
© А.Н. Тутаева, И.И. Колесниченко, А.А. Мичри,
В.П. Луковцев, А.В. Дрибинский, В.В. Лопатин,
В.В. Амеличев, И.А. Гамарц, 2008

УДК 621.78

**А.Н. Тутаева, И.И. Колесниченко, А.А. Мичри,
В.П. Луковцев, А.В. Дрибинский, В.В. Лопатин,
В.В. Амеличев, И.А. Гамарц**

ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ КОНСТРУКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ТИТАНА

Проведены исследования в широком интервале концентраций и температур по разработке экологически чистого способа подготовки поверхности титана к последующим операциям механической или электрохимической обработки.

В настоящее время титан находит широкое применение в качестве конструкционного материала для изготовления крупногабаритных деталей машин и механизмов, в т.ч. особо нагружаемых узлов добычного и перерабатывающего оборудования горной техники [1]. Другой областью применения конструкционных материалов на основе титана является изготовление малоизнашиваемых анодов в аппаратах для электрохимической очистки и кондиционирования сточных и оборотных вод [2]. Малоизнашиваемые металлооксидные аноды представляют собой титановую основу, на которую нанесен электрокаталитически активный слой, состоящий из смеси оксидов рутения, титана и других металлов. Тонкие пленки титана также широко используются в микро- и наноэлектронике, в частности, в магниточувствительных гетероструктурах с магниторезистивным эффектом, в качестве немагнитных разделителей и защитных покрытий [3].

Изготовление малоизнашиваемых металлооксидных анодов представля-

ет собой важную проблему, решение которой позволяет увеличить срок службы анодов, применяемых, в частности, в технологии получения хлора и щелочи электролизом хлоридных растворов, а также в технологии подготовки питьевой воды. При этом могут быть улучшены не только электрохимические показатели процесса, но и существенно повышенено качество (чистота) целевых продуктов.

Одной из основных технологических стадий, предшествующих непосредственно операциям механической обработки и нанесения покрытия, является подготовка титана, заключающаяся в обезжиривании и травлении его поверхности.

Обычно для этих целей используются кислые травильные растворы на основе смеси NaF и сильной неорганической кислоты. При контакте окисленной на воздухе поверхности титана с травильным раствором происходит взаимодействие по типу оксид-кислота и металл-кислота с образованием воды и выделением водорода, соответственно. В ходе этих процессов последовательно удаляются

Результаты измерения скорости травления титана

Концентрация H_3PO_4 , М/л	Температура травления, °C	Изменение массы образца, $\text{мг}/\text{см}^2$
12,1	106	0,33
	112	0,56
	115	0,63
	119	0,63
14,3	103	0,47
	113	0,90
	125	1,71
	151	5,67
	169	14,10
17,8	100	0,53
	127	2,12
	133	3,06
	162	9,30
	192	36,00

оксидный слой и некоторое количество титана.

Следует, однако, отметить, что травильные растворы этого типа являются экологически весьма опасными вследствие образования (и попадания в окружающую среду) летучей фтористоводородной кислоты (HF). Поэтому нами был исследован процесс травления титана в водных растворах относительно малолетучей ортофосфорной кислоты.

В экспериментах использовали пластины из титана, которые были обезжирены в горячем растворе Na_2CO_3 (50 г/л), промыты водой, высушены и взвешены. Затем пластины погружали в раствор H_3PO_4 с заданной концентрацией и температурой и подвергали травлению. Интервалы изменения концентрации H_3PO_4 и температуры составляли 1200 – 1700 г/л и 50 – 200 °C, соответственно; продолжительность травления – 3 мин. Среднюю скорость травления определяли по изменению массы образца в ходе травления. Следует отметить, что момент окончания травления оксидного слоя и начало травления собственно титана можно

было легко зафиксировать по началу процесса выделения водорода. Необходимо подчеркнуть, что это время было мало по сравнению с общим временем травления. Другими словами, полученные нами кинетические закономерности относятся только к кинетике травления титана.

Результаты экспериментов приведены в таблице и на рис. 1.

На рис. 1 полученные результаты представлены в виде зависимости $\lg(W/C) = f(1/T)$, где W – скорость травления [$\text{г}/\text{см}^2 * \text{мин}$]; C – концентрация H_3PO_4 [моль/л]; T – абсолютная температура [K]. Как видно из рисунка, указанная зависимость хорошо аппроксимируется прямой, т.е. подчиняется уравнению Аррениуса для реакции первого порядка. Наклон прямой и отрезок отсекаемый на оси ординат позволяет определить величины энергии активации и константы скорости процесса травления, оказавшиеся равными 72,84 кДж/моль и $9,34 \cdot 10^4 \text{ г}^*\text{л}/\text{см}^2 * \text{моль}^*\text{мин}$, соответственно.

