

ТЕХНОЛОГИИ

УДК 612.382

СПОСОБЫ СОЗДАНИЯ ИЗОБРАЖЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ

Д.А. ЦИРКУНОВ¹, Т.И. ОРЕХОВСКАЯ¹, Н.В. ГАПОНЕНКО¹,
М.В. МИЛЕДИНА¹, М.В. АРТЕМЬЕВ², В.Е. БОРИСЕНКО¹

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь

²Белорусский государственный университет
пр. Независимости, 4, Минск, 220050, Беларусь

Поступила в редакцию 26 декабря 2007

Исследованы способы формирования рисунков на поверхности алюминия, а также создания на их основе одно- и двухцветных люминесцентных изображений с использованием операций оксидирования алюминия, фотолитографии и нанесения неорганических люминофоров. Обсуждаются перспективы применения разработанных технологических маршрутов для маркировки и защиты промышленной продукции.

Ключевые слова: пористый анодный оксид алюминия, фотолюминесценция, нанотекстурированная поверхность алюминия.

Введение

Одним из способов защиты качественных промышленных товаров от подделок является маркировка их защитными знаками, обладающими определенными свойствами и изготавливаемыми по уникальной технологии. Широкое применение для защиты товаров от подделок нашли голограммы. Однако такие защитные знаки зачастую недоступны малым предприятиям ввиду сложной многоэтапной дорогостоящей технологии их изготовления с использованием специфического оборудования. Для защиты денежных билетов различных стран от подделки широко используются материалы, обладающие фотолюминесценцией при возбуждении ультрафиолетовым излучением. При этом важной особенностью подлинности знака является цвет люминесценции. В данной работе предлагается несколько способов создания одно- и двухцветных люминесцентных, а также и нелюминесцентных изображений на поверхности алюминия с использованием пористого оксида алюминия (ПОА).

Пленки ПОА представляют собой гексагонально упакованные самоорганизованные ячейки с порами, ориентированными перпендикулярно поверхности алюминия диаметром от нескольких десятков до 600 мкм (рис. 1). Спектр применений пленок оксида алюминия чрезвычайно разнообразен: антикоррозионные покрытия, катализаторы, сорбенты, фильтры, мембраны, датчики влажности, температуры, газов, диэлектрики электролитических конденсаторов, декоративная отделка, подслой для лакокрасочных покрытий, антифрикционные и износостойкие покрытия [1–6].

В результате электрохимической обработки алюминия, приводящей к формированию ПОА и последующим его удалением, поверхность алюминия становится нанотекстурированной

с периодом, определяемым составом электролита и режимами анодирования. Нанотекстурированная поверхность алюминия представляет собой периодический массив образованных полусферами впадин и гребней, повторяющих размеры ячеек ПОА (рис. 2). Таким образом, технологическая обработка поверхности алюминия позволяет формировать на его поверхности ПОА и нанотекстурированный алюминий, являющийся аналогом такого элемента защиты, как тиснение. Изображения, полученные с помощью бескрасочного тиснения, просматриваются при увеличении, а также в отраженном свете при изменении угла наблюдения.

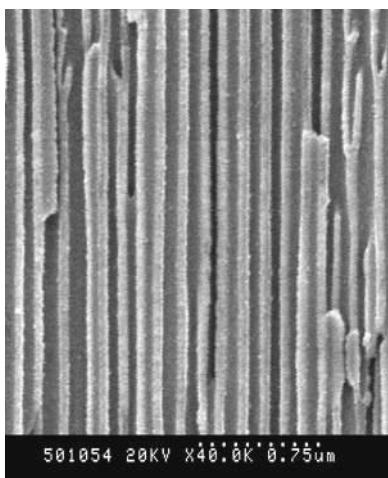


Рис. 1. СЭМ-изображение поперечного сечения ПОА, полученного в 0,04 М растворе щавелевой кислоты при напряжении 85 В и температуре 5°C

