

УДК 621.383.2

ФОРМИРОВАНИЕ ОКРАШЕННЫХ НАНОКАПСУЛ МЕТОДОМ СТРУЙНОЙ ПЕЧАТИ

П.В. ЖАГИРО, А.А. ГУБАРЕВИЧ, Е.В. МУХА,
А.А. СТЕПАНОВ, Я.А. СОЛОВЬЕВ, А.Г. СМИРНОВ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь*

Поступила в редакцию 4 декабря 2009

Разработан и исследован процесс формирования окрашенных капсул в пленках анодного оксида алюминия методом струйной печати. Получены окрашенные слои толщиной до 150 мкм с разрешением порядка 50 мкм, как на типографском алюминиевом листе, так и на фольге, приваренной анодной сваркой к стеклянной подложке, при частичном либо сквозном анодировании алюминия с последующим заполнением нанопор анодного оксида. Полученные таким образом окрашенные слои обладают исключительной термической и химической стойкостью. Описанный в настоящей статье низкотемпературный и достаточно дешевый процесс перспективен для организации массового производства дисплейных устройств и элементов электронной техники нового поколения с использованием высокопроизводительной "с рулона на рулон" (roll-to-roll) технологии.

Ключевые слова: нанопористый оксид алюминия, окрашенные нанокapsулы, дисплеи, технология "с рулона на рулон".

Введение

Стремление снизить стоимость дисплеев и других электронных устройств, традиционно решаемое путем увеличения размеров обрабатываемых подложек, в настоящее время столкнулось с целым рядом технологических ограничений. Размеры полупроводниковых пластин уже сегодня достигают нескольких десятков сантиметров, а стеклянных пластин для дисплеев — нескольких метров, поэтому стоимость высокопроизводительных технологических линеек становится настолько высокой, что они недоступны даже большинству высокоразвитых стран. Альтернативой являются так называемые "с рулона на рулон" технологии с использованием гибких металлических, полимерных или стеклянных подложек [1]. Одной из проблем при этом является создание на них различных оптических слоев: поглощающих, отражающих, антиотражающих и RGB фильтров.

В данной работе представлены результаты исследования формирования окрашенных нанокapsул в пленках анодного оксида алюминия методом струйной печати. Следует отметить, что процессы нанесения алюминия и формирования пористого анодного оксида являются низкотемпературными процессами и полностью совместимы с технологиями "с рулона на рулон".

Экспериментальная часть

Существует множество конструкций электрохимических ячеек, применяемых в настоящее время для анодирования вентильных металлов. У каждой есть свои преимущества и свои недостатки. Мы использовали два типа электрохимических ячеек, фотографии которых представлены на рис. 1. Одну из них (рис. 1,а), известную как O-ring ячейка, мы использовали для одностороннего анодирования образцов. Как видно из рисунка, она состоит из кольцевого катода, обеспечивающего за счет своей формы равномерность свойств анодного оксида по всей

поверхности анодирования; кольцевой полимерной прокладки, внутренняя торцевая часть которой имеет форму конуса для устранения эффекта отсечки по краям, возникающего из-за разогрева в растворах слабых кислот при больших рабочих напряжениях.



Рис. 1. Электрохимическая ячейка: *a* — типа O-ring; *б* — с U-образным катодом

Перемешивание раствора в ячейке осуществляется газовым барботажем. Небольшая площадь анодирования ($0,75 \text{ см}^2$) позволяет проводить большое количество экспериментов с небольшими затратами расходных материалов, экономно используя химические реагенты. Благодаря уникальной системе подачи и слива раствора имеется возможность проводить процесс анодирования даже в высококонцентрированных растворах плавиковой кислоты.

Ячейка, изображенная на рис. 1, *б*, имеет U-образный катод и оснащена держателем образца с пассивированным плотным анодным окислом, который за счет сильного прижима обеспечивает изолированный от электролита точечный контакт. Данная ячейка позволяет проводить анодирование одновременно двух сторон образца, причем U-образный катод обеспечивает равномерность свойств анодного окисла по всей поверхности анодирования.

В качестве анодируемых образцов использовали алюминиевую фольгу с содержанием не менее 99,45% Al и 0,55% примеси железа и кремния и типографский лист алюминия, содержащий не менее 99,55% Al и 0,45% примеси кремния, марганца и других примесей соответственно.