Достаточно большая величина энергии активации и её постоянство в широком интервале температур по-

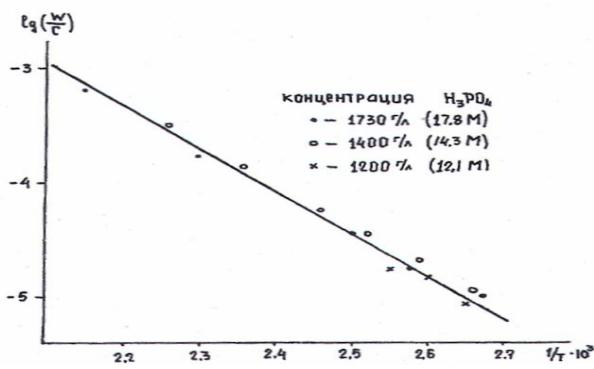


Рис. 1. Зависимость $lg(W/C)$ от $1/T$. Пояснения в тексте

затем разделялись на образцы указанного размера. Для напыления использовался метод электронно-лучевого испарения, реализованный на вакуумной установке ВУ-2М, обеспечивающей степень откачки $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Контроль толщины слоя титана в

заполняет, по-видимому, считать [4], что суммарный процесс травления титана в рассматриваемых условиях лимитирован одной и той же кинетической стадией. Наличие первого порядка реакции по концентрации кислоты может быть интерпретировано как результат замедленности кинетики переноса первого электрона от атома титана к протону, образующемуся в результате диссоциации фосфорной кислоты.

Полученные данные позволяют рассчитать время и температуру, обеспечивающие в ходе травления удаление необходимого количества металла.

В соответствии с вышесказанным, весьма важным является получение информации о процессе удаления оксидного слоя с поверхности титана при его контакте с традиционными травильными растворами.

В экспериментах использовали образцы, представляющие собой пластинки кремния размером 2,6 x 1,0 см с напыленными на них пленками титана толщиной ≈ 200 нм. Напыление пленок титана проводилось на покрытые комбинацией диоксида кремния SiO_2 и нитрида кремния Si_3N_4 кремниевые пластины диаметром 100 мм, которые

процессе напыления проводился с помощью кварцевого измерителя толщины пленок КИТП-5, принцип действия которого основан на эффекте изменения резонансной частоты кварцевого кристалла при изменении его массы, которая увеличивается за счет напыления материала на поверхность кристалла. В данном приборе заложен следующий алгоритм расчета толщины пленки:

$$D = \frac{K_g}{\rho} \left(\frac{1}{F_1} - \frac{1}{F_2} \right)$$

где K_g – геометрический коэффициент (зависит от местоположения датчика, угла распыления и т.д.), F_1 – частота после напыления, F_2 – частота до напыления, ρ – плотность напыляемого материала.

Процесс травления контролировался по изменению омического сопротивления пленки титана в ходе её растворения. В качестве регистрирующего прибора использовали потенциостат ЭЛ-02, обеспечивающий поддержание заданного падения напряжения U на образце. Токоотводы у образца были изолированы от окружающей среды слоем парафина. Пластинка помещалась в ячейку с

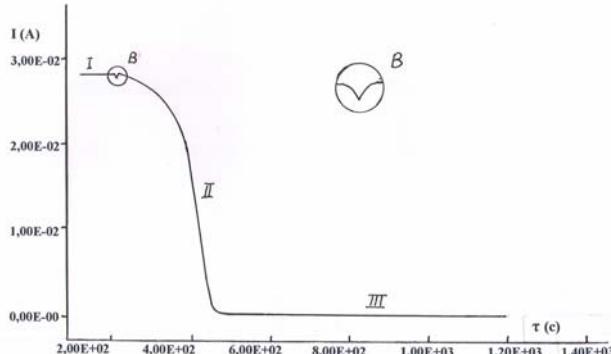


Рис. 2. $I - t$ зависимость для травления Ti в растворе $\text{NaF} + \text{H}_2\text{SO}_4$

травильным раствором, содержащим NaF (0,96 г/л) и H_2SO_4 (0,5 N). Величина напряжения U выбиралась равной 0,5 В, что меньше напряжения разложения воды (1,23 В). Благодаря этому, величина регистрируемого тока не содержала компонента, связанного с процессом разложения воды.

На рис. 2 представлены полученные результаты травления титана раствором $\text{NaF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ в виде зависимости тока (I , А) от времени (T , с). Утончение титанового покрытия в результате травления приводит к увеличению его сопротивления и уменьшению величины протекающего через покрытие тока.