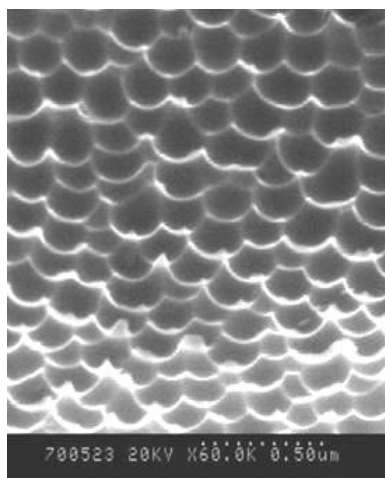


Рис. 2. СЭМ-изображение нанотекстурированной поверхности алюминия

Упорядоченная структура и оптическая прозрачность в видимом диапазоне ПОА позволяют использовать его в качестве матрицы для формирования люминесцентных структур [7]. В данной работе предлагается несколько маршрутов формирования люминесцентных и нелюминесцентных изображений на поверхности алюминия, в качестве люминофора для таких изображений использовались легированные лантаноидами ксерогели, квантовые точки или люминесценция самого ПОА.

Экспериментальная часть

Формирование экспериментальных структур осуществляли на алюминиевой фольге марки А99 размером 30×30 мм. Образцы обезжиривали и электрохимически полировали в смеси C_2H_5OH и $HClO_4$ (5:1) при температуре не выше 15°C и плотности тока 300 mA/cm^2 до зеркальной поверхности. Анодирование проводилось в две стадии в потенциостатическом режиме в 0,04 М растворе щавелевой кислоты в электрохимической ячейке при напряжении 85 В и температуре 5°C: первая стадия — анодирование в течение полутора часов, затем удаление сформированной пленки ПОА и вторая стадия — анодирование в течение двух часов. В процессе анодирования осуществляли непрерывное перемешивание электролита. После завершения процесса анодирования образец промывали в дистиллированной воде в течение 10–15 мин, после чего сушили при температуре 80–100°C в течение 30 мин. Рисунок изображения формировали стандартными методами фотолитографии. Травление анодного оксида алюминия проводили в растворе состава: 18% ортофосфорной кислоты и 16% хромового ангидрида при 60°C.

Для приготовления золя оксида титана, легированного тербием, 0,433 г тетраэтоксититана $Ti(OC_2H_5)_4$ растворяли в этиловом спирте при добавлении азотной кислоты до $pH=1$. Исходная концентрация оксида титана составляла 31 мг/мл. Далее в состав золя добавляли раствор гидратированной азотнокислой соли тербия, растворенной в спиртоводной смеси. Было подобрано оптимальное соотношение концентраций оксидов: 40 мас.% для оксида титана и 60 мас.% для оксида тербия. Концентрация оксида тербия в растворе составляла 29 мг/мл. Син-

тез пленок ксерогеля оксида титана, легированных тербием, осуществляли методом послойного нанесения центрифугированием (2700 мин^{-1}) с промежуточной сушкой при 150°C в течение 5 мин с окончательным отжигом при 200°C в течение 30 мин.

В качестве люминофора также использовали суспензии из квантовых точек. Исходные растворы представляли собой коллоидную взвесь частиц CdSe в оболочке ZnS, цвет люминесценции которых определяется размерами частиц. Синтез квантовых точек на поверхности изображения проводили путем однократного центрифугирования (2700 мин^{-1}) с последующим отжигом при 50°C в течение 30 мин.

Микроструктуру анодных оксидных пленок исследовали с помощью сканирующих электронных микроскопов JSM-840 и JSM-35. Для исследования синей фотолюминесценции использовали возбуждение в ультрафиолетовой области на длине волны 380 нм, получаемой с помощью монохроматора и ксеноновой лампы мощностью 1 кВт.

Результаты и их обсуждение

Предложено и исследовано несколько маршрутов получения изображения на поверхности алюминия на основе анодного окисления.

Согласно первому маршруту, первой операцией является анодирование алюминия (рис. 3,а,б). Далее на поверхности ПОА стандартными методами фотолитографии формируется рисунок изображения (рис. 3,в). После операции фотолитографии проводятся операции нанесения люминофора и удаления фоторезиста, в результате чего формируется слой ПОА, содержащий неорганический люминофор в соответствии с рисунком изображения (рис. 3,г).

