniem pola elektrycznego do modyfikacji struktury warstw polimerowych w trakcie ich wytwarzania, jak również do tworzenia wzorów obszarów o różnej strukturze, według jednego przykładu realizacji niniejszego wynalazku zostało schematycznie przedstawione na figurze 1. Głównym komponentem urządzenia jest przesuw liniowy 1 pozwalający na poruszanie próbką względem nieruchomego walca 3 w wyniku czego następuje rozciąganie warstwy polimerowej. Przesuw liniowy 1 pozwala na dobór odpowiedniej prędkości, jak również przyspieszenia. Drugim ważnym komponentem przedmiotowego urządzenia do wytwarzania warstw polimerowych o zadanej strukturze przestrzennej jest uchwyt 2 pozwalający na zamontowanie walca 3 rozciągającego warstwę. W celu uzyskania jednorodnej warstwy na jak największej powierzchni niezwykle istotne jest odpowiednie ułożenie walca 3 rozciągającego warstwę względem powierzchni próbki, jak również wypoziomowanie całego układu. W tym celu zastosowano szereg elementów pozwalających na odpowiednie ustawienie poszczególnych komponentów urządzenia. Śruba mikrometryczna 9 pozwala na ustawienie walca 3 na odpowiedniej wysokości nad próbką z dokładnością do kilku μm . Pierwsza platforma 8 pozwala z kolei na skorygowanie pochyłu próbki, tak że walec 3 na całej jej długości porusza się na stałej wysokości. Druga platforma 10 pozwala natomiast na korekcję przechyłu walca 3, tak żeby był on równoległy do powierzchni próbki. Całe urządzenie zostało dodatkowo umieszczone na trzeciej platformie 11 z zamontowanymi trzema śrubami, pozwalającymi na wypoziomowanie urządzenia do wytwarzania warstw polimerowych o zadanej strukturze przestrzennej według niniejszego wynalazku.

W celu kontroli wysokości walca 3 nad powierzchnią próbki, jak również w celu korekcji jego przechyłu, zastosowano znany m.in. z mikroskopii sił atomowych (ang. atomie force microscopy, AFM) 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 walca 3 (zaprezentowanym schematycznie na fig. 2) została użyta rozciągnięta wiązka światła generowana z lasera 6 (a nie punktowa, jak w znanych układach AFM), przy czym dodatkowo walec 3 rozciągający warstwę nie jest połączony z giętką belką, lecz ze sztywnym szkiełkiem 5. Cały układ kontroli wysokości obejmuje uchwyt 2, walec 3, pręt zakończony kulką 4, szkiełko 5, laser 6, uchwyt z kamerą 7, a całość zamontowana jest do

platformy 10. Szkiełko 5 z przyklejonym walcem 3 zamontowane jest w uchwycie 2 przy użyciu szklanego pręta zakończonych kulką 4. Taki montaż pozwala na ruch walca 3 ze szkiełkiem 5 nie tylko w kierunku wertykalnym (względem urządzenia), ale również na skręcenie, co jest istotne w trakcie ustawiania walca 3 równoległe do powierzchni próbki, tak aby na całej jego długości był w jednakowej odległości nad powierzchnią próbki.

Zasada działania układu kontroli wysokości walca 3 polega na detekcji rozciągłej wiązki pochodzącej z lasera 6, odbitej od powierzchni szkiełka 5, na którym zamontowany jest walec 3. Wiązka lasera jest śledzona przez detektor 7 w postaci kamery, zamontowanej w uchwycie. Jeżeli walec 3 jest ułożony równoległe do powierzchni próbki w momencie jego kontaktu z powierzchnią dotyka on próbkę całą swoją długością i w efekcie, przy dalszym zbliżaniu uchwytu 2 do powierzchni próbki, następuje ruch walca 3 do góry (bez skręcania), co jest obserwowane na detektorze 7 jako przemieszczenie całej wiązki lasera. W przypadku, gdy walec 3 nie jest ułożony równoległe do powierzchni, w momencie jego zbliżania najpierw jeden z jego końców (prawy lub lewy) ma kontakt z próbką, co powoduje skręcenie walca 3 ze szkiełkiem 5. W wyniku tego następuje skręcenie wiązki lasera. Kontynuując zbliżanie uchwytu 2 z walcem 3 do powierzchni próbki w pewnym momencie drugi koniec walca 3 dotyka powierzchni próbki (następuje wyrównanie walca 3 względem próbki) w wyniku czego cały element podnosi się, tak jak w przypadku równoległego ułożenia walca 3 względem powierzchni próbki. Odpowiedni algorytm zaimplementowany w sterowniku układu kontroli wysokości walca 3 rejestruje położenie całej odbitej wiązki lasera 6, jak również położenie wiązki odbitej od prawego i lewego końca szkiełka 5 z zamontowanym walcem 3. Śledząc zmiany tych trzech sygnałów możliwa jest detekcja niewłaściwego ułożenia walca 3 względem powierzchni próbki, jak również ustawienie odpowiedniej wysokości walca 3 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 walca 3 jest ułożony wyżej, jak również, gdy walec 3 jest ustawiony równoległe (b, e, h) do powierzchni próbki.

