



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **90002** (13) **U**

(51) МПК (2014.01)

C23C 14/12 (2006.01)

C23C 14/24 (2006.01)

B82Y 30/00

B82Y 40/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2013 13829	(72) Винахідник(и): Сєрик Микола Миколайович (UA)
(22) Дата подання заявки: 28.11.2013	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 12.05.2014	(73) Власник(и): КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА, вул. Володимирська, 60, м. Київ, 01601 (UA)
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 12.05.2014, Бюл.№ 9	

(54) СПОСІБ ВАКУУМНОГО ВИПАРОВУВАННЯ ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ

(57) Реферат:

Спосіб вакуумного випаровування органічних барвників включає сублімацію барвника з твердого стану шляхом терморезистивного нагрівання та механічної активації. Крім цього, барвник нагрівають в діапазоні температур 160-390 °С при остаточному тиску в камері 10^{-4} - 10^{-5} Па та опромінюють джерелом світла в спектральному діапазоні з довжиною хвилі 400-2500 нм із світловим потоком 30-140 лм.

UA 90002 U

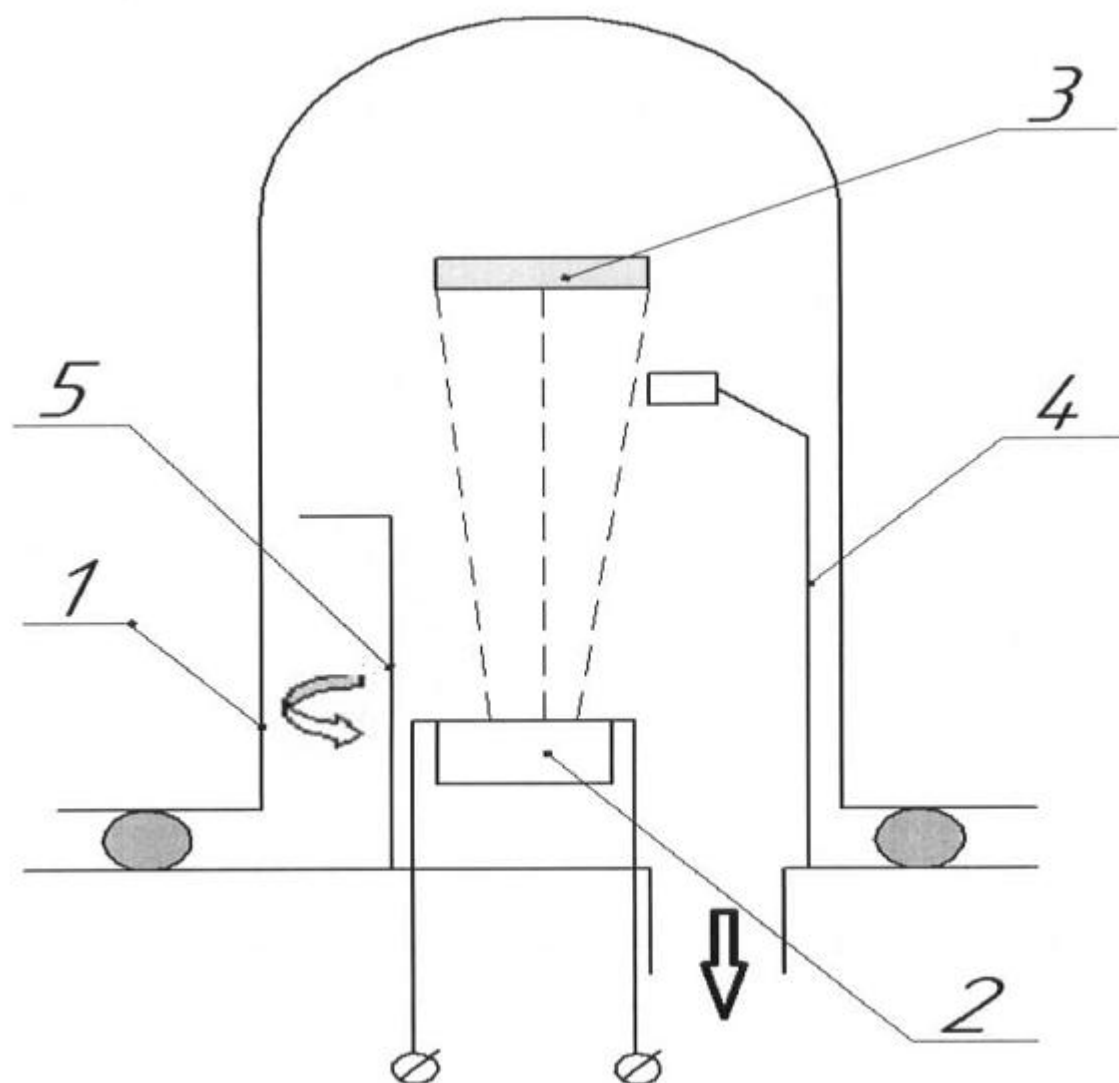


Fig. 1

Корисна модель належить до техніки нанесень покриттів у вакуумі, зокрема до способу випаровування і конденсації матеріалу в вакуумі і може бути ефективно використана для нанесення шарів та багатшарових структур органічних барвників для потреб нано- та оптоелектроніки.