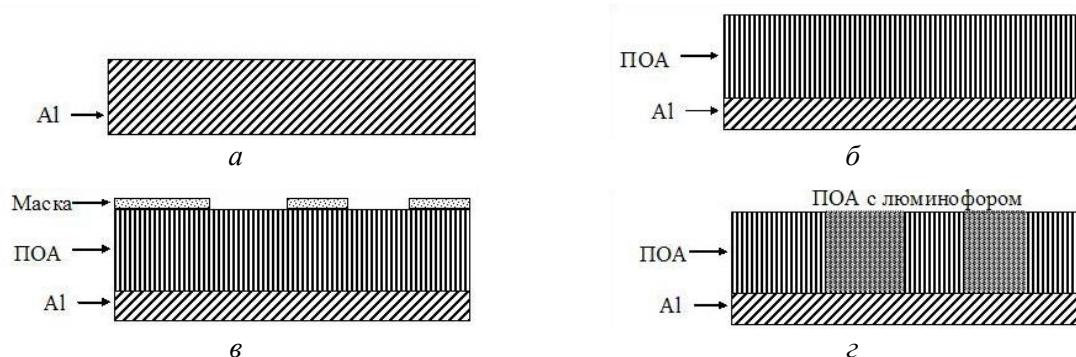


Рис. 3. Маршрут создания люминесцентного изображения на слое ПОА с введением люминофора через окна маскирующего слоя

Ранее нами проведены исследования фотолюминесценции ПОА, сформированного в различных электролитах [8]. Обнаружено, что наибольшая интенсивность синей фотолюминесценции при возбуждении источником ультрафиолетового излучения наблюдается у пленок ПОА, полученных в электролитах на основе щавелевой кислоты. Природу синей фотолюминесценции ПОА ассоциируют как с кислородными вакансиями, так и с остатками органических комплексов ПОА [9, 10]. Таким образом, сформированное изображение под действием ультрафиолетового излучения может проявлять как синюю люминесценцию без люминофора, так и двухцветную фотолюминесценцию при возбуждении люминофора и ПОА.

При необходимости получить не люминесцирующее изображение или изображение на основе люминесценции ПОА возможно использование второго маршрута. После операции фотолитографии первого маршрута (рис. 4,в) проводится операция травления ПОА в окнах маски (рис. 4,г). Далее, при необходимости, можно нанести люминофор и после этого проводится удаление фоторезиста (рис. 4,д). В результате можно получать: без люминофора и люминесцентного ПОА — не люминесцентное изображение; при использовании синей люминесценции ПОА — одноцветное люминесцентное; а также при применении и люминофора, и люминесцентного ПОА — двухцветное люминесцентное изображение.

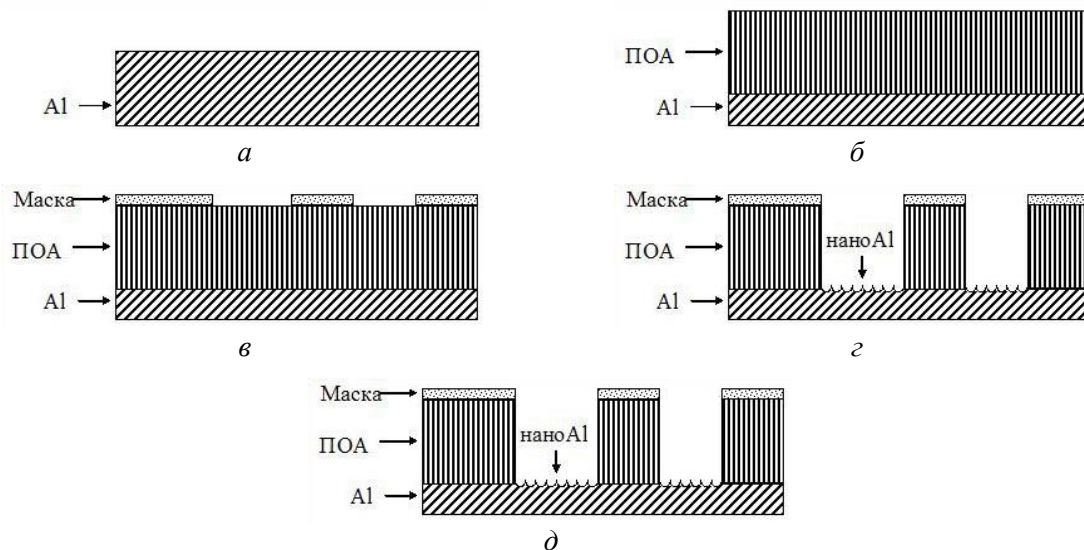


Рис. 4. Маршрут создания изображения с использованием операции травления ПОА в окнах маскирующего слоя

При проведении процессов фотолитографии на поверхности ПОА необходимо использовать защитные маски, исключающие проникновение фоторезиста в глубину пор. Это отрицательно сказывается на формировании ровного края рисунка при проявлении и последующем удалении фоторезиста. В данной работе в качестве защитной маски на поверхности ПОА использовали пленку ванадия толщиной 0,2 мкм, которую наносили вакуумным испарением перед формированием слоя фоторезиста. Важным условием для осуществления анизотропного травления является упорядоченное расположение пор оксида алюминия, обеспечивающее анизотропию скорости травления и соответственно малый боковой уход размера.