Poprzez analizę przebiegu położenia wiązki lasera na kamerze 7 w funkcji odległości można wyróżnić trzy główne etapy: I) walec 3 znajduje nad powierzchnią próbki, II) jeden z końców walca 3 dotyka próbki, III) drugi z końców walca 3 dotyka próbki i cały walec 3 leży na powierzchni próbki.

W etapie I nie obserwuje się zmian położenia wiązki lasera na kamerze 7 wraz ze zbliżaniem się do powierzchni próbki. W momencie, gdy jeden z końców walca 3 zaczyna dotykać próbki (etap II), walec 3 wraz ze szkiełkiem 5 zaczyna przekreślać się w uchwycie 2 (figura 3 a), c)). W wyniku tego obserwuje się zmianę położenia wiązki lasera na kamerze 7 (figura 3 d), f)). Co więcej z powodu skręcenia walca 3 obserwuje się różnicę w położeniach wiązki lasera odbitej od lewego i prawego końca szkiełka 5 z zamontowanym walcem 3 (figura 3 g), i)). Gdy drugi koniec walca 3 dotknie próbki (etap III) można zaobserwować kolejną zmianę położenia wiązki lasera na kamerze 7 (figura 3 d), f)) i w tym momencie cały walec 3 opiera się na powierzchni próbki. Kontynuując obniżanie uchwytu 2 z walcem 3 zaczyna się on podnosić, a różnica pomiędzy położeniem wiązki lasera odbitej od lewego i prawego końca szkiełka 5 z zamontowanym walcem 3 jest stała (figura 3 g), i)). W przypadku, gdy walec 3 jest skręcony względem powierzchni próbki zaobserwować można dwa „załamania” w sygnale przedstawiającym położenie wiązki lasera na kamerze 7 rejestrowanej w funkcji wysokości, jak również widoczny jest wyraźny skok w różnicy pomiędzy położeniami wiązki lasera odbitej od lewego i prawego końca szkiełka 5 z zamontowanym walcem 3. Gdy walec 3 jest równoległy do podłoża oba jego końce dotykają równocześnie powierzchni próbki (walec 3 dotyka próbki całą swoją długością) nie powodując jego skręcenia. Jest to obserwowane jako jedno „zagięcie” sygnału prezentującego położenie wiązki lasera na kamerze 7 rejestrowanej w funkcji wysokości (fig. 3 e)), a różnica pomiędzy położeniami wiązki lasera odbitej od lewego i prawego końca szkiełka 5 z zamontowanym walcem 3 nie wykazuje wyraźnego skoku (fig. 3 h)). Prezentowany układ kontroli wysokości walca 3 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 walcem 3 (brak równoległości obu powierzchni) z dokładnością do $0,1^\circ$.

W urządzeniu do wytwarzania warstw polimerowych ze wzorami walec 3 rozciągający warstwę polimerową jest wykonany ze szkła. Nie stanowi to jednak ograniczenia, a specjalista w dziedzinie rutynowo będzie w stanie zastosować inne rodzaje materiałów na walec 3, bez odchodzenia od istoty niniejszego wynalazku. Na powierzchni walca 3 napyłona jest warstwa złota służąca jako elektroda. Również w tym przypadku sposób naniesienia warstwy metalicznej, jak również materiał elektrody, nie stanowią ograniczenia niniejszego wynalazku. Stosując techniki litograficzne lub maski na powierzchni walca 3 możliwe jest wytworzenie elektrod o różnym zadanym kształcie. W urządzeniu do wytwarzania

wzorów w warstwach polimerowych pomiędzy przewodzącą próbkę a elektrody wykonane na walcu 3 przykładana jest różnica napięć, w wyniku czego powstaje pole elektryczne skierowane prostopadle do podłoża. W alternatywnej realizacji urządzenia do wytwarzania wzorów w warstwach polimerowych na walcu 3 może zostać wytworzona większa liczba odizolowanych od siebie elektrod (np. dwie, trzy), a różnica napięć może zostać przyłożona również pomiędzy elektrody wytworzone na walcu 3.