Розвиток новітніх технологій, які використовують світлочутливі матеріали, все більше звертає увагу на органічні сполуки, зокрема барвники. Саме вони, завдяки своїм фотофізичним і фотохімічним властивостям в видимому і ближньому ІЧ-діапазоні спектра мають ряд унікальних властивостей для створення нових матеріалів на принципах нанотехнологій. Можливість поєднання опто- та мікро-, наноелектронних приладів на основі тонких плівок органічних барвників робить актуальним завдання пошуку методів контролю для утворення та орієнтації певних агрегованих форм барвників. Незважаючи на велику кількість методів отримання тонких плівок органічних речовин, залишається недостатньо вивченими процеси формування агрегатів, вплив зовнішніх факторів на морфологію плівок та на їх оптичні властивості. Майже у всіх методах створення плівок застосовуються розчини барвників, це в свою чергу накладає певні обмеження на чистоту розчинника, його тип, концентрацію і т.п., що ускладнює створення чистих плівок барвника. Метод випаровування органічних барвників у вакуумі має ряд беззаперечних переваг, зокрема дозволяє створювати тонкі плівки чистих барвників без використання додаткових речовин-розчинників, одержувати чітку межу поділу між окремими шарами плівки, а також отримувати багатокомпонентні та пошарові системи в єдиному технологічному циклі із електродами та додатковими захисними шарами, інтегруючи барвники в стандартні напівпровідникові технології. При використанні методу випаровування органічних барвників у вакуумі стає можливим точний контроль товщини плівки та регулювання в широкому діапазоні температури підкладки, контроль оптичних характеристик безпосередньо в процесі осадження барвника та ін. Всі зазначені переваги методу випаровування органічних барвників у вакуумі спонукають до подальшого розвитку техніки вакуумного випаровування органічних барвників.

Відомий спосіб вакуумного випаровування, що ґрунтується на термічному випаровуванні речовини, яка приводиться в тепловий контакт із випарником завдяки особливому елементу конструкції - термічний випарник "ефузійна комірка Кнудсена", виконана у формі циліндричного резервуара з інертного термостійкого матеріалу з ефузійним отвором. Поверх резервуара випарника розташовуються нагрівальна спіраль і тепловий екран, виготовлені, наприклад, з танталової або молибденової фольги, які реалізують радіаційне нагрівання випарника (М. Knudsen, Ann. Phys. (Leipzig) 4,99 (1905); 28,999 (1909); 29,179 (1909); 52,105 (1917) [1]). Стабільність витікання продуктів випаровування з ефузійного отвору забезпечується випаровуванням речовини та багатократною адсорбцією-десорбцією молекул на внутрішній поверхні резервуара, яка значно більше перерізу ефузійного отвору.

Перевагою цього способу є відтворюваність процесу випаровування. Недоліком цього способу є те, що спосіб розроблявся для стійких неорганічних сполук і є малоефективним у застосуванні для органічних барвників. Описаний спосіб через низьку термічну стабільність органічних барвників призводить до помітного часткового розкладу складних молекул барвників. Як наслідок відбувається забруднення плівки продуктами розкладу і втрата необхідних електрооптичних властивостей сконденсованої в вакуумі плівки барвника.

Відомий, також, спосіб випаровування органічних матеріалів, шляхом лазерного опромінення, що включає дію інтенсивним лазерним променем на відкриту поверхню речовини - мішені, яке призводить до інтенсивного випаровування внаслідок лазерного розігріву (патент США US20130011440 A1, МПК C23C16/48, публ. 10.01.2013 [2]).

