

УДК 620.197.2

Protective Insulating Films and Methods for Their Preparation

Tamara N. Patrusheva*, **Vadim A. Fedyayev**,
Nikolay Yu. Snezhko and **Ludmila E. Karelina**
Siberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia

Received 19.06.2015, received in revised form 17.08.2015, accepted 24.12.2015

This article describes the materials and methods of applying protective dielectric coatings, namely polymer and oxide coatings. The results of investigations of oxide coatings ZrO₂, and TiO₂, obtained by extraction-pyrolytic method.

Keywords: dielectric protective coatings, polymer coatings, oxide films, extraction-pyrolytic method.

Citation: Patrusheva T.N., Fedyayev V.A., Snezhko N.Yu., Karelina L.E. Protective insulating films and methods for their preparation, J. Sib. Fed. Univ. Eng. technol., 2016, 9(2), 254-267, DOI: 10.17516/1999-494X-2016-9-2-254-267.

Защитные диэлектрические пленки и методы их получения

Т.Н. Патрушева, **В.А. Федяев**,
Н.А. Снежко, **Л.Е. Карелина**
Сибирский федеральный университет
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

В данной статье рассмотрены материалы и методы нанесения защитных диэлектрических покрытий, а именно полимерных и оксидных покрытий. Представлены результаты исследований оксидных покрытий ZrO₂ и TiO₂, полученных экстракционно-пиролитическим методом.

Ключевые слова: диэлектрические защитные покрытия, полимерные покрытия, оксидные пленки, экстракционно-пиролитический метод.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: pat55@mail.ru

Введение

Защитные покрытия применяются для увеличения срока службы, защиты от ржавления металлических деталей в производстве электронных плат, для химзащиты стальных валов при прокатке литиевой фольги, для защиты различного мединструмента от коррозии, для придания им биологической инертности и электроизолирующих свойств. Антистатические покрытия в электронике применяются для предотвращения электрических пробоев микросхем и т.д.

Классифицируют защитные покрытия по группам: на неорганической основе и на органической. К первой относятся металлы (цинк, кадмий, алюминий, никель, медь, хром, серебро и др.) и их сплавы (например, бронза или латунь), неорганические оксидные и солевые пленки. Во вторую входят покрытия на основе лаков, красок, эмалей, полимеров, пластмасс, резины.

Для радиоэлектроники требуются в основном диэлектрические покрытия, такие как оксидные и полимерные. Анализ литературных [1-3] данных по физико-химическим свойствам диоксида циркония (фианита) указывает на возможность его использования для создания защитных покрытий.

1. Полимерные покрытия и методы их нанесения

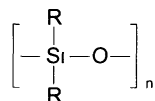
В качестве полимерных покрытий используются полиуретановые смолы, полиэтилен, сополимеры, кремний-органические полимеры, фотополимеризующиеся композиции, париленовые покрытия, фторопастовые и лаковые покрытия.

Полиуретановые смолы представляют собой продукты взаимодействия диизоцианатов с гидроксилсодержащими соединениями. На практике часто используются скрытые (блокированные) диизоцианаты. Такие диизоцианаты нашли применение для изготовления лаков, которыми покрываются провода. Провода, покрытые полиуретановыми лаками, очень хорошо лудятся без использования зачистки. При температуре лужения покрытие плавится и стекает.

Полиэтиленовое покрытие привлекательно для использования в качестве влагозащитного материала. В полиэтилене дешевизна сочетается с отличными электроизоляционными свойствами, гидрофобностью, чрезвычайно низким водопоглощением, химической инертностью. К сожалению, традиционными методами (из лаков) полиэтиленовое покрытие нанести не удается. Высокомолекулярный полиэтилен практически ни в чем не растворяется, даже в «царской водке». Полиэтилен все же удалось «растворить», предварительно разорвав цепочки его макромолекул на мелкие кусочки. Изготовленная на основе такого полиэтилена композиция «Гаммавоск» предлагается ныне на отечественном рынке для влагозащиты печатного монтажа и не только [4]. Основа этой композиции – низкомолекулярный полиэтиленовый воск с молекулярной массой от 300 до 5000, получаемый термическим разложением полиэтилена. Композиция представляет собой дисперсию низкомолекулярного полиэтилена, свилена, термостабилизаторов и других добавок в органических растворителях (уайт-спирит или ксилол).

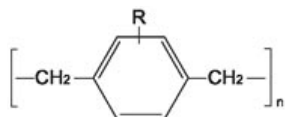
Композиция «Гаммавоск» СИМ-01 наносится распылением или кистью. Разработаны технологические процессы электростатического напыления фторопластовых высокотемпературных покрытий из порошков Ф-2М, Ф-30ПС, Ф-32ЛОН, 40ДП (ВЭ), 4МБП, Ф-50ПН и др., толщиной 0,3-1,5 мм без пор, пузырей с высокой и стабильной адгезией на различных металлах, в том числе на меди и ее сплавах.

