

УДК 338

Экономические аспекты создания органических и неорганических тонкопленочных покрытий: сопоставительный анализ

Смирнова Ксения Сергеевна

Студент,
Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
105005, Российская Федерация, Москва, ул. 2-я Бауманская, 5;
e-mail: smirnova.ksenia1996.com@gmail.com

Комаров Иван Александрович

Кандидат технических наук,
ведущий инженер,
Межотраслевой инжиниринговый центр "Композиты России",
Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
105005, Российская Федерация, Москва, ул. 2-я Бауманская, 5;
e-mail: ikomarov@emtc.ru

Аннотация

Целью работы является исследование экономической составляющей органических и неорганических тонкопленочных покрытий, применяемых в различных видах производств. В работе применяются методы экономического анализа, а также декомпозиции, синтеза и сопоставления. В результате работы на основании исследований технологических процессов формирования тонких пленок органического и неорганического происхождения исследуя физические и химические методы, основанные на технологических инновациях и незначительных усовершенствованиях широко применяемых процессов. В заключении работы делается вывод о том, что существующие химические и физические методы нанесения пленок, будучи разработанными несколько десятилетий назад не утратили своей актуальности и активно применяются и сегодня, в том числе с различными модификациями процессов. Рассмотренные методы формирования тонких пленок могут быть использованы для широкой номенклатуры задач, начиная от создания супергидрофобных покрытий и заканчивая органическими полупроводниковыми пленками.

Для цитирования в научных исследованиях

Смирнова К.С., Комаров И.А. Экономические аспекты создания органических и неорганических тонкопленочных покрытий: сопоставительный анализ // Экономика: вчера, сегодня, завтра. 2019. Том 9. № 2В. С. 307-312.

Ключевые слова

Вакуумное термическое испарение, тонкие плёнки, метод окунания, метод центрифугирования, электронно-лучевое испарение.

Введение

Задача формирования тонкопленочных покрытий различного назначения имеет длинную историю, однако с учётом прогресса в материаловедении, появления новых классов материалов, например, наноструктурированных покрытий, возникает вопрос как о разработке новых методов нанесения покрытий, так и о модификации (возможно, существенной) методов уже существующих. На сегодняшний день известно большое количество методов формирования тонких пленок, из которых можно выделить две крупные группы: физические и химические.

Основное содержание

Метод нанесения покрытий центрифугированием из-за хорошо изученной физики процесса, регулирующей образование тонкого слоя во время нанесения продолжает оставаться одной из самых популярных методик формирования тонких однородных пленок, в частности в полупроводниковой промышленности, где с его помощью производится нанесение фоторезиста. Исходя из множества современных задач, требующих, в частности, формирования наноструктурированных покрытий метод нанесения центрифугированием адаптируется под эти новые задачи.

Основные этапы процесса формирования тонких пленок методом центрифугирования состоят в следующем: материал, который требуется нанести на подложку переводят в раствор. Далее на подложку наносят каплю раствора и раскручивают подложку до высоких скоростей. При этом важно обеспечить полное покрытие нанесенной каплей подложки перед началом вращения. В процессе вращения происходит частичное испарение наносимого раствора. Когда формирование пленки завершено подложка, в зависимости от наносимого материала и назначения пленки может подвергнуться дополнительной обработке, например, нагреву или ультрафиолетовому облучению. Основным преимуществом процесса формирования тонких пленок центрифугированием является возможность формирования однородных пленок нанометровой толщины на подложках больших размеров. При этом в общем случае с увеличением скорости и продолжительности происходит уменьшение толщины осажденного тонкого слоя [Bhuiyan, Paranthaman, Salama, Supercond, 2006].