Do opisanego powyżej urządzenia do wytwarzania warstw polimerowych o zadanej strukturze przestrzennej wprowadza się przewodzące prąd elektryczny podłoże (np. szkło z naniesioną warstwą ITO), które umieszcza się na platformie 8, osadzonej na przesuwie liniowym 1. Dzięki platformie 11 umieszczonej na trzech nogach poziomujących możliwe jest wypoziomowanie całego urządzenia. Dodatkowe poziomowanie zapewnia platforma 8 wyposażona w układ regulacji pochyłu w co najmniej w jednej płaszczyźnie, korzystnie w trzech płaszczyznach. Podobnie platforma 10 walca 3 wyposażona jest też w układ regulacji pochyłu w co najmniej dwóch płaszczyznach (korzystnie w trzech płaszczyznach), do której przymocowany jest sztywno uchwyt na szkiełko 5 z prętem 4 i walcem 3 z naporowanymi elektrodami metalicznymi. Po wypoziomowaniu układu wprowadza się mieszaninę polimerów pomiędzy podłoże a walec 3 i następnie, zapewniając przemieszczenie liniowe poprzez przesuw liniowy 1, rozciąga się warstwę polimeru. Chcąc zmodyfikować warstwę polimeru, tj. wytworzyć pożądany wzór w tej warstwie, podczas rozciągania warstwy polimerowej, pomiędzy elektrodę metaliczną na walcu 3 a przewodzące podłoże, przykładana się kontrolowane napięcie elektryczne pochodzące ze sterowanego źródła napięcia. Włączanie/wyłączanie napięcia elektrycznego oraz zastosowanie odpowiednich przebiegów napięciowych powoduje lokalną modyfikację struktury warstwy polimerowej i nadanie mużądanego wzoru. Grubość i jednorodność wytwarzanej warstwy polimerowej zmienia się poprzez zapewnienie odpowiedniej odległości i skręcenie walca 3 w stosunku do podłoża oraz poprzez kontrolę prędkości i przyspieszenia przemieszczania liniowego podłoża.

P r z y k ł a d 2 – przykładowe realizacje zaprezentowane dla tworzenia 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 3 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 elipsometrii spektralnej dostarczającej informacji o współczynniku załamania światła n oraz współczynniku ekstynkcji k . Wykresy prezentowane na figurze 4 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 elektro-optycznymi.

P r z y k ł a d 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-heksylotiofen-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 polimetakrylan 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. 5 a) - c)), RP3HT i PMMA (fig. 5 d)), oraz PQT12 i PEG-PCL (fig. 5 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 chlorobenzenu. 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. 5 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. 5a) - 5b)) wszystkie obrazy poza fig. 5 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. 5 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 fizykochemicznych podłoża powoduje modyfikację jego oddziaływań z mieszaniną prowadząc do innego przebiegu procesów separacji faz i formowania się warstwy, umożliwiając kontrolowaną podłożem zmianę struktury z lamelarnej 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 3 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. 5 a)). A więc za pomocą pola elektrycznego można modyfikować, tak jak podłożem, strukturę z lamelarnej do poprzecznej domenowej.