Кремнийорганические полимеры (силиконы). *Silicone (SR)*, как это следует из их названия, выделяются из общего ряда своей элементарноорганической природой. В качестве пленкообразователей используются преимущественно олигоорганосилоксаны с молекулярной массой от 1000 до 2000:



Оптимальные свойства покрытий достигаются, когда в молекулах в качестве заместителей (R) присутствуют одновременно металльные и фенильные группы. Многие олигоорганосилоксаны содержат концевые гидроксильные группы, следствием чего является возможность их отверждения влагой воздуха или другими реакционноспособными соединениями. Покрытия на основе кремнийорганических полимеров характеризуются высокой термостойкостью (модифицированные – до 400 °С, немодифицированные – до 220–250 °С), хорошей свето- и атмосферостойкостью, очень высокой гидрофобностью и отличными электроизоляционными свойствами [5]. Для улучшения физико-механических свойств, снижения температуры и ускорения отверждения очень часто кремнийорганические покрытия модифицируют другими пленкообразователями (алкидными, эпоксидными, полиакрилатами, поливинилбутиралем и др.). Разработано силоксановое покрытие «Универсал» со значительно более высокими защитными свойствами [6].

Париленовые покрытия. Особое место среди влагозащитных покрытий занимают париленовые покрытия. Парилен (полипараксилилен) – уникальное полимерное покрытие для защиты электронных печатных узлов от воздействия вредных факторов окружающей среды. Полипараксилилены – линейные полимеры общей формулы



Плѐнка формируется одновременно по всей поверхности подложки независимо от профиля её поверхности и образует на ней защитный однородный по толщине слой [7].

Технология формирования париленового покрытия включает несколько стадий. Сначала при температуре 150 °С и остаточном давлении воздуха 1 мм рт. ст. происходит возгонка димера параксилилена. Затем в печи пиролиза при еще более высокой температуре (680 °С) и при еще более низком остаточном давлении (0,5 мм рт. ст.) случается гомолитический разрыв химических связей с образованием двух мономерных би-радикалов. На финише в специальной камере также в вакууме (0,1 мм рт. ст.), но уже при нормальной температуре идет осаждение мономера из газовой фазы на поверхность печатного узла. Одновременно с осаждением происходит и реакция полимеризации. Все эти стадии разнесены как во времени, так и в пространстве. Технически реализовать такую технологию не так просто. Необходимо довольно сложное специализированное оборудование.

Фотополимеризующие композиции. Отверждение под действием ультрафиолетового излучения основано на цепной радикальной реакции полимеризации [8]. Фотополимеризующие композиции состоят из смеси реакционноспособных мономеров и олигомеров и фотоиницирующей системы. Олигомеры с молекулярной массой от 500 до 4000 содержат акриловые или

(реже) виниловые реакционноспособные группировки. В качестве фотоинициаторов чаще всего используются бензил-кетали, производные ацетофенона и др. Поскольку энергия ультрафиолетового излучения недостаточна для быстрого разрыва двойной связи с образованием радикалов, иницирующая система, кроме фотоинициатора, обычно содержит еще и фотосенсибилизатор.

Фторопластовые защитные покрытия отличаются превосходными барьерными, электроизоляционными, антиадгезионными, антипригарными, антифрикционными свойствами. Они устойчивы к действию агрессивных сред (кислот, щелочей, окислителей, растворителей, влаги, морской воды), радиации, работоспособны в интервале температур от минус 260 °С до 260 °С [9]. Из перспективных разработок можно отметить технологию напыления фторопластов на диэлектрические подложки, например полиимидную пленку. За один слой напыления можно получить покрытие толщиной до 80 мкм. Адгезия фторопластовых порошковых покрытий к полиимиду ~ в 2 раза выше, чем у покрытий, получаемых традиционным способом (из суспензий). Покрытия из суспензий фторопластов и композиций на их основе наносятся всеми методами, присущими лакокрасочной технологии. Для нанесения покрытий разработаны промышленные роботизированные комплексы, которые обладают высокой степенью автоматизации и обеспечивают гибкость настройки режимов нанесения сложных многокомпонентных покрытий на изделия различной формы и размера [10].

Лаковые покрытия обладают высокими противокоррозионными и защитными свойствами (табл.), не набухают в воде. Они устойчивы к кислотным и щелочным средам (98%-я азотная кислота, 37%-я соляная кислота, 50%-я уксусная кислота, 50–98%-я серная кислота, 50–90%-я фосфорная кислота, 40%-й раствор едкого натра) и также устойчивы к агрессивным газам и парам, содержащим фтористый водород, окислители и другие агрессивные компоненты.

Одной из современных технологий обработки металлов является нанесение полимерных порошковых покрытий [11]. Она позволяет не только защитить металл от коррозии, но и улучшить его теплоизоляционные, диэлектрические, шумопоглощающие и эстетические качества. При этом технология порошковой полимеризации обеспечивает качественную защиту даже очень тонких изделий и менее затратна по сравнению с окрашиванием (примерно втрое) или гальванизацией (почти в десять раз).