Процесс формирования тонких пленок методом погружения продолжает оставаться популярным при нанесении на большие поверхности неправильной формы. Сравнительно с ранее описанным процессом нанесения центрифугированием у метода погружения есть недостаток в виде потребности в крупных резервуарах при использовании крупноразмерных подложек, с другой стороны метод отличается крайней простотой и технологичностью. Метода погружения заключается в окутывании подложки, на которую требуется нанести пленку в заданный раствор, а затем вытягивании подложки с контролируемой скоростью. При вытягивании подложки из раствора на её поверхности образуется мениск жидкая фаза которого подвергается достаточно быстрому испарению из-за малой толщины слоя жидкости. Испарение растворителя ведет к образованию тонкой гелеобразной пленки, состоящей из частиц, находившихся в растворе и остатков самого раствора. Толщина формируемого слоя зависит в первую очередь от скорости вытягивания подложки. Тем не менее, толщину пленки можно также контролировать путем изменения концентрации раствора, температуры осаждения, угла, под которым вытягивается подложка.

Методика формирования пленок окунанием была применена, например, в работе [Xiaoning Tang, Xiansheng Zhang, Huiping Zhang, Xingmin Zhuang and Xiong Yan, 2018], где описано формирование многофункционального гибридного покрытия, состоящего из водной дисперсии полиуретана, графитовых наночастиц и поверхностно-активного вещества методом окунания на поверхности полиэстрового нетканого волокна. Полученное волокно было использовано в качестве звукоизоляции, т.к. потери на акустическую передачу относительно контрольного нетканого материала возросли с 3,87 дБ до более 18 дБ после модификации нетканого волокна. Помимо возможности применения в качестве звукоизоляции было показано, что модифицированный нетканый материал обладает повышенными механическими и электрофизическими характеристиками.

Таким образом следует отметить, что методы жидкостного химического нанесения тонких пленок на сегодняшний день развиваются и для них появляются новые задачи в смысле создания с их помощью новых устройств и функциональных наноструктурированных покрытий.

Метод термического вакуумного испарения – один из наиболее известных и простых способов нанесения испарением. Вакуумное термическое испарение может быть использовано для формирования как неорганических (исторически наиболее распространенная задача), так и органических тонких пленок. Например, в ряде источников показана возможность формирования покрытия из 5,11-диметил-5,11-дигидроиндоло арбазола толщиной 200 ± 50 нм на подложки из кварцевого стекла, титана и нитрида титана. Исследование вольтамперных характеристик сформированных пленок показали, что осажденный органический слой имеет проводимость р-типа и подвижность носителей заряда $4,9 \times 10^{-7}$ см² / (В·с). Таким образом в работе описан подход к созданию органических полупроводников.

В других работах была исследована возможность создания поликристаллических пленок теллурида цинка на стеклянных подложках. Различные толщины поликристаллических пленок ZnTe были нанесены на стеклянные подложки методом вакуумного испарения в вакууме $2,1 \times 10^{-5}$ мбар. Структурные характеристики, изученные методом рентгеновской дифракции, показали, что пленки являются поликристаллическими и имеют структуру цинковая обманки. Зависимость коэффициента поглощения от энергии фотона показала наличие прямого перехода с энергией запрещенной зоны от 2,24 эВ до 1,92 эВ в зависимости от толщины пленки. Результаты работы предполагается использовать при создании новых электронных и оптоэлектронных приборов.

В более поздних исследованиях рассматривается формирование тонких супергидрофобных пленок трехмерного пористого сетчатого политетрафторэтилена путем термического вакуумного испарения. В зависимости от температуры испарения формировались пленки с различной морфологией и контактным углом смачивания в диапазоне от 133° до 155°. Полученные пленки помимо гидрофобности продемонстрировали показали высокий коэффициент пропускания и антиотражающий эффект. Полученные пленки имеют потенциальные применения, в качестве водонепроницаемой мембраны или самоочищающегося покрытия.

