

УДК 574:541

**АДГЕЗИЯ ТОНКИХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК****Т.В. МОЛОДЕЧКИНА, Д.Т. ЖОРОВ**  
(*Полоцкий государственный университет*)

*Проанализированы условия образования химических связей, обеспечивающих высокую адгезию пленок, необходимость термообработки пленок при определенной температуре и преимущество многослойных пленок перед однослойными.*

Под адгезией или прилипанием понимают образование связи вследствие действия молекулярных, электрических или химических сил между приведенными в контакт разнородными твердыми или жидкими телами. Явление адгезии лежит в основе склеивания двух твердых тел - субстратов - с помощью клеящего агента - адгезива.

Адгезия представляет весьма сложное явление, поэтому в разное время был предложен ряд объяснений причин образования адгезионной связи. Ниже кратко рассмотрены различные точки зрения на адгезию. Согласно механической теории, адгезия осуществляется в результате затекания клея в поры и трещины на поверхности субстрата и последующего отверждения клея. При этом если поры имеют неправильную форму, и особенно если они расширяются от поверхности в глубь субстрата, образуются как бы «заклепки», связывающие адгезив и субстрат чисто механически. Механическая адгезия возможна также, если субстрат пронизан сеткой сквозных пор (ткань).

Адсорбционная теория адгезии основана на чисто физическом взаимодействии между молекулами адгезива и субстрата. Эти взаимодействия обуславливают ван-дер-ваальсовы силы (дисперсионные силы, взаимодействие между постоянными диполями и взаимодействие между постоянным и наведенным диполями). Ближе к этим силам стоят также силы, определяющие водородные связи, и взаимодействие ион - диполь.

Электрическая теория адгезии основывается на явлениях контактной электризации, происходящих при тесном соприкосновении двух диэлектриков или металла и диэлектрика. Основные положения этой теории заключаются в том, что система адгезив - субстрат отождествляется с обкладками электрического конденсатора. При отслаивании адгезива от субстрата или (что то же), раздвижении обкладок конденсатора возникает разность потенциалов, которая растет с увеличением зазора между раздвигаемыми поверхностями до определенного предела, когда наступает электрический разряд. При медленном раздвижении заряды успевают в значительной степени стечь с обкладок конденсатора. Вследствие этого нейтрализация первоначальных зарядов успевает закончиться при малом разведении поверхностей, и на разрушение адгезионного соединения затрачивается небольшое количество работы (это хорошо согласуется с опытом). При быстром раздвижении обкладок конденсатора заряды не успевают стечь, и их высокая начальная плотность сохраняется вплоть до наступления газового разряда. Это приводит к высоким значениям работы адгезии, поскольку действие сил притяжения разноименных электрических зарядов преодолевается на сравнительно больших расстояниях. Различным характером удаления зарядов с поверхностей адгезив - воздух и субстрат - воздух, образующихся при расслаивании, авторы электрической теории объясняют определенную зависимость работы адгезии от скорости расслаивания.

Согласно диффузионной теории, предложенной для объяснения адгезии полимеров друг к другу, адгезия, равно как и аутогезия, обуславливается диффузией цепных молекул или их сегментов через межфазную границу и образованием вследствие этого прочной связи между полимерами. Диффузионная теория позволяет легко объяснить наблюдаемую на практике зависимость работы адгезии от скорости расслаивания, исходя из тех же релаксационных представлений, на которых основано объяснение изменения прочности образца полимера при увеличении скорости его разрыва. Силы, обуславливающие адгезию при образовании адгезионного соединения в результате диффузии, являются обычными молекулярными взаимодействиями.

Рассмотренные выше теории, основанные на преобладающей роли какого-нибудь одного процесса, имеющего место при образовании или разрушении адгезионной связи, применимы к различным случаям адгезии или даже к отдельным сторонам этого явления. Нами будет сделана попытка проанализировать условия формирования оксидных пленок, при которых обеспечивается максимальная адгезия.

Прочность закрепления пленок на поверхности изделий и их твердость определяют возможность их практического использования для контроля [1].

Высокая адгезия пленок к поверхности стекла обеспечивается химическими связями. Образующиеся в результате гидролиза пленкообразующих веществ кислота или гидроксид различных элементов взаимодействуют с поверхностным слоем стекла. Например, пленки кремниевой или титановой кислот, образовавшиеся в результате полного гидролиза растворов соответствующих алкоксисоединений, закрепляются за счет ковалентных связей (рис. 1, а или рис. 1, б), с выделением воды при взаимодействии гидроксильных групп пленки и стекла (рис. 1, в) [2].

