

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **234389**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **423691**

(51) Int.Cl.
C23C 18/14 (2006.01)
C23C 4/02 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **04.12.2017**

(54) **Urządzenie i sposób prowadzenia reakcji fotochemicznej w przesuwanym menisku**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
17.06.2019 BUP 13/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
28.02.2020 WUP 02/20

(73) Uprawniony z patentu:
UNIwersytet Jagielloński, Kraków, PL
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL

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

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Rafał Witek

PL 234389 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest metoda i urządzenie do prowadzenia reakcji fotochemicznej w menisku przesuwanym po powierzchni próbki. Urządzenie i metoda znajdują zastosowanie do otrzymywania struktur o kontrolowanym kształcie na płaszczyźnie jak i grubości oraz szerokości, osadzanych na różnego rodzaju podłożach (przewodzących i nieprzewodzących). Struktury w postaci np. ścieżek mogą być wykonane z materiałów nieorganicznych (np. złoto czy srebro) jak i organicznych.

Klasyczne metody nanoszenia ścieżek, np. przewodzących, obejmują złożony tok postępowania: przygotowanie projektu ścieżek, przygotowanie wzoru maski, transfer na płytkę PCB, wytrawianie ścieżek, czyszczenie płytek po trawieniu. Jest to zatem proces czaso-, materiało- i energochłonny. Z tego względu poszukuje się innych, niskokosztowych, metod tworzenia struktur powierzchniowych. Co raz powszechniej są stosowane metody druku z zastosowaniem drukarek atramentowych. Wymagają one jednak zastosowania specjalnych tuszy, przygotowanych z myślą o konkretnym podłożu i zastosowaniu. Szczególne znaczenie mają ścieżki metaliczne, uzyskiwane z dobrze przewodzących materiałów (np. srebro czy złoto), oraz materiałów organicznych. Tego rodzaju struktury powinny być uzyskiwane w sposób kontrolowany, najlepiej z łatwych do przygotowania roztworów zawierających osadzany substrat. Innym ważnym rodzajem modyfikowanych powierzchni są powłoki funkcjonalne w postaci samoorganizujących się warstw molekularnych (SAM – self-assembled monolayer). Mają one ogromne znaczenie w nanotechnologii i metodach nanofabrykacji. W znacznej mierze tego typu warstwy są otrzymywane poprzez osadzanie (np. szczepienie lub wykorzystanie specyfiki oddziaływań pomiędzy powierzchnią a molekułami nanoszonymi) fotoreaktywnych substratów organicznych z wykorzystaniem technik litograficznych. Ogromną wagę przykładą się do uzyskiwania określonych wzorów uporządkowania tego typu warstw, gdyż w późniejszych etapach przekłada się to na konkretne właściwości powierzchni. Dlatego też niezwykle ważna jest precyzyjna kontrola uporządkowania, rozmiaru warstwy typu SAM, czy lokalnych modyfikacji warstw monomolekularnych.

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

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

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

W dokumencie „*Photochemical Patterning of a Self-Assembled Monolayer of 7-Diazomethyl-carbonyl-2,4,9-trithiaadmantane on Gold Films via Wolff Rearrangement*” (Langmuir 2004, 20, 4933–4938), ujawniono zastosowanie selektywnego naświetlania powierzchni pokrytej fotoreaktywnym związkiem organicznym. Powierzchnia nośnika została pokryta cienką warstwą złota, na której adsorpcji uległ związek zawierający atomy siarki w swojej strukturze, tworząc SAM. Następnie do przygotowanej monowarstwy przyłożono maskę i naświetlono lampą UV. Spowodowało to wytworzenie wzoru w warstwie monomolekularnej wg. maski. Takie podejście wymaga przygotowania każdorazowo maski. Problemem technicznym stawianym przed niniejszym wynalazkiem jest zaproponowanie takiego urządzenia i sposobu do wytwarzania ścieżek metalicznych i organicznych, które pozwolą na wytwarzanie ścieżek bez wykorzystania maski, o zadanej strukturze przestrzennej już w trakcie nanoszenia warstwy bez dodatkowych etapów technologicznych. Dodatkowo wskazane jest aby ten spo-

sób i to urządzenie pozwalały na szybkie wytworzenie jednorodnych ścieżek o zadanej grubości i szerokości wykorzystując przy tym niewielką ilość odczynników chemicznych. Nieoczekiwanie, wspomniane problemy techniczne rozwiązał prezentowany wynalazek.

Pierwszym przedmiotem wynalazku jest urządzenie do prowadzenia reakcji fotochemicznej w menisku przesuwanym po podłożu pozwalającym na wytwarzania ścieżek o zadanej strukturze charakteryzujące się tym, że zawiera przesuw liniowy, walec rozciągający roztwór prekursora, platformę na podłożu, układ regulacji wysokości walca, układ kontroli wysokości walca i skrzywienia walca względem podłoża, uchwyt do mocowania źródła światła inicjującego reakcję fotochemiczną w menisku tworzoną pomiędzy powierzchnią próbki a walcem.

W korzystnej realizacji wynalazku platforma na podłożu zapewnia przemieszczenie liniowe podłoża względem nieruchomego walca, korzystnie z wykorzystaniem przesuwu liniowego.

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 ze szkła, korzystnie ze szkła kwarcowego.

W korzystnej realizacji wynalazku źródłem światła do prowadzenia reakcji fotochemicznej może być światłowód wyprowadzający światło z zewnętrznej lampy, dioda świecąca czy laser.