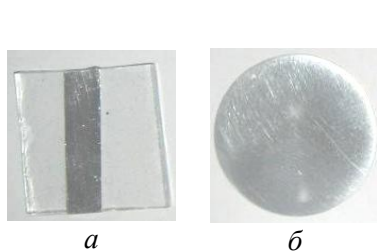


Рис. 2. Исследуемые образцы алюминия

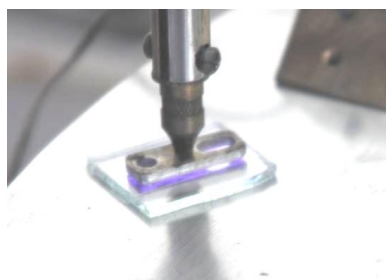


Рис. 3. Подготовка образца при помощи анодной сварки

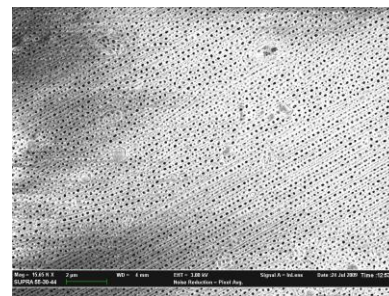


Рис. 4. Структура пористого анодного окисла алюминия

Подготовку образца первого типа (рис. 2, *a*) осуществляли с помощью анодной сварки (рис. 3) [2]. При этом фольгу толщиной 120 мкм помещали на нагретую до температуры 250°C поверхность и прижимали стеклянной пластиной толщиной 1,1 мм. При пропускании через данную структуру электрического тока происходила анодная "приварка" фольги к стеклу, обеспечивающая высокую адгезию свариваемых слоев.

Второй тип образцов (рис. 2, *б*) представляет собой алюминиевый круг диаметром 12 мм и толщиной 400 мкм. Поверхность образцов обрабатывали до зеркального блеска путем двухсторонней механической полировки [3] с последующей отмывкой в ультразвуковой ванне СТ-400D в течение 3 мин.

Для регистрации электрических параметров анодирования использовали цифровой мультиметр MAS-345, подключенный к персональному компьютеру, что позволяло автоматизировать процесс записи временных зависимостей напряжения $U(t)$ и тока $I(t)$. Размер пор и

пористость определяли при помощи сканирующего электронного микроскопа SUPRA-55WDS (рис. 4). Визуальное наблюдение процесса сквозного анодирования осуществляли с помощью цифровой веб-камеры, закрепленной с обратной стороны нижней части ячейки. Так, при помощи камеры впервые была сделана уникальная видеозапись процесса анодирования.

Для проведения экспериментов использовали 15% серную кислоту H_2SO_4 и 0,25 М ортофосфорную кислоту H_3PO_4 . Такой выбор химических реагентов можно объяснить необходимостью получения различных размеров пор: так, для серной кислоты типичные размеры пор составляют 10–20 нм, а для ортофосфорной — 120–140 нм [4].

Исследованы процессы формирования и заполнения нанопор красителями в зависимости от их размеров. Воду, нагретую до температуры кипения, и доступный источник тепла (зажигалку) применяли для изучения стойкости полученных нанокapsул при химическом и термическом воздействиях (рис. 5, 6). Их механическую стойкость определяли путем изгибной деформации в противоположные стороны, а также их абразивной обработкой вплоть до удаления нанесенного рисунка.

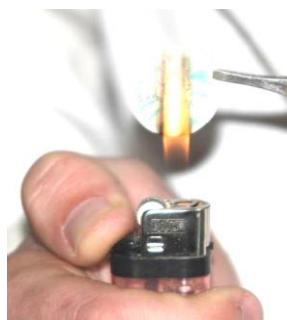


Рис. 5. Проверка образца на термическую стойкость



Рис. 6. Проверка образца на химическую стойкость

Перед заполнением нанопор красителями необходимо обеспечить сушку образцов. Для этой цели было сконструировано специальное приспособление, позволяющее равномерно поддерживать температуру в пределах 30–90°C по площади образца. Как правило, сушку образцов проводили при температуре 50°C, при которой влага испарялась из пор, но сами поры при этом не закрывались. Для заполнения пор использовали струйный принтер типа HP Photosmart D5363 и стандартные растворы красителей желтого, голубого, розового и черного цветов.







Результаты и их обсуждение

Процессы анодирования алюминиевых образцов проводили в режиме постоянного тока, что объясняется необходимостью точного подсчета величины тока анодирования, которая играет ключевую роль в определении толщины пористого оксида алюминия [5].

Образцы, полученные в растворах серной кислоты, имели типичный размер пор 10–20 нм и частицы цветных красителей легко проникали в них. Экспериментально установлено, что размер частиц черных красителей значительно больше пор, формируемых даже в растворах на основе ортофосфорной кислоты, поэтому соответствующий рисунок не имел четких границ. Применение ортофосфорной кислоты и цветных красителей также имеет недостаток — во время формирования нанокapsул часть красителя вытекала из-за больших размеров пор. В результате, для дальнейшего исследования были выбраны цветные красители и раствор, содержащий серную кислоту, позволяющий получать поры с размером 10–20 нм.

Исследованные режимы анодирования, их основные параметры и качество заполнения нанокapsул цветными красителями представлены в таблице.

Режимы анодирования

№ образца				
Время, с	6000	3000	15000	3000
Плотность тока, мА/см ²	15	30	7,5	15
№ образца				
Время, с	6000	12000	24000	1500
Плотность тока, мА/см ²	30	15	7,5	30

На рис. 7 приведены зависимости напряжения от времени для трех образцов с различными плотностями тока: 30, 15 и 7,5 мА/см² соответственно. В случаях, когда величина прошедшего тока одинакова, глубина пор будет больше в тех образцах, время анодирования которых больше. Как видно из таблицы, образцы 2009-08-20-01, 2009-08-28-01 и 2009-08-31-01, т.е. с наибольшим временем анодирования, имеют наилучшую цветопередачу.