Полимеры в отличие от других материалов относительно нестойки к воздействию внешних неблагоприятных факторов (повышенная температура, ионизирующие излучения, химические реагенты: кислоты, щелочи, окислители и др.). Многие полимеры оказываются неустойчивы даже к такому слабому химическому реагенту, как вода. Гидролиз полимеров, преимущественно растительного происхождения, успешно используется для получения пищевых, кормовых и технических продуктов. Процессам гидролиза обычно предшествует стадия набухания защитной пленки. Это довольно медленный процесс, который контролируется скоростью диффузии молекул воды. Однако с увеличением температуры скорость этого процесса увеличивается. Нестойки к действию влаги воздуха и те вещества, которые в технологических процессах влажной же и отверждаются. Пример – кремнийорганические композиции.

Внутренние превращения могут происходить и в относительно неактивных веществах или композициях. Солнечный свет и даже обычная температура могут инициировать эти изменения. Такие изменения особенно характерны для мономеров или олигомеров, содержащих ненасыщенные связи.

На основании вышесказанного можно сделать вывод о необходимости поиска альтернативных защитных покрытий, которые могут надежно защитить изделия РЭА от влаги, газов и агрессивных сред. В качестве таких покрытий целесообразно использовать оксидные пленки, которые являются наиболее стабильной формой вещества, нерастворимы в воде и органических растворителях и выдерживают действие высоких температур и агрессивных сред. Тонкие диэлектрические оксидные пленки, изготовленные методами нанотехнологии, сплошные, беспористые и не увеличивают вес изделий РЭА.

Оксидные пленки могут выполнять различные функции, такие как антистатические, водоотталкивающие, антикоррозионные, термобарьерные, энергосберегающие, противообрастающие, солнцезащитные и самоочищающие.

2. Оксидные защитные пленки

Металлокерамические защитные покрытия – успешная замена гальванического хромирования [12]. Они позволяют увеличить износостойкость и теплоизоляционные свойства. Интерес представляют многофункциональные оксидные покрытия. Актуально нанесение сверхтонких керамических покрытий на гибкие электротехнические провода с высокими электроизоляционными характеристиками с большим запасом электрической прочности. Механические детали, полностью или частично покрытые однородным слоем оксидов металлов, например NiO, CoO, CrO, FeO, Fe₃O₄ или MnO, имеют повышенную износостойкость [13].

Покрытия из $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$ обеспечивают защиту металлических подложек от окисления и коррозии [14].

На поверхность Al методом погружения в водные растворы кремниевой кислоты, содержащей мочевины, были нанесены покрытия SiO₂. Максимальная эффективность защитного действия пленки SiO₂ достигнута в работе [15] для предварительно анодированных поверхностей Al при отношении мочевины/силанол в растворе геля-предшественника, равном 7, и числе погружений, равном 5.

Оцинкованные полосы мягкой стали, производимой в рулонах, часто используются для наружных конструкций благодаря их стойкости во влажных средах. В целях повышения срока службы гальванизированных листов оцинкованной стали на их поверхность были нанесены пленки MgO, NiO и ZrO₂ методом спрей-пиролиза и изучены как барьерные покрытия против деградации в течение длительного срока наружного воздействия [16]. С помощью SEM было отмечено, что покрытия являются плотными и компактными, но MgO-покрытия растрескивались. XPS- и ИК-спектры отражения свидетельствуют о присутствии Mg(OH)₂ в покрытии MgO. XPS- и ИК-исследования показали, что покрытие NiO не имеет остатка от раствора предшественника в виде включений воды или углерода. Покрытия NiO очень тонкие и мелкозернистые. Хорошая защита от коррозии наблюдается для покрытия NiO на алюминиевой стали в соленой и кислой среде, тогда как покрытие MgO защищает от коррозии только в кислых условиях. Абсолютные полусферические отражательные измерения показали, что покрытие NiO может быть использовано как защитное покрытие, например, высоко отражающее для алюминиевых поверхностей, используемых в солнечных приложениях.

Тонкопленочные материалы на основе диоксида циркония и оксидов железа являются диэлектриками с высоким показателем преломления (2,0–2,2), высокой механической и химиче-

ской стойкостью, термической устойчивостью и поглощают излучение в УФ-области спектра. Такие материалы можно использовать в качестве декоративных и солнцезащитных покрытий. Аморфный диоксид циркония показал лучшее поведение в качестве барьерного слоя для защиты стали от коррозии [17].

Диоксид циркония, стабилизированный иттрием, термически устойчив до температуры до 3300 °С. Для применения в электротехнической, космической и оборонной промышленности требуются материалы, устойчивые к действию высоких температур [18]. Плотные и кристаллические защитные пленки оксида циркония, стабилизированного иттрием $Zr(Y)O_{2.8}$, полученные методом магнетронного распыления, были прозрачными и сохраняли прозрачность после отжига при 1000 °С на воздухе. Исследования поверхностной АСМ-морфологии подтвердили плотность структуры полученных YSZ-покрытий и показали, что отожженные пленки YSZ (1000 °С, 1 ч на воздухе) состоят из нанозерен (<50 нм) [19].