Перевагою способу є унікальна можливість отримувати особливо чисті речовини. Недоліком даного способу є те, що в процесі поглинання лазерного випромінювання відбувається короткочасне приповерхнєве розігрівання речовини до температур порядку 1000 °С і більше. У випадку випаровування органічних барвників це призводить до розкладу барвника і забруднення плівки продуктами розкладу. Також технічне рішення використовує світловий потік великої миттєвої потужності, що є досить дорогим джерелом енергії із невеликим коефіцієнтом корисної дії. Для ефективного випаровування також необхідний підбір смуги випромінювання лазера під основну смугу поглинання барвника, що при роботі із кількома барвниками вимагає використання кількох дорогих потужних лазерів.

Найбільш близьким до заявленого винаходу по сукупності ознак є спосіб вакуумного випаровування органічних барвників (патент США US20080166472 A1, МПК C23C16/448, C23C16/18, публ. 10.07.2008 [3]). Спосіб полягає у одночасній комбінованій дії на органічний барвник терморезистивного нагрівання та механічної активації. Дана комбінація дій при застосуванні у випадку сублімації органічних барвників сприяє зменшенню температури

випарника при заданій швидкості випаровування і забезпечує меншу швидкість розкладу органічного барвника.

До причин, що перешкоджають досягненню зазначеного нижче технічного результату при реалізації відомого способу, прийнятого за прототип, належить: занадто висока температура випарника для випаровування органічного барвника без помітного розкладу, а також необхідність поступового підвищення температури в процесі випаровування, що призводить до забруднення осаду продуктами розкладення і недостатньої керованості процесом.

В основу корисної моделі поставлено задачу розробки способу вакуумного випаровування органічних барвників, який забезпечує формування в умовах вакууму на поверхні покриття високої чистоти, завдяки зниженню ефективної температури сублімації при використанні одночасно кількох методів активації. Запропонований спосіб вакуумного випаровування органічних барвників дозволяє одержати в результаті вакуумної конденсації на поверхні підкладинки плівку органічного барвника з низькою концентрацією продуктів розкладу (менше 5 %). Додатковими задачами також є покращення керованості процесу випаровування та підвищення виходу речовини в впорядкованому агрегованому стані.

Поставлена задача вирішується тим, що органічний барвник випаровується в вакуумі з наступною конденсацією на підкладинці, при цьому одночасно проводять термічну, механічну активацію барвника і опромінення світловим потоком. Таке рішення забезпечує низьку температуру випаровування і формування шару барвника високої чистоти. Потужність опромінення світловим потоком при реалізації способу на кілька порядків менша за потужність лазерного опромінення при лазерному випаровуванні і не має додаткової термічної дії.

Використання вказаного способу забезпечує контроль виходу барвника у впорядкованому агрегованому стані в процесі випаровування. В процесі термічного випаровування барвників висока температура випарника сприяє сублімації значної частини барвника в формі агрегованого димеру. В процесі транспорту у вигляді молекулярного пучка та при адсорбції на підкладинці димери не руйнуються і суттєво впливають на структуру і тип агрегатів органічного барвника, з яких складається шар на підкладинці. Це в свою чергу призводить до утворення шару барвника на підкладці з великою часткою димерів, що негативно впливає на властивості шару. Зниження температури випарника за рахунок механічної активації та фотоактивації спричинює випаровування окремих молекул барвника. Це надає можливість контролювано утворювати вищі агрегати на підкладинці і отримувати тонкі плівки (шари) барвника із заданими оптичними властивостями.

Технічна суть і принцип дії винаходу пояснюються на прикладах виконання з посиланням на додані креслення, де:

Фіг. 1 Схема вакуумного обладнання для реалізації способу вакуумного випаровування органічних барвників з наступним вакуумним осадженням на підкладку.

Фіг. 2 Конструкція випарника.

Фіг. 3 Залежність зміни температури від часу випаровування барвника для реалізації постійної швидкості випаровування при одночасній дії кількох методів активації: термічної, механічної та фотоактивації.

Фіг. 4 Морфологія поверхні наноструктурованої плівки органічного барвника, виготовленого згідно зі способом.

На Фіг. 1 представлена схема вакуумного обладнання для реалізації процесу вакуумного осадження органічного барвника. Відповідно до Фіг.1 у вакуумній камері 1 встановлено випарник 2, у якому у вигляді порошку поміщений барвник. У верхній частині камери 1 розташовані підкладка 3 та кварцовий резонаторний товщиномір 4. Між випарником і підкладкою розташований рухливий захисний екран 5, який в одному з робочих положень захищає підкладку від молекулярного пучка, а в іншому забезпечує потрапляння молекул барвника на підкладку. Наведене на Фіг.1 технічне рішення є загально прийнятим у вакуумній техніці.

Особливості реалізації заявленого способу вакуумного випаровування органічних барвників виявляються в конструкції термічного випарника Фіг. 2.