Przy odpowiednio dobranym składzie mieszanin polimerów, likwidacja struktury lamelarnej 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 lamelarnej 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 rys. 5 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 lamelarnej 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 lamelarnej 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. 5 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. 5 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. 5 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 3 elektrod o różnych kształtach. W tym celu, wykorzystując odpowiednio spreparowaną maskę, naparowano na szklanym walcu 3 trzy złote elektrody, rozdzielone przerwami o rozmiarach ok. 1 mm. Kształt naparowanych elektrod przedstawiono na figurze 6 a), prezentując zdjęcie walca 3 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 chlorobenzenu ($C_p = 15$ mg/ml) włączając napięcie elektryczne na dwóch obszarach w trakcie rozciągania warstwy polimerowej. Zdjęcia próbki przedstawione na figurze 6 b) ujawniają trzy obszary: dwa, w których pole elektryczne było przyłożone pomiędzy uziemioną próbkę a walec 3 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. 7 a) i e)) jak również obrazy AFM (fig. 7 b) - d)) wyraźnie prezentują odmienną strukturę obszarów warstwy polimerowej. Otrzymane obrazy fig. 7 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 3 posiadający strukturę elektrod przedstawioną na fig. 6 a), 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 6 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 3 elektrod z wykorzystaniem pola zmiennego w czasie. W tym celu, wykorzystując maskę naparowano na szklanym walcu 3 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 chlorobenzenu ($C_p = 15$ mg/ml). Zdjęcie tak wytworzonej warstwy polimerowej (figura 8 a)) ukazuje różne obszary powstałe pod wpływem zmiennego pola elektrycznego. Zdjęcie z mikroskopii fluorescencyjnej (figura 8 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 do wytwarzania warstw polimerowych o zadanej strukturze przestrzennej, **znamiennie tym**, że zawiera przesuw liniowy (1), walec (3) rozciągający warstwę polimerową, platformę (8) na podłożu, układ regulacji wysokości walca (9), układ kontroli wysokości i skręcenia walca względem podłoża oraz sterowane źródło napięcia, przy czym na walcu (3) osadzona jest co najmniej jedna elektroda metaliczna, podłożu, na które nanoszona jest warstwa polimerowa, przewodzi prąd elektryczny, a w trakcie nanoszenia warstw polimerowych na podłożu pomiędzy co najmniej jedną elektrodą metaliczną a podłożem przykładane jest napięcie elektryczne ze sterowanego źródła napięcia.
2. Urządzenie według zastr. 1, **znamiennie tym**, że platforma (8) na podłożu umieszczona jest na przesuwie liniowym (1), który zapewnia przemieszczenie liniowe podłoża względem nieruchomego walca (3).
3. Urządzenie według zastr. 1 albo 2, **znamiennie tym**, że układ regulacji wysokości walca (9) stanowi śrubę mikrometryczną.
4. Urządzenie według któregośkolwiek z zastr. od 1 do 3, **znamiennie tym**, że układ kontroli wysokości walca zawiera laser (6), detektor (7), walec (3) zamontowany do szkiełka (5), przy czym elementy te rozmieszczone są w taki sposób, że laser (6) emituje rozciągniętą wiązkę światła skierowaną na szkiełko (5) połączone z walcem (3), a wiązka odbita od szkiełka (5) trafia na detektor (7).
5. Urządzenie według któregośkolwiek z zastr. od 1 do 4, **znamiennie tym**, że platforma (8) na podłożu posiada układ regulacji pochyłu w co najmniej jednej płaszczyźnie, korzystnie w trzech płaszczyznach.
6. Urządzenie według któregośkolwiek z zastr. od 1 do 5, **znamiennie tym**, że walec (3) zamontowany jest do platformy walca (10), posiadającej układ regulacji pochyłu w co najmniej dwóch płaszczyznach, korzystnie w trzech płaszczyznach.
7. Urządzenie według któregośkolwiek z zastr. od 1 do 6, **znamiennie tym**, że jest umieszczone na platformie (11) urządzenia osadzonej na trzech nogach poziomujących.
8. Urządzenie według któregośkolwiek z zastr. od 1 do 7, **znamiennie tym**, że walec (3) wykonany jest z materiału izolatora, korzystnie ze szkła.
9. Urządzenie według któregośkolwiek z zastr. od 1 do 8, **znamiennie tym**, że na walcu (3) osadzona jest co najmniej jedna elektroda odpowiadająca pożądanemu wzorowi tworzonemu w warstwach polimerowych i jest korzystnie wykonana ze złota.
10. Urządzenie według któregośkolwiek z zastr. od 1 do 9, **znamiennie tym**, że sterowane źródło napięcia generuje napięcie elektryczne stałe lub zmienne w czasie o przebiegach prostokątnych, sinusoidalnych, trójkątnych z zadaną częstotliwością i amplitudą.
11. Sposób wytwarzania warstw polimerowych o zadanej strukturze przestrzennej obejmujący następujące etapy:
 - a) przygotowuje się roztwór polimeru na warstwę polimerową,
 - b) zapewnia się podłożu na warstwę polimerową,
 - c) dozuje się roztwór polimeru pomiędzy podłożu a walec (3) rozciągający warstwę polimerową,
 - d) rozciąga się warstwę polimerową zapewniając przesuw liniowy podłoża i/lub walca (3), przy czym podczas rozciągania warstwy polimerowej kontroluje się przyspieszenie oraz prędkość przesuwu, wysokość i przechył walca (3) nad podłożem, **znamiennie tym**, że walec (3) posiada napyloną co najmniej jedną elektrodę metaliczną, a podłożu przewodzi prąd elektryczny i podczas rozciągania warstwy polimerowej przykładane jest napięcie elektryczne pomiędzy co najmniej jedną elektrodę metaliczną a podłożu.

12. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że roztwór na warstwę polimerową stanowi mieszanina polimerów.
13. Sposób według zastrz. 11 albo 12, **znamienny tym**, że walec (3) posiada napyłone dwie lub więcej elektrod metalicznych, a podczas rozciągania warstwy polimerowej przykłada się napięcie elektryczne pomiędzy elektrody metaliczne na walcu (3) oraz podłoże.
14. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. od 11 do 13, **znamienny tym**, że przykładane podczas rozciągania warstwy polimerowej napięcie elektryczne stanowi stałe napięcie elektryczne lub zmienne napięcie elektryczne o wartości z zakresu od -30 V do 30 V, o przebiegu prostokątnym, sinusoidalnym, trójkątnym z zadaną częstotliwością, wynoszącą korzystnie 1 Hz.
15. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. od 11 do 14, **znamienny tym**, że roztwór polimerów w chlorobenzenu o koncentracji 15 mg/ml na warstwę polimerową stanowi mieszanina RP3HT i PEG-PCL w stosunku wagowym od 40:60 do 60:40, mieszanina RP3HT i PMMA w stosunku wagowym 50:50 lub mieszanina PQT12 i PEG-PCL w stosunku wagowym 50:50.