Термически стабильные покрытия, наносимые для тепловой защиты, отличающиеся высокой термической стабильностью, небольшой теплопроводностью (<2,2 Вт/м·К) и большим коэффициентом термического расширения (>8,5·10⁻⁶ К⁻¹), – это материалы со структурой перовскита с общей формулой $A_x'A_{1-x}''B_y'B_{1-y}''O_3$, где $A'=A''=La, Ce, Pr, Nd$ и $B'=B''=Er, Tm, Yb, Lu$, $0 < y < 1$, например $LaYbO_3, CeLuO_3, PrErO_3, NdTmO_3, LaErO_3, LaLuO_3$ и др. обладают высокой температурой плавления 1180-2000 °С [20].

Введение малых добавок TiO_2 в систему $Al_2O_3-SiO_2$ кардинальным образом сказывается на изменении фазового состояния Al_2O_3 при термообработке. После отжига наблюдается наиболее полное протекание полиморфного превращения $\gamma Al_2O_3 \rightarrow \alpha Al_2O_3$. Полученные результаты показывают перспективность использования композиций $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ в качестве высокотемпературной теплоизоляции, особенно в условиях повышенных механических нагрузок [21].

Для нанесения огнеупорного покрытия на волокна NicalonTM на основе SiC в качестве прекурсоров использовали золи Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2 , а также их смеси. Все полученные покрытия были однородны, непрерывны и прочно сцеплены с подложкой, при этом все они различались морфологией, прочностью на растяжение, термической стойкостью и совместимостью с волокном [22].

Для защиты от УФ-лучей с длиной волны 300 нм наиболее эффективны частицы TiO_2 размером 30-60 нм [23].

Антистатическими свойствами обладают пленки оксида олова (SnO_2), которые получают за счет реакций окисления-гидролиза 6%-го раствора $SnCl_2$ в воде с последующей сушкой при 120 °С [24].

Для обтекателей антенн радиолокатора разработано многослойное покрытие на основе ZnS и Y_2O_3 , предохраняющее ИК-сенсоры от воздействия дождя и пыли и увеличивающее в 2 раза ресурс антенн, что позволяет сэкономить для авиации ~ 4 млн дол. [25].

Для улучшения радиационной стойкости полупроводниковых приборов на пластины Si нанесены легированные редкоземельными элементами (РЗЭ) SiO_2 покрытия. Установлено, что при диффузии РЗЭ в базовую область Si образуются кластеры, способные нейтрализовать вторичные радиационные дефекты [26].

Таким образом, оксидные пленки выполняют разнообразные функции в качестве защитных покрытий, которые сведены в табл. 1.

Таблица 1. Функциональные характеристики оксидных покрытий

| Номер | Функциональность покрытия | Химическая формула |
|-------|--|---|
| 1 | Износостойкость | NiO, CoO, CrO, FeO, Fe ₃ O ₄ , MnO |
| 2 | Коррозионная стойкость | xTiO ₂ (1-x)SiO ₂ NiO и ZrO ₂ Zr(Y)O _{2-δ} |
| 3 | Термическая стойкость, Высокотемпературная теплоизоляция | Zr(Y)O _{2-δ} LaYbO ₃ , CeLuO ₃ , PrErO ₃ , NdTmO ₃ , LaErO ₃ , LaLuO ₃ Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂ |
| 4 | Огнеупорные | Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -TiO ₂ |
| 5 | Защита от УФ-лучей | TiO ₂ |
| 6 | Антистатические | SnO ₂ , |
| 7 | Защита от дождя и пыли | ZnS и Y ₂ O ₃ , TiO ₂ |
| 8 | Улучшение радиационной стойкости | Легированные редкоземельными элементами (РЗЭ) SiO ₂ покрытия |
| 9 | Герметизация полупроводников, транзисторов, диодов и схем | 50-95 % наполнителя (Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , CaSiO ₃) 1,5- 6 новолачного фенольного отвердителя, 0,3-5 коллоидного SiO ₂ , 0,1-2 аппрета (WO ₃ , MoO ₃) |

Многочисленные возможности применения оксидных защитных покрытий требуют разработки новых методов их получения на изделиях различного назначения.

Методы получения оксидных покрытий

Керамическое покрытие авиационных ракетных двигателей, предохраняющее их от экстремальных механических напряжений и температуры до 3300 °С, состоящее из Y₂O₃ и ZrO₂, получают в вакуумной камере электролучевым испарением [18]. Как и следовало ожидать, толщина покрытия увеличивается от мощности РЧ-распыления и времени напыления. Плотные и кристаллические защитные пленки ZrO₂(Y₂O₃) были нанесены с помощью радиочастотного магнетронного распыления из мишени оксида циркония, стабилизированного иттрием [19].

В современных технических аспектах применения размеры элементов сокращаются постоянно. Таким образом, толщина защитного покрытия должна уменьшаться, но материал должен сохранять свои защитные свойства, даже улучшать их. Специальные методы осаждения, такие как физическое или химического осаждение из газовой фазы, используются для покрытия чувствительных поверхностей тонкими защитными слоями ниже микрометрового масштаба (например, на жестком диске).