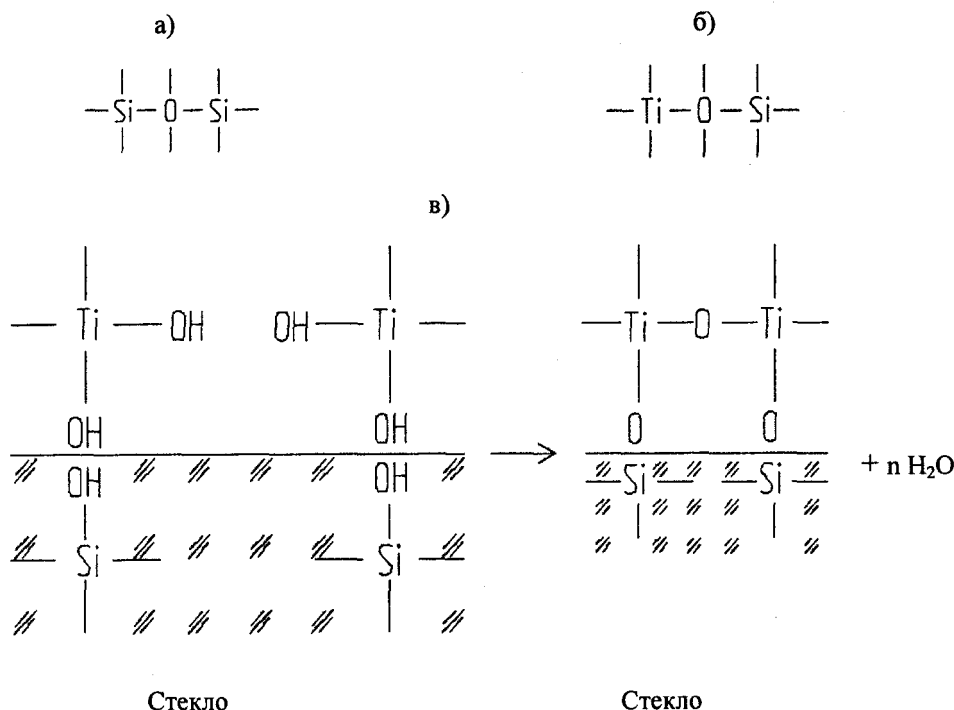


Рис. 1. Крепление пленок на поверхности стекла

Быстрее всего закрепляются оксиды вольфрама, ванадия, железа, что, по-видимому, связано с высоким значением их координационных чисел и, кроме того, с особой легкостью осаждения гидроксидов из кислых растворов при сравнительно низких значениях pH и температуры дегидратации оксидов. На поверхности несиликатных стекол также имеется слой адсорбированной воды, за счет которой происходит окончательный гидролиз раствора, а затем и закрепление пленок на стекле. Связь пленок с полупроводниковыми материалами может осуществляться за счет хемосорбции пленкообразующих растворов в поверхностном слое материала. Наличие на поверхности тонкого слоя оксида облегчает сорбцию.

Твердость пленок определяется их устойчивостью к различным механическим воздействиям: царапанию, истиранию, вдавливанию посторонних твердых тел.

Необходимо отметить, что пленки могут быть мягкими, но достаточно прочно закрепленными на поверхности подложки или, наоборот, они могут быть твердыми, но с малой адгезией к стеклу или другому материалу. В первом случае при попытке снять слой покрытия нарушается качество поверхности стекла, а во втором случае пленки легко удаляются без повреждения поверхности основного материала (некоторые покрытия из органических полимеров).

Прозрачные интерференционные пленки на поверхности оптических деталей или защитные - на изделиях из гигроскопичных кристаллов или полупроводниковых материалов - настолько тонки, что разграничить определение твердости пленки и прочности ее сцепления с поверхностью изделия часто не представляется возможным. Поэтому эти два свойства пленок нередко объединяются одним термином - механическая прочность.

