

ХИМИЯ

doi: 10.51639/2713-0576_2024_4_2_96

УДК 546.28

ГРНТИ 31.17.00

ВАК 1.3.8

Воздействие УЗ-обработки на синтез кремний-углеродного покрытия

Черкашина Н.И., * Сидельников Р.В., Романюк Д.С., Домарев С.Н.

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
308012, Россия, г. Белгород, ул. Костюкова 46*

email: * roman.sidelnikov@mail.ru, natalipv13@mail.ru,
romanyuk.dmitrij.98@bk.ru, domarev542@gmail.com

Аннотация

В данной работе представлен новый метод изготовления кремний-углеродного покрытия, на основе кремнезёма, на полиимидной подложке с использованием ультразвука разной частоты, в основе которого лежит метод жидкофазного осаждения. Обнаружено изменение качества закрепления кремний-углеродного покрытия при воздействии ультразвуковой обработки во время синтеза. Изучены ИК-Фурье спектры кремний-углеродного покрытия. Найдена зависимость между различными параметрами синтеза покрытия и изменением светопропускания полиимидной пленки. Практически при всём изучаемом диапазоне длин волн наименьшим светопропусканием обладает образец, синтезированный при воздействии ультразвуковой обработки с частотой 20 кГц, а наибольшей, при длине волны 520-920 нм, образец с покрытием без воздействия ультразвуковой обработки.

Ключевые слова: кремний-углеродное покрытие; ультразвуковая обработка, полиимидная пленка, светопропускание.

Теория и методы исследования

Использование кремнезёма и покрытий из осаждённого кремнезёма получают всё большее распространение во всех сферах деятельности человека. Например, с ростом урбанизации многие высотные здания имеют стеклянный фасад, он должен иметь определенные характеристики по светопропусканию и гидрофобности, которые можно достигнуть с помощью покрытий на основе кремнезёма [1]. Также с помощью композита на основе кремнезёма и полиимида можно получить материалы с низкой диэлектрической проницаемостью, необходимые современным интегральным схемам, чтобы уменьшить задержку резистивной емкости и минимизировать перекрестные помехи. Доказано, что с увеличением содержания SiO_2 изменяется диэлектрическая проницаемость

с 1,78 до 1,32, а также увеличивается термическая стабильность полиимида [2]. А в условиях повышенного загрязнения окружающей среды и эпидемии инфекционных заболеваний растёт спрос на антимикробные поверхности, способные безопасно и эффективно уничтожать микроорганизмы, такие поверхности можно получить на основе кремнезёма и AgNPs [3]. С помощью SiO₂ возможно производство противозагрязняющих нанопокровов с функцией самоочистки, данные покрытия необходимы для солнечных панелей в регионах с повышенным содержанием пыли в воздухе [4].

Существует множество способов изготовления покрытий из осаждённого кремнезёма, например, золь-гель метод, недостатком данного метода является необходимость высокотемпературного спекания [5-7]. Также большое распространение получил метод плазменно-усиленного химического осаждения из паровой фазы, в котором можно изменять свойства осаждаемого материала, постоянно регулируя параметры процесса осаждения и, следовательно, допуская рост неоднородных слоев [8], но данный способ слишком дорог для массового производства.

В данной работе представлен новый метод изготовления кремний-углеродного покрытия, на основе кремнезёма, на полиимидной подложке с использованием ультразвука, в основе которого лежит метод жидкофазного осаждения, так как он обеспечивает хорошую однородность покрытия при низкой стоимости. Такое покрытие позволит управлять оптическими, диэлектрическими характеристиками и придаст высокие гидрофобные свойства.

Полученные результаты и их обсуждение

На первом этапе синтеза кремний-углеродного покрытия для удаления органических частиц была произведена обработка полиимидной плёнки раствором хромового ангидрида CrO₃ в течение 5 минут. Далее пленку промывали в растворе C₂H₆O. После чего плёнки погружались в емкость с раствором со следующим соотношением компонентов: 90 масс. % гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ-94 [ГОСТ 10834-76 Жидкость гидрофобизирующая 136-41. Технические условия. - Введ. 01.01.1977. - М.: Госстандарт России, 1976. - 16 с.] и 10 масс. % C₃H₆O. Выдержку проводили при ультразвуковом воздействии с частотой для первого эксперимента в 20 кГц, а для второго 40 кГц при 100 % мощности в течение 15 минут. Воздействие на подготовленные образцы осуществлялось с помощью прибора ультразвукового генератор И18-840. Фотография процесса представлена на рисунке 1.