Rysunki

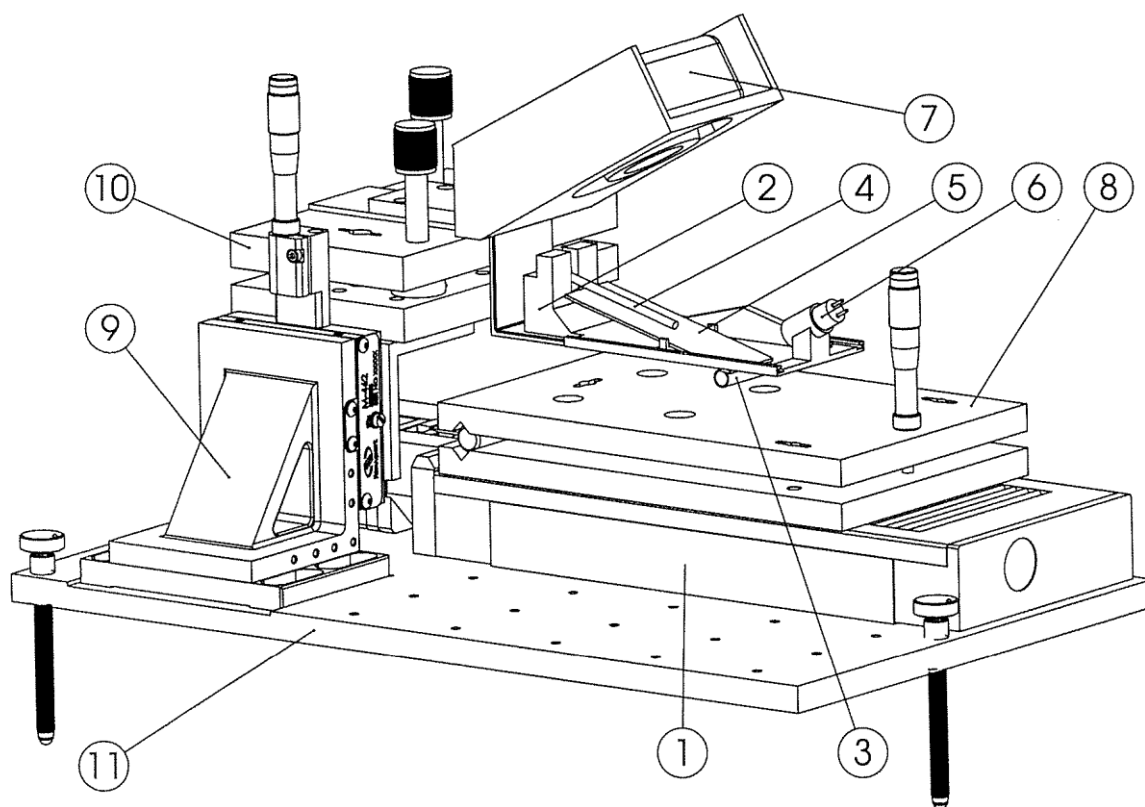


Fig. 1

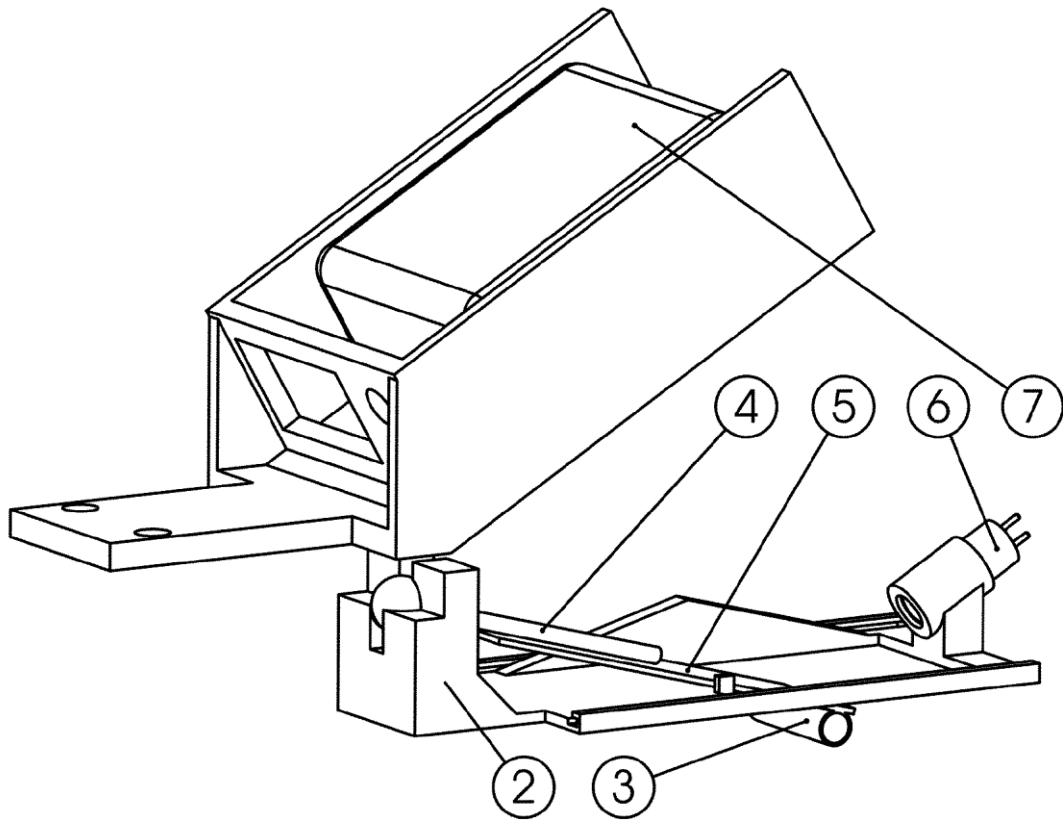


Fig. 2

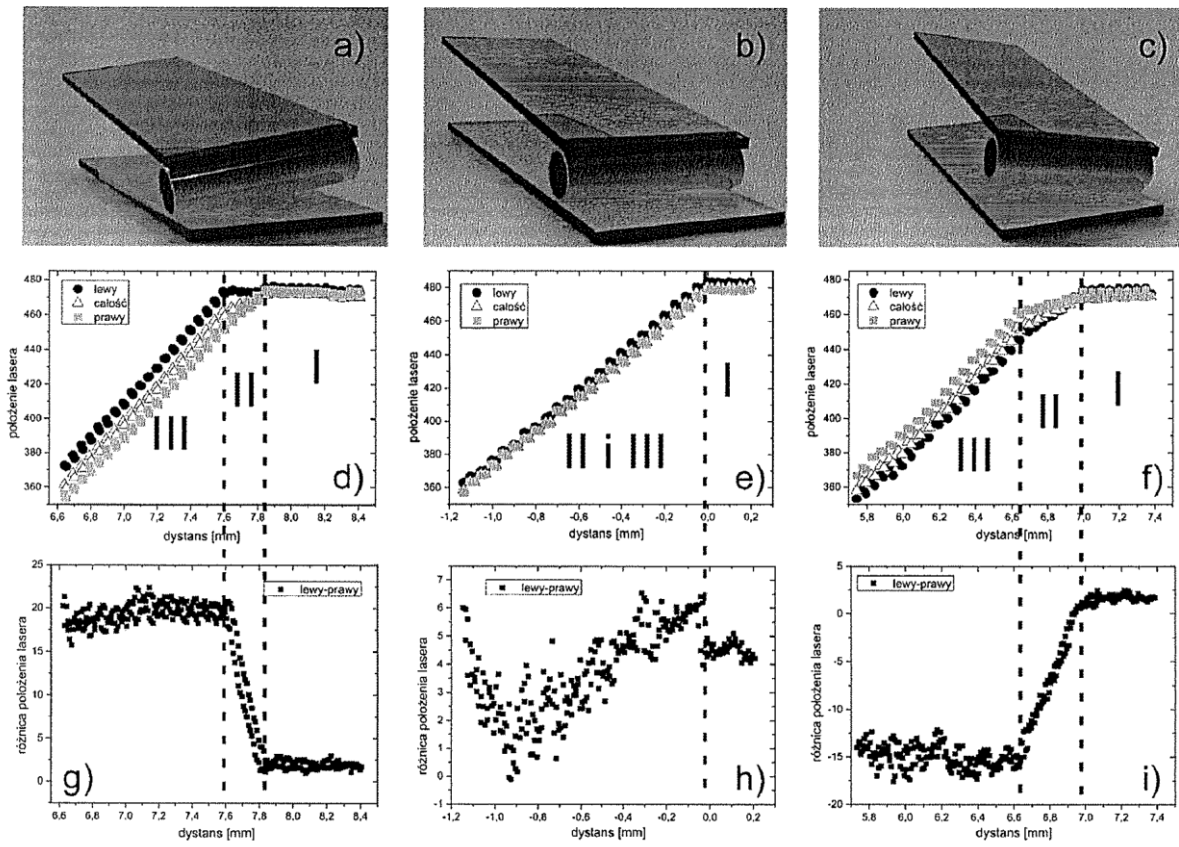


Fig. 3

