НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ УГЛЕРОД НА ПОЛИМЕРНОЙ ПОДЛОЖКЕ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТОВ ГИБКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

В.С. Ковивчак

*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Российская Федерация
Омский научный центр СО РАН, Омск, Российская Федерация*

Тонкие слои наноструктурированного углерода, сформированные на различных полимерных подложках, имеют большие перспективы для массового производства ряда элементов гибкой электроники. Проведен анализ выполненных за рубежом работ по формированию слоев наноструктурированного углерода на поверхности полиимидного слоя под действием импульсного лазерного излучения различной длительности и возможности их применения для создания элементов гибкой электроники. Рассмотрены возможности формирования слоев наноструктурированного углерода на поверхности недорогих промышленных хлорполимеров под действием мощного ионного пучка наносекундной длительности.

Ключевые слова: полимеры, мощный ионный пучок, наноструктурированный углерод, гибкие элементы.

NANOSTRUCTURED CARBON ON A POLYMERIC SUBSTRATE – A PERSPECTIVE MATERIAL FOR FLEXIBLE ELECTRONIC ELEMENTS

V.S. Kovivchak

*Dostoevsky Omsk State University, Omsk, Russian Federation
Omsk Scientific Center SB RAS, Omsk, Russian Federation*

Thin layers of nanostructured carbon formed on various polymer substrates have great prospects for mass production of a number of elements of flexible electronics. The analysis of work performed abroad on the formation of nanostructured carbon layers on the surface of a polyimide layer under the influence of pulsed laser radiation of various durations and the possibility of their application to produce elements of flexible electronics is carried out. The possibilities of the formation of nanostructured carbon layers on the surface of low-cost industrial chlorinated polymers under the influence of a high power ion beam of nanosecond duration are considered.

Keywords: polymers, high power ion beam, nanostructured carbon, flexible elements.

Потребность в различных гибких электронных устройствах (прежде всего устройствах накопления энергии для портативной и носимой электроники) становится все более актуальной из-за быстрого развития микроэлектронных носимых устройств. Среди них микросуперконденсаторы привлекли интенсивное внимание из-за их высокой плотности, мощности и длительного жизненного цикла. Твердотельные микросуперконденсаторы могут значительно облегчить разработку современных интеллектуальных электронных устройств из-за их малых габаритов и хорошей интеграции с микроэлектронными системами. Различные углеродные материалы – активированный уголь, аэрогели углерода, углеродные криогели, графит, углеродные нанотрубки, графен – могут использоваться для изготовления электродных материалов микросуперконденсаторов, учитывая их высокую удельную поверхностную площадь, пористую структуру, хорошую электропроводность и химическую стабильность.

Материалы на основе графена имеют огромный потенциал для использования в различных гибких портативных микроэлектронных устройствах. Однако высокая стоимость и

сложность технологии синтеза графена до сих пор ограничивают массовое производство различных электронных элементов на основе графена. Наиболее широко используемое для получения наноструктурированного углерода химическое осаждение из паровой фазы обеспечивает производство нанотрубок, графена, нановолокон высокого качества, но его применение затруднено из-за сложных условий производства и низкой производительности. Кроме того, необходимость получения топологии электронных элементов часто требует проведения фотолитографии, химического травления, что очень сильно ограничивает массовое изготовление различных микроэлектронных устройств на основе наноструктурированного углерода. В 2014 году ученые университета Rice (США) использовали промышленный импульсный CO_2 лазер микросекундной длительности для получения слоя пористого графена (названного ими – лазерно-индуцированный графен (LIG)) на полиимидной подложке при комнатной температуре и продемонстрировали его использование в качестве готового электродного материала для микросуперконденсаторов [1]. Технология изготовления слоев пористого графена (в том числе сложной пространственной геометрии) на поверхности полиимида и их поверхностная морфология показаны на рис. 1.