Во время осаждения температуру поддерживали на уровне 30 °С. Далее пленки извлекались для дальнейшей термообработки в печи. Первоначальная температура составляла 50 °С. Каждые 10 минут температура повышалась на 25 °С. Такое постепенное увеличение температуры позволяет контролировать число образующихся частиц для равномерного закрепления кремний-углеродной пленки без агломератов.

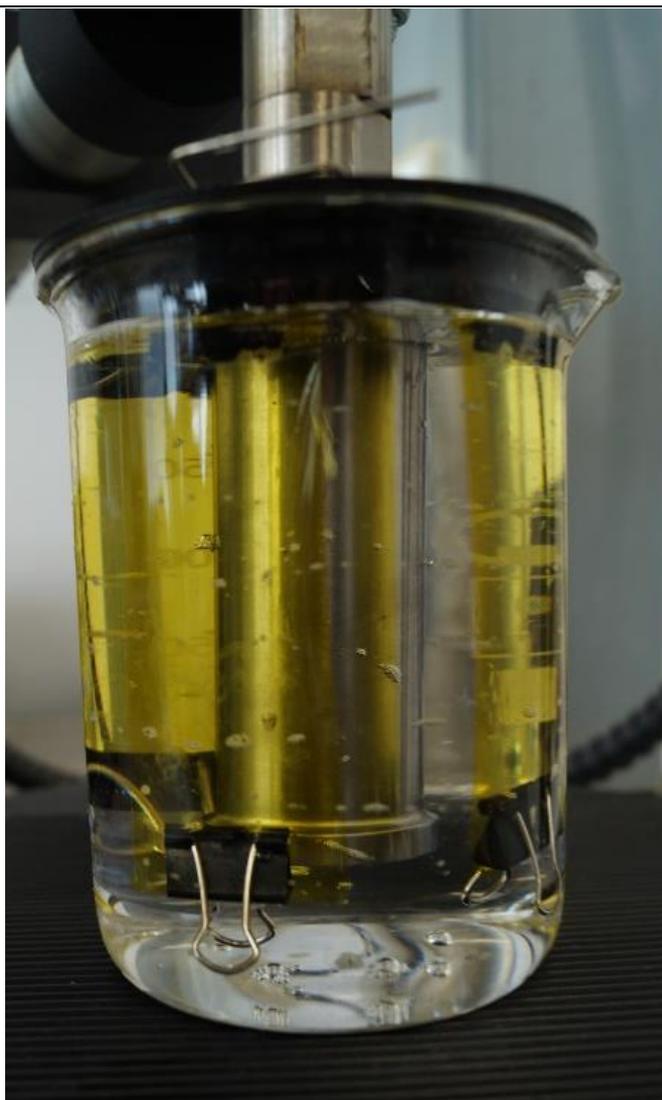


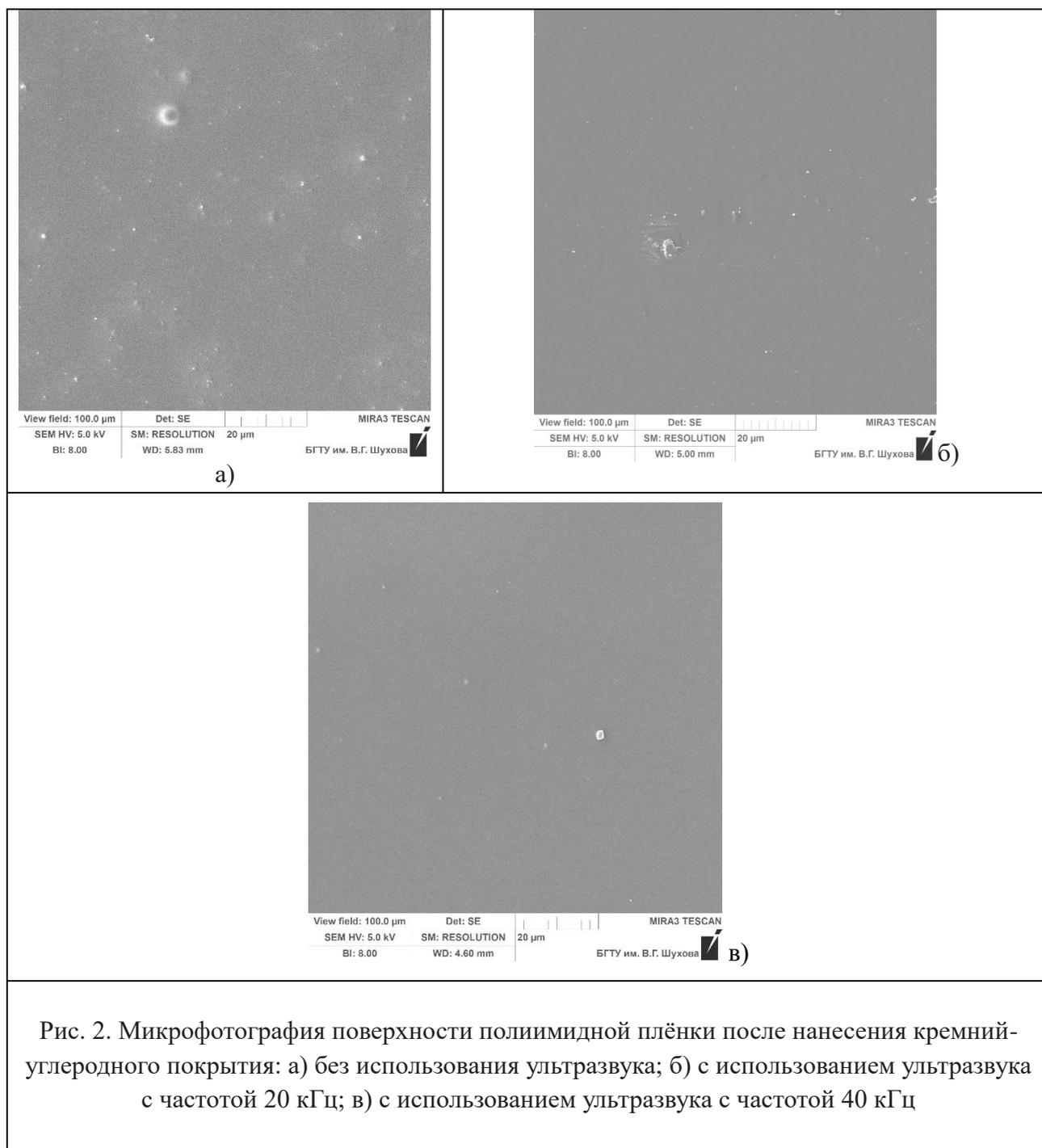
Рис. 1. Фотография процесса воздействия ультразвуком с частотой 20 кГц на полиимидные пленки в растворе

При достижении максимальной температуры в 300 °С образцы выдерживались в течение 60 минут с дальнейшим понижением температуры до 30 °С и выдержкой в течение 120 минут.

Также для сравнения результатов был произведен подобный эксперимент, но без воздействия ультразвука.

Для исследования морфологии поверхности пленок использовали сканирующий электронный микроскоп MIRA3 TESCAN (Tescan, Чехия).

На рисунке 2 представлена микрофотография поверхности полиимидной пленки после образования на ней кремний-углеродного покрытия до и после воздействия ультразвука с частотой 20 кГц и 40 кГц.



На микрофотографиях кремний-углеродного покрытия на полиимидной пленке без воздействия ультразвука отчётливо видно по всей поверхности множество агломератов частиц из углерода, водорода и кремния, что говорит о неравномерности нанесения покрытия, также создается эффект шероховатости. На микрофотографиях с использованием ультразвука агломераты практически отсутствуют, поверхность гладкая, это говорит о более качественном и равномерном закреплении кремний-углеродного покрытия. Нужно сказать, что толщина слоя полученного покрытия примерно одинакова во всех трёх случаях и составляет $2,5 \pm 0,2$ мкм.

Далее для изучения структуры и межмолекулярной связи кремний-углеродного покрытия были сняты ИК-Фурье спектры на приборе VERTEX 70 (Bruker Optik GmbH, Германия), результаты представлены на рисунке 3 и в таблице 1.

