

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **15311**

(13) **С1**

(46) **2012.02.28**

(51) МПК

H 01B 1/12 (2006.01)

C 23C 14/30 (2006.01)

C 08G 73/00 (2006.01)

C 23C 14/12 (2006.01)

(54) СПОСОБ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИАНИЛИНОВОГО ПОКРЫТИЯ

(21) Номер заявки: а 20100456

(22) 2010.03.23

(43) 2011.10.30

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Гомельский государственный уни-
верситет имени Франциска Скорины"
(ВУ)

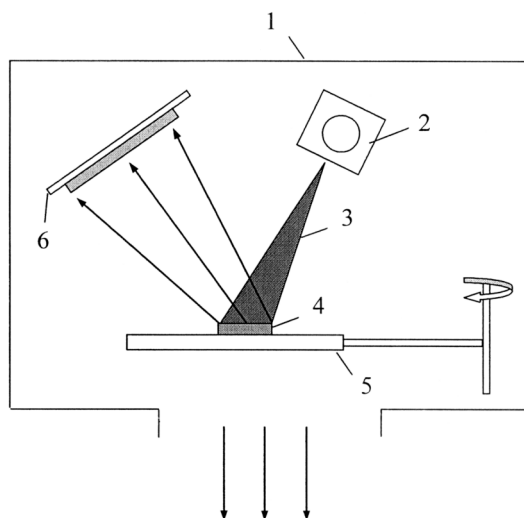
(72) Авторы: Рогачев Александр Владими-
рович; Ярмоленко Максим Анатолье-
вич; Рогачев Александр Алексан-
дрович; Горбачев Дмитрий Леонидо-
вич (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Гомельский государственный
университет имени Франциска Скори-
ны" (ВУ)

(56) CONSTANTINESCU C. et al. Appl.
Surf. Sci., 2007. - V. 253. - P. 7711-7714.
KIM J.-Y. et al. Synth. Met., 2007. -
V. 157. - P. 336-342.
SU 1805790 A1, 1996.
RU 2141377 C1, 1999.
US 5773568 A, 1998.
WO 2008/072858 A1.

(57)

Способ электронно-лучевого формирования электропроводящего полианилинового покрытия, заключающийся в том, что воздействуют электронным лучом в вакууме на мишень, представляющую собой механическую смесь порошков эмеральдина в количестве 0,5-1,0 мас. ч. и сульфаминовой кислоты в количестве 0,5-3,0 мас. ч. или эмеральдина в количестве 0,5-1,0 мас. ч. и хлористого алюминия в количестве 0,5-5,0 мас. ч., или эмеральдина в количестве 0,5-1,0 мас. ч. и хлористого железа в количестве 0,5-3,0 мас. ч., и осаждают продукты разрушения мишени на поверхности подложки.



Фиг. 1

Изобретение относится к области формирования электропроводящих покрытий из активной газовой фазы, в частности полианилиновых, на различных подложках, готовых технических устройствах, и может быть использовано в приборостроении, электронике.

Полианилин относится к полимерам, обладающим электронной проводимостью, в отличие от большинства известных полимеров, которые при нормальных условиях являются изоляторами.

Для получения полианилинового покрытия в технике в подавляющем большинстве случаев используют токсичный в отношении человека анилин (токсическое действие анилина проявляется в его воздействии на центральную нервную систему, в кислородном голодании организма за счет образования в крови метгемоглобина, гемолиза и дегенеративных изменений эритроцитов). Существует и другой принципиально отличный подход, заключающийся в использовании для формирования полианилиновых покрытий нетоксичных соли или основания эмеральдина. Данный подход является новым, слабо изученным, реализуемым, как правило, только в лабораторных условиях.

Известен способ вакуумного нанесения полианилинового покрытия MAPLE (matrix assisted pulsed lased evaporation) [1].

Данный способ заключается в растворении соли эмеральдина в ксилоле или толуоле с последующей заморозкой раствора и получении мишени. Приготовленную таким образом мишень подвергают лазерному воздействию (Nd лазер, $\lambda = 355$ нм, 5-7 нс), при этом происходит интенсивное испарение растворителя, перенос соли эмеральдина на подложку и формирование полимерного слоя.