Метод электронно-лучевого испарения подразумевает испарение мишени из требуемого для осаждения материала с помощью электронного пучка высокой интенсивности. Испаренный материал далее осаждается на заданную подложку. Основным преимуществом данного метода является хорошее качество получаемых пленок и их высокая чистота. Методом электронно-

лучевого испарения можно получить широкую номенклатуру пленок, включая аморфные и кристаллические полупроводники, металлы, оксиды и молекулярные материалы. Например, в работе продемонстрировано получение тонких пленок из нержавеющей стали с контролируемой толщиной слоя и возможностью получения равномерного распределения частиц. Пленки изготавливались в диапазоне процентных значений мощности исходного электронного пучка 3–10% и с финальными толщинами 50–150 нм. Результаты показали, что пленки, изготовленные при низких скоростях осаждения, обеспечивали равномерное распределение частиц и имели наиболее близкий элементный процент к нержавеющей стали 316L, причем увеличение толщины осаждения приводило к уменьшению шероховатости поверхности на 38%. Показанная в данной работе методика предполагается к использованию при создании медицинского оборудования, деталей автомобилей, теплообменников и т.д.

Таким образом можно сделать вывод, что физические методы осаждения остаются вполне применимыми и актуальными для современных задач формирования тонких пленок как неорганического, так и органического происхождения и толщиной от десятков до сотен нанометров.

Заключение

В работе рассмотрены различные методы формирования тонких пленок. Показано, что существующие химические и физические методы нанесения пленок, будучи разработанными несколько десятилетий назад не утратили своей актуальности и активно применяются и сегодня, в том числе с различными модификациями процессов. Рассмотренные методы формирования тонких пленок могут быть использованы для широкой номенклатуры задач, начиная от создания супергидрофобных покрытий и заканчивая органическими полупроводниковыми пленками.

Библиография

1. M. S. Bhuiyan, M. Paranthaman, K. Salama, *Supercond. Sci. Technol.* 2006, 19, R1
2. Yang Zhang, Zhixin Kang and Takeshi Bessho. Two-component spin-coated Ag/CNT composite films based on a silver heterogeneous nucleation mechanism adhesion-enhanced by mechanical interlocking and chemical grafting. *Nanotechnology*, 28, (2017), 105607
3. Sanjay Chakane, Ashok Datir and Pankaj Koinkar. Spin coated unsubstituted copper phthalocyanine thin films for nitrogen dioxide sensors. *Modern Physics Letters B* Vol. 29, No. 06n07, 1540032 (2015).
4. E. Kymakis, E. Stratakis, M.M. Stylianakis, E. Koudoumas, C. Fotakis. Spin coated graphene films as the transparent electrode in organic photovoltaic devices. *Thin Solid Films* 520 (2011) 1238–1241.
5. Xiaoning Tang, Xiansheng Zhang, Huiping Zhang, Xingmin Zhuang and Xiong Yan. Facile dip-coating process towards multifunctional nonwovens: Robust noise reduction, abrasion resistance and antistatic electricity. *Textile Research Journal*, 2018, Volume: 88 issue: 22, pp. 2568-2578.
6. M.S.P. Sarah et al. Crack-Free TiO₂ Thin Film via Sol-Gel Dip Coating Method: Investigation on Molarity Effect. 2018 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 340 012009/
7. Marco Faustini, David Grosso. Self-assembled inorganic nanopatterns (INPs) made by sol-gel dip-coating: Applications in nanotechnology and nanofabrication. *C. R. Chimie* 19 (2016) 248e265.
8. A. O. Gryaznov, E. V. Lee, A. V. Ishchenko, A. S. Vokhmintsev, I. A. Weinstein, N. A. Kazin, and R. A. Irgashev. Automated installation for organic coatings deposition by vacuum thermal evaporation method. *AIP Conference Proceedings* 1886, 020089 (2017).
9. Samir A. Maki Hanan K. Hassun. The Structural and Optical Properties of Zinc Telluride Thin Films by Vacuum Thermal Evaporation Technique. *Ibn Al-Haitham Journal For Pure And Applied Science*, 2016 Volume: 29 Issue: 2 Pages: 70-80.
10. Na YI, Shanhu BAO, Huaijuan ZHOU, Yunchuan XIN, Aibin HUANG, Yining MA, Rong LI and Ping JIN. Preparation of microstructure-controllable superhydrophobic polytetrafluoroethylene porous thin film by vacuum thermal-evaporation. *Front. Mater. Sci.* 2016, 10(3): 320–327.

