



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 496 712** (13) **C1**

(51) МПК

*C01B 13/18* (2006.01)

*C01B 13/14* (2006.01)

*C01B 33/00* (2006.01)

*C01B 33/113* (2006.01)

*C01G 45/00* (2006.01)

*B81C 3/00* (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012112382/05, 02.04.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
04.05.2011

Приоритет(ы):

(66) Номер(а) и дата(ы) подачи ранее  
поданной(ых) заявки(ок): 2011117993  
04.05.2011

(45) Опубликовано: 27.10.2013 Бюл. № 30

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: БРИЧКОВ А.С. и др. Анализ  
температурной зависимости энергетического  
состояния твердофазных систем на основе  
тетраэтоксисилана и солей d-металлов. -  
Ползуновский вестник, 2010, № 3, с.73-77.  
HERNANDEZ-TORRES J. Optical properties of  
sol-gel SiO<sub>2</sub> films containing nickel. Thin solid  
films, 2005, 472, pp.130-135. JP 2006069864 A,  
16.03.2006. US 7338982 B2, 04.03.2008.

Адрес для переписки:

634050, г.Томск, пр-т Ленина, 36, ТГУ, отдел  
коммерциализации результатов НИОКР,  
Л.Н. Спиваковой

(72) Автор(ы):

Козик Владимир Васильевич (RU),  
Иванов Владимир Константинович (RU),  
Борило Людмила Павловна (RU),  
Бричкова Виктория Юрьевна (RU),  
Бричков Антон Сергеевич (RU),  
Заболотская Анастасия Владимировна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
"Национальный исследовательский Томский  
государственный университет" (RU)

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПОРИСТОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ И МАРГАНЦА

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии  
получения высокопористых покрытий на  
основе систем двойных оксидов, применяемых  
в быстро развивающихся областях  
электронной техники и светотехнической  
промышленности, производстве материалов  
катализаторов, в качестве функционально-  
чувствительных, декоративных, фильтрующих  
и перераспределяющих излучение покрытий.  
Способ включает приготовление  
пленкообразующего раствора с последующим  
нанесением его на поверхность подложек,  
сушкой, отжигом и охлаждением.  
Свежеприготовленный пленкообразующий  
раствор выдерживают в течение 8-13 суток при

температуре 6-8°C, сушку проводят при  
температуре 60°C в течение 30-40 минут с  
последующим нелинейным нагревом до 800-  
900°C в атмосфере воздуха - в первые 15-20  
минут скорость нагрева максимальна и  
составляет 22°C/мин, в следующие 17 минут  
скорость нагрева поддерживают на уровне  
18°C/мин, затем в течение 12 минут скорость  
нагрева составляет 12°C/мин, последние 40-20  
минут скорость нагрева поддерживают на  
уровне 0,5°C/мин - и выдержкой при 800-900°C  
в течение 1 часа, постепенным охлаждением в  
условиях естественного остывания муфельной  
печи при следующем соотношении  
компонентов в пленкообразующем растворе,  
мас.-%: тетраэтоксисилан 22,4-21,6, соляная

кислота  $1,3 \cdot 10^{-4}$ - $1,2 \cdot 10^{-4}$ , дистиллированная вода 3,2-1, соль металла  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  0,8-6,6, этиловый спирт (98 об.%) - остальное. Технический результат - упрощение способа получения высокопористого покрытия, более

высокие значения коэффициента отражения в видимом диапазоне длин волн и коэффициента пропускания ближнего ультрафиолетового излучения с одновременным сочетанием невысоких значений показателя преломления и толщины. 1 ил., 2 пр.