Рис. 1. Формирование лазерно-индуцированного графена на поверхности полиимида при воздействии CO_2 лазера с мощностью 3,2 Вт [1]:
а) схема формирования графена; б) РЭМ изображение рисунка, созданного на поверхности полиимида (масштабная линейка – 1 мм); в) РЭМ изображение выделенной области рисунка (б) масштабная линейка – 10 мкм); д) РЭМ изображение поперечного сечения слоя графена на полиимидной пленке (масштабная линейка – 20 мкм)

Рис. 2. Гибкий планарный микросуперконденсатор на основе лазерно-индуцированного графена на полиимидной пленке [1]: а) фото встречно-штыревых электродов микросуперконденсатора (масштабная линейка – 1 мм); б) РЭМ изображение графеновых электродов микросуперконденсатора (масштабная линейка – 200 мкм); в) схематическое изображение микросуперконденсатора на пленке полиимида

При использовании электролита на основе H_2SO_4 для такого планарного супермикроконденсатора получена удельная емкость свыше 4 мФ/см^2 и поверхностная плотность энергии 9 мВт/см^2 . Результаты теста на изгиб гибкого планарного микросуперконденсатора, со-

зданного на полиимидной подложке, и соответствующие его электрические характеристики представлены на рис. 3 [2].

Рис. 3. Тест на изгиб (а) и характеристики гибкого планарного микросуперконденсатора при различных углах изгиба (b) [2]

Большим преимуществом такой технологии получения слоев графена на полиимидной подложке для использования их в производстве гибких планарных микросуперконденсаторов является возможность формирования графеновых слоев непосредственно на воздухе. В этом случае продукты разложения полиимида (различные углеродсодержащие газы) защищают образующийся слой графена от окисления. Однако у этой технологии есть и не менее существенные недостатки. Они связаны с малым размером лазерного луча (диаметр $\sim 50\text{--}100$ мкм), формирующего слой графена. Формирование графенового слоя происходит при сканировании поверхности полиимида лазерным лучом (скорость сканирования достигает 200 см/сек) с высокой частотой повторения импульсов (до 30 кГц). Неоднородное распределение энергии по сечению луча в совокупности со сканированием по поверхности приводит к неоднородной толщине формируемого слоя графена, что в ряде случаев ограничивает его применение при изготовлении электронных элементов. Формирование лазерно-индуцированного графена обнаружено и на некоторых других полимерах (в том числе на фенольной смоле) и под действием импульсного лазерного излучения наносекундной длительности [3]. Полиимид является высокотемпературным полимером (рабочая температура до $\sim 300^\circ\text{C}$), поэтому имеет достаточно высокую стоимость, что ограничивает возможность его применения в массовом производстве недорогих гибких планарных микросуперконденсаторов. Поэтому важной научной и практической задачей является разработка физических основ технологии получения слоев наноструктурированного углерода на поверхности недорогих промышленных полимеров, выпускаемых в больших объемах.

В Омском научном центре СО РАН совместно с Омским государственным университетом им. Ф.М. Достоевского проводятся работы по каталитическому формированию слоев наноструктурированного углерода на поверхности недорогих промышленных полимеров массового производства под действием мощного ионного пучка наносекундной длительности. Для этих целей используется ионный пучок ускорителя «Темп» со следующими параметрами: состав пучка – 70% C^+ и 30% H^+ , энергия ионов $E \approx 200$ кэВ, плотность тока до 150 А/см², длительность импульса облучения 60 нс, площадь сечения пучка до 20 см² (что в $3 \cdot 10^4$ раз больше, чем площадь сечение лазерного луча). Было установлено, что из всех исследованных промышленных полимеров формирование слоев наноструктурированного углерода (углеродных нановолокон) под действием мощного ионного пучка происходит на хлорированном поливинилхлориде (ХПВХ), поливинилхлориде (ПВХ) и только при добавлении в эти полимеры каталитической добавки соединений железа [4; 5]. На рис. 4 показаны изображения поверхности облученного чистого полимера (а) и с добавкой ферроцена (б, в). Данные просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа пока-

зывают, что волокна имеют аморфную структуру и состоят из углерода и до 3 ат. % кислорода. Наличие кислорода, вероятно, связано с адсорбцией кислорода или паров воды на поверхности нановолокон при их нахождении на воздухе после облучения. Важной особенностью образующихся углеродных нановолокон является достаточно узкое распределение волокон по диаметру. При этом около 40 % волокон имеют диаметр в диапазоне 60–80 нм, что важно для практического применения таких нановолокон. Длина волокон достигает 10–15 мкм.