Формируемые данным способом покрытия характеризуются наличием проводящих областей. Однако осаждаемые покрытия характеризуются невысокими когезионными и адгезионными свойствами.

Известен способ формирования полианилиновых покрытий в процессе полимеризации анилина в газовой фазе, заключающийся в предварительном нанесении на поверхность полимерной подложки окислителя (FeCl_3 , камфорсульфоновая кислота) и последующей обработке подложки в парах анилина [2].

При взаимодействии паров анилина с окислителем протекают процессы полимеризации с формированием покрытия полианилина.

Известен способ формирования пленок на основе полианилина, при котором пленку наносят центрифугированием из раствора [3].

Использование растворов при нанесении покрытий нетехнологично и в большинстве случаев не позволяет наносить проводящие покрытия на уже готовые устройства и изделия.

Отказаться от применения токсичных водных растворов, а следовательно, от дорогостоящих систем очистки позволяют способы вакуумного формирования полианилиновых слоев, в частности термического испарения. В качестве термически испаряемого материала используют порошки основания и соли эмеральдина, полученные в результате химического или электрохимического синтеза.

Возможность проведения высокоселективного электрохимического и химического синтеза на поверхности сформированного в вакууме тонкого полианилинового покрытия (затравочный слой для последующего химического или электрохимического синтеза) обеспечивает получение однородных проводящих пленок разной толщины и сложной конфигурации на подложках различной природы и расширяет возможности их использования при разработке сенсоров, датчиков, элементов электронных схем и т.п.

Недостатками термического способа осаждения полианилиновых покрытий являются наличие высокой дефектности структуры, отсутствие проводимости. Низкие значения проводимости термически сформированных слоев обусловлены сложными химическими реакциями, инициируемыми высокой температурой.

Последующая химическая или электрохимическая обработка термически нанесенных покрытий в среде кислот приводит к появлению проводящих областей в структуре осажденного покрытия. Однако наличие дефектной структуры ограничивает значение величин проводимости в процессе последующего окисления.

В большинстве случаев для обеспечения высокого значения проводимости (более 10^3 См/см) осуществляют последующее окисление нанесенных полианилиновых покрытий - протонирование.

Для протонирования могут быть использованы химические вещества различной природы [4, 5].

В частности, полианилиновые слои в виде основания эмеральдина обрабатывают растворами сильных органических акцепторов, таких как тетрацианохинодиметан, тетралорбензохинон и т.п. Акцепторы из жидкой фазы диффундируют в полианилиновый слой и образуют с ним комплексы с переносом заряда. После этого удаляют органический растворитель. В дальнейшем для увеличения проводимости слоя полианилина производят обработку слоя кислотами [6].

Недостатками описанных методов протонирования для повышения проводимости полианилина являются использование дорогих и вредных для здоровья веществ, длительность и многостадийность процесса.

Таким образом, известные способы вакуумного термического осаждения полианилиновых покрытий, с одной стороны, позволяют отказаться от сложных, экологически небезопасных и многостадийных способов формирования проводящих слоев с использованием водных и неводных растворов анилина, а с другой стороны, не позволяют получать достаточную проводимость данных слоев по причинам, изложенным выше.

Лишенным указанных недостатков является заявляемый способ вакуумного электронно-лучевого формирования электропроводящего полианилинового покрытия.

Задачей заявляемого изобретения является создание способа электронно-лучевого формирования электропроводящего полианилинового покрытия.

Технический результат, достигаемый заявляемым способом:

возможность формирования покрытий на изделиях различной природы (проводящих, непроводящих), геометрии, в том числе готовых изделиях (элементы сенсорных устройств, мембран и т.д.);

возможность осуществления протонирования осаждаемого слоя непосредственно в процессе формирования покрытий, что, в свою очередь, приводит к снижению времени и материальных затрат, обусловленных многостадийностью процесса;

исключение вредного воздействия используемых для протонирования кислот и химических соединений.