Операция вакуумного нанесения защитной маски ванадия увеличивает стоимость и трудоемкость изготовления изображений. По этой причине нами был разработан маршрут, в котором нет необходимости в такой операции, так как фотолитография проводится не на поверхности ПОА, а на поверхности алюминия. Таким образом, первой операцией третьего маршрута формирования изображения является фотолитография, проводимая на алюминии — рис. 5,а,б. Далее проводится анодирование в определенных электролитах в окнах фотолитографической маски (рис. 5,в). В структуре, получаемой после удаления фоторезиста, формируемое изображение состоит из ПОА и собственно поверхности алюминия. Такое изображение под действием ультрафиолетового света проявляется в виде синей люминесценции самого ПОА или люминесценции вводимого люминофора (рис. 5,г). Применение люминесцирующего ПОА и отсутствие операции его травления для формирования рисунка изображения позволяют уменьшить количество технологических операций.

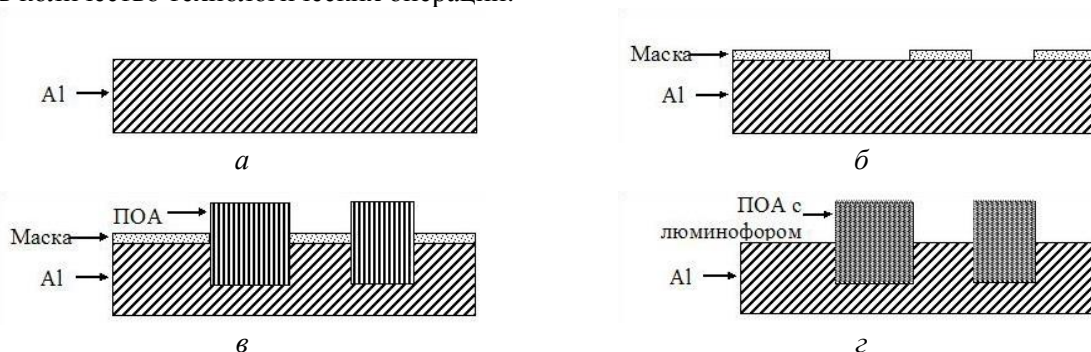


Рис. 5. Маршрут создания изображения на основе локального анодирования в окнах маскирующего слоя

Четвертый маршрут формирования изображения повторяет первые три операции третьего маршрута (рис. 6,а–в) и отличается четвертой — травлением оксида алюминия (рис. 6,з). После этого проводится нанесение люминофора и удаление фоторезиста (рис. 6,д). Поверхность изображения представляет собой нанотекстурированную поверхность алюминия.

