

## Нанесение жидкого стекла на подложки оптических элементов и его молекулярный состав

© Д.В. Петрова,<sup>1,2</sup> М.С. Михайленко,<sup>1</sup> М.В. Зорина,<sup>1</sup> М.Н. Дроздов,<sup>1</sup> А.Е. Пестов,<sup>1</sup> Н.И. Чхало<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики микроструктур РАН,  
607680 Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
603950 Нижний Новгород, Россия  
e-mail: petrovadar@ipmras.ru

Поступило в Редакцию 2 мая 2023 г.

В окончательной редакции 2 мая 2023 г.

Принято к публикации 2 мая 2023 г.

Представлены результаты, полученные при нанесении раствора жидкого стекла на подложки оптических элементов, с последующим их травлением ионным пучком. Особое внимание уделено шероховатости поверхности оптического элемента как после нанесения жидкого стекла, так и после травления. Проведены исследования пленки наносимого состава стекла с помощью вторичной ионной масс-спектрометрии.

**Ключевые слова:** жидкое стекло, пленки, шероховатости, полировка, ионное травление, вторичная ионная масс-спектрометрия.

DOI: 10.21883/JTF.2023.07.55766.107-23

### Введение

В настоящее время остро стоит вопрос поиска новых материалов, которые могут выступать в качестве подложек оптических элементов, в частности, для рентгеновских телескопов космического базирования. К данным материалам предъявляется ряд требований, в первую очередь — малая масса, а также прочность и возможность прецизионной обработки поверхности, поскольку малая длина волны накладывает жесткие требования на точность формы и шероховатость поверхности [1]. Для вакуумного (ВУФ) и экстремального (ЭУФ) ультрафиолетовых диапазонов электромагнитного излучения ( $\lambda = 10 - 200$  nm) значение эффективной шероховатости поверхности должно быть менее 1 nm, а точность формы — лучше  $\lambda/14$ , где  $\lambda$  — рабочая длина волны. Наиболее перспективным материалом для подложек зеркал космических телескопов видимого и инфракрасного (ИК) диапазонов является бериллий, однако при переходе в коротковолновый диапазон достижение требуемых значений шероховатости ни механической, ни ионной полировкой оказывается невозможным [2]. Приемлемые параметры шероховатости на уровне 1.5 nm были получены при покрытии бериллия аморфным никелем с последующей его полировкой. Таким образом, на данный момент для космических телескопов рассматривается бериллиевая основа, покрытая аморфным никелем [3].

Кроме того, требования к качеству формы поверхности, как правило, подразумевают проведение финишной коррекции формы и/или ее асферизации. Основной методикой, обеспечивающей достижение требований ВУФ и ЭУФ диапазонов длин волн, является ионное травление.

Однако в работе [3] показано, что ионная обработка никеля также не обеспечивает требуемых значений шероховатости.

В настоящей работе представлены исследования по нанесению на подложку технологического покрытия из так называемого „жидкого стекла“ с целью корректировки исходной шероховатости подложки с последующим травлением ионным пучком.

Комплекс соединений, объединенных понятием „жидкое стекло“, довольно обширен. В общем случае под ним понимают растворы силикатов, чаще всего щелочных металлов (калия, натрия или лития), но также встречаются модифицированные стекла, представляющие собой силикаты сильных органических оснований, таких, как, например, четвертичные аммонийные основания. Как материал жидкие стекла довольно часто встречаются на производстве. Их используют в строительстве как добавку в бетон или в отделочные покрытия, в сталеварении, в бумажной промышленности, в качестве клеящих составов, как добавку в лакокрасочные изделия для придания огнестойкости и т.д. [4]. Особенно интересным, на наш взгляд, является использование жидких стекол в составе полирующих покрытий. Более того, жидкое стекло является доступным и малотоксичным материалом.