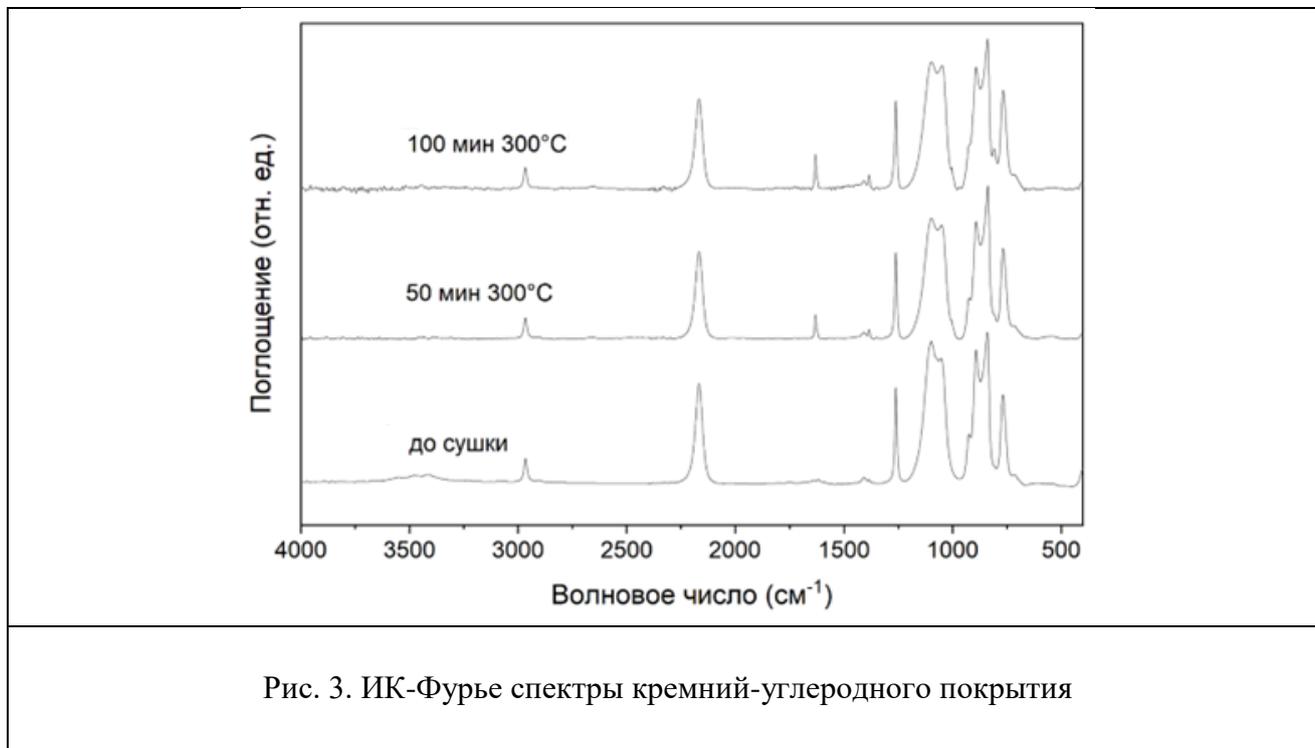


Рис. 3. ИК-Фурье спектры кремний-углеродного покрытия

Таблица 1.

ИК-Фурье спектры кремний-углеродного покрытия на полиимидной пленке

ν_{as} – валентные ассиметричные; ν – валентные; δ – деформационны

Связь и тип колебаний	Длина волны, см ⁻¹
-CH ν_{as}	2967
-CH ₃	1385
C=C ν (концевая винильная в H-R-C=C)	1632
\equiv C-H δ (в R-C \equiv C-H)	2166
-CO ν_s	1408
-CO ν	1262
Si-O-Si	1098
-OH δ (в H-O-H) (Вода)	1053
SiH ₃ δ (в R-Si-H _n)	924
-CH ₂ (концевая метиленовая в H-R-C=C)	892
SiH ₂ δ (в R-Si-H _n)	841
-OH δ (R-O-H)	768
-CH δ (CH ₂) _x	716
-OH ν (внутримолекулярные колебания)	3550-3415
-CH δ неплоское	803

В ИК-Фурье спектрах представленного соединения наблюдается ряд пиков свойственных изучаемой олигомерной жидкости. Так при 2967 см^{-1} наблюдается колебательная мода связанная с валентными асимметричными колебаниями -CH связи, а также при 1098 см^{-1} и 841 см^{-1} отмечается интенсивная полоса поглощения ассоциируемая с Si-O-Si и $\text{SiH}_2\ \delta$ (в R-Si-H_n), свойственная кремнийорганическим соединениям.