Золь-гель-технология является еще одним весьма эффективным инструментом для этого применения и позволяет осаждать тонкие керамические пленки при низких температурах, которые образуют плотный и жесткий барьер против коррозионного влияния водных и газобразных сред. Этот метод не требует сложного оборудования, например процессов осаждения в вакууме. Особенно плоские поверхности могут быть покрыты очень быстро и просто с помощью спин-оборудования.

При относительно низкой температуре золь-гель-методом могут быть получены сложно-оксидные термобарьерные покрытия из $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YbAG) на стальной подложке. Однофазная поликристаллическая пленка YbAG, полученная при 700 °С, может найти широкое применение в качестве износостойкого теплозащитного покрытия [26].

Исследована возможность уменьшить пористость тонкого защитного слоя оксида циркония, нанесенного золь-гель-методом при низких температурах [27]. Электрохимические исследования показали, что концентрация стабилизирующего агента ацетилацетона является ключевым параметром для функции защиты пленки оксида циркония и что можно запускать процесс осаждения при более низких температурах с оптимальной концентрацией стабилизатора.

Способ получения царапиностойких оптических многослойных интерференционных покрытий, используемых, например, в качестве антиотражающего материала на кристаллических подложках, в частности, сапфира при изготовлении часовых стекол, кремния, кварца и т. д., заключается в многократном нанесении на подложку составов, содержащих смесь наночастиц неорганического материала (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , Al_2O_3 и т. д.), и подвергающегося полимеризации или поликонденсации органического материала, содержащего акриловые, виниловые, эпоксидные и другие группы, полимеризация или поликонденсация которых приводит к образованию прозрачных покрытий. Органическая составляющая затем подвергается выжиганию [28].

Для улучшения устойчивости к царапанию стекла разработан золь-гель-способ нанесения прозрачных корундовых ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) покрытий. Покрытия, получаемые из дисперсий промышленного бетонита (AlOОН), обладают недостаточной плотностью при толщине ~500 нм. Покрытия, получаемые из бутаоксида Al, имеют хорошую плотность при толщине ~100 нм и высокую адгезию к поверхности стекла, которую предварительно протравливают HF для придания слабой шероховатости. Повреждение покрытия при царапании было на 2 % меньше, чем без покрытия [29].

Как правило, толстый слой полимера или неорганические слои могут быть использованы в качестве антикоррозионных слоев, но применение различных химических и физических методов их нанесения довольно сложны и дороги. Распыление химическим пиролизом (спрей-пиролиз) может быть интересной альтернативой для производства, поскольку оно сочетает в себе потенциально низкую стоимость установки и большие площади осаждения с малыми воздействиями на окружающую среду с использованием воздуха в качестве носителя паров и водных растворов прекурсоров. Различные неорганические оксидные тонкие пленки были нанесены с использованием установки спрей-пиролиза, которые были успешно распространены на большие производственные площади методом рулона на рулон (roll-to-roll technique). Покрытия оксида никеля и оксида магния были нанесены методом химического спрей-пиролиза на большие площади алюминиевого листа с использованием техники рулона на рулон (Coil Coating).

3. Получение оксидных защитных покрытий экстракционно-пиролитическим методом

Одним из существенных условий, определяющим высокие показатели функциональных материалов и изделий на их основе, является гомогенность химического, фазового и морфо-

логического состава продуктов. Применяемый нами экстракционно-пиролитический метод получения веществ и материалов отвечает данному требованию, поскольку экстрагируемые соединения из-за наличия относительно больших углеводородных радикалов не кристаллизуются и существуют в виде органических растворов или в чистом виде как гомогенные пасты. Способы получения функциональных оксидных материалов с использованием экстракционно-пиролитического метода имеют ряд других достоинств [30].

Экстракционно-пиролитический метод получения материалов заданного состава заключается в экстракции компонентов из водных растворов, смешении их в требуемом соотношении и последующем пиролизе паст или смеси экстрактов, нанесенных на подложку. Используемый метод позволяет гомогенно смешивать компоненты сложных оксидов в растворе, что приводит к снижению температур и времени синтеза сложных оксидов. По сравнению с алкоголятом титана, используемым в золь-гель-методе, органические экстракты отличаются лучшей смачивающей способностью, экономичностью и стабильностью свойств во времени благодаря нелетучести органической фазы.

Ранее нами была показана возможность получения защитных пленок диоксида циркония [31] и диоксида титана [32] на поверхности микросхем и солнечных батарей.

Экстракционно-пиролитическим методом были получены покрытия диоксида циркония, диоксида титана и сложнооксидных соединений Zr-Ti-O.

Для изготовления рабочих растворов приготовлены экстракты титана, циркония из растворов неорганических солей $ZrOCl$, $TiCl_4$. В качестве экстрагента взяли смесь карбоновых кислот (каприловой, капроновой, энантовой, пеларгоновой), которая является вторичным продуктом нефтепереработки. Заданное соотношение компонентов Zr:Ti = 1:9, 1:1, 9:1. Смешивание растворов производили согласно уравнению $C_1V_1N_1 = C_2V_2N_2$, где C – концентрация экстракта, V – объем раствора, N – доля металла в получаемом сложном оксиде.