На Фіг. 2 схематично зображено один з можливих варіантів конструкції випарника органічних барвників. Відповідно до Фіг.2 на сталевій плиті 1 розташовано двигун постійного струму 2 та тримач тигля 3, на якому розташовано кварцову лампу 4 з електричною потужністю 10 Вт. Тигель сконструйовано у вигляді мідної циліндричної чашки 5 з отвором в дні. Зовні тигля розташовано танталовий термічний елемент з дроту 6. В отворі тигля знаходиться стержень 7, на котрому вгорі закріплено робочий орган механічного активатора 8, а внизу зубчасте колесо 9. Датчик температури тигля 10 виконаний у формі термопари і приведено в тепловий контакт до дна тигля.

Вищеописаний спосіб може бути краще зрозумілим з нижчеподаних прикладів

Приклад 1.

Вакуумне осадження поліметинового барвника мероціанінового ряду проводилося за наступною методикою.

5 За основу було взято вакуумну установку ВУГТ-5М. Тиск в камері протягом всього процесу підтримувався в діапазоні 10^{-5} Па. Осадження молекулярного пучка проводилось на нерухому підкладку з натрій силікатного скла, розташовану на висоті 100 мм над випарником. Підкладка додатково не підігрівалась - її температура залишалася в межах 16-22 °С. В якості датчика товщини був застосований кварцовий резонатор НС49 з резонансною частотою 8 МГц.

10 Як випарник було вибрано конструкцію, наведену на Фіг. 2. Вона дозволяє провести випаровування в трьох різних режимах. Результати для трьох режимів, які використовували різні способи активації барвника при випаровуванні, випаровування наведені на Фіг. 3.

15 У першому режимі випаровування барвника проводилось тільки завдяки термічному нагріванню. У мідний тигель було засипано порошок поліметинового барвника похідного бензитоазолу, молярною масою 297.34, з основною смугою поглинання в області 565 нм, кількістю 120 мг. Контроль температури проводився за допомогою термопари, типу хромель-алюмель. Випаровування проводилось тривалістю 1 година. Швидкість випаровування підтримувалась сталою і становила 0,05 нм/с. Для забезпечення сталої швидкості випаровування необхідно монотонно підвищувати температуру випарника. Залежність температури випарника від часу при сталій швидкості випаровування наведено на кривій 1 Фіг. 3. Підвищення температури виявляється на стільки значним, що розклад барвника стає суттєвим і не вдається отримати шари не забруднені продуктами розкладу.

20 В другому режимі випаровування барвника проводилося при спільній дії на барвник двох активаційних факторів, а саме термічного та механічного. В тигель була засипана та ж сама кількість поліметинового барвника. Випаровування проводилось тривалістю 1 година. Швидкість випаровування також підтримувалась сталою і становила 0,05 нм/с. Але на відміну від попереднього наведеного режиму одночасно, в процесі нагрівання приводиться в обертальний рух двигун і проводиться механічна активація порошку барвника. Швидкість обертання робочого органа становила 2 об/с. Залежність температури випарника від часу при сталій швидкості випаровування наведено на кривій 2 Фіг. 3. Підвищення температури виявляється досить суттєвим, розклад барвника стає помітним і також не вдається отримати плівки не забруднені продуктами розкладу із заданими властивостями.

25 В третьому режимі для випаровування барвника одночасно було застосовано три фактори впливу: термічна, механічна та фотоактивація. Всі параметри термічної та механічної активації були реалізовані як в попередньому режимі. Додатково було ввімкнено лампу, котра опромінювала порошок барвника світлом в процесі випаровування. Як лампу було застосовано кварцову галогенну лампу постійного струму, потужністю 10 Вт. Лампа знаходилась на висоті 30 мм над випарником, щоб виключити суттєве додаткове можливе нагрівання тигля за рахунок теплового випромінювання лампи.

40 Загальна ефективність випаровування барвника у всіх трьох режимах зображена на Фіг. 3. Лінія 1 показує зміну температури випарника для підтримання сталої швидкості випаровування (0,5Å/с) протягом однієї години для першого режиму. Лінія 2 показує ту ж саму зміну у випадку другого режиму. Лінія 3 - відповідно третього. Лінія 4 показує температуру вище якої відносна масова частка продуктів розкладу перевищує допустиму норму. Як видно ефект від спільної дії зазначених факторів (термічного, механічного та фотоактивації) наведений на Фіг. 3. дає можливість випаровувати барвник достатньо довго із заданою швидкістю без ризику забруднення підкладки продуктами розкладу.