Заявляемый технический результат достигается тем, что способ электронно-лучевого формирования электропроводящего полианилинового покрытия заключается в том, что воздействуют электронным лучом в вакууме на мишень, представляющую собой механическую смесь порошков эмеральдина в количестве 0,5-1,0 мас. ч. и сульфаминовой кислоты в количестве 0,5-3,0 мас. ч. или эмеральдина в количестве 0,5-1,0 мас. ч. и хлористого алюминия в количестве 0,5-5,0 мас. ч. или эмеральдина в количестве 0,5-1,0 мас. ч. и хлористого железа в количестве 0,5-3,0 мас. ч., и осаждают продукты разрушения мишени на поверхности подложки.

Сущность заявляемого способа электронно-лучевого формирования электропроводящего полианилинового покрытия заключается в следующем.

В качестве исходного материала для формирования полианилинового покрытия используют порошок эмеральдина.

Принципиальной разницы в выборе основания или соли эмеральдина применительно к процессу электронно-лучевого диспергирования не существует.

Под действием терморadiационного воздействия электронного луча в вакуумной камере на мишень, содержащую механическую смесь порошков основания эмеральдина с кислотой, формируется активная газовая фаза, образованная летучими продуктами диспергирования механической смеси (возбужденные молекулы, радикалы, ионы). При этом непосредственно в мишени формируется расплав компонентов мишени. Между продуктами электронно-лучевого диспергирования эмеральдина и кислоты непосредственно в мишени (в расплаве полимера), в газовой фазе, на подложке протекают химические реакции. Следствием данных реакций является окисление (протонирование) продуктов дис-

пергирования эмеральдина. Одновременно с процессами окисления протекают процессы полимеризации фрагментов эмеральдина как в газовой фазе, так и на подложках, внесенных в активную газовую фазу, на которых продукты диспергирования конденсируют. Формируемые покрытия представляют окисленную форму полианилина.

Специалисту в данной области техники известно, что выбор кислоты определяет область наиболее интенсивного взаимодействия продуктов диспергирования между собой.

Если требуется формирование полианилинового покрытия, характеризующегося наибольшим значением проводимости (таблица), то выбор останавливают именно на сульфаминовой кислоте.

Если использование сульфаминовой кислоты невозможно, следует применять хлористый алюминий.

Если величина проводимости не столь значима для данного вида изделия (например, затравочный слой для последующего электрохимического формирования высокопроводящего полианилинового покрытия), то целесообразно использование хлористого железа. Следует отметить, что хлористое железо оправдано и при нанесении полианилиновых покрытий на активные элементы газовых сенсоров. Это связано с тем, что в отличие от хлористого алюминия хлористое железо переносится на подложку, где выступает в качестве центров зародышеобразования, что сказывается на сорбирующей активности формируемого слоя из-за увеличения площади поверхности (сульфаминовая кислота не может быть использована вследствие ее высокой сорбирующей способности и отсутствия селективности к газам).

Исходное соотношение порошков в смеси определяется используемой кислотой. При применении сульфаминовой кислоты массовое соотношение порошков: эмеральдин - 0,5-1,0, сульфаминовая кислота - 0,5-3,0.

Массовое соотношение порошков: эмеральдин - 0,5-1,0, хлористый алюминий - 0,5-5,0. При более высокой массовой доле кислоты резко уменьшается инверсия эмеральдина в покрытие.

В смеси порошков эмеральдина с хлористым железом массовое соотношение составляет: эмеральдин - 0,5-1,0, хлористое железо - 0,5-3,0.

Заявляемый способ поясняется фигурами.

Фиг. 1 - схема взаимного расположения зоны воздействия электронного луча на мишень и осаждения продуктов испарения на изделиях.

Таблица - результаты определения проводимости покрытий.

Осуществление заявляемого способа поясняется схемой взаимного расположения зоны воздействия электронного луча на мишень и осаждения продуктов испарения на изделиях (фиг. 1), на которой представлены: 1 - вакуумная камера, 2 - электронная пушка, 3 - электронный луч, 4 - мишень, 5 - механизм подачи мишени; 6 - держатель изделия.