Установлено, что для большинства оксидных пленок на поверхности стекла или кварца сопротивляемость к истиранию возрастает с повышением температуры их термообработки. Это объясняется тем, что пленки быстрее формируются при повышенной температуре, что обусловливается главным образом индивидуальными свойствами оксида, составляющего пленку (степень и скорость дегидратации, склонность к дегидратации, склонность к кристаллизации и степень упаковки кристаллических форм). Значительно менее прочны пленки  $\text{TiO}_2$ , что, по-видимому, связано с медленным переходом в обезвоженное состояние. Пленки, полученные гидролизом растворов при 20 - 25 °С, мягки, и поверхность их легко повреждается. Прогрев до 120 - 150 °С заметно упрочняет их. Прогрев при еще более высокой температуре повышает адгезию пленок к поверхности обрабатываемых изделий, а также и прочность, которая повышается в 5 - 6 раз. Плотность пленок  $\text{SiO}_2$  с повышением температуры заметно увеличивается вследствие спекания. Об этом свидетельствуют исследования структуры пленок сорбционным методом на установке, допускающей измерения сорбции паров воды и спирта пленками непосредственно на поверхности стекла. Термообработка их при 120 - 650 °С приводит к постепенному уменьшению пористости и размера пор. Полное спекание происходит при прогреве пленок до 500 - 650 °С. Пленки диоксида титана не спекаются при повышении температуры прогрева, но при определенной температуре наблюдается резкое

изменение пористой структуры. Например, у пленок TiO<sub>2</sub> пористость начинает увеличиваться после прогрева их при 400 °С и выше, что связано с переходом из аморфного состояния в кристаллическое (прогрев этих пленок при 400 - 800 °С приводит к увеличению размера пор с 30 до 140 А).

Таким образом, очевидно, что повышение температуры прогрева пленок возможно лишь до определенного предела, зависящего от природы вещества пленки и ее структуры. Выше оптимальной температуры прогрева пленок сцепление их с поверхностью стекла нарушается, появляются мелкие трещинки, начинается отслаивание. Это явление наиболее отчетливо проявляется у пленок, склонных к кристаллизации. Например, рентгеноструктурный анализ пленок TiO<sub>2</sub>, полученных гидролизом Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, показал появление кристаллов анатаза после прогрева пленок при 300 - 350 °С. При прогреве препаратов TiO<sub>2</sub>, полученных аналогичным способом, до 300 - 600 °С обнаружено постепенное увеличение плотности и превращение анатаза в рутил. Прочность закрепления поверхностных пленок на стекле и полупроводниковых материалах обусловлена также изменением температуры обрабатываемой детали в процессе нанесения пленки. В большинстве случаев повышение температуры приводит к увеличению адгезии к поверхности стекла, кристаллов и полупроводниковых материалов. Это относится равным образом как к пленкам, получаемым термическим испарением в вакууме, так и к тем, которые получают различными химическими методами.

Сцепление пленок с поверхностью обрабатываемых изделий в значительной мере определяется их толщиной; при определенной толщине, вследствие возникающих напряжений, становится возможным растрескивание и отслаивание пленок. Это особенно отчетливо проявляется при формировании пленок на поверхности материалов, линейный коэффициент термического расширения которых резко отличен от такового для материала пленки. Например, плохо сцепляются и легко растрескиваются пленки SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> и оксидов некоторых других элементов на поверхности органических стекол. Коэффициент термического расширения органического стекла из полиметилметакрилата при 20 - 50 °С  $\alpha \approx 10^{-4}$ , тогда как у TiO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>  $\alpha \approx 10^{-7}$  [2].

Чем толще образующаяся пленка, тем менее прочно закрепляется она (независимо от метода получения) на поверхности стекла или другого материала. Известно, что постепенное многократное наслаивание тонких слоев с последующим прогревом каждого слоя приводит к получению пленок большей толщины, чем нанесение толстой пленки за один прием [3]. Необходимо отметить, что при многократном нанесении пленок из разбавленных растворов гидролизующихся соединений плотность их и устойчивость к механическим воздействиям заметно повышается. Так, при постепенном наслаивании пленок TiO<sub>2</sub> толщиной 0,02 мкм, полученных из разбавленных спиртовых растворов Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> на поверхности пластины из плавленного кварца, могут образовываться пленки толщиной 0,8 мкм при прогреве каждого слоя до 350 °С. Существенную роль при этом играет, конечно, материал деталей, на которые наносятся пленки. Например, на силикатных стеклах можно получить пленки толщиной 1 - 1,5 мкм. На изделиях из материалов, допускающих высокотемпературную обработку (например, из сапфира или кремния), могут быть получены пленки значительно большей толщины. Так, на поверхности монокристаллического кремния большинство оксидных пленок, образующихся из растворов алкоксисоединений или неорганических солей, могут иметь толщину до 3 мкм (постепенное наслаивание и термообработка до 350 - 500 °С) и обладать хорошей адгезией и устойчивостью к истиранию и сошлифовыванию абразивами. После обработки отдельных слоев при 700 - 800 °С пленки SiO<sub>2</sub> на поверхности кремния могут достигать оптической толщины 20 - 30 мкм. Они обладают особо высокой адгезией к поверхности кремния и с трудом поддаются сошлифовыванию. Прочность сцепления оксидных пленок с поверхностью стекла, кварца, кремния и других материалов не только сохраняется в течение многих лет, но иногда и увеличивается, как, например, на поверхности силикатных стекол, со значительным содержанием SiO<sub>2</sub> и незначительным количеством щелочных оксидов (таблица) [4].