В нашей предыдущей работе [5], посвященной жидкому стеклу, мы изучали перспективы сглаживания поверхности хромовых пленок трех различных составов жидкого стекла: 45% водный раствор силиката натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), 45% водный раствор силиката четвертичного аммониевого основания ( $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ ) и модифицированный мочевиной водный раствор метасиликата натрия с процентным содержанием силиката и мочеви-

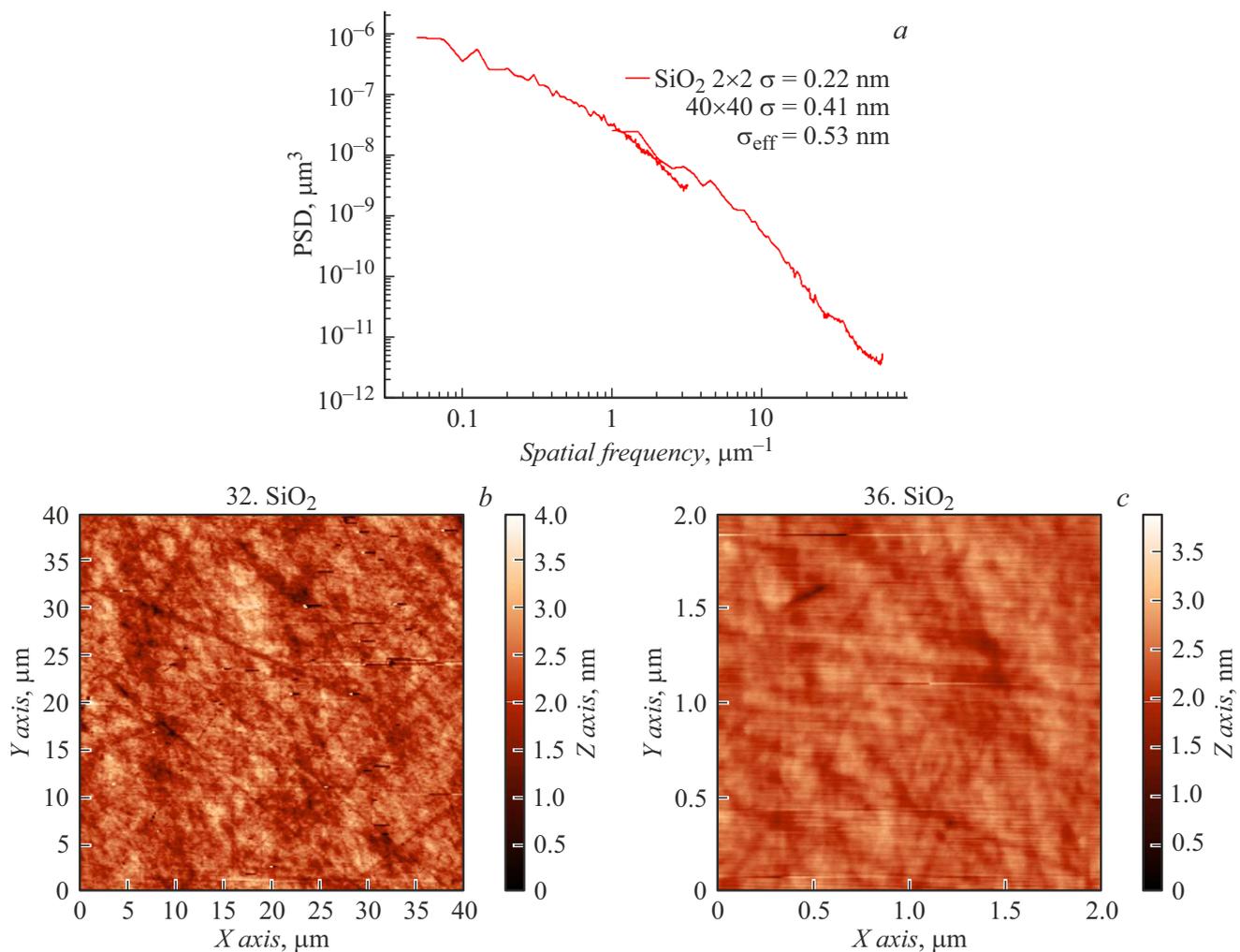


Рис. 1. *a* — PSD-функция поверхности исходного кварца, *b, c* — АСМ кадры 40×40 и 2×2 μm соответственно.

ны 34.0 и 4.5% соответственно ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ). Как было выявлено на опытах с хромовыми пленками, наиболее удачным составом, обеспечивающим приемлемые значения шероховатости для ЭУФ диапазона длин волн электромагнитного излучения даже после ионного травления, оказался раствор, содержащий мочевины. Была продемонстрирована возможность сглаживания шероховатости поверхности оптических элементов, не поддающихся финишной полировке, в диапазоне пространственных частот  $0.049\text{--}63.5\ \mu\text{m}^{-1}$  путем нанесения „жидкого стекла“ состава ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ) с последующей полировкой ускоренными ионами аргона с энергией 800 eV и плотностью тока  $0.7\ \text{mA}/\text{cm}^2$ , направленными по нормали к поверхности. На пленках хрома толщиной 500 nm с исходной шероховатостью на уровне 3.9 nm после нанесения слоя „жидкого стекла“ и ионной полировки удалось получить эффективную шероховатость 0.86 nm во всем диапазоне пространственных частот [5].