45 З метою вимірювання забруднення шару барвника продуктами розкладу органічного барвника під час випаровування було проведено порівняльні випробування: випаровування: заявленим способом та зі способом, описаним в прототипі. Як дослідну речовину було застосовано поліметиновий барвник мероціанінового ряду, який повністю розчиняється в ацетонітрилі. Його продукти розкладу в ацетонітрилі не розчиняються. Контроль забруднення продуктами розкладу проводили методом кварцового резонатора. Випаровування проводили на модернізованій вакуумній установці ВУП-5М. Тиск в камері протягом всього процесу підтримувався в діапазоні 10^{-5} Па. Випаровування проводилось протягом 1 години. Швидкість випаровування підтримувалась сталою і становила 0,05 нм/с. Осадження молекулярного пучка проводилось, в обох випадках, на кварцові резонатори НС49 з резонансною частотою 8 МГц. Конденсацію барвника відповідно двом порівнюваним способам проводили на кварцових резонаторах до зменшення їх частоти після осадження 10,7 кГц. Після осадження кварцові резонатори було поміщено в розчинник ацетонітріл на одну годину. Потім, з метою десорбції

розчинника резонатори розміщувались у вакуумній камері при тиску 10^{-5} Па протягом 24 годин. Випаровування адсорбованого розчинника супроводжувалося зменшенням маси резонатора і, відповідно ростом резонансної частоти. Зниження величини частоти резонатора після повної десорбції відносно до початкової для заявленого способу становило 145 Гц, для способу, описаного в прототипі 820 Гц. Контрольне вимірювання маси адсорбованого на кварці занурюванням в розчинник та десорбованого за тією ж методикою ацетонітрилу становило 55 Гц. Перерахунок на масову частку осажденного шару барвника становить, для заявленого способу 0,8 %, для способу, описаного в прототипі 7,1 %, що і демонструє ефективність заявленого способу.

Приклад 2.

Вакуумне осадження поліметинового барвника, проводилося за наступною методикою.

Експеримент проводився на модернізованій вакуумній установці ВУП-5М. Тиск в камері протягом всього процесу підтримувався в діапазоні 10^{-5} Па. Осадження молекулярного пучка проводилось на нерухому підкладку розташовану на висоті 115 мм над випарником. Підкладка додатково не підігрівалась. Як товщиномір був застосований кварцовий резонатор НС49 з резонансною частотою 8 МГц.

Як випарник було вибрано конструкцію, приведену на Фіг. 2. У тигель було засипано порошок поліметинового барвника кількістю 120 мг. Контроль температури проводився за допомогою термопари, типу хромель-алюмель, приведеної в тепловий контакт з тиглем. Випаровування проводилось протягом 1 години. Швидкість випаровування підтримувалась сталою і становила 0,05 нм/с. В процесі нагрівання тигля приводився в обертальний рух двигун і проводиться механічна активація порошку барвника. Швидкість обертання робочого органа становила 2 об/с. Стабільна, низька температура випаровування барвника дозволила нам отримати мономолекулярний пучок барвника без летючих продуктів розкладу. Це в свою чергу надало можливість контролювано виростити агрегати даного барвника, морфологія яких яскраво відбивається в зображенні Фіг. 4, одержаному методом скануючої електронної мікроскопії. З Фіг. 4 видно, що характеристичний розмір товщини утворених нанониток коливається в діапазоні 50-100 нм. Застосування прототипу не дає можливості одержати подібні структури, наведені на Фіг. 4 з подібними характеристичними розмірами.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб вакуумного випаровування органічних барвників, що включає сублімацію барвника з твердого стану шляхом терморезистивного нагрівання та механічної активації, який **відрізняється** тим, що барвник нагрівають в діапазоні температур 160-390 °С при остаточному тиску в камері 10^{-4} - 10^{-5} Па та опромінюють джерелом світла в спектральному діапазоні з довжиною хвилі 400-2500 нм із світловим потоком 30-140 лм.