Качество изображений оценивалось до и после формирования нанокапсул визуальным методом с использованием цифровой фотокамеры Canon EOS 500D высокого разрешения и оптического микроскопа. Как видно из приведенной таблицы, полученные с использованием серной кислоты, образцы обладали превосходным качеством, практически не отличающимся от печати на бумаге. Образцы под номерами 2009-08-21-01 и 2009-08-31-02 получились размытые. Это объясняется малым прошедшим током (45 А·с/см²), в результате чего в ходе анодирования поры получались неглубокие и происходило перезаполнение пор красителями.

Необходимо отметить важность соблюдения одинаковых климатических условий (влажность и температура воздуха) при проведении экспериментов. При большой влажности воздуха поры заполнялись конденсатом, и дальнейшая печать такого образца становилась затрудненной.

Для сквозного анодирования применялись образцы, изображенные на рис. 2,б. Использование O-ring ячейки (рис. 1,а) для сквозного анодирования обеспечило возможность видеозаписи экспериментов.

Описанный выше процесс формирования цветных нанокапсул позволяет также получать оптические светофильтры, процесс получения которых состоит из трех этапов:

1) формирование прозрачных пленок анодного окисла алюминия. При этом время процесса рассчитывается в соответствии с соотношением:

$$t = 2,9d/J,$$

где d — толщина алюминия, J — плотность тока;

2) заполнение цветными красителями нанокапсул методом струйной печати по описанной выше методике;

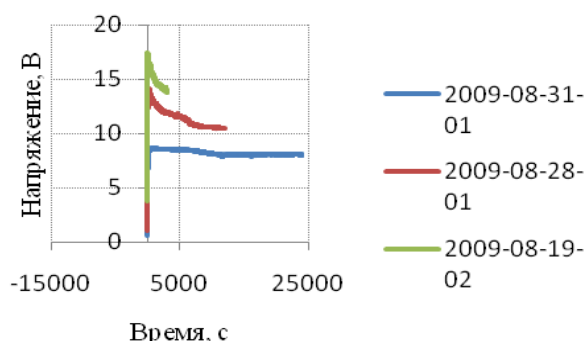


Рис. 7. Графики зависимости напряжения от времени анодирования

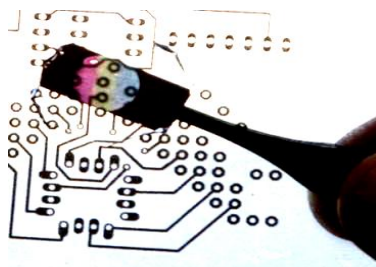


Рис. 8. RGB светофильтр

3) капсулирование пор с красителями в дистиллированной воде при температуре 90–95°C в течение 10 мин.

В качестве примера на рис. 8 приведена фотография трехцветного светофильтра, иллюстрирующая перспективность использования предлагаемой технологии в различных областях техники.

Заключение

Представленные результаты показывают принципиальную возможность формирования методом струйной печати окрашенных слоев на основе нанопористого анодного оксида алюминия для разнообразных оптических применений.

При исследовании образцов была выявлена их исключительная стойкость к механическим, термическим и химическим воздействиям.

Разработанная технология отличается высокой производительностью, экономичностью и может быть использована для нанесения стойких изображений на любые поверхности, в том числе гибкие, которые будут эксплуатироваться в экстремальных условиях.

COLOURED NANOCAPSULES FORMATION PROCESS BY INK-JET PRINTING

P.V. JAGUIRO, A.A. HUBAREVICH, Y.V. MUKHA,
A.A. STSIAPANAU, YA.A. SOLOVJOV, A.G. SMIRNOV

Abstract

The coloured capsules formation process was developed and researched by ink-jet printing in a film of nanostructural anodic aluminum oxide. The coloured layers were obtained with thickness up to 150 μm and resolution of about 50 μm at partial and through aluminum anodizing with the following anodic oxide nanopores filling as on typographical aluminum as on foil welding to glass substrate. Thermal and chemical stability of the obtained coloured layers were obtained. This low-temperature inexpensive process is perspective for organization of mass display production and electronic technique elements of new generation with using of the highly productive of "roll-to-roll" technology.

Литература

1. *Schwartz E.* Roll to Roll Processing for Flexible Electronics. Cornell University. 2006.
2. *Knowles K., Helvoort V.* // International Materials Reviews. 2006. Vol. 51, No. 5. P. 273–311.
3. *Weidmann E., Guesnier A.* Metallographic preparation of aluminium and aluminium alloys. Denmark. 2008.
4. *Lazarouk S., Jaguiro P., Labunov V. et al.* Anodizing Technique for Liquid Crystal Displays. SID Eurodisplay, Moscow. 2007.
5. *Stsiapanau A., Jaguiro P., Smirnov A. et al.* Nanostructured metal transparent conductive layer and method of its self-ordered fabrication from valve metal film. USA. Patent No. application 61/213,283 on 05/26/2009.