Таким образом, после получения оптимального по своим сглаживающим характеристикам состава жидкого стекла требуется исследовать возможность его нанесения на поверхность никеля, непосредственно применяемого для космических задач. Параллельно было предложено исследовать возможность использования жидкого стекла в качестве технологического покрытия на подложки из кварца. Наличие технологического покрытия позволяет провести процедуру реставрации — в случае совершения ошибок или сбоев технологического процесса (ионной полировки) можно будет удалить его без каких-либо последствий для исходной подложки.

## 1. Описание экспериментов

Ионное травление проводили на установке ионно-пучкового травления, подробно описанной в [6]. Для проведения эксперимента образец устанавливали на предметный столик по нормали к пучку ионов. Для контроля глубины травления использовали „свидетель“, часть

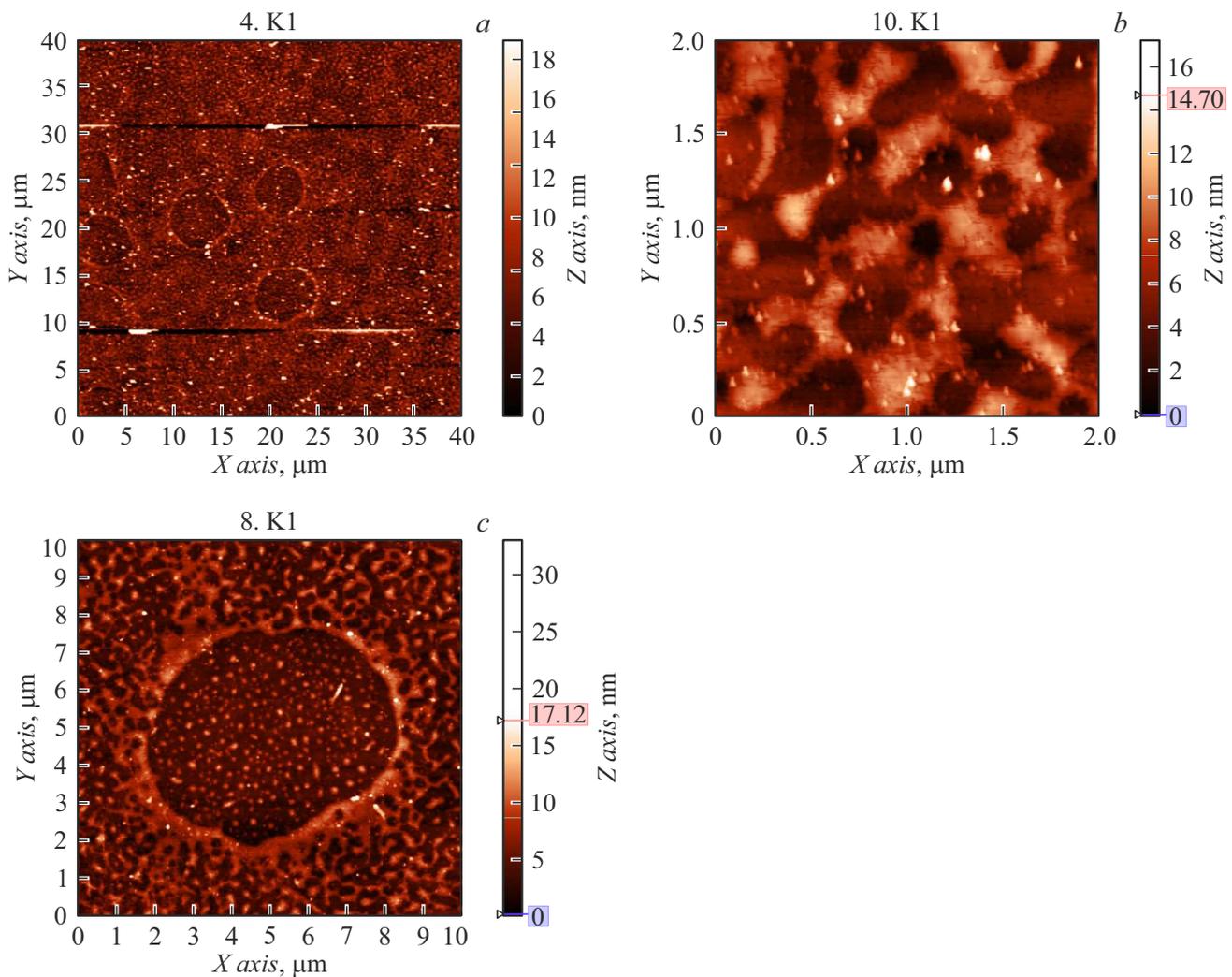