Примечательными являются полосы поглощения при 2166 см^{-1} , наиболее вероятно являющийся колебательной модой $\equiv\text{C-H}\ \delta$ (в $\text{R-C}\equiv\text{C-H}$), и $\text{C=C}\nu$ (концевая винильная в H-R-C=C) 1632 см^{-1} , не теряющие интенсивности при термической обработке, что указывает на их принадлежность к более высокомолекулярным фрагментам соединений, не удаляющихся с поверхности образца. Также отмечается усиление интенсивности полосы поглощения $\text{-OH}\ \delta$ (в R-O-H), указывающее на заместители присутствующие в цепях высокомолекулярных соединений, которые не пропадают по мере нагревания образца, в отличие от $\text{-OH}\ \nu$ (внутримолекулярные колебания) явно связанные с растворителем, применяемым для данной гидрофобизирующей жидкости.

На рисунке 4 представлены спектры светопропускаемости полиимидных пленок, снятых с помощью спектрофотометра LEKI SS1207 (Финляндия). Показатель относительной плотности выставлялся по воздуху ($D=0$), точность проводимых измерений этого параметра для данного прибора составляет 0,5%. Спектры для полиимидных пленок были сняты четырежды – для чистой полиимидной пленки (ПИ пленка), для полиимидной пленки с кремний-углеродным покрытием без воздействия ультразвука (ПИ пленка+КУП), для полиимидной пленки с кремний-углеродным покрытием с воздействия ультразвука с частотой 20 кГц (ПИ пленка+КУП (УЗ 20 кГц)) и для полиимидной пленки с кремний-углеродным покрытием с воздействия ультразвука с частотой 40 кГц (ПИ пленка+КУП (УЗ 40 кГц)). Съёмка производилась с шагом длины волны в 40 нм.

Анализ полученных данных показал, что при длине волны 380-400 нм нет видимой дифференциации в светопропускании образцов, разброс значений $\pm 0,02\%$. После чего практически во всём изучаемом диапазоне длины волны наименьшей светопропусканием обладает образец ПИ пленка+КУП (УЗ 20 кГц), только при длине волны 880 и 1000 нм меньшую светопропускание имеет ПИ пленка+КУП (УЗ 40 кГц) с разницей в 0,5-0,6%. Наибольшая светопропускание на длине волны 520-920 нм у образца ПИ пленка+КУП.

В диапазоне длины волны 960-1000 нм значения светопропускания у чистой полиимидной плёнки значительно увеличиваются по сравнению с остальными образцами, разница с наименьшим показателем составляет 7,5%.

Таким образом доказано, что, регулируя параметры осаждения кремний-углеродного покрытия, можно получить требуемые значения светопропускания полиимидных пленок. Полученные данные можно использовать для дальнейших работ по изучению оптимальных составов для изменения оптических характеристик покрытий, а также дальнейшего исследования изменения диэлектрических и гидрофобных свойств.