RU 2 4 9 6 7 1 2 C 1

RU 2 4 9 6 7 1 2 C 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*C01B 13/18* (2006.01)*C01B 13/14* (2006.01)*C01B 33/00* (2006.01)*C01B 33/113* (2006.01)*C01G 45/00* (2006.01)*B81C 3/00* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012112382/05, 02.04.2012**(24) Effective date for property rights:  
**04.05.2011**

Priority:

(66) Number(s) and date(s) of filing of the earlier  
submitted application(s): **2011117993 04.05.2011**(45) Date of publication: **27.10.2013 Bull. 30**

Mail address:

**634050, g. Tomsk, pr-t Lenina, 36, TGU, otdel  
kommertsializatsii rezul'tatov NIOKR, L.N.  
Spivakovoj**

(72) Inventor(s):

**Kozik Vladimir Vasil'evich (RU),  
Ivanov Vladimir Konstantinovich (RU),  
Borilo Ljudmila Pavlovna (RU),  
Brichkova Viktorija Jur'evna (RU),  
Brichkov Anton Sergeevich (RU),  
Zabolotskaja Anastasija Vladimirovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe  
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego  
professional'nogo obrazovaniya "Natsional'nyj  
issledovatel'skij Tomskij gosudarstvennyj  
universitet" (RU)****(54) METHOD OF PRODUCING HIGHLY POROUS COATING BASED ON SILICON AND MANGANESE DOUBLE OXIDES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the technology of producing highly porous coatings based on double oxide systems used in the fast growing fields of electronics and lighting engineering, production of catalyst materials, as functionally sensitive, decorative, filter and radiation redirecting coatings. The method involves preparing a film-forming solution, followed by deposition thereof onto the surface of substrates, drying, annealing and cooling. The freshly prepared film-forming solution is held for 8-13 days at temperature of 6-8°C; drying is carried out at temperature of 60°C for 30-40 minutes, followed by nonlinear heating to 800-900°C in an air atmosphere; in the first 15-20 minutes, the rate of heating is maximum and is equal to 22°C/min;

in the next 17 minutes, the rate of heating is kept at 18°C/min; and then for 12 minutes, the rate of heating is 12°C/min; in the last 40-20 minutes, the rate of heating is kept at 0.5°C/min; and holding is carried out at 800-900°C for 1 hour, with gradual cooling in natural cooling conditions of a muffle furnace, with the following ratio of components of the film-forming solution, wt %: tetraethoxysilane 22.4-21.6, hydrochloric acid  $1.3 \cdot 10^{-4}$ - $1.2 \cdot 10^{-4}$ , distilled water 3.2-1, metal salt  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0.8-6.6, ethyl alcohol (98 vol. %) - the balance.

EFFECT: simple method of producing a highly porous coating, higher coefficient of reflection in the visible wavelength range and transmission coefficient of near ultraviolet radiation, along with a combination of low refraction index and thickness.

1 dwg, 2 ex

Изобретение относится к технологии получения тонкопленочных материалов на основе систем двойных оксидов, применяемых в быстро развивающихся областях электронной техники и светотехнической промышленности, производстве материалов катализаторов, в качестве функционально-чувствительных, декоративных, фильтрующих и перераспределяющих излучение покрытий.

Известен способ получения бактерицидного оксидного покрытия (Патент РФ №2395548, С09D 5/14, опубл. 27.07.2010), включающий приготовление кислого пленкообразующего раствора (ПОР), нанесение пленки на поверхность твердого неорганического материала, сушку материала с покрытием, термообработку при температурах выше температуры разложения солей металлов, но ниже температуры плавления или размягчения твердого неорганического материала. Недостатками такого способа являются специальный подбор растворителей во избежание стекания наносимого слоя по подложке, тщательная очистка используемого для пульверизации воздуха или газа, необходимость поддерживать определенный размер и форму струи распыляемого раствора, а также сложное оборудование. Кроме того, в описываемом способе получения пленок для улучшения смачиваемости поверхности покрываемого материала используют органические добавки, а в качестве связующих компонентов - оксиды металлов: кремния, железа, титана, лантана, что значительно усложняет состав синтезируемых материалов и влияет на свойства получаемых пленок. Для достижения нужного значения pH пленкообразующего раствора в данном способе используют кислотную обработку природных или синтетических оксидов или карбонатов магния, кальция или цинка, что не позволяет точно контролировать содержание кислоты в растворе и технологически усложняет процесс.

Известен способ получения газочувствительного материала из пленкообразующего раствора (Патент РФ №2310833, G01N 27/12, 20.11.2007 г.), включающий приготовление реакционного раствора с использованием тетраэтоксисилана и азотнокислого серебра, нанесение пленки методом центрифугирования, сушку образцов и термообработку при 370-750°C. Недостатками такого способа являются отсутствие в ПОР контролируемого количества воды и кислоты, участвующих в процессах гидролиза тетраэтоксисилана и значительно сокращающих время созревания растворов, а также отсутствие спирта, способствующего равномерному распределению компонентов в растворе и свободной диффузии ионов и молекул в объеме.