Рис. 2. АСМ кадры поверхности кварца после нанесения жидкого стекла:  $a$  —  $40 \times 40$ ,  $b$  —  $2 \times 2$ ,  $c$  —  $10 \times 10 \mu\text{m}$ .

поверхности которого была закрыта маской. Далее в камере создавалось рабочее давление аргона  $1.3 \cdot 10^{-2}$  Па, устанавливали плотность тока ионов ( $j = 0.5 \text{ mA/cm}^2$ ) и ускоряющее напряжение ( $U_{acc} = 800 \text{ V}$ ), значение которого и определяет энергию ионов. Образец подвергался ионной бомбардировке. После измеряли глубину травления и шероховатость поверхности. Глубину травления измеряли с помощью интерференционного микроскопа белого света Talysurf CCI 2000 (измеряли высоту ступеньки, образовавшейся на границе маски).

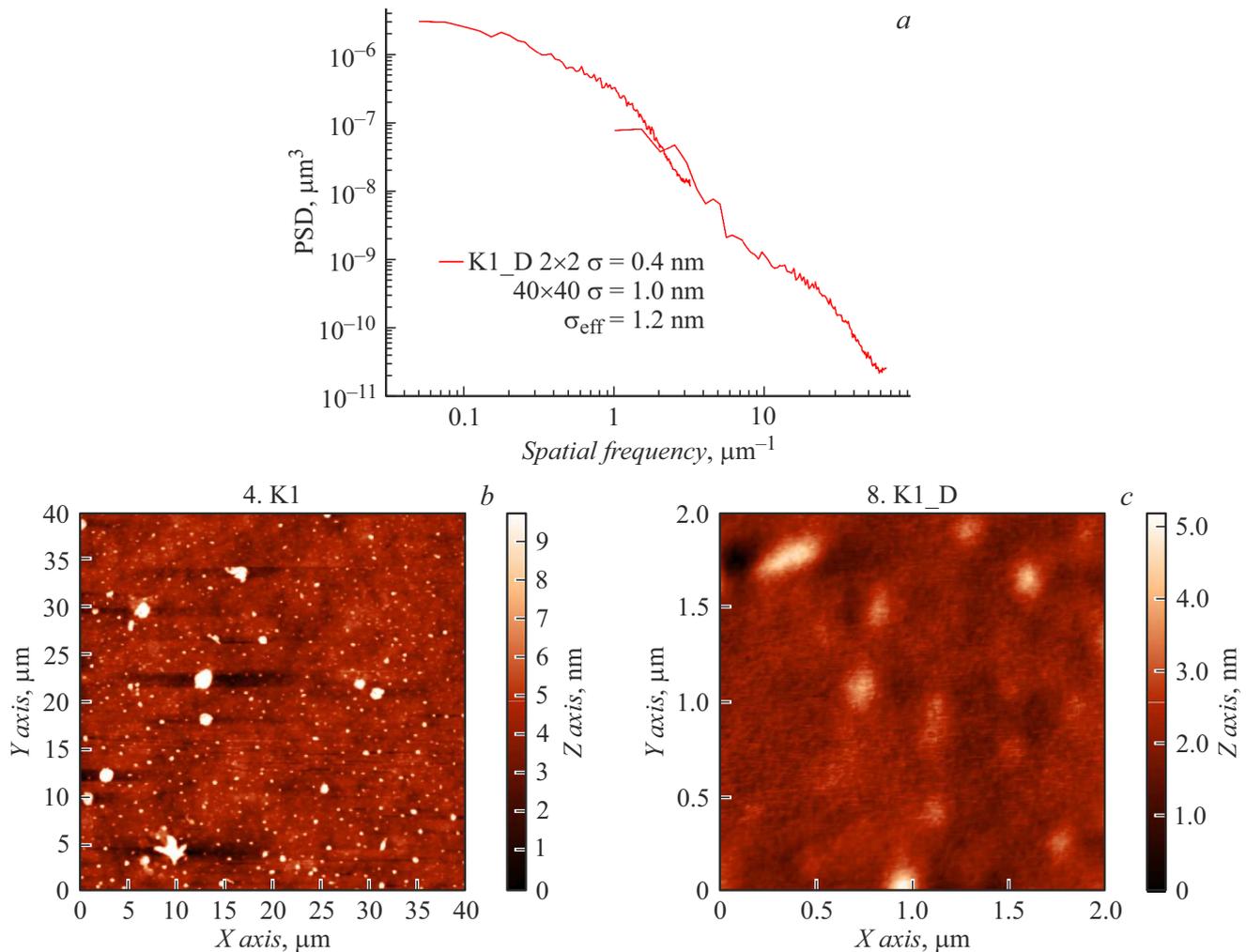
До и после нанесения структур измеряли шероховатость всех поверхностей на атомно-силовом микроскопе (АСМ) NTegra. Шероховатость рассчитывали с помощью функции спектральной плотности мощности (PSD-функции) [7], рассчитанной по двум кадрам  $40 \times 40$  и  $2 \times 2 \mu\text{m}$ .