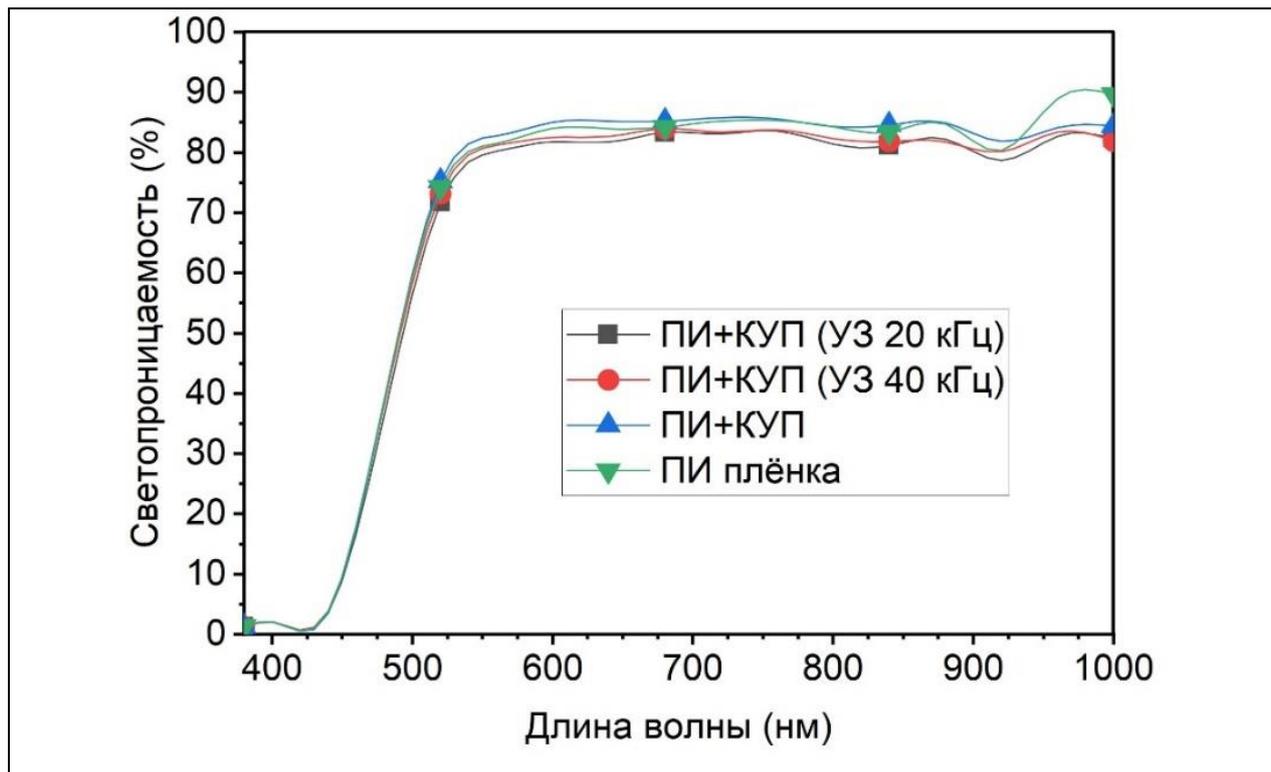


Рис. 4. График светопропускания полиимидных пленок до и после нанесения кремний-углеродных покрытий

Исследование выполнено в рамках государственного задания Минобрнауки России № FZWN-2023-0004 с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В. Г. Шухова.

Конфликт интересов

Авторы статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов по материалам данной статьи с третьими лицами на момент подачи статьи в редакцию журнала, и им ничего не известно о возможных конфликтах интересов в настоящем со стороны третьих лиц.

Список литературы

1. Cai P., Xu M., Wei M., Zhang T., Yao F. Preparation and characterization of SiO₂-TiO₂ superhydrophilic coatings with photocatalytic activity induced by low temperature // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 686, 5 April 2024, 133264. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133264>.
2. Liu L., Lv F., Li P., Ding L., Tong W., Chu P.K., Zhang Y. Preparation of ultra-low dielectric constant silica/polyimide nanofiber membranes by electrospinning // Composites Part A: Applied

Science and Manufacturing, Volume 84, May 2016, Pages 292-298.

<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.02.002>.

3. Marques G.N., Reis R.Y.N., Ribeiro L.K., Simões L.G.P., Minozzi D.T., Andrés J., Assis M., Mascaro L.H., Longo E. Antiviral leather: A functional coating based on SiO₂-AgNPs to eliminate pathogens // *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 11, Issue 5, October 2023, 110919. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110919>.

4. Ismail A.A., Alzubi F., Al-Hajji L.A., Alseidi M., Ahmad S., Alduweesh A. Self-cleaning coatings for minimizing the impact of dust precipitation on the power production of solar cells utilizing mesoporous TiO₂/SiO₂ and ZnO/SiO₂ films // *Ceramics International*, Volume 49, Issue 14, Part A, 15 July 2023, Pages 22788-22796. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.100>.

5. Cai S., Zhang Y., Zhang H., Yan H., Lv H., Jiang B. Sol-Gel Preparation of Hydrophobic Silica Antireflective Coatings with Low Refractive Index by Base/Acid Two-Step Catalysis // *ACS applied materials & interfaces*, 6(14), 30 June 2014, Pages 11470–11475. DOI:[10.1021/am501972y](https://doi.org/10.1021/am501972y)

6. Кузнецова С.А., Халипова О.С., Лютова Е.С., Борило Л.П. Золь-гель метод получения тонкопленочных оксидных материалов различного назначения: обзор результатов исследований на кафедре неорганической химии Томского государственного университета // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. № 27. 2022. С. 39-53. doi: 10.17223/24135542/27/3

7. Wang Q., Zhu Y., Wu Y., Huang Y., Zhou Z. Robust alkali-resistance of cover glass's UV-shielding and strengthening sol-gel coatings by tailoring the coupling between SiO₂ and 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenone // *Progress in Organic Coatings*, Volume 189, April 2024, 108350. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108350>.