На графике четко прослеживаются три области: I – область продолжительностью ≈ 200 с, предположительно соответствует взаимодействию травильного раствора с незлектропроводными оксидами титана на поверхности металла, которое происходит при постоянном сопротивлении системы. По израсходовании оксидов титана начинается растворение собственно титана (область II). Сопротив-

ление слоя растет по мере уменьшения толщины титановой пленки. После завершения травления титана величина тока падает до нуля (область III). Характерным для всех зависимостей $I(T)$, полученных при травлении нескольких образцов тонких слоев титана на кремни, является наличие слабой волны по окончании растворения оксидов титана. В увеличенном масштабе этот участок $I(T)$ -кривой представлен на вставке «B» рис. 2.

Согласно литературным данным [5], оксидная пленка определяющая пассивность титана, обладает полупроводниковыми свойствами, обусловленными наличием анион-кислородных вакансий, а средний состав оксида в ней может быть описан формулой $\text{TiO}_{2-\delta}$, где параметр δ определяет степень нестехиометричности оксида. При этом, величина δ увеличивается от $\delta=0$ в поверхностном слое определенной толщины до $\delta \approx 1$ на границе с металлом [6].

Мы полагаем, что возникновение волны в конце области I (см. рис. 2) связано с протеканием на границе раздела $\text{Ti}/\text{TiO}_{2-\delta}$ реакции диспропорционирования типа $\text{Ti} + \text{TiO}_{2-\delta} = \sum \text{TiO}_{2-\delta-\gamma}$, где γ больше 0, а $0 \leq \delta + \gamma \leq 1$ [6]. Известно [7], что TiO_2 является ковалентным (неэлектропроводным) соединением, а низшие оксиды титана проявляют металлические свойства и являются электропроводными. Можно также полагать, что электропроводность этих оксидов возрастает по мере увеличения отношения Ti/O в оксиде. Исчезновение границы раздела $\text{Ti}/\text{TiO}_{2-\delta}$ в ходе травления вследствие

химического растворения всех оксидов титана приводит к прекращению образования электропроводных фаз и дальнейший ход I(T)-кривой отражает процесс травления собственно титана. Необходимо подчеркнуть, что дифференцирование I(T)-кривой на участке II также как и использованный нами гравиметрический метод позволяет исследовать кинетику травления собственно титана. В перспективе, разработка эффективных методов индикации указанной волны позволит фиксировать момент полного растворения оксидной пленки на поверхности титана. Кроме того, фиксация момента полного растворения оксидной пленки даст возможность предложить эффективный метод травления поверхности тонких напыленных пленок титана перед нанесением на

них гальванических покрытий. Указанный метод может найти применение в технологии микроэлектроники.

Выводы

1. Гравиметрическим методом исследована кинетика травления титана растворами H_3PO_4 в широком интервале температур.
2. Определены значения постоянных, входящих в кинетическое уравнение травления титана.
3. Показано, что лимитирующей стадией процесса травления титана в растворах ортофосфорной кислоты является стадия переноса первого электрона от атома титана к протону.
4. Предложен механизм взаимодействия титана с его нестехиометрическими оксидами, приводящий к образованию электропроводных оксидных фаз на поверхности титана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Томаков П.И., Наумов И.К. Технология, механизация и организация открытых горных работ. – М.: Недра, 1986. – 311 с.,
2. Баймаканов М.Г., Лебедев К.Б., Антонов В.Н., Озеров А.И. Очистка и контроль сточных вод предприятий цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1983. – 192 с.,
3. Амеличев В.В., Галушкин А.И., Лопатин В.В. и др. «Нано- и микросистемная техника», №3, 2007. – С. 22-26,
4. Бродский А.И. «Физическая химия». Т.2, «НТЛ», М.-Л. 1948. – С. 937-938
5. Kelly E.J. “Electrochemical Behavior of Titanium”//Mod. Aspects Electrochem., 14, 1988. p. 319 – 424,
6. Лакомб П. «Коррозия и окисление титана и титановых сплавов». В сб. «Титан. Металловедение и технология» т.2, – М. 1978. – с. 7 – 13.
7. Ахметов Н.С. «Общая и неорганическая химия». – М.: Высшая школа. 2003.

ГЛАВА

Коротко об авторах

Тутаева А.Н. – Московский государственный горный университет,
Колесниченко И.И., Мичри А.А., Луковцев В.П., Дрибинский А.В. – Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина, РАН,
Лопатин В.В., Амеличев В.В., Гамарц И.А. – Московский государственный институт электронной техники.

Рецензент канд. хим. наук. А.Н.Доронин.