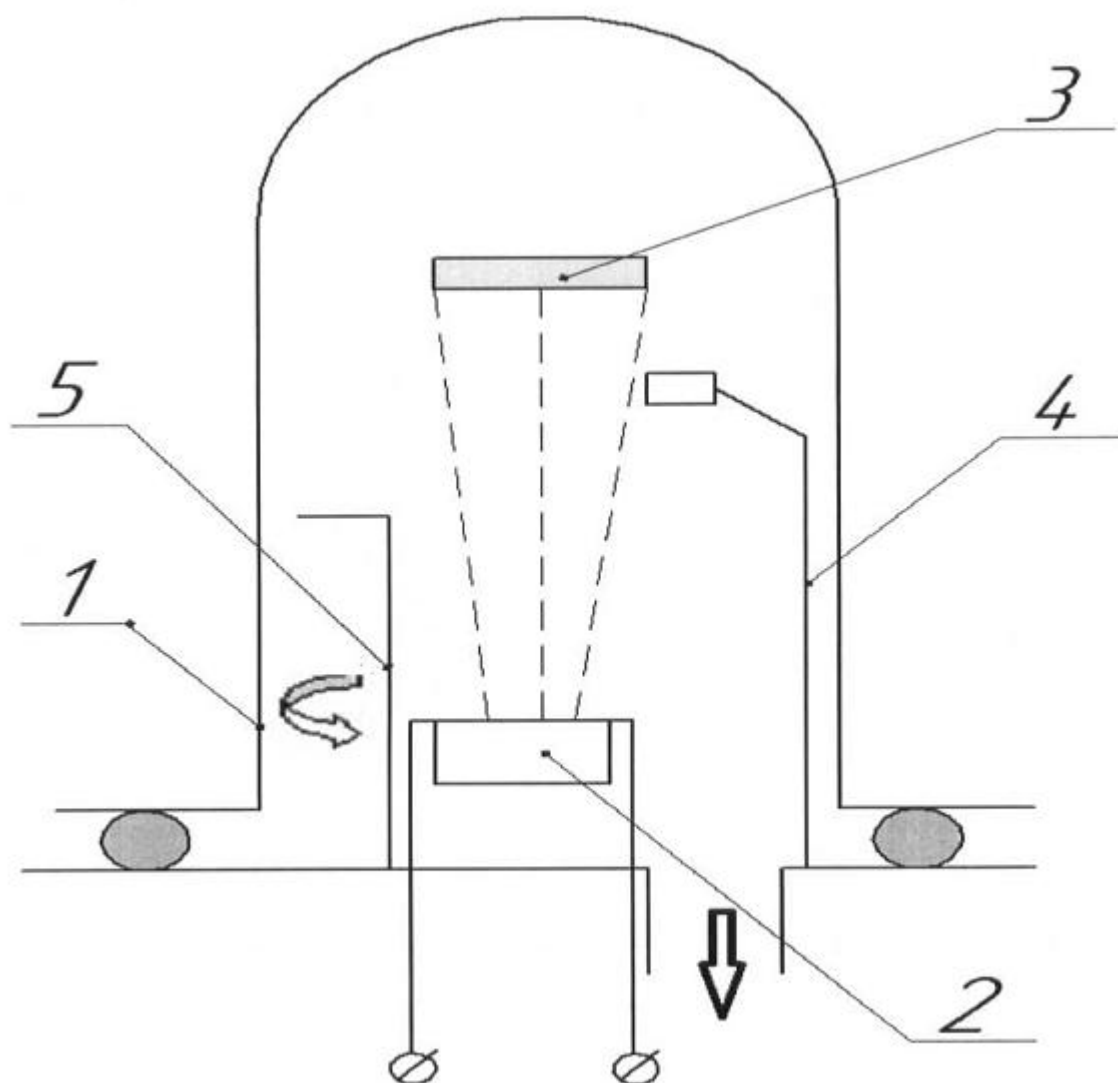