Зависимость прочности двухслойных пленок (TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub>) на боросиликатном стекле К8 от старения пленок (термообработка пленок - 3 ч, 120 °С)

Время старения, сут	Число оборотов вращения стекла до появления царапины	Внешний вид пленки
1	200	Легко снимается
2	200-400	Изменение цвета
7	200 4500-6000	Изменение цвета; блестящие отдельные царапины
11	800 3500 6000	Изменение цвета Несколько блестящих царапин То же

Увеличение прочности сцепления пленок при старении объясняется тем, что со временем полностью удаленная из соединений гидратная вода постепенно уходит, что ведет к образованию большего числа кремнекислородных мостиков между пленкой и поверхностью стекла. Кроме того, пористость пленок со временем уменьшается, особенно если при получении последних производилось прогревание при сравнительно низких температурах ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ).

Прочность сцепления оксидных пленок с поверхностью силикатных стекол, содержащих, наоборот, большое количество щелочных оксидов и незначительное кремнезема, со временем хранения ухудшается. Сложные многокомпонентные стекла, имеющие более 14 мол. % щелочных оксидов, легко разрушаются водой, обладая повышенной гигроскопичностью. Вода, адсорбированная на поверхности таких гигроскопических стекол, разлагает поверхностный слой. Выделяющиеся щелочи реагируют с избытком воды и углекислым газом воздуха, образуя капли растворов вновь образовавшихся соединений, после высыхания которых выделяются кристаллы. Пленки  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  недостаточно плотные, поэтому полностью не предохраняют поверхность стекла от проникновения влаги, и гигроскопические новообразования нарушают адгезию пленок к поверхности стекла.

Чтобы нанести на стекла, содержащие мало кремнезема и большое количество окислов бария, свинца, и других растворимых компонентов, пленки, не изменяющие адгезию со временем, требуются особые условия подготовки поверхности перед термообработкой. Еще значительно нарушается адгезия на поверхности несиликатных стекол или стекол, содержащих менее 30 мол. %  $\text{SiO}_2$ , а также на борно-лантановых и борносвинцовых стеклах, содержащих большое количество окислов бора и щелочей. На поверхности таких стекол, благодаря гигроскопичности составляющих компонентов и быстрого перехода их в растворимое состояние, легко образуется оводненный слой.

Повышение прочности сцепления пленки с поверхностью гигроскопичных силикатных стекол может быть достигнуто кислотнo-парафиновой или кислотнo-восковой защитой. Кроме того, повысить прочность закрепления пленок возможно также путем предварительного нанесения на поверхность химически неустойчивых стекол каких-либо слоев, отличающихся особой плотностью. Защитные слои на свежеполитированной и обезвоженной поверхности стекла могут быть весьма незначительной толщины.

Необходимо отметить, что исключительно большое влияние на прочность пленок оказывает природа растворителя пленкообразующих веществ. Увеличение содержания воды в растворе до определенных оптимальных количеств приводит к ускорению процесса закрепления пленки на поверхности стекла.

Таким образом, прочность сцепления пленок с поверхностью обрабатываемых изделий определяется: 1) природой поверхности материала, на который наносится пленка; 2) механическими напряжениями, которые возникают при формировании пленок; 3) фазовыми превращениями, происходящими при термообработке пленок и приводящими к кристаллизации или к изменению типа кристаллических структур.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смигла В.А. Адгезия твердых тел. - М.: Наука, 1973. - 280 с.
2. Ормонд Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Под ред. В.М. Глазова. - М: Высшая школа, 1982. - 582 с.
3. Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных плёнок. - Л.: Химия, 1972. - 198 с.
4. Кеслер Я.А. // Неорганические материалы. - 1993. - Т. 29, № 2. - С. 165 - 174.