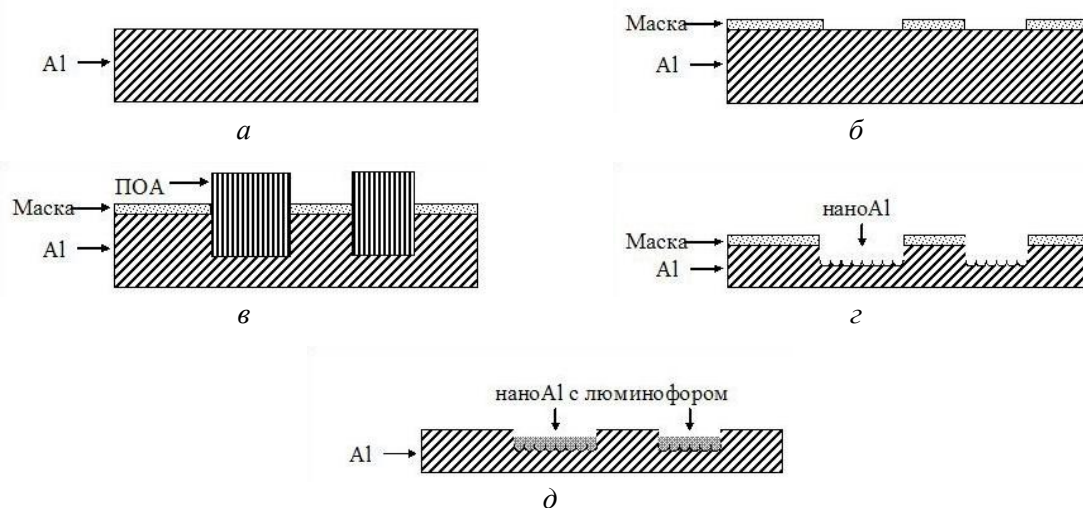


Рис. 6. Маршрут создания изображения с использованием анодирования в окнах маскирующего слоя с последующим травлением ПОА

Нами получены фотолюминесцентные изображения на алюминиевой фольге по всем четырем маршрутам. В качестве примера представлено изображение товарного знака ЗАО "Нипекс" (Беларусь). На рис. 7 приведены фотографии одноцветных фотолюминесцентных изображений, полученных по второму маршруту с использованием квантовых точек в качестве красного люминофора.



Рис. 7. Фотолюминесцентные изображения, полученные по маршруту с использованием операции травления ПОА в окнах маскирующего слоя: а — в дневном свете; б — красная фотолюминесценция при возбуждении ультрафиолетовым светом (380 нм)

Нами было получено изображение путем комбинирования маршрутов создания изображения: логотип получен по третьему маршруту, а надпись "nirеx" — по четвертому маршруту. При этом логотип, состоящий из ПОА, проявляет синюю люминесценцию при возбуждении ультрафиолетовым светом с длиной волны 380 нм. Кроме того, при заполнении каналов пор золевом оксиде титана, легированного тербием, логотип при таких же условиях возбуждения проявляет интенсивную фотолюминесценцию в зеленой области.

Заключение

Представленные маршруты создания изображений на основе локального анодного окисления алюминия позволяют формировать фотолюминесцентные структуры на поверхности алюминиевой фольги. Показана возможность получения двухцветных люминесцентных изображений на основе золь-гель и алюмооксидной технологий без привлечения недоступных отечественным производителям технологий, на стандартном оборудовании микроэлектроники. Такие люминесцентные изображения могут быть использованы для недорогих товарных знаков, защищающих промышленные товары от подделок.

IMAGE FORMATION BY THE ALUMINUM LOCAL OXIDATION

D.A. TSIRKUNOV, T.I. OREKHOVSKAYA, N.V. GAPONENKO, M.V. MILEDINA,
M.V. ARTEMIEV, V.E. BORISENKO

Abstract

New methods of producing images on aluminium surface were developed and investigated. One-, two-color luminescent images fabricated by aluminium oxidation, photolithographic processing, and nonorganic phosphor synthesis were investigated too. Applications of the images fabricated by the proposed methods for marking and protection of industrial products were discussed.

Литература

1. Мальцев П.В. // Микроэлектроника. 2001. Т. 30, № 1. С. 32–34.
2. Кравченко В.М., Мухуров Н.И., Чапанов А.М. // Весті НАН Беларусі. Сер. физ.-мат. навук. 2003. №4. С. 64–75.
3. Routkevitch D., Govyadinov A.N., Mardilovich P.P. // MEMS. 2000. Vol. 2. P. 39–44.
4. Лыньков Л.М., Мухуров Н.И. Микроструктуры на основе анодной алюмооксидной технологии. Минск, 2002.
5. Grasso V. et al. // Nanotechnology. 2006. Vol. 17. P. 795–798.
6. Ореховская Т.И., Маляревич Г.К., Циркунов Д.А., Гапоненко Н.В. // Докл. БГУИР. 2006. № 5. С. 86.
7. Гапоненко Н.В. Пленки, сформированные золь-гель методом на полупроводниках и в мезопористых матрицах. Минск, 2003.
8. Gaponenko N.V., Orekhovskaya T.I., Maliarevich G.K., et al. // "Physics, chemistry and application of nanostructures". Reviews and Short Notes to Nanomeeting-2007. World Scientific, Singapore. P. 570–573.
9. Du Y., Cai W.L. et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 74. P. 2951.
10. Huang G.S., Wu X.L. et al. // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 93, P. 582.