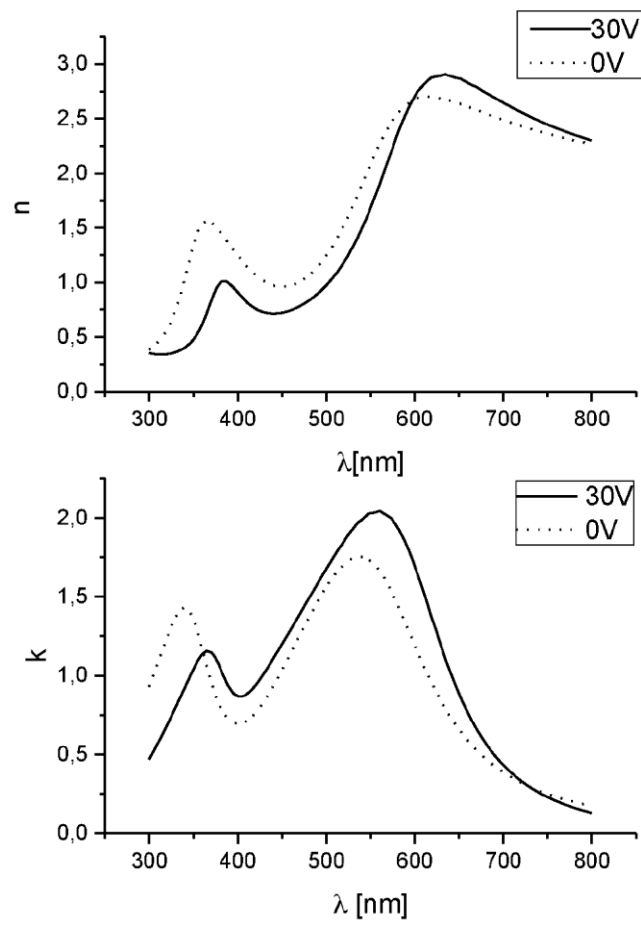
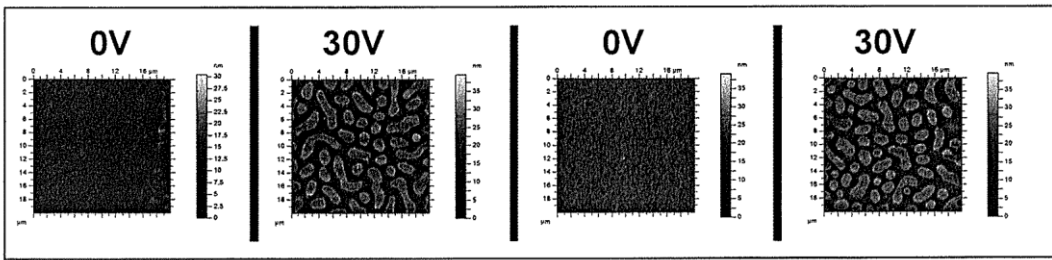
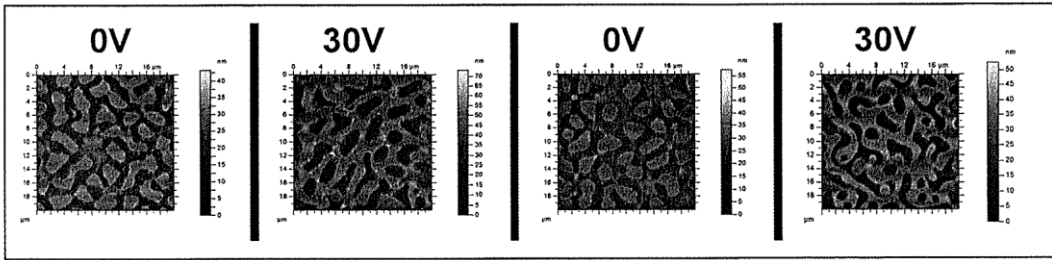


Fig. 4

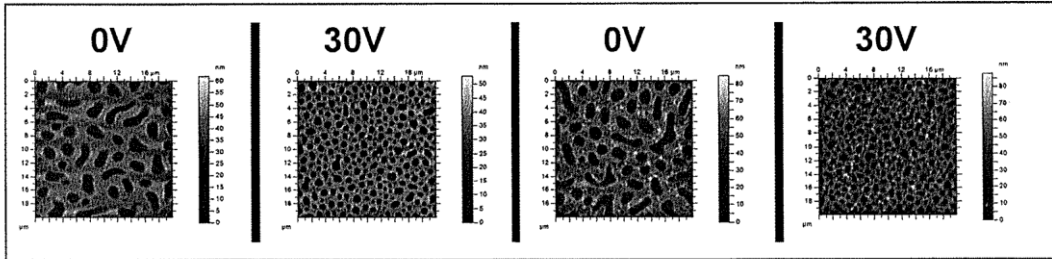
a) RP3HT+PEG-PCL (50:50)



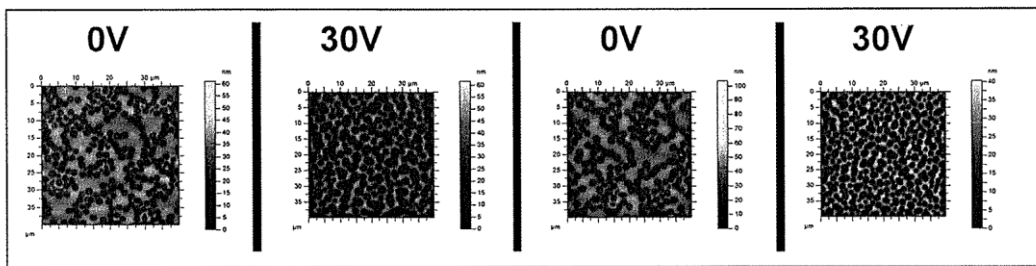
b) RP3HT+PEG-PCL (55:45)



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



d) RP3HT+PMMA (50:50)