Толщину пленок жидкого стекла измеряли гравиметрически [8,9], она составляла от 450 до 490 nm.

Исследование пленок с помощью вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) проводилось на масс-спектрометре вторичных ионов TOF SIMS 5 для элементного анализа по глубине и по площади образца (производитель IONTOF, Германия, 2008 г). В качестве распыляющего пучка была использована низкоэнергетическая распыляющая ионная пушка с ионами Cs с энергией пучка от 250 eV до 2 keV. В качестве анализирующего пучка применялась жидкометаллическая ионная пушка с ионами W с очень низкой величиной тока (1 pA, 25 keV) и короткими импульсами ( $< 1 \text{ ns}$ , до 50 kHz).

## 2. Результаты нанесения жидкого стекла с последующим травлением ионным пучком

Исследуемый раствор жидкого стекла наносили на пластины кварца с исходной шероховатостью



**Рис. 3.** *a* — PSD-функция поверхности жидкого стекла после травления. АСМ кадры поверхности: *b* —  $40 \times 40$ , *c* —  $2 \times 2 \mu\text{m}$ .

$\sigma_{eff} = 0.53 \text{ nm}$  (рис. 1). При проведении этого опыта впервые шероховатость кварцевой поверхности менялась значительно в худшую сторону  $\sigma_{eff} = 6.8 \text{ nm}$ , как показано на рис. 2. На кварце наблюдались неравномерные каплевидные структуры, которые могут быть связаны с особенностями застывания жидкого стекла, в частности, с коагуляцией частиц оксида кремния и кремниевой кислоты в процессе остывания и образованием полисиликатных структур. Примечательно, что при дальнейшем ионном травлении все эти структуры были сглажены, и конечная шероховатость образца кварца составила  $\sigma_{eff} = 1.2 \text{ nm}$  (рис. 3). При повторном независимом опыте нанесения жидкого стекла на кварц удалось добиться лучших результатов:  $\sigma_{eff} = 0.9 \text{ nm}$  (рис. 4), в данном случае каплевидные дефекты на поверхности отсутствовали, однако нанесение жидкого стекла на кварц приводило к ухудшению шероховатости образца относительно исходной в любом случае. Повторный опыт травления ионным пучком поверхности жидкого стекла так же не привел к результа-

там, удовлетворительным для рентгенооптических элементов.

Для экспериментов с никелем магнетронным напылением были изготовлены толстые ( $700 \text{ nm}$ ) пленки на кремниевых подложках, шероховатость которых составила  $\sigma_{eff} = 2.8 \text{ nm}$  (рис. 5). К сожалению, на пленках никеля не произошло улучшения шероховатости, аналогичной тому, что происходило на пленках хрома. После нанесения жидкого стекла шероховатость ухудшилась до значения  $\sigma_{eff} = 5 \text{ nm}$  (рис. 6), а ионное травление лишь незначительно улучшило ситуацию:  $\sigma_{eff} = 4.8 \text{ nm}$  (рис. 7). При этом так же, как и на пленках хрома, на пленках никеля при нанесении на них жидкого стекла образуются мелкозернистые структуры, как уже упоминалось ранее [5], связанные с особенностями