11. Lokhande AC, Chalapathy RBV, He M, Jo E, Gang M, Pawar SA, Lokhande CD, Kim JH. Development of Cu₂SnS₃ (CTS) thin film solar cells by physical techniques: A status review. *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells*. 2016;153:84–107. DOI: 10.1016/j.solmat.2016.04.003
12. Merkel JJ, Sontheimer T, Rech B, Becker C. Directional growth and crystallization of silicon thin films prepared by electron-beam evaporation on oblique and textured surfaces. *J. Cryst. Growth*. 2013;367:126–130. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.12.037
13. Mukherjee S, Gall D. Structure zone model for extreme shadowing conditions. *Thin Solid Films*. 2013;527:158–163. DOI: 10.1016/j.tsf.2012.11.007
14. Schulz U, Terry SG, Levi CG. Microstructure and texture of EB-PVD TBCs grown under different rotation modes. *Mater. Sci. Eng. A*. 2003;360(1–2):319–329. DOI: 10.1016/S0921-5093(03)00470-2
15. Yang B, Duan H, Zhou C, Gao Y, Yang J. Ordered nanocolumn- array organic semiconductor thin films with controllable molecular orientation. *Appl. Surf. Sci.* 2013; 286:104–108. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.09.028
16. Naser Ali, Joao A. Teixeira, Abdulmajid Addali, Maryam Saeed, Feras Al-Zubi, Ahmad Sedaghat and Husain Bahzad. Deposition of Stainless Steel Thin Films: An Electron Beam Physical Vapour Deposition Approach. *Materials* 2019, 12, 571; doi:10.3390/ma12040571

Economic aspects of the creation of organic and inorganic thin-film coatings: a comparative analysis

Kseniya S. Smirnova

Student,
Bauman Moscow State Technical University,
105005, 5, 2nd Baumanskaya st., Moscow, Russian Federation;
e-mail: smirnova.ksenia1996.com@gmail.com

Ivan A. Komarov

PhD in Technical Sciences,
Chief Engineer,
Interindustry Engineering Center “Composites of Russia”,
Bauman Moscow State Technical University,
105005, 5, 2nd Baumanskaya st., Moscow, Russian Federation;
e-mail: ikomarov@emtc.ru

Abstract

The aim of the work is to study the economic component of organic and inorganic thin-film coatings used in various types of industries. In work methods of the economic analysis, and also decomposition, synthesis and comparison are applied. As a result of work based on studies of the formation of thin films of organic and inorganic origin, investigating physical and chemical methods based on technological innovations and minor improvements in widely used processes. In the conclusion of the work it is concluded that the existing chemical and physical methods of film deposition, being developed several decades ago, have not lost their relevance and are actively used today, including with various modifications of the processes. The considered methods for the formation of thin films can be used for a wide range of tasks, ranging from the creation of superhydrophobic coatings to organic semiconductor films.

For citation

Smirnova K.S., Komarov I.A. (2019) Ekonomicheskie aspekty sozdaniya organicheskikh i neorganicheskikh tonkoplenochnykh pokrytii: sopostavitel'nyi analiz [Economic aspects of the creation of organic and inorganic thin-film coatings: a comparative analysis]. *Ekonomika: vchera, segodnya, zavtra* [Economics: Yesterday, Today and Tomorrow], 9 (2B), pp. 307-312.

Keywords

Vacuum thermal evaporation, thin films, dip-coating, spin-coating, electron beam evaporation.