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

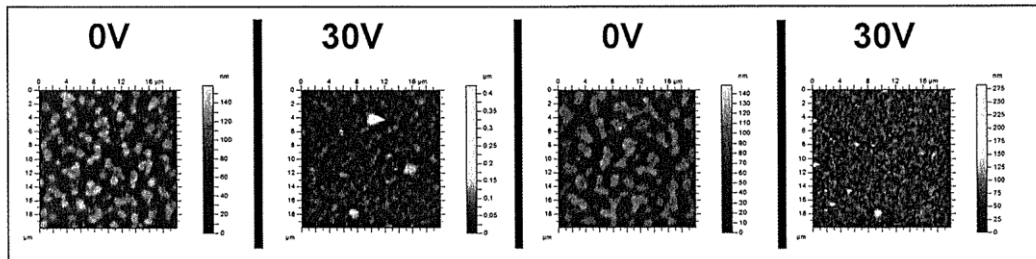


Fig. 5

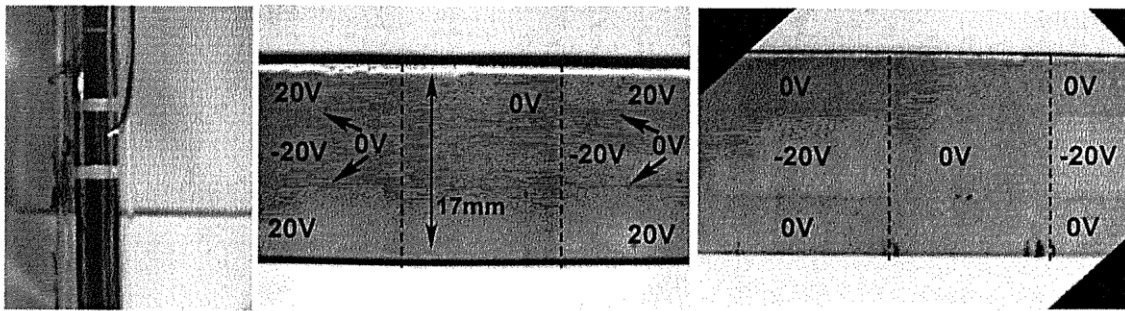


Fig. 6

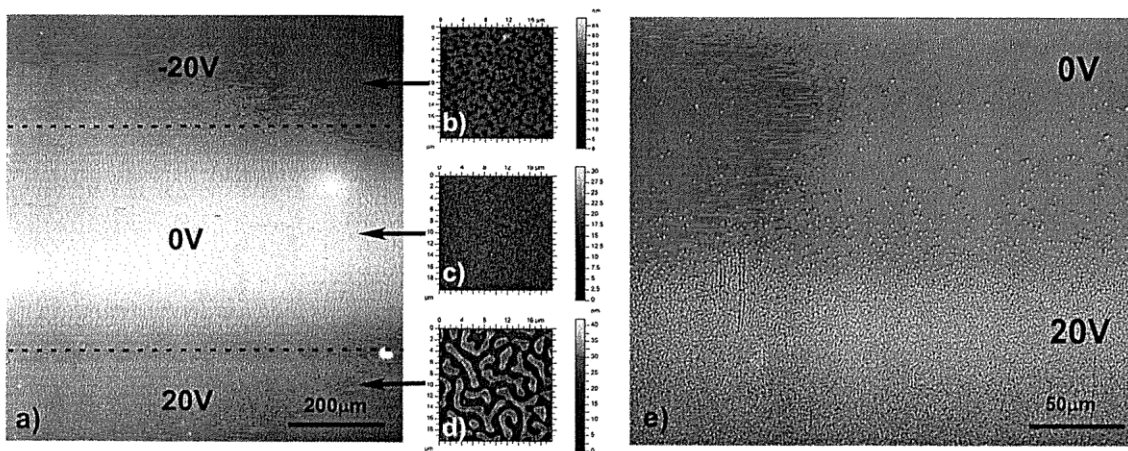


Fig. 7

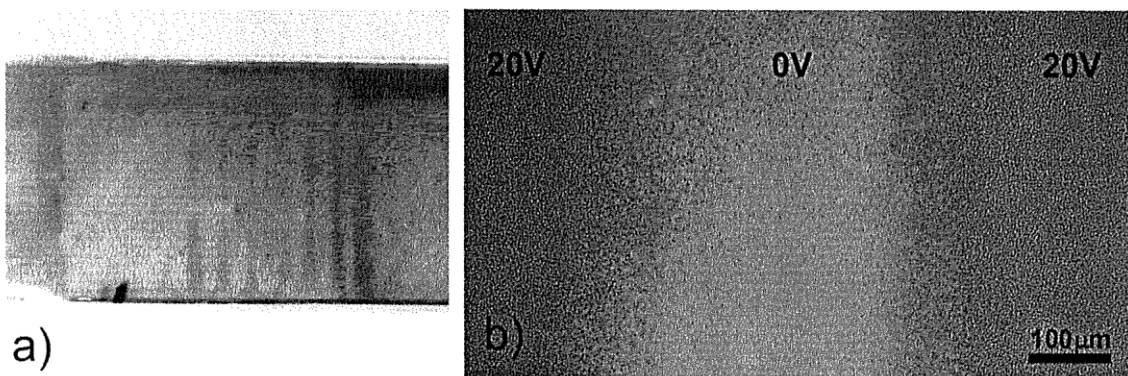


Fig. 8