Известен способ приготовления пленкообразующих растворов, используемых для получения тонкопленочных покрытий (Hernandez-Torres J. Optical properties of sol-gel SiO<sub>2</sub> films containing nickel /J. Hernandez-Torres, Mendoza-Galvan//Thin Solid Films. - 2005. - V.472. - P.130-135.), выбранный в качестве прототипа. Способ включает в себя приготовление ПОР для получения пленок SiO<sub>2</sub>-NiO на основе тетраэтоксисилана, этилового спирта, воды с мольным соотношением компонентов: тетраэтоксисилан/спирт/вода=1/4/11.7. Количество шестиводного нитрата никеля варьировали для получения пленок с атомным соотношением Si/Ni: 1.2; 3.1; 7.1. Пленки получали на стеклянных и кварцевых подложках методом вытягивания со скоростью 20 см/мин. Все образцы подвергали сушке на воздухе при 180°C в течение 30 минут. Последующую термическую обработку проводили при 300 и 500°C в течение 30 минут.

Недостатками такого способа являются

1) отсутствие в пленкообразующем растворе кислоты, являющейся катализатором процессов гидролиза и конденсации тетраэтоксисилана, что влияет на время

созревания растворов и на пористость пленок;

2) не акцентируется внимание на степени осушенности этанола, что является важным параметром, влияющим на реологические свойства растворов;

3) при получении пленок методом вытягивания трудно получить равномерные по толщине покрытия, что связано как с реологическими особенностями пленкообразующих растворов - растворы с более высокими значениями концентрации и вязкости могут постепенно обогащаться растворенным веществом в зоне погружения, приводя к тому, что толщина покрытия увеличивается сверху вниз при извлечении образца, - так и с особенностями закрепления подложки - угол наклона покрываемой плоскости к уровню жидкости должен быть равен  $90^\circ$ .

Задачей настоящего изобретения является разработка более простого способа получения равномерного по толщине высокопористого покрытия с целью получения развитой поверхности, более высоких значений коэффициента отражения (90-110%) в видимом диапазоне длин волн и коэффициента пропускания ближнего ультрафиолетового излучения (60-90%) с одновременным сочетанием невысоких значений показателя преломления (1,41-1,43) и толщины (161-240 нм), что позволит использовать их в качестве перераспределяющих излучение покрытий.

Поставленная задача решается тем, что способ получения высокопористого покрытия включает приготовление пленкообразующего раствора с последующим нанесением его на поверхность кремниевых или кварцевых подложек, сушкой, отжигом и охлаждением, но в отличие от прототипа свежеприготовленный пленкообразующий раствор выдерживают в течение 8-13 суток при температуре  $6-8^\circ\text{C}$ , сушку проводят при температуре  $60^\circ\text{C}$  в течение 30-40 минут, с последующим нелинейным нагревом до  $800-900^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха - в первые 15-20 минут скорость нагрева максимальна и составляет  $22^\circ\text{C}/\text{мин}$ , в следующие 17 минут скорость нагрева поддерживают на уровне  $18^\circ\text{C}/\text{мин}$ , затем в течение 12 минут скорость нагрева составляет  $12^\circ\text{C}/\text{мин}$ , последние 40-20 минут нагревания скорость нагрева поддерживают на уровне  $0,5^\circ\text{C}/\text{мин}$  - и выдержкой при  $800-900^\circ\text{C}$  в течение 1 часа, постепенным охлаждением в условиях естественного остывания муфельной печи. Для получения высокопористого покрытия использовали пленкообразующие растворы, приготовленные при следующем соотношении компонентов, масс. %:

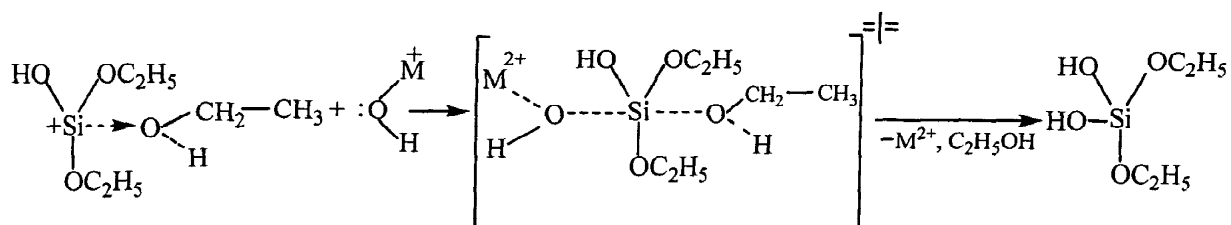
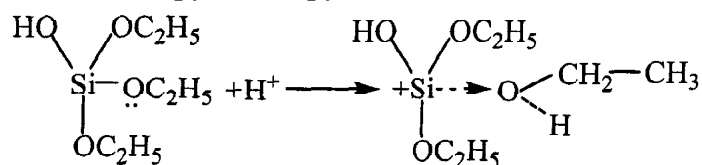
тетраэтоксисилан	22,4-21,6
соляная кислота	$1,3 \cdot 10^{-4}$ - $1,2 \cdot 10^{-4}$
дистиллированная вода	3,2-1
соль металла $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,8-6,6
этиловый спирт (98 об. %)	остальное

Наличие большой площади раздела фаз за счет формирования пор в пленках позволяет существенно изменять их свойства как путем модификации микроструктуры, так и путем легирования различными элементами и заполнения пор другими составами, что позволяет управлять целевыми функционально-чувствительными свойствами, которые тесно связаны с технологическими параметрами синтеза.

Процессы гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) экзотермичны. При создании соответствующих условий по отводу тепла из системы можно контролировать процессы сшивания силоксанов продуктами гидролиза ТЭОС уже в первые минуты созревания растворов, тем самым предопределяя структуру и свойства синтезируемых пленок.

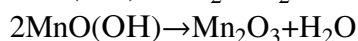
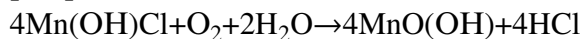
Добавление в ПОР соли d-металла приводит к повышению ионной силы раствора, что способствует изменению сольватной оболочки реагирующих фрагментов и снижению энергии реорганизации среды, и соответственно к снижению энергии активации идущих процессов. Скорость гидролиза ТЭОС в таких системах зависит от лабильности аквакомплексов металлов и их устойчивости.

На протяжении первых суток созревания раствора активно идут процессы гидролиза и конденсации гидроксопроизводных тетраэтоксисилана, в результате которых появляются молекулярно связанные единичные образования с постоянно увеличивающимися размерами. По второй и третьей ступеням процесс гидролиза ТЭОС в пленкообразующих растворах, содержащих соли металлов, протекает значительно быстрее, что объясняется стерическим фактором, нарушением симметрии молекул гидроксопроизводных тетраэфира и участием гидроксокомплексов металлов в процессах замещения этоксигрупп на группы -ОН.



Как результат, растворы, содержащие ионы марганца (II), уже через 10 минут созревания содержат высокую концентрацию ди- и тригидроксопроизводных тетраэтоксисилана, что способствует не только увеличению концентрации соответствующих продуктов конденсации, но и сшиванию силоксановых цепочек, приводящему к раннему формированию сетчатой структуры растущего полимера, увеличению вязкости раствора и концентрации свободной воды.

Созревание пленкообразующих растворов при температуре 6-8°C способствует увеличению степени гидролиза тетраэтоксисилана, приводящему к раннему формированию сетчатой структуры растущей полимерной матрицы. Высокая скорость нагревания покрытий в первые минуты отжига приводит к порообразованию вследствие закипания воды, равномерно распределенной в пленке. Валентные и деформационные колебания связей Н-О-Н фиксируются в ИК-спектрах пленок до 300°C. Постепенное снижение скорости нагревания способствует глубокому протеканию процессов окисления гидроксхлоридов металлов и процессов формирования оксидов.



Выдерживание пленок при температуре 800-900°C в течение часа приводит к завершению протекающих процессов и увеличению степени кристалличности получаемых образцов. Равномерное охлаждение способствует формированию стабильных пленочных структур.