References

1. M. S. Bhuiyan, M. Paranthaman, K. Salama, *Supercond. Sci. Technol.* 2006, 19, R1
2. Yang Zhang, Zhixin Kang and Takeshi Bessho. Two-component spin-coated Ag/CNT composite films based on a silver heterogeneous nucleation mechanism adhesion-enhanced by mechanical interlocking and chemical grafting. *Nanotechnology*, 28, (2017), 105607
3. Sanjay Chakane, Ashok Datir and Pankaj Koinkar. Spin coated unsubstituted copper phthalocyanine thin films for nitrogen dioxide sensors. *Modern Physics Letters B* Vol. 29, No. 06n07, 1540032 (2015).
4. E. Kymakis, E. Stratakis, M.M. Stylianakis, E. Koudoumas, C. Fotakis. Spin coated graphene films as the transparent electrode in organic photovoltaic devices. *Thin Solid Films* 520 (2011) 1238–1241.
5. Xiaoning Tang, Xiansheng Zhang, Huiping Zhang, Xingmin Zhuang and Xiong Yan. Facile dip-coating process towards multifunctional nonwovens: Robust noise reduction, abrasion resistance and antistatic electricity. *Textile Research Journal*, 2018, Volume: 88 issue: 22, pp. 2568-2578.
6. M.S.P. Sarah et al. Crack-Free TiO₂ Thin Film via Sol-Gel Dip Coating Method: Investigation on Molarity Effect. 2018 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 340 012009/
7. Marco Faustini, David Grosso. Self-assembled inorganic nanopatterns (INPs) made by sol-gel dip-coating: Applications in nanotechnology and nanofabrication. *C. R. Chimie* 19 (2016) 248e265.
8. A. O. Gryaznov, E. V. Lee, A. V. Ishchenko, A. S. Vokhmintsev, I. A. Weinstein, N. A. Kazin, and R. A. Irgashev. Automated installation for organic coatings deposition by vacuum thermal evaporation method. *AIP Conference Proceedings* 1886, 020089 (2017).
9. Samir A. Maki Hanan K. Hassun. The Structural and Optical Properties of Zinc Telluride Thin Films by Vacuum Thermal Evaporation Technique. *Ibn Al-Haitham Journal For Pure And Applied Science*, 2016 Volume: 29 Issue: 2 Pages: 70-80.
10. Na YI, Shanhu BAO, Huaijuan ZHOU, Yunchuan XIN, Aibin HUANG, Yining MA, Rong LI and Ping JIN. Preparation of microstructure-controllable superhydrophobic polytetrafluoroethylene porous thin film by vacuum thermal-evaporation. *Front. Mater. Sci.* 2016, 10(3): 320–327.
11. Lokhande AC, Chalapathy RBV, He M, Jo E, Gang M, Pawar SA, Lokhande CD, Kim JH. Development of Cu₂SnS₃ (CTS) thin film solar cells by physical techniques: A status review. *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells.* 2016;153:84–107. DOI: 10.1016/j.solmat.2016.04.003
12. Merkel JJ, Sontheimer T, Rech B, Becker C. Directional growth and crystallization of silicon thin films prepared by electron-beam evaporation on oblique and textured surfaces. *J. Cryst. Growth.* 2013;367:126–130. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.12.037
13. Mukherjee S, Gall D. Structure zone model for extreme shadowing conditions. *Thin Solid Films.* 2013;527:158–163. DOI: 10.1016/j.tsf.2012.11.007
14. Schulz U, Terry SG, Levi CG. Microstructure and texture of EB-PVD TBCs grown under different rotation modes. *Mater. Sci. Eng. A.* 2003;360(1–2):319–329. DOI: 10.1016/S0921-5093(03)00470-2
15. Yang B, Duan H, Zhou C, Gao Y, Yang J. Ordered nanocolumn- array organic semiconductor thin films with controllable molecular orientation. *Appl. Surf. Sci.* 2013; 286:104–108. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.09.028
16. Naser Ali, Joao A. Teixeira, Abdulmajid Addali, Maryam Saeed, Feras Al-Zubi, Ahmad Sedaghat and Husain Bahzad. Deposition of Stainless Steel Thin Films: An Electron Beam Physical Vapour Deposition Approach. *Materials* 2019, 12, 571; doi:10.3390/ma12040571