Нанесение пленок на подложки из стекла и металла проводили по следующей схеме: подготовка поверхности подложки промыванием в растворе моющего средства, декапированием для снятия поверхностных загрязнений и обработкой в ультразвуковой ванне 5 мин при температуре 50 °C, после высыхания гидрофобизация в толуоле; погружение подложки в раствор экстракта или накатывание экстракта; пиролиз в вертикальной печи в течение 3 мин при температуре 450 °C; после остывания повторение цикла «нанесение последующего слоя, подсушивание и пиролиз в печи» 7–10 раз для достижения необходимой толщины пленки.

Были получены пленки из экстрактов титана с различной концентрацией, которая определяет микроструктуру получаемых слоев. На рис. 1 представлены АСМ-микрофотографии пленок TiO_2 , полученных из 0,1 и 0,25 М растворов экстрактов титана.

Судя по микрофотографиям, полученные из разбавленных растворов экстрактов пленки TiO_2 обладают сплошностью, беспористостью и могут быть использованы в качестве защитных покрытий.

Сплошность пленок, полученных на металле (алюминий, сталь), проверялись с помощью цифрового мультиметра VA188. Установлено, что диэлектрическое покрытие на металле формируется после нанесения 6 слоев пленки. Ориентировочно толщина защитного покрытия составляет 150–200 нм.

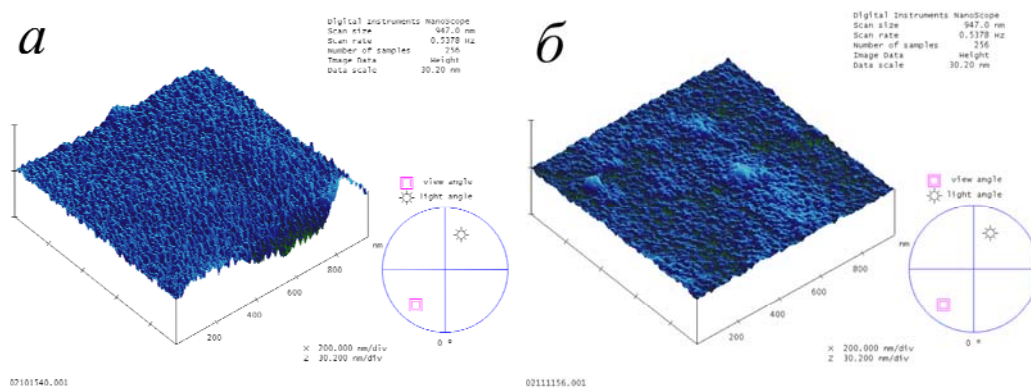


Рис. 1. АСМ-микрофотографии пленок TiO_2 , полученных из 0,1 М (а) и 0,25 М (б) растворов экстрактов титана



Рис. 2. а) спица покрытой пленкой TiO_2 (справа), не защищенная стальная спица (слева). б) 1 – стальная спица отложенная при 500 градусах в течении 1 часа, 2 – стальная спица, 3 – стальная спица механически обработанная, 4 – стальная спица механически обработанная с покрытием TiO

Нами исследованы фотокаталитические свойства пленок TiO_2 . Стальную спицу, защищенную пленкой TiO_2 , и незащищенную спицу помещали в воду под открытые солнечные лучи. Незащищенная спица покрылась ржавчиной, а спица, защищенная пленкой TiO_2 , сохранила свой первоначальный вид (рис. 2).

Тонкопленочные материалы на основе диоксида циркония и оксидов железа являются диэлектриками с высоким показателем преломления (2,0–2,2), высокой механической и химической стойкостью, термической устойчивостью и поглощают излучение в УФ- и видимой области спектра. Полученные материалы можно использовать в качестве декоративных и солнцезащитных покрытий. Для применения в электротехнической, космической и оборонной промышленности требуются материалы, устойчивые к действию высоких температур. Керамическое покрытие авиационных ракетных двигателей, предохраняющее их от экстремальных механических напряжений и температуры до 3300 °С, состоит из ZrO_2 и Y_2O_3 . Такие покрытия получают в вакуумной камере электродушевым испарением.

Была исследована возможность формирования сплошного диэлектрического покрытия ZrO_2 на стали Ст3 (табл. 2). Нанесение покрытия осуществлено при температуре 500 °С. Толщина пленки зависит от количества нанесений раствора, а также от концентрации раствора.

Таблица 2. Свойства покрытия ZrO_2 на стали

| Номер слоя | Сопротивление, кОм |
|------------|--------------------|
| 1 | 0,002-1,5 |
| 2 | 0,002-14 |
| 3 | 1-15 |
| 4 | 3-12 |
| 5 | 25-60 |
| 6 | 37-166 |
| 7 | 10 000 |
| 8 | Более 100 000 |

Таким образом, диэлектрическое покрытие формируется на поверхности металла после нанесения 8-10 слоев диоксида циркония.