8. Dvořák J., Vohánka J., Buršíková V., Ohlídal I. Optical characterization of inhomogeneity of polymer-like thin films arising in the initial phase of plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Heliyon*, Volume 10, Issue 5, 1 March 2024, e27246. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e27246>.

Effect of ultrasonic treatment on the synthesis of silicon-carbon coating

Cherkashina N. I., * Sidelnikov R. V., Romanyuk D. S., Domarev S. N.

*Belgorod State Technological University V.G. Shukhov,
308012, Russia, Belgorod, st. Kostyukova 46*

email: * roman.sidelnikov@mail.ru, natalipv13@mail.ru,
romanyuk.dmitrij.98@bk.ru, domarev542@gmail.com

This paper presents a new method for producing a silica-based silicon-carbon coating on a polyimide substrate using ultrasound of different frequencies, which is based on the liquid-phase deposition method. A change in the quality of fixation of the silicon-carbon coating was discovered when exposed to ultrasonic treatment during synthesis. The FTIR spectra of the silicon-carbon coating were studied. A relationship was found between various parameters of coating synthesis and changes in the light transmittance of the polyimide film. Almost over the entire wavelength range studied, the sample synthesized under the influence of ultrasonic treatment with a frequency of 20

kHz has the lowest light transmittance, and the sample with the coating without ultrasonic treatment has the highest light transmittance at a wavelength of 520-920 nm.

Keywords: silicon-carbon coating, ultrasonic treatment, polyimide film, light transmission.

References

1. Cai P., Xu M., Wei M., Zhang T., Yao F. Preparation and characterization of SiO₂-TiO₂ superhydrophilic coatings with photocatalytic activity induced by low temperature // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 686, 5 April 2024, 133264. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133264>.
2. Liu L., Lv F., Li P., Ding L., Tong W., Chu P.K., Zhang Y. Preparation of ultra-low dielectric constant silica/polyimide nanofiber membranes by electrospinning // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Volume 84, May 2016, Pages 292-298. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.02.002>.
3. Marques G.N., Reis R.Y.N., Ribeiro L.K., Simões L.G.P., Minozzi D.T., Andrés J., Assis M., Mascaro L.H., Longo E. Antiviral leather: A functional coating based on SiO₂-AgNPs to eliminate pathogens // *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 11, Issue 5, October 2023, 110919. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110919>.
4. Ismail A.A., Alzubi F., Al-Hajji L.A., Alseidi M., Ahmad S., Alduweesh A. Self-cleaning coatings for minimizing the impact of dust precipitation on the power production of solar cells utilizing mesoporous TiO₂/SiO₂ and ZnO/SiO₂ films // *Ceramics International*, Volume 49, Issue 14, Part A, 15 July 2023, Pages 22788-22796. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.100>.
5. Cai S., Zhang Y., Zhang H., Yan H., Lv H., Jiang B. Sol-Gel Preparation of Hydrophobic Silica Antireflective Coatings with Low Refractive Index by Base/Acid Two-Step Catalysis // *ACS applied materials & interfaces*, 6(14), 30 June 2014, Pages 11470-11475. DOI:[10.1021/am501972y](https://doi.org/10.1021/am501972y)
6. Kuznetsova S.A., Khalipova O.S., Lyutova E.S., Borilo L.P. Sol-gel method for producing thin-film oxide materials for various purposes: a review of research results at the Department of Inorganic Chemistry of Tomsk State University // *Bulletin of Tomsk State University. Chemistry*.2022. No. 27. pp. 39-53. doi: 10.17223/24135542/27/3
7. Wang Q., Zhu Y., Wu Y., Huang Y., Zhou Z. Robust alkali-resistance of cover glass's UV-shielding and strengthening sol-gel coatings by tailoring the coupling between SiO₂ and 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenone // *Progress in Organic Coatings*, Volume 189, April 2024, 108350. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108350>.
8. Dvořák J., Vohánka J., Buršíková V., Ohlídal I. Optical characterization of inhomogeneity of polymer-like thin films arising in the initial phase of plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Heliyon*, Volume 10, Issue 5, 1 March 2024, e27246. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e27246>.