

ПРИМЕНЕНИЕ СЕКУНДНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ДИОКСИДА ТИТАНА

Л. М. ЛЫНЬКОВ, В. А. БОГУШ, Д. П. БЕЛЯТКО, Т. В. БОРБОТЬКО

(Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники)

Т. В. МОЛОДЕЧКИНА

(Полоцкий государственный университет)

Тонкие пленки диоксида титана нашли широкое применение в приборостроении, автомобилестроении, электронной промышленности в качестве износостойчивых, антикоррозионных и оптических покрытий. Кроме того, представляется весьма перспективным применение тонкопленочных покрытий как буферных и защитных слоев для консервации элементов конструкций и железобетонных изделий.

Применяемые в настоящее время методы получения пленок далеки от совершенства и не лишены целого ряда недостатков, что вызывает потребность поиска новых технологических приемов их

нанесения. Одним из наиболее перспективных направлений является использование золь-гель технологии, позволяющей получать покрытия с заданной толщиной и свойствами, значительно снизив энерго- и ресурсозатраты на их получение.

В данной работе представлены результаты исследований пленок диоксида титана, полученных на поверхности кремниевых пластин методом термического окисления алкоксисоединений, приготовленных на основе тетрахлорида титана (концентрация 2,3 моль/л).

Термическое разложение пленкообразующего состава на поверхности подложки является составной частью технологического процесса химического метода нанесения пленок. Для детального изучения этого процесса с целью управления воспроизводимостью свойств получаемых пленок были использованы результаты дериватографических исследований, проведенных на дериватографе марки ОД-102 МОМ. При этом изучали кривые потери массы при отжиге порошка, полученного с высушиванием пленкообразующего раствора.

Дифференциальные кривые изменения массы образцов от температуры позволяют судить о характере термических процессов (эндо- или экзоэффект) и температурном интервале, в котором они наблюдаются. Так, в области температур 35–310 °С наблюдается глубокий эндоэффект, обусловленный интенсивным удалением органической составляющей пленкообразующего раствора. Незначительный экзоэффект при температуре 430–480 °С связан с процессом кристаллизации продукта термоллиза с образованием TiO_2 .

Дифференциальные кривые потери массы свидетельствуют о том, что основная потеря массы происходит в интервале температур 35–310 °С. Однако процесс потери массы не ограничивается температурой 310 °С и продолжается вплоть до 600–650 °С.

При экспериментальном исследовании тонкопленочных покрытий оксида титана образцы получали нанесением раствора алкоксисоединений титана методом центрифугирования (скорость вращения 2500 об/мин). Пленкообразующий раствор наносился на подложку монокристалла кремния ориентации (100) и отжигался на воздухе с применением фотонного отжига. Термообработку проводили на лабораторной установке и в индукционной печи типа "Изоприн" воздействием некогерентного излучения с интенсивностью, обеспечивающей нагрев подложек со скоростью от 60 до 150 град/с до температуры 500–700 °С. Использование интенсивных потоков некогерентного света позволяет, во-первых, получать высокие скорости нагрева, обеспечивающие сильно неравновесные термодинамические условия процесса кристаллизации, во-вторых, осуществить фотонное стимулирование этого процесса. При этом за 1–10 с происходит удаление растворителя из пленкообразующего раствора на поверхности подложки и фазовые превращения, приводящие к формированию кремниевых пленок диоксида титана. Условия термообработки позволяют получать пленки TiO_2 на подложках без их разогрева и тем самым исключить внутренние напряжения в пленках покрытий, которые обычно возникают за счет разности коэффициентов термического расширения с подложкой.

Рентгеноструктурный анализ полученных покрытий проводили на основании данных, полученных на установке ДРОН-3 с использованием фильтрованного $Cu-K_{\alpha}$ излучения. Идентификация пиков на дифрактограмме проводилась по карточкам ASTM. Установлено, что при длительном отжиге ($t_{отж} = 10$ мин) при температуре 650 °С образуется модификация TiO_2 рутил. Использование импульсного отжига при температуре до 620 °С и длительности до 10 с позволяет получить анатаз.

Экспериментальные данные подтверждают предположение о возможности кристаллизации растворов алкоксидов титана за время 5–10 с. Это позволяет применять метод секундного отжига в строительстве для консервации элементов конструкций и железобетонных изделий с целью их защиты от влияния агрессивных сред.

Методика создания такого защитного слоя следующая: исходные материалы подвергаются обработке в пленкообразующем растворе (методом окунания, пульверизацией, поливом); затем обработанные изделия отжигаются путем прогрева в печи конвейерного типа при температуре 600–650 °С в течение 2–5 с. В результате такого отжига на поверхности образуется пленка защитного покрытия толщиной 0,1 мкм.

Методика секундного термического отжига может использоваться и для создания барьерных слоев, предотвращающих или замедляющих миграцию токсичных материалов через различные поры и трещины в элементах защитных покрытий. Схема создания барьерного слоя следующая:

- обработка в растворе дихлорэтилата титана $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ методом окунания, центрифугирования или нанесением из аэрозолей;
 - сушка на воздухе;
 - термообработка с применением импульсного фотонного отжига при температуре 500–700 °С в течение 5–20 с.
- В зависимости от характеристики поверхности, на которую необходимо нанести барьерные пленки, можно варьировать процессы формирования пленок диоксида титана.
- Таким образом, применение секундного импульсного отжига при нанесении тонкопленочных пленок оксида титана по золь-гель технологии позволяет формировать пленки TiO_2 требуемой толщины, определяемой параметрами технологического процесса – временем и температурой отжига.