Заключение

Защитные материалы должны обладать стабильностью свойств, быть сравнительно дешевыми и технологичными. Используемые в качестве защитных покрытий полимерные материалы весьма разнообразны, но недолговечны и зачастую влагопроницаемы. Тонкие оксидные пленки являются перспективными защитными материалами. Пленки диоксида циркония выполняют функции термозащитных, коррозионностойких и влагостойких покрытий. Предложенный в данной работе экстракционно-пиролитический метод нанесения оксидных пленок позволяет нанести покрытия на поверхности различных размеров и сложных форм и при этом не требует дорогостоящего оборудования. В статье показано, что пленка TiO_2 , полученная из раствора экстракта после пиролиза при $450\text{ }^\circ\text{C}$, обладает защитными антикоррозионными и противообрастающими свойствами за счет своей фотокаталитической активности. Однако оксидные пленки неустойчивы в кислотной среде. Поэтому для улучшения антикоррозионных свойств покрытий и повышения их влагостойкости целесообразно формирование композиционных пленочных структур, включающих оксидные и полимерные слои.

Список литературы

[1] Шульпеков А. М., Борило Л. П., Турецкова О. В. Физико-химические процессы формирования и свойства тонкопленочных материалов на основе оксидов циркония и элементов триады железа. *Химия в интересах устойчивого развития*, 2002, 10(6), 801–803 [Shulpekov A.M., Borilo L.P., Turetskova O.V. Physico-chemical processes of formation and properties of thin film materials based zirconium oxides and iron triad elements. *Khimiia v interesakh uchnoichivogo razvitiia*, 2002, 10(6), 801–803 (in Russian)]

[2] Romero R., Martin F., Ramos-Barrado J.R., Leinen D. Study of different inorganic oxide thin films as barrier coatings against the corrosion of galvanized steel, *Surface & Coatings Technology*, 2010, 204, 2060–2063.

[3] Shaula A.L., Oliveira J.C., Kolotygin V.A., Louro C., Kharton V.V., Cavaleiro A. Protective YSZ-based thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Vacuum*, 2009, 83, p. 1266–1269.

[4] Нисан А. Экономичное решение для селективного нанесения влагозащиты. *Компоненты и технологии. Приложение: Технологии в электронной промышленности*, 2005, 2 [Nisan A. Cost-effective solution for the selective application of moisture protection. *Components & Technologies. Technologies in Electronic Industry*, 2005, 2 (in Russian)]

[5] Медведев А. Состояние отечественной стандартизации в области электрических межсоединений (печатных плат и электронных модулей). *Компоненты и технологии. Приложение: Технологии в электронной промышленности*, 2005, 1 [Medvedev A. The state of the domestic standardization in the field of electrical wiring (printed circuit boards and electronic modules). *Components & Technologies. Technologies in Electronic Industry*, 2005, 1(in Russian)]

[6] Силоксановое покрытие «Универсал». Режим доступа: <http://ckbrm.ru/index.php?products=19> [*Siloxane coating “Universal”*. Available at: <http://ckbrm.ru/index.php?products=19> (in Russian)]

[7] Senkevich J.J., Mitchell C.J., Vijayraghavan A. Unique structure/properties of CVD Parylene E. *J.Vac.Sci.Technol.*, 2002, A20 (40), 1445.

[8] Гербер В.Д. Использование УФ-излучения для отверждения полиграфических лаков и печатных красок. Режим доступа: <http://www.tanzor.ru/polygraphmats/2.shtml> [Gerber V.D. *The use of UV light for curing printing lacquers and printing inks*. Available at: <http://www.tanzor.ru/polygraphmats/2.shtml> (in Russian)]

[9] Фторопластовые защитные покрытия. Режим доступа: <http://www.plastpolymer.org/pokr.htm> [*Fluoropolymer protective coating*. Available at: <http://www.plastpolymer.org/pokr.htm> (in Russian)]

[10] Полимерные порошковые покрытия. Режим доступа: <http://www.technop.ru/items/17> [*Polymer powder coating*. Available at: <http://www.technop.ru/items/17> (in Russian)]

[11] Владер Н.Б., Русакова В.В., Логинова Н.Н. Пленки из термопластичных фторполимеров. *Фторполимерные материалы: научно-технические, производственные, коммерческие аспекты*. Кирово-Чепецк, 2008 [Vlader N.B., Rusakova V.V., Loginova N.N. Films of thermoplastic fluoropolymers. *Fluoropolymer materials: scientific-technical, industrial, commercial aspects*. Kirovo-Chepetsk, 2008 (in Russian)]

[12] Переятевец А. Химия для электроники. *Компоненты и технологии*, 2001, 5 [Pereiatenets A. Chemistry for electronics. *Components & Technologies*, 2001, 5 (in Russian)]

[13] Criqui B., Desplanches G., Woydt M., Douin V. Piece mecanique de friction recouverte d'oxydes triboactifs presentant un defaut de cations metalliques : Pat. 2795095 (2000) France, RENAULT. # 9907630.

[14] Afik M., Zarrucki J. Protective coatings TiO₂-SiO₂ on steel obtained by deep coating. *J. Mater. Sci. Zett*, 1994, 17, 1301–1304.