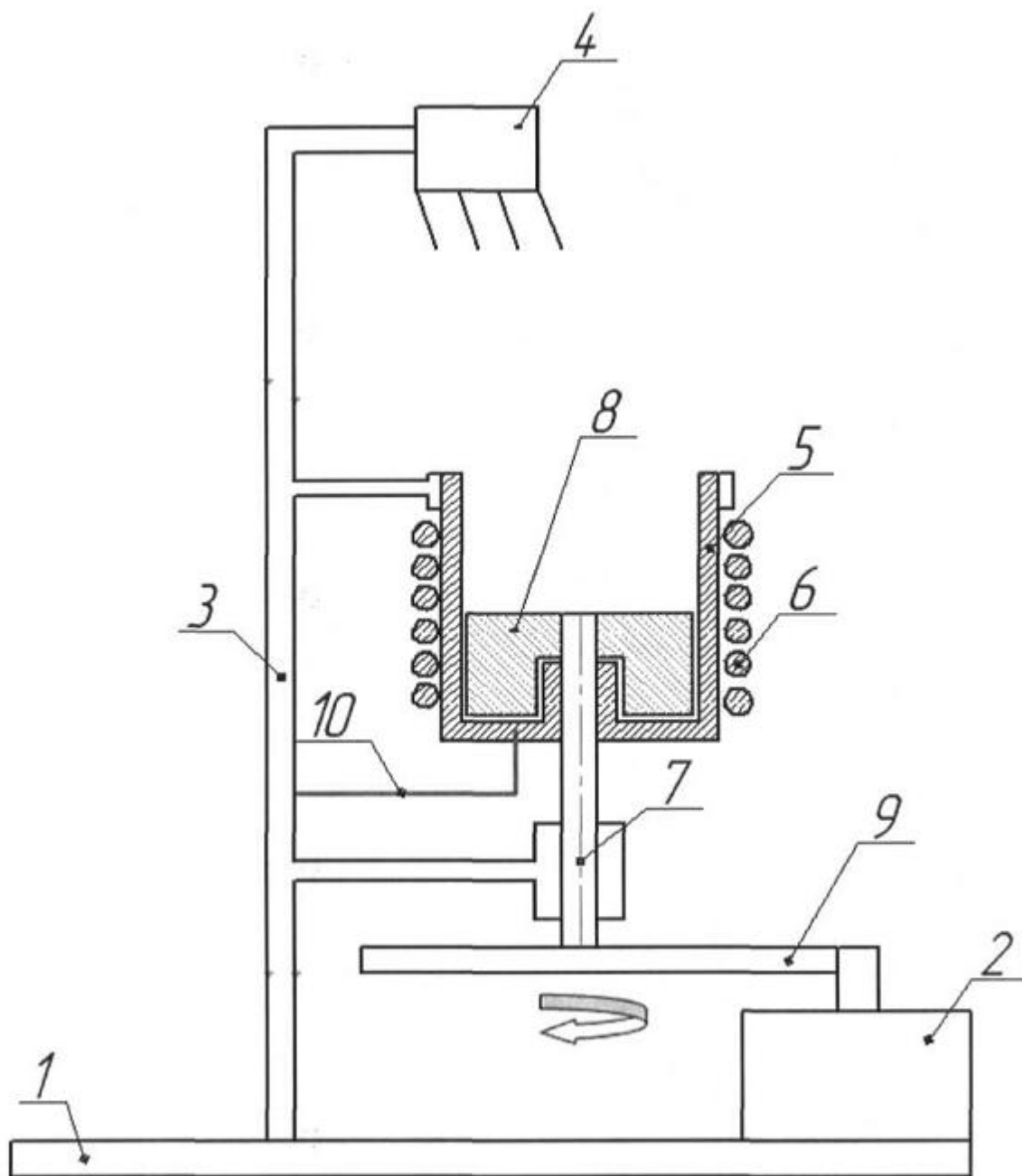