В результате, получаемые пористые покрытия (рис.1) характеризуются высокими значениями коэффициента отражения (90-110%) в видимом диапазоне длин волн и

коэффициента пропускания ближнего ультрафиолетового излучения (60-90%) с одновременным сочетанием невысоких значений показателя преломления (1,41-1,43) и толщины (161-240 нм). Пористость пленок составляет 25-34%, размер пор - от 500 нм до 1,3 мкм.

#### Пример 1.

Для приготовления 100 мл пленкообразующего раствора необходимо соединить 2,7 мл дистиллированной воды (3,2 масс.%), 0,06 мл раствора соляной кислоты с концентрацией 2 моль/л ( $1,3 \cdot 10^{-4}$  масс.%), 0,7 г соли  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,8 масс.%) и довести до объема 80 мл этиловым спиртом (98 об.%). Полученный однородный раствор охлаждают до 6-8°C. На заключительном этапе приготовления ПОР вливают в подготовленный раствор предварительно охлажденный до 6-8°C тетраэтоксисилан объемом 20 мл (22,4 масс.%). После созревания раствора в течение 8 суток при температуре 6-8°C ПОР наносят на кремниевую или кварцевую подложку методом центрифугирования и подвергают ступенчатой термообработке: при температуре 60°C в течение 30-40 минут, с последующим нелинейным нагревом до 800°C в атмосфере воздуха - в первые 15 минут скорость нагрева максимальна и составляет 22°C/мин, в следующие 17 минут скорость нагрева поддерживают на уровне 18°C/мин, затем в течение 12 минут скорость нагрева составляет 12°C/мин, последние 40 минут нагревания скорость нагрева поддерживают на уровне 0,5°C/мин - и выдержкой при 800°C в течение 1 часа, постепенным охлаждением в условиях естественного остывания муфельной печи. При этом получается тонкопленочное покрытие состава 5 масс.%  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , 95 масс.%  $\text{SiO}_2$  толщиной 161 нм и показателем преломления 1,43. Пористость пленки 25%, размер пор от 550 нм до 1,3 мкм.

#### Пример 2.

Для приготовления 100 мл пленкообразующего раствора необходимо соединить 0,9 мл дистиллированной воды (1 масс.%), 0,06 мл раствора соляной кислоты с концентрацией 2 моль/л ( $1,2 \cdot 10^{-4}$  масс.%), 5,74 г соли  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (6,6 масс.%) и довести до объема 80 мл этиловым спиртом (98 об.%). Полученный однородный раствор охлаждают до 6-8°C. На заключительном этапе приготовления ПОР вливают в подготовленный раствор предварительно охлажденный до 6-8°C тетраэтоксисилан объемом 20 мл (21,6 масс.%). После созревания раствора в течение 13 суток при температуре 6-8°C ПОР наносят на кремниевую или кварцевую подложку методом центрифугирования и подвергают ступенчатой термообработке: при температуре 60°C в течение 30-40 минут, с последующим нелинейным нагревом до 900°C в атмосфере воздуха - в первые 20 минут скорость нагрева максимальна и составляет 22°C/мин, в следующие 17 минут скорость нагрева поддерживают на уровне 18°C/мин, затем в течение 12 минут скорость нагрева составляет 12°C/мин, последние 20 минут нагревания скорость нагрева поддерживают на уровне 0,5°C/мин - и выдержкой при 900°C в течение 1 часа, постепенным охлаждением в условиях естественного остывания муфельной печи. При этом получается тонкопленочное покрытие состава 30 масс.%  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , 70 масс.%  $\text{SiO}_2$  толщиной 240 нм и показателем преломления 1,41. Пористость пленки 34%, размер пор от 500 нм до 1,1 мкм.

В отличие от прототипа, в описанном способе осуществляется контроль процессов гидролиза и конденсации тетраэтоксисилана в пленкообразующем растворе путем введения необходимого количества кислоты и дистиллированной воды, что позволяет расширить временную область пригодности пленкообразующих растворов для нанесения равномерных покрытий. Соответствующие условия синтеза позволяют управлять морфологией поверхности. Кроме того, пленки наносятся более простым

способом.