[15] Thim G. P., Oliveira M. A. S., Oliveira E. D. A., Melo F. C. L. Sol-gel silica film preparation from aqueous solutions for corrosion protection. *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, 1-3, 124–128.

[16] Romero R., Martin F., Ramos-Barrado J.R., Leinen D. Study of different inorganic oxide thin films as barrier coatings against the corrosion of galvanized steel. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 204, 2060–2063.

[17] Шульпеков А. М., Борило Л. П., Турецкова О. В. Физико-химические процессы формирования и свойства тонкопленочных материалов на основе оксидов циркония и элементов триады железа. *Химия в интересах устойчивого развития*, 2002, 6, 801-803 [Shulpekov A.M., Borilo L.P., Turetskova O.V. Physical and chemical processes of the formation and properties of thin-film materials based on zirconium and iron triad elements oxides. *Khimiia v interesakh usnoichivogo razvitiia*, 2002, 6, 801-803(in Russian)]

[18] Керамический слой предохраняет реактивные двигатели. *Гальванотехника*, 1999, 90(5), 1432 [The ceramic layer protects the jet engines. *Galvanotechnik*, 1999, 90(5), 1432 (in Russian)]

[19] Shaula A.L., Oliveira J.C., Kolotygin V.A., Louro C., Kharton V.V., Cavaleiro A. Protective YSZ-based thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Vacuum*, 2009, 83, 1266–1269.

[20] Dietrich M., Vaben R., Stover D. *Werkstoff fur temperaturbelastete Substrate* : Application 10056617 Germany, Forschungszentrum Julich GmbH. - N 10056617.0 C 23.

[21] Гусаров В.В., Шпутина Ж.Н. Структурно-механические и теплофизические свойства материалов на основе Al_2O_3 , модифицированного Si и Ti. *Неорганические материалы*, 1999, 35(12), 1473-1478 [Gusarov V.V., Shputina Zh.N. Structural, mechanical and thermal properties of materials based on Al_2O_3 modified Si and Ti. *Neorganicheskie materialy*, 1999, 35(12), 1473-1478 (in Russian)]

[22] Baklanova N. I., Zima T. M., Naimushina T. M., Kosheev S. V.J. The formation of refractory oxide coatings on Nicalon fiber by sol-gel process. *Eur. Ceram. Soc.*, 2004, 10-11, 3139-3148.

[23] Ogawa K., Takata S., Kumagaya S. *Cosmetic composition containing spindle shaped fine particles of titanium dioxide* : Pat. 6123927 (1996) Japan, N 7-328431.

[24] Young-Sang Choa, Hyang-Mi Kim. Nanoparticles of tin oxide become an antistatic coating. *Chem. Eng. (USA)*, 1999, 106(8), 19

[25] Rishi Raj, Albert J. Sievers. Multi-layer coating for radome antennas *Amer. Ceram. Soc. Bull*, 1998, 2, 22

[26] Wang H. M., Simmonds M. C., Rodenburg J. M. Manufacturing of YbAG coatings and crystallisation of the pure and Li_2O -doped Yb_2O_3 - Al_2O_3 system by a modified sol-gel method. *Mater. Chem. and Phys.*, 2003, 3, 802-807.

[27] Ugas-Carrion R., Sittner F., Ochs C.J., Flege S., Ensinger W. Characterization of the porosity of thin zirconium oxide coatings prepared at low temperatures. *Thin Solid Films*, 2009, 517, 1967-1969.

[28] Jilavi M., Menning M., Oliveira P.W. *Schmidt Helmut Kratzfestes optisches Mehrschichtsystem auf einem kristallinen Substrat* : Pat. 102004012977 (2005) Germany, Inst. fur Neue Materialien gemeinnutzige.

[29] Rainer H. The sol-gel method for producing float glass scratchproof coatings Al_2O_3 , устойчивых к царапанию. *Glass Sci and Technol.*, 1999, 72(12), 386-392.

[30] Холькин А.И., Патрушева Т.Н. *Экстракционно-пиролитический метод получения оксидных функциональных материалов*. М.: КомКнига, 2006, 276 с. [Khol'kin A.I., Patrusheva T.N. *Extraction-pyrolytic method for the preparation of functional oxide materials*. М.: КомКнига 2006, 276 p. (in Russian)]

[31] Снежко Н. Ю., Патрушева Т. Н., Гершевич Д. Б. и др. Оксидные защитные пленки, полученные экстракционно-пиролитическим методом. *Химическая технология*, 2010, 12, 717-721

[Snezhko NY, Patrushev TN, Gershevich D. B., et al. The oxide protective films obtained extraction-pyrolytic method. *Chemical Technology*, 2010, 12, 717-721(in Russian)]

[32] Патрушева Т.Н., Шелованова Г.Н., Снежко Н.Ю. и др. Оксидные защитные пленки для кремниевых солнечных батарей. *Альтернативная энергетика и экология*, 2011, 3, 8-15
[Patrusheva T.N., Shelovanova G.N., Snezhko N.Y. and others. The oxide protective films for silicon solar cells. *Alternative Energy and Ecology* 2011, 3, 8-15 (in Russian)]