Fig. 1



Фиг. 2

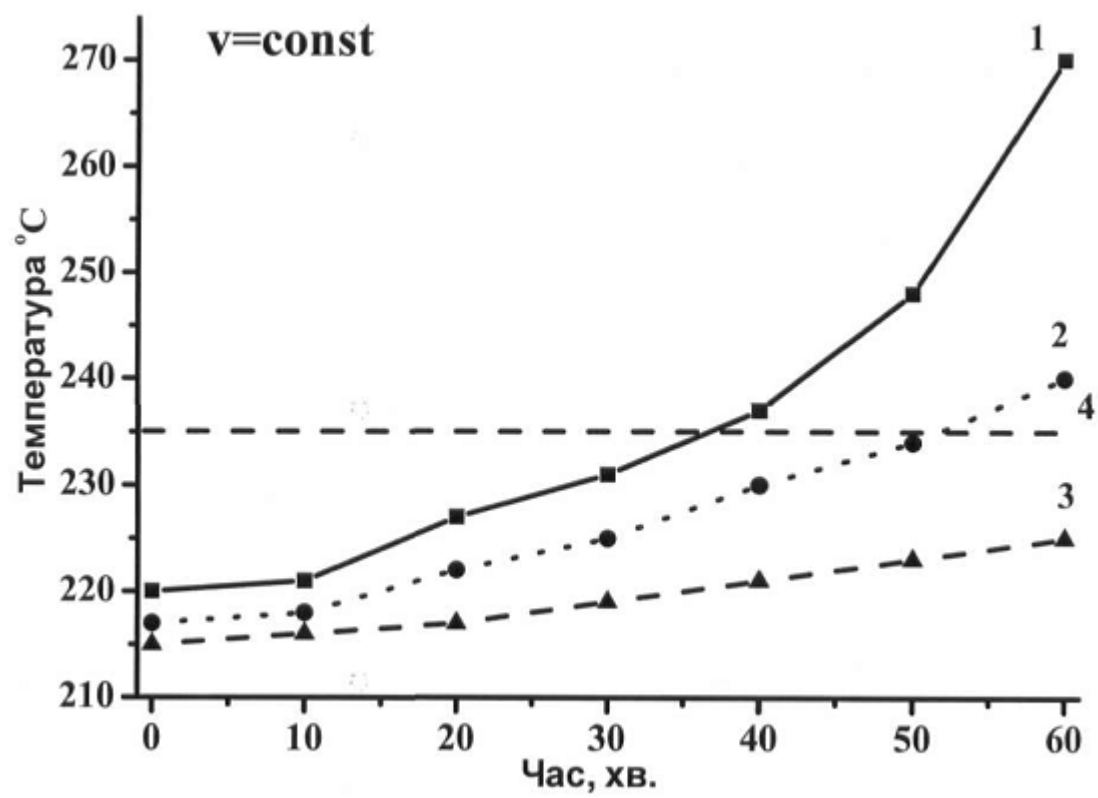
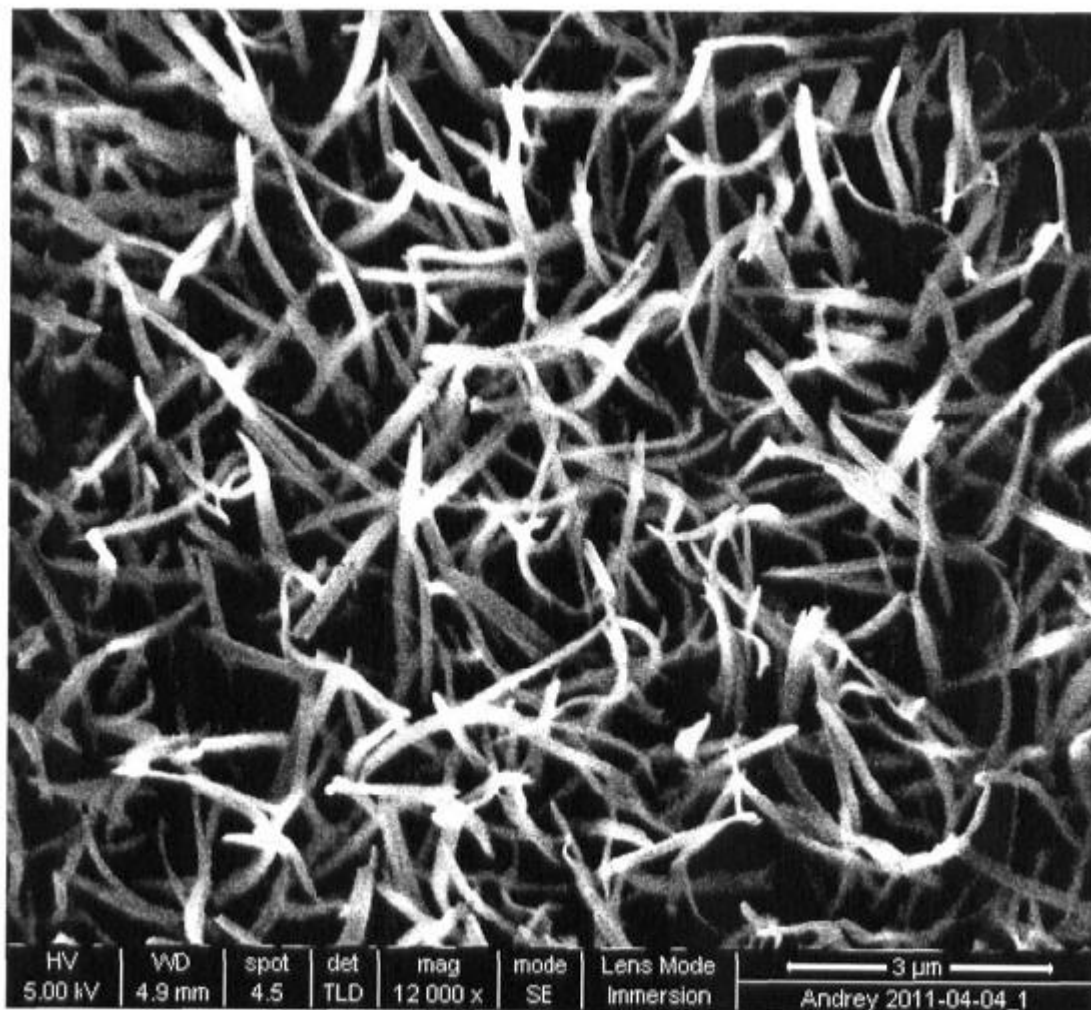


Fig. 3



Фіг. 4

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601