Рис. 4. РЭМ изображение поверхности ХПВХ после однократного воздействия МИП с плотностью тока 100 А/см²: а) чистый полимер; б) с добавкой ферроцена ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$); в) увеличенное изображение части поверхности б); д) типичное распределение углеродных нановолокон по диаметру [5]

В отличие от импульсного лазерного излучения формирование углеродных нановолокон происходит за один импульс облучения длительностью 60 нсек. При воздействии мощного ионного пучка поверхностный слой полимера нагревается, происходит его разложение и последующий нагрев образовавшегося углеродсодержащего остатка до температуры 1000–1500 °С, которая необходима для формирования углеродных нановолокон в присутствии катализатора (наночастиц железа, образующихся при термическом разложении ферроцена). Вследствие малой теплопроводности полимера ($\sim 0,16 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) при воздействии такого пучка происходит нагрев только тонкого поверхностного слоя полимера толщиной несколько микрометров. Это позволяет с помощью мощного ионного пучка формировать слои углеродных нановолокон на поверхности низкотемпературных подложек, нанося на них тонкий слой хлорированного полимера с добавкой катализатора. Традиционные методы синтеза наноструктурированного углерода, использующие высокие стационарные температуры (700–1000 °С), не позволяют формировать такие слои на низкотемпературных подложках.

На рис. 5 показана граница слоя углеродных нановолокон (справа на снимке), сформированных на поверхности бумаги с нанесенным тонким слоем хлорированного поливинилхлорида с добавкой ферроцена при облучении мощным ионным пучком. В левой части снимка видны чистые волокна бумаги с образовавшимися при облучении порами различных размеров. Формирование последних связано как с термическим разложением целлюлозы, так и ее радиолизом. Аналогичным образом можно сформировать слой углеродных нановолокон и на поверхности других полимеров. Установлено, что пространственные ха-

рактеристики углеродных нановолокон (распределение по диаметру, длине, поверхностная плотность) определяются плотностью тока ионного пучка и концентрацией каталитической добавки в полимере.

Рис. 5. РЭМ изображение поверхности бумаги с нанесенным тонким слоем ХПВХ с добавкой ферроцена после воздействия мощного ионного пучка с плотностью тока 100 А/см^2

Использование мощного ионного пучка наносекундной длительности позволяет формировать тонкие слои углеродных нановолокон на поверхности промышленных хлорполимеров (хлорированного поливинилхлорида, поливинилхлорида), содержащих каталитическую добавку. Указанные слои, сформированные на различных низкотемпературных подложках (в том числе и гибких), могут быть использованы для изготовления электронных элементов (сенсоры, микросуперконденсаторы и т.д.).

Работа выполнена частично в рамках госзадания Омского научного центра СО РАН в соответствии с Программой ФНИ ГАН на 2013–2020 годы (№ госрегистрации АААА-А17-117041210227-8) и частично при поддержке правительства Омской области и РФФИ (проект № 18-43-550009 p_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers / Lin J. [et al.] // Nature Communications. 2014. V. 5. P. 5714–5721.
2. High-performance pseudocapacitive microsupercapacitors from laser-induced grapheme / Li L. [et al.] // Advanced Materials. 2015. Vol. 28. P. 838–845.
3. Visible light laser-induced graphene from phenolic resin: A new approach for directly writing graphene-based electrochemical devices on various substrates / Zhang Z. [et al.] // Carbon. 2018. Vol. 127. P. 287–296.
4. Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Запезалова Е.С. Формирование наноструктурированного углеродного материала на поверхности полимера, содержащего ферроцен, при воздействии мощного ионного пучка // Письма в Журнал технической физики. 2016. Т. 42. Вып. 3. С. 84–90.
5. Ultrafast catalytic synthesis of carbon nanofibers on a surface of commercial chlorinated polymers under the action of a high power ion beam of nanosecond duration / Kovivchak V.S. [et al.] // Applied Surface Science. 2018. Vol. 448. P. 642–645.