Заявляемый способ электронно-лучевого формирования электропроводящего полианилинового покрытия осуществляют следующим образом.

Выбирают твердую порошкообразную кислоту, которая в процессе осаждения будет осуществлять протонирование продуктов диспергирования эмеральдина.

Готовят механическую смесь порошков эмеральдина и выбранной кислоты, взятых в соотношении, определяемом в зависимости от назначения изделия и вида кислоты, и размещают ее на мишени.

В вакуумной камере 1 (фиг. 1) на держателе изделия планетарного типа 6 размещают подложку или готовое изделие, предварительно обезжиренные с целью повышения адгезионной прочности формируемого слоя к подложке.

Количество изделий (подложек), размещаемых в вакуумной камере 1, зависит от ее геометрических размеров. В процессе нанесения покрытия изделия (подложки) не должны затенять друг друга.

Устанавливают мишень 4 с механической смесью порошков эмеральдина и кислоты на механизме подачи мишени 5 в зону воздействия электронного луча 3.

Осуществляют откачку вакуумной камеры 1 до рабочего давления 10^{-3} Па. Включают питание электронной пушки 2 и электронным лучом 3 воздействуют на мишень 4. Про-

дукты разрушения мишени 4 осаждают на поверхности изделия, образуя проводящий полианилиновый слой.

После нанесения покрытия осуществляют напуск в вакуумную камеру 1 атмосферы и извлекают изделия. При наличии специального вакуумного оборудования упаковку можно проводить без полной разгерметизации вакуумной камеры.

Пример 1.

Формировали проводящее полианилиновое покрытие на активных элементах газовых сенсоров (готовое изделие), в качестве которых использовали стандартные 6 МГц радиотехнические кварцевые резонаторы с АТ-срезом.

Приготовили механическую смесь порошков эмеральдина и хлористого железа в массовом соотношении 1 : 3. Механическую смесь порошков тщательно перемешивали в вибромельнице в течение 5 мин.

В вакуумной камере УВН-71 разместили резонатор на держателе изделий 6. На механизме подачи мишени 5 установили мишень 4 со смесью порошков.

Вакуумную камеру 1 закрыли и осуществили откачку до давления 10^{-3} Па.

Включили вращение держателя изделий 6 планетарного механизма и питание электронной пушки 2. Электронным лучом 3 воздействовали на мишень 4. Параметры нанесения: плотность ток $50 \div 500$ А/м², энергия частиц 0,1÷2,5 кэВ, площадь пятна $(1 \div 5) \times 10^{-4}$ м². Расстояние от держателя изделий 6 до мишени - 10 см. Продукты разрушения мишени 4 осаждали на поверхности резонатора, образуя проводящее полианилиновое покрытие.

После нанесения покрытия питание электронной пушки 2 отключили и осуществили напуск атмосферы в вакуумную камеру 1. После напуска резонатор извлекли и упаковали в герметичный контейнер.

Следует отметить, что после нанесения полианилинового покрытия резонаторы сразу готовы к использованию (не требуется проведение дополнительных операций промывки, сушки и др.)

Пример 2.

Наносили затравочный полианилиновый слой на стеклянные подложки, покрытые проводящим слоем SnO₂.

Для приготовления механической смеси с эмеральдином, которая будет использована при электронно-лучевом формировании полианилинового покрытия, выбран хлористый алюминий.

Приготовили механическую смесь порошков эмеральдина и хлористого алюминия в массовом соотношении 1 : 4, тщательно перемешали в вибромельнице в течение 5 мин и разместили на мишени. В вакуумной камере УВН-71 установили мишени 4 на механизме подачи мишеней 5 и разместили подложки на держателе изделий 6, предварительно обезжиренные растворителем Р646 для повышения адгезионной прочности формируемого слоя.

Вакуумную камеру 1 закрыли и осуществили откачку до давления 10^{-3} Па. Значения параметров способа формирования полианилинового покрытия и последовательность операций аналогичны представленным в примере 1.

Пример 3.