Drugim przedmiotem wynalazku jest sposób prowadzenia reakcji fotochemicznej w przesuwanym menisku zaprezentowany na przykładzie wytwarzania ścieżek o zadanej strukturze przestrzennej, obejmujący następujące etapy:

- a) przygotowuje się roztwór zawierający prekursor,
- b) zapewnia się podłożu na ścieżki,
- c) wytwarza się menisk poprzez dozowanie roztworu prekursora pomiędzy podłożu a walec,
- d) przemieszcza się roztwór prekursora zapewniając przesuw liniowy podłoża i/lub walca jednocześnie naświetlając roztwór prekursora źródłem światła, przy czym podczas przemieszczania roztworu prekursora kontroluje się prędkość przesuwu, przyspieszenie, wysokość i przechył walca nad podłożem. Dodatkowo włączając i wyłączając oświetlenie w trakcie przesuwu menisku kontroluje się obszar, w którym zachodzi reakcja fotochemiczna na podłożu.

Korzystnie roztwór prekursora stanowi mieszanina z związków nieorganicznych albo roztwór związków organicznych.

W korzystnej realizacji wynalazku roztwór prekursora metalicznego stanowi mieszanina zawierająca HAuCl_4 , Na_2SO_3 i NaCl .

Reakcję fotochemiczną można prowadzić na podłożu, bez jego wcześniejszego przygotowania, tj. pokrycia dodatkową warstwą. W innym wariantcie realizacji wynalazku podłożu stanowi powierzchnia szklana pokryta 3-merkaptopropylotrimetoksylsilanem (MPTES).

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

Rozwiązanie wg. wynalazku znaczenie redukuje koszty materiału, gdyż przeprowadzenie reakcji w menisku nie wymaga zanurzenia całego podłoża w roztworze, a jedynie pomiędzy walec a podłożu jest aplikowana niewielka ilość roztworu (w przypadku szkiełka mikroskopowego o szerokości 25 mm ilość aplikowanego roztworu to 50–200 ul w zależności od wysokości walca nad podłożem). Przesuwając menisk po podłożu (przy użyciu walca i przesuwu liniowego) oraz włączając i wyłączając źródło światła czy zmieniając położenie źródła światła względem belki rozciągającej roztwór prekursora-

ra możliwe jest inicjowanie reakcji fotochemicznej lokalnie (w ściśle określonych pozycjach na powierzchni podkładu) a tym samym osadzanie materiału na podłożu np. tworzenie ścieżek złota. W innej realizacji wynalazku możliwe jest osadzanie warstwy metalicznej ze srebra, czy modyfikacja właściwości chemicznych podłoża. Sposób wg. wynalazku umożliwia tworzenie wzorów funkcjonalnych na powierzchni substratu o różnych właściwościach użytkowych. Dodatkowo sterując natężeniem światła jak również prędkością przesuwu możliwa jest modyfikacja grubości tworzonej warstwy.

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 próbkę z wytworzona ścieżką złota., fig. 5 przedstawia zdjęcie ścieżki złota wykonane przy pomocy mikroskopu optycznego (powiększenie 4x), fig. 6 przedstawia zdjęcie granicy ścieżki złota wykonane przy pomocy mikroskopu optycznego (powiększenie 10x), fig. 7 przedstawia obraz jonów Au_3^+ uzyskany przy pomocy ToF-SIMS.

P r z y k ł a d 1. Urządzenie do prowadzenia reakcji fotochemicznej w przesuwającym menisku wytwarzania ścieżek o zadanej strukturze.

Urządzenie do prowadzenia reakcji fotochemicznej w przesuwającym menisku pozwalające m.in. na wytwarzania ścieżek o zadanej strukturze według jednego przykładu realizacji niniejszego wynalazku zostało schematycznie przedstawione na figurze 1. Głównym komponentem urządzenia jest przesuw liniowy 1 pozwalający na ruch podłoża względem walca 8 w wyniku czego następuje przemieszczanie menisku. Przesuw liniowy 1 pozwala na dobór odpowiedniej prędkości, jak również przyspieszenia. Drugim ważnym komponentem przedmiotowego urządzenia do wytwarzania ścieżek o zadanej strukturze jest uchwyt 5 pozwalający na zamontowanie walca 8 rozciągającego roztwór prekursora. Kolejnym ważnym komponentem urządzenia jest uchwyt 10 do mocowania źródła światła 11 do inicjowania reakcji fotochemicznej. W celu uzyskania jednorodnej warstwy na jak największej powierzchni niezwykle istotne jest odpowiednie ułożenie walca 8 rozciągającego roztwór prekursora względem powierzchni próbki, jak również wypoziomowanie całego układu. W tym celu zastosowano szereg elementów pozwalających na odpowiednie ustawienie poszczególnych komponentów urządzenia. Śruba mikrometryczna 2 pozwala na ustawienie walca 8 na odpowiedniej wysokości nad próbką z dokładnością do kilku μm . Pierwsza platforma 12 pozwala z kolei na skorygowanie pochyłu próbki, tak że walec 8 na całej jej długości porusza się na stałej wysokości. Druga platforma 3 pozwala natomiast na korekcję przechyłu walca 8 tak żeby był on równoległy do powierzchni próbki. Całe urządzenie zostało dodatkowo umieszczone na trzeciej platformie 13 z zamontowanymi trzema śrubami, pozwalającymi na wypoziomowanie urządzenia do wytwarzania ścieżek o zadanej strukturze według niniejszego wynalazku.

W celu kontroli wysokości walca 8 nad powierzchnią próbki, jak również w celu korekcji jego przechyłu, zastosowano znany m.in. z mikroskopii sił atomowych (ang. atomic 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 8 (zaprezentowanym schematycznie na fig. 2) została użyta rozciągnięta wiązka światła generowana z lasera 9 (a nie punktowa, jak w znanych układach AFM), przy czym dodatkowo walec 8 rozciągający roztwór prekursora nie jest połączony z giętką belką, lecz ze sztywnym szkiełkiem 7. Cały układ kontroli wysokości obejmuje uchwyt 5, walec 8, pręt zakończony kulką 6, szkiełko 7, laser 9, uchwyt z kamerą 4, a całość zamontowana jest do platformy 3. Szkiełko 7 z przyklejonym walcem 8 zamontowane jest w uchwycie 5 przy użyciu pręta zakończonego kulką 6. Taki montaż pozwala na ruch walca 8 ze szkiełkiem 7 nie tylko w kierunku wertykalnym (względem urządzenia), ale również na skręcenie, co jest istotne w trakcie ustawiania walca 8 równoległe do powierzchni próbki, tak aby na całej jego długości był w jednakowej odległości nad powierzchnią próbki.

Zasada działania układu kontroli wysokości walca 8 polega na detekcji rozciągniętej wiązki pochodzącej z lasera 9, odbitej od powierzchni szkiełka 7, na którym zamontowany jest walec 8. Wiązka lasera jest śledzona przez detektor 4 w postaci kamery, zamontowanej w uchwycie. Jeżeli walec 8 jest ułożony równolegle do powierzchni próbki w momencie jego kontaktu z powierzchnią dotyka on próbki całą swoją długością i w efekcie, przy dalszym zbliżaniu uchwytu 5 do powierzchni próbki, następuje ruch walca 8 do góry (bez skręcania), co jest obserwowane na detektorze 4 jako przemieszczenie całej wiązki lasera. W przypadku, gdy walec 8 nie jest ułożony równolegle do powierzchni, w momencie jego zbliżania najpierw jeden z jego końców (prawy lub lewy) ma kontakt z próbką, co powoduje skręcenie walca 8 ze szkiełkiem 7. W wyniku tego następuje skręcenie wiązki lasera. Kontynuując zbliżanie uchwytu 5 z walcem 8 do powierzchni próbki w pewnym momencie drugi koniec walca 8 dotyka powierzchni próbki (następuje wyrównanie walca 8 względem próbki) w wyniku czego cały element podnosi się, tak jak w przypadku równoległego ułożenia walca 8 względem powierzchni próbki. Odpowiedni algorytm zaimplementowany w sterowniku układu kontroli wysokości walca 8 rejestruje położenie całej odbitej wiązki lasera 9, jak również położenie wiązki odbitej od prawego i lewego końca szkiełka 7 z zamontowanym walcem 8 Śledząc zmiany tych trzech sygnałów możliwa jest detekcja niewłaściwego ułożenia walca 8 względem powierzchni próbki, jak również ustawienie odpowiedniej wysokości walca 8 nad powierzchnią próbki. Przykładowe wykresy zostały przedstawione na figurze 3, gdzie przedstawiono przypadki, w których lewy (a, d, g) lub prawy (c, f, i) koniec walca 8 jest ułożony wyżej, jak również, gdy walec 8 jest ustawiony równolegle (b, e, h) do powierzchni próbki.

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

W etapie I nie obserwuje się zmian położenia wiązki lasera na kamerze 4 wraz ze zbliżaniem się do powierzchni próbki. W momencie, gdy jeden z końców walca 8 zaczyna dotykać próbki (etap II), walec 8 wraz ze szkiełkiem 7 zaczyna przekreślać się w uchwycie 5 (figura 3, a, c)). W wyniku tego obserwuje się zmianę położenia wiązki lasera na kamerze 4 (figura 3 d, f)). Co więcej z powodu skręcenia walca 8 obserwuje się różnicę w położeniach wiązki lasera odbitej od lewego i prawego końca szkiełka 7 z zamontowanym walcem 8 (figura 3 g, i)). Gdy drugi koniec walca 8 dotknie próbki (etap III) można zaobserwować kolejną zmianę położenia wiązki lasera na kamerze 4 (figura 3 d, f)) i w tym momencie cały walec 8 opiera się na powierzchni próbki. Kontynuując obniżanie uchwytu 5 z walcem 8 zaczyna się on podnosić, a różnica pomiędzy położeniem wiązki lasera odbitej od lewego i prawego końca szkiełka 7 z zamontowanym walcem 8 jest stała (figura 3 g, i)). W przypadku, gdy walec 8 jest skręcony względem powierzchni próbki zaobserwować można dwa „załamania” w sygnale przedstawiającym położenie wiązki lasera na kamerze 4 rejestrowanej w funkcji wysokości, jak również widoczny jest wyraźny skok w różnicy pomiędzy położeniami wiązki lasera odbitej od lewego i prawego końca szkiełka 7 z zamontowanym walcem 8. Gdy walec 8 jest równoległy do podłoża oba jego końce dotykają równocześnie powierzchni próbki (walec 8 dotyka próbki całą swoją długością) nie powodując jego skręcenia. Jest to obserwowane jako jedno „zagięcie” sygnału prezentującego położenie wiązki lasera na kamerze 4 rejestrowanej w funkcji wysokości (fig. 3 e)), a różnica pomiędzy położeniami wiązki lasera odbitej od lewego i prawego końca szkiełka 7 z zamontowanym walcem 8 nie wykazuje wyraźnego skoku (fig. 3 h)). Prezentowany układ kontroli wysokości walca 8 pozwala na ustalenie jego wysokości nad powierzchnią próbki z dokładnością do kilku mikrometrów, układ jest też na tyle czuły, że pozwala na wyznaczenie kąta między płaszczyzną próbki a walcem 8 (brak równoległości obu powierzchni) z dokładnością do $0,1^\circ$. W urządzeniu do prowadzenia reakcji fotochemicznej w menisku walec 8 rozciągający roztwór prekursora jest wykonany ze szkła. Nie stanowi to jednak ograniczenia, a specjalista w dziedzinie rutynowo będzie w stanie zastosować inne rodzaje materiałów na walec 8, bez odchodzenia od istoty niniejszego wynalazku. W przypadku wykorzystania do reakcji fotochemicznej światła UV i wprowadzeniu go pod kątem 90 stopni względem podłoża konieczne jest zastąpienie walca szklanego walcem kwarcowym. Dodatkowo niezbędny jest element pozwalający na dokładne pozycjonowanie źródła światła względem menisku.

Do opisanego powyżej urządzenia do prowadzenia reakcji fotochemicznej w menisku wprowadza się podłoże, które umieszcza się na platformie 12 wyposażonej w układ regulacji pochyłu w co najmniej w jednej płaszczyźnie, korzystnie w trzech płaszczyznach, osadzonej na przesuwie liniowym 1. Dzięki platformie 13 umieszczonej na trzech nogach poziomujących możliwe jest wypoziomowanie całego urządzenia. Podobnie platforma 3 wyposażona jest też w układ regulacji pochyłu w co najmniej

dwóch płaszczyznach (korzystnie w trzech płaszczyznach), do której przymocowany jest sztywno uchwyt 5 na szkiełko 7 z prętym 6 i walcem 8. Po wypoziomowaniu układu wprowadza się roztwór prekursora pomiędzy podłoże a wałek 8 tak aby powstał menisk zawieszony pomiędzy walcem 8 a podłożem i następnie, zapewniając przemieszczenie liniowe poprzez przesuw liniowy 1, przesuwa się utworzony menisk. Grubość i jednorodność wytwarzanej warstwy zmienia się poprzez zapewnienie odpowiedniej odległości i skrócenie walca 8 w stosunku do podłoża oraz poprzez kontrolę prędkości oraz przyspieszenia przemieszczania liniowego podłoża jak również natężenie światła padającego na menisk.

P r z y k ł a d 2. Otrzymywanie ścieżki metalicznej złotej.

Został przygotowany roztwór prekursora zawierający:

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

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

- wałek szklany umieszczony na wysokości 1.5 mm nad podłożem,
- prędkość przesuwu menisku po podłożu 0.02 mm/s,
- ilość roztworu tworząca menisk pomiędzy walcem a podłożem 200 ul.
- światło padające na powierzchnie próbki pod kątem 15–45° wyprowadzone światłowodem z lampy deuterowej przez uchwyt (10) i (11).

Szkiełko z powierzchnią pokrytą MPTMS umieszczono na platformie (12) i wkroplono roztwór prekursora pomiędzy powierzchnią podłoża i wałek 8. Roztwór został rozciągnięty pomiędzy podłoże i wałek 8 tworząc menisk. Następnie zainicjowano reakcję fotochemiczną przez naświetlenie punktu w menisku światłem ze światłowodu wprowadzonego przez uchwyt (11). Kontynuując naświetlanie przesuwało menisk po podłożu. Pod wpływem światła złoto zostało wytrącone z roztworu (Fig. 4) i osadziło się na podłożu co pozwoliło na wytworzenie ścieżki złota o długości ok 4 cm i szerokości ok 1.5 mm (Fig. 5 i 7) – porównywalnej z szerokością plamki światła padającej na menisk. Spektrometr masowy jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu (ToF-SIMS) ujawnił, że ścieżka widoczna na Fig. 4 i 5 jest wykonana ze złota (Fig. 7). Zdjęcia z mikroskopu optycznego pokazują wewnętrzną strukturę ścieżki składająca się z wytrąconych z roztworu pod wpływem światła aglomeratów nano-cząstek złota (Fig. 6).

Zastrzeżenia patentowe

1. Urządzenie do prowadzenia reakcji fotochemicznej w menisku zawierające wałek (8) rozciągający roztwór prekursora w menisk, układ, korzystnie przesuw liniowy (1), pozwalający na ruch walca (8) względem podłoża, platformę (12) na podłożu, układ regulacji wysokości walca (2), układ kontroli wysokości i skrócenia walca względem podłoża **znamiennie tym**, że zawiera uchwyt (10) do dostarczenia źródła światła (11) oraz w trakcie wytwarzania ścieżki menisk jest oświetlany źródłem światła (11).
2. Urządzenie według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że platforma (12) na podłożu umieszczona jest na przesuwie liniowym (1), który zapewnia przemieszczenie liniowe podłoża względem nieruchomego walca (8).
3. Urządzenie według zastrz. 1 albo 2, **znamiennie tym**, że układ regulacji wysokości walca nad podłożem (2) stanowi śrubę mikrometryczną.
4. Urządzenie według któregośkolwiek z zastrz. od 1 do 3, **znamiennie tym**, że położenie mocowania źródła światła (11) względem powierzchni próbki jest regulowane a pomocą uchwyty (9).
5. Urządzenie według któregośkolwiek z zastrz. od 1 do 4, **znamiennie tym**, że układ kontroli wysokości walca zawiera laser (9), detektor (4), wałek (8) zamontowany do szkiełka (7), przy czym elementy te rozmieszczone są w taki sposób, że laser (9) emituje rozciągniętą wiązkę światła skierowaną na szkiełko (7) połączone z walcem (8), a wiązka odbita od szkiełka (7) trafia na detektor (4).

6. Urządzenie według któregośkolwiek z zastrz. od 1 do 5, **znamiennie tym**, że platforma (12) na podłoże posiada układ regulacji pochyłu w co najmniej jednej płaszczyźnie, korzystnie w trzech płaszczyznach.
7. Urządzenie według któregośkolwiek z zastrz. od 1 do 6, **znamiennie tym**, że walec (8) zamontowany jest do platformy walca (3), posiadającej układ regulacji pochyłu w co najmniej dwóch płaszczyznach, korzystnie w trzech płaszczyznach.
8. Urządzenie według któregośkolwiek z zastrz. od 1 do 7, **znamiennie tym**, że jest umieszczone na platformie (13) urządzenia osadzonej na nogach poziomujących, korzystnie na trzech nogach poziomujących.
9. Urządzenie według któregośkolwiek z zastrz. od 1 do 8, **znamiennie tym**, że walec (8) wykonany jest z materiału izolatora, korzystnie ze szkła.
10. Urządzenie według któregośkolwiek z zastrz. od 1 do 9, **znamiennie tym**, że walec (8) wykonany jest z materiału izolatora, korzystnie ze szkła kwarcowego.
11. Urządzenie według któregośkolwiek z zastrz. od 1 do 8, **znamiennie tym**, że walec jest wykonany z metalu.
12. Sposób prowadzenia reakcji fotochemicznej w przesuwającym menisku obejmujący następujące etapy:
 - a) przygotowuje się roztwór zawierający prekursor,
 - b) zapewnia się podłoże na ścieżki,
 - c) wytwarza się menisk poprzez dozowanie roztworu prekursora pomiędzy podłoże a walec (8),
 - d) przemieszcza się roztwór prekursora zapewniając przesuw liniowy podłoża i/lub walca (8), **znamiennie tym**, że podczas przesuwu liniowego podłoża naświetla się roztwór prekursora źródłem światła (11), w celu zainicjowania i kontynuowania reakcji chemicznej, przy czym podczas osadzania materiału kontroluje się przyspieszenie oraz prędkość przesuwu, wysokość i przechył walca (8) nad podłożem oraz natężenie światła.
13. Sposób według zastrz. 11, **znamiennie tym**, że źródło światła daje wiązkę światła o określonych rozmiarach, korzystnie o szerokości 1.5 mm.
14. Sposób według zastrz. 11, **znamiennie tym**, że wytwarzana jest ścieżka metaliczna.
15. Sposób według zastrz. 11, **znamiennie tym**, że podłoże stanowi powierzchnia szklana.
16. Sposób według zastrz. 11, **znamiennie tym**, że podłoże stanowi powierzchnia szklana pokryta warstwą związku krzemooorganicznego.
17. Sposób według zastrz. 11, **znamiennie tym**, że roztwór na warstwę metaliczną stanowi mieszanina związków nieorganicznych.
18. Sposób według zastrz. 11, **znamiennie tym**, że roztwór prekursora na ścieżkę metaliczną złotą stanowi mieszanina związków nieorganicznych zawierająca chlorek sodu, siarczan (IV) sodu i kwas tetrachlorozłotowy, korzystnie o stężeniach 2.5 M chlorku sodu, 0.05 M kwasu tetrachlorozłotowego i 0.2 M siarczanu (IV) sodu).
19. Sposób według zastrz. 11, **znamiennie tym**, że walec szklany jest umieszczony na wysokości 1.50 mm nad podłożem, prędkość przesuwu walca wynosi 0.02 mm/s.
20. Sposób według zastrz. 11, **znamiennie tym**, że światło ze źródła (11) pada na pod kątem od 15° do 90°.

Rysunki

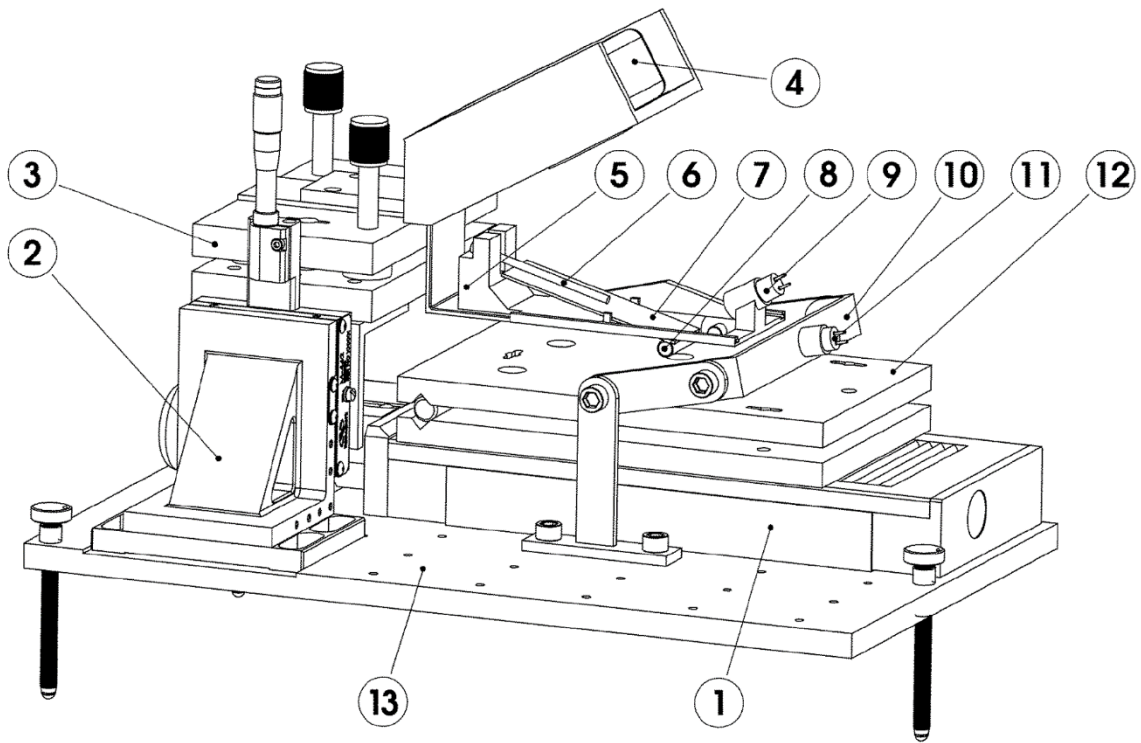


Fig. 1

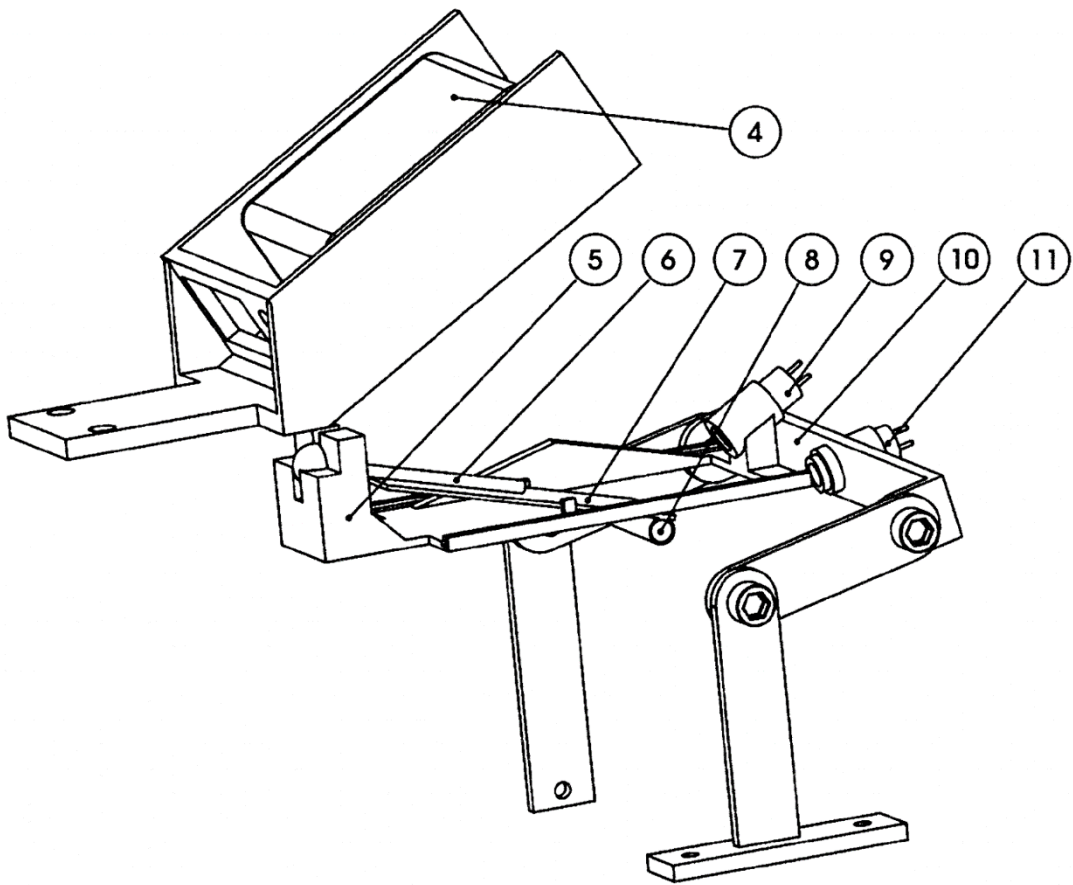


Fig .2

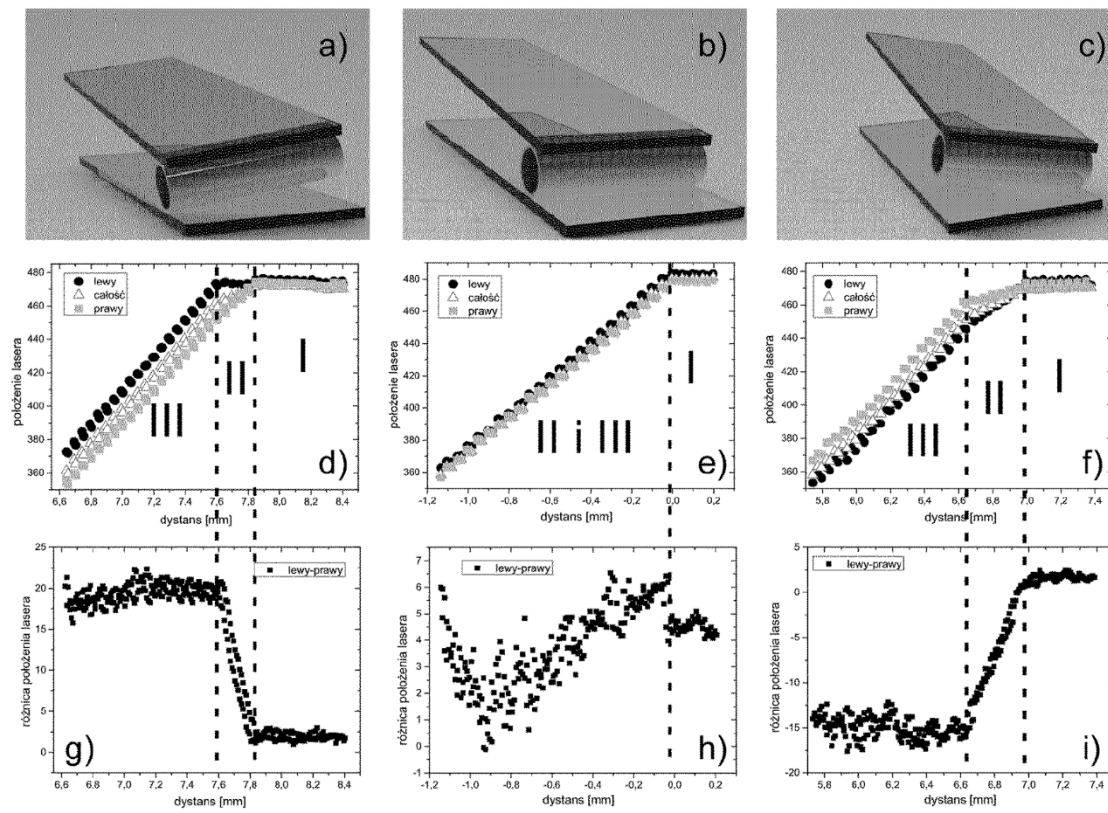


Fig. 3

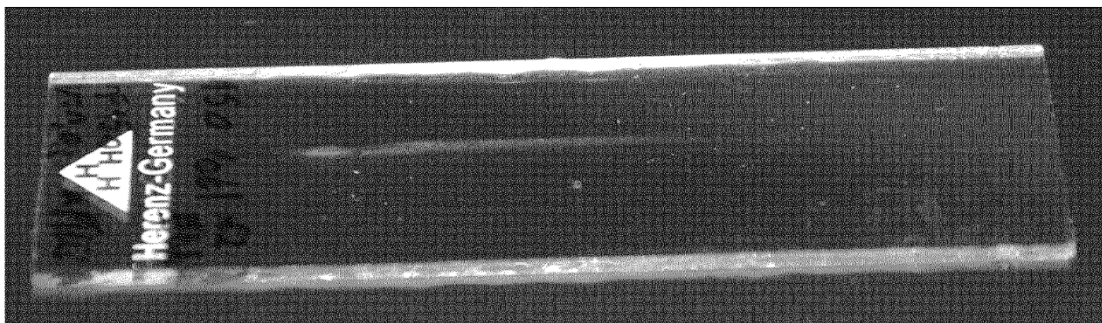


Fig. 4

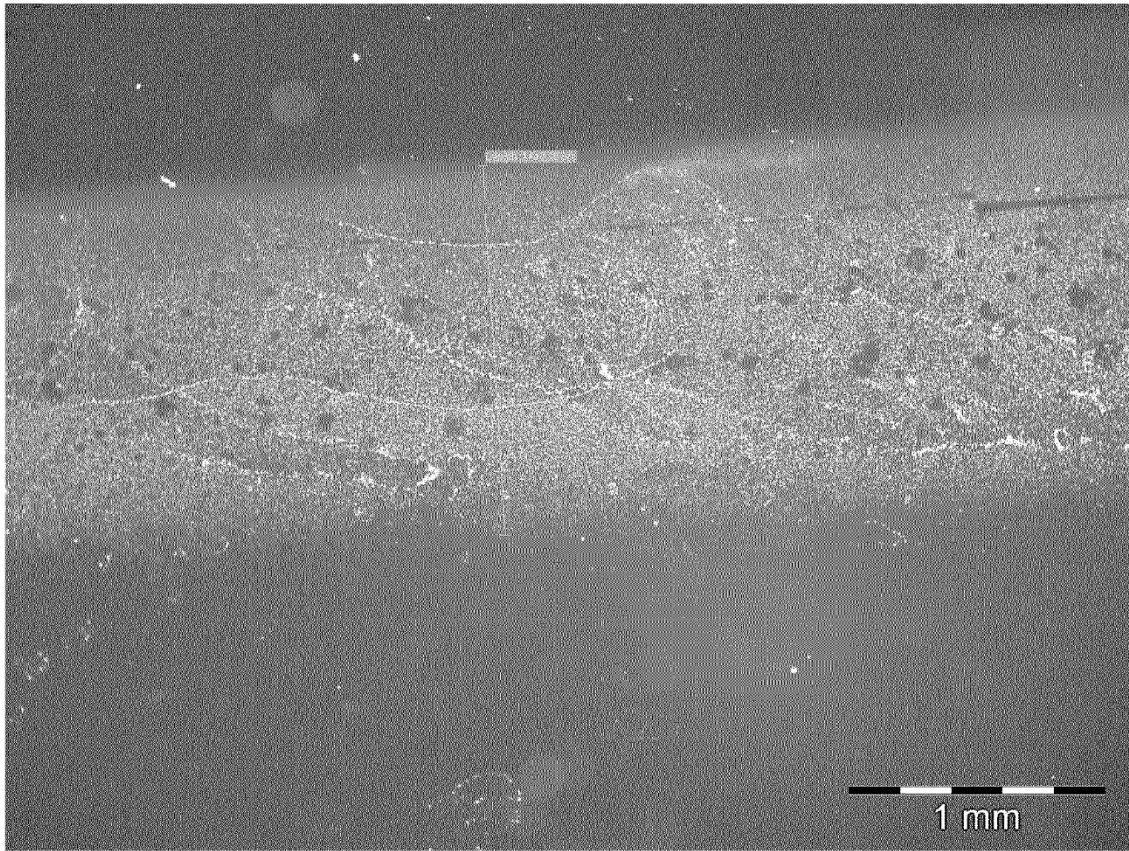


Fig. 5

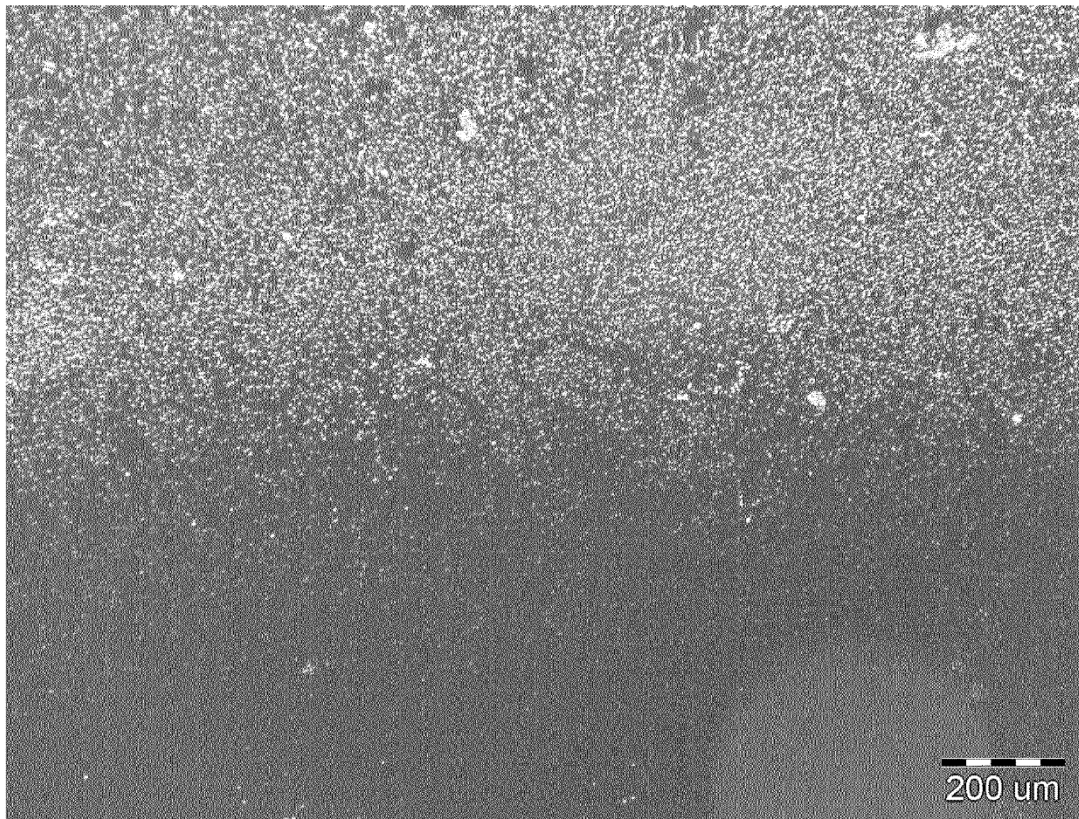


Fig. 6

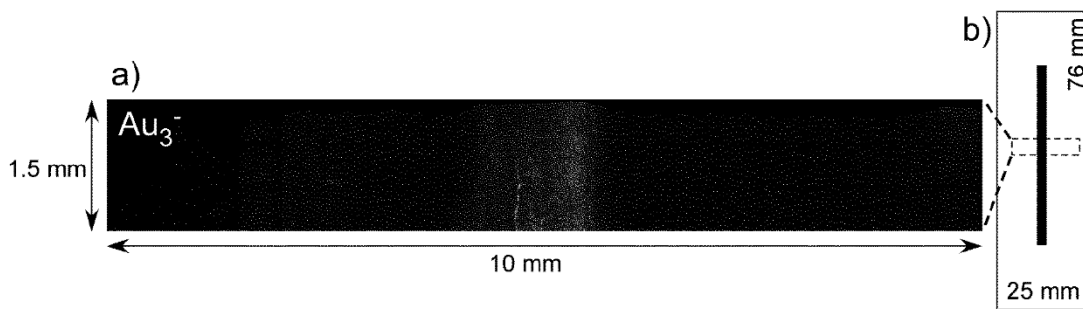


Fig. 7