Покрытия, полученные описанным способом, характеризуются высокоразвитой пористой структурой, высокими значениями коэффициента отражения в видимом диапазоне спектра и коэффициента пропускания ближнего ультрафиолетового излучения с одновременным сочетанием невысоких значений показателя преломления и толщины, что открывает возможности использования пленок в производстве материалов катализаторов, в качестве функционально-чувствительных, декоративных, фильтрующих и перераспределяющих излучение покрытий. На рисунке 1 приведены микрофотографии пленок  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$  с содержанием  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  30 масс.%.  
 5  
 10

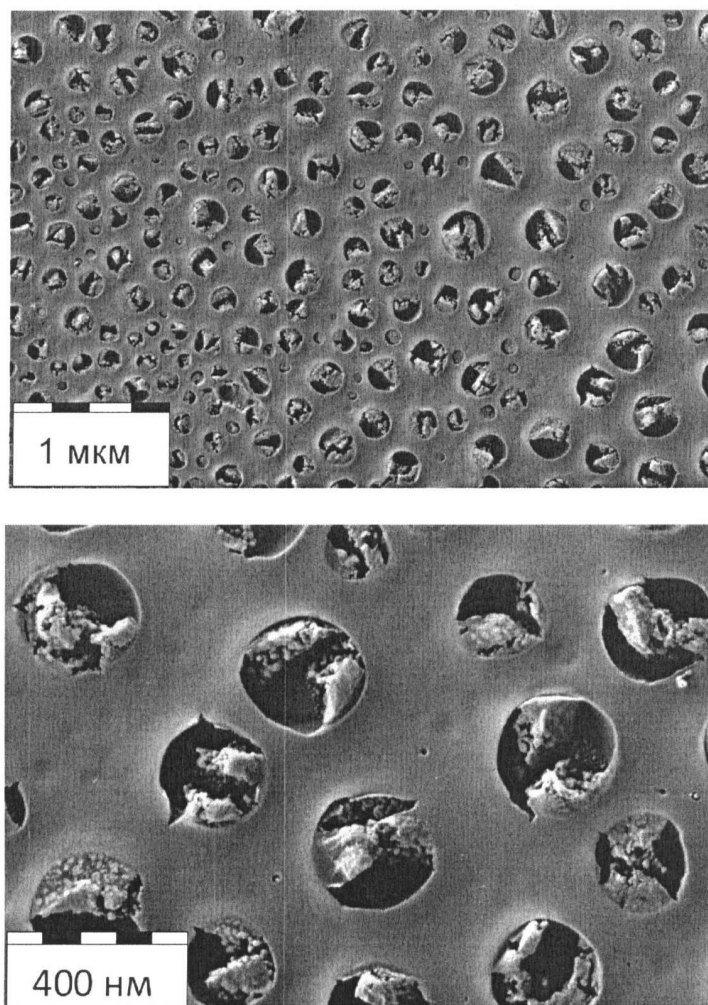
#### Формула изобретения

Способ получения высокопористого покрытия, включающий приготовление пленкообразующего раствора с последующим нанесением его на поверхность подложек, сушкой, отжигом и охлаждением, отличающийся тем, что свежеприготовленный пленкообразующий раствор выдерживают в течение 8-13 суток при температуре 6-8°C, сушку проводят при температуре 60°C в течение 30-40 минут с последующим нелинейным нагревом до 800-900°C в атмосфере воздуха - в первые 15-20 минут скорость нагрева максимальна и составляет 22°C/мин, в следующие 17 минут скорость нагрева поддерживают на уровне 18°C/мин, затем в течение 12 минут скорость нагрева составляет 12°C/мин, последние 40-20 минут скорость нагрева поддерживают на уровне 0,5°C/мин - и выдержкой при 800-900°C в течение 1 часа, постепенным охлаждением в условиях естественного остывания муфельной печи при следующем соотношении компонентов в пленкообразующем растворе, мас.%:  
 15  
 20  
 25

тетраэтоксисилан	22,4-21,6
соляная кислота	$1,3 \cdot 10^{-4}$ - $1,2 \cdot 10^{-4}$
дистиллированная вода	3,2-1
соль металла $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,8-6,6
этиловый спирт (98 об.%)	остальное.



Микрофотографии пленок  $\text{SiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  с содержанием  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  30 масс. %



Фиг.1