Для формирования проводящего полианилинового покрытия были выбраны элементы солнечных батарей. В связи с тем что основное требование, предъявляемое к наносимому слою для данных изделий, - его высокая проводимость, то для способа электронно-лучевого формирования полианилинового покрытия оправдано использование сульфаминовой кислоты. Приготовили механическую смесь порошков эмеральдина и сульфаминовой кислоты, взятых в массовом соотношении 1 : 2.

Формирование полианилинового покрытия осуществляли в вакуумной камере УВН-71. Значения параметров способа формирования полианилинового покрытия и последовательность операций аналогичны представленным в примере 1.

Проводимость сформированных покрытий исследовали на прецизионном анализаторе HP4156B (Hewlett-Packard, США) по стандартной двухзондовой методике. В качестве подложек использовали кварцевые пластины. При измерении проводимости на подложки с осажденным покрытием пастой "Контактол" (смола БМК с порошком Ni ($R = 0,01$ Ом·см))

наносили полосы длиной $1,5 \div 2$ мм на расстоянии $18 \div 20$ мм друг от друга. Значение толщины покрытий, необходимое для расчета проводимости, определяли двумя независимыми методами: растровой электронной микроскопией и с помощью профилометра. Результаты испытаний полученных заявляемым способом полианилиновых покрытий представлены в таблице.

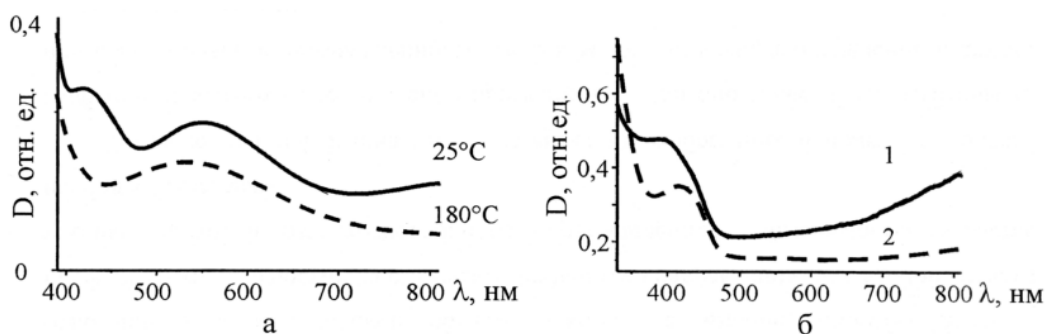
Результаты определения проводимости покрытий

Покрытие	s , мкСим/см
ПАНИ	0,51
ПАНИ - сульфаминовая кислота (1 : 1)	100
ПАНИ - хлористый алюминий (1 : 3)	70
ПАНИ - хлористое железо (1 : 3)	30

Результаты, представленные в таблице, свидетельствуют о том, что покрытие, сформированное с использованием сульфаминовой кислоты, характеризуется наибольшим значением проводимости. Это обусловлено процессами окисления фрагментов эмеральдина кислотой при осаждении полианилинового покрытия как непосредственно в расплаве (в мишени), так и на подложке. В случае использования хлористого алюминия окисление протекает только в расплаве полимера (мишень), а хлористого железа - на подложке. При этом подвижность продуктов электронно-лучевого диспергирования в расплаве намного выше, чем на подложке, что и обуславливает более высокое значение проводимости полианилинового покрытия с использованием хлористого алюминия, в сравнении с использованием хлористого железа. Представленные данные подтверждают вышесделанные выводы об оптимальном выборе кислоты и возможности реализации способа электронно-лучевого формирования электропроводящего полианилинового покрытия.

Источники информации:

1. CONSTANTINESCU C. et al. Appl. Surf. Sci., 2007. - V. 253. - P. 7711-7714.
2. Kim J.-Y. et al. Synth. Met., 2007. - V. 157. - P. 336-342.
3. SU 1805790 A1, 1996.
4. RU 2141377 C1, 1999.
5. US 5773568 A, 1998.
6. WO 2008/07258 A1.



Электронные спектры поглощения покрытий: а – покрытие ПАНИ; б – ПАНИ-сульфаминовая кислота (1:1) (1); ПАНИ-хлористый алюминий (1:3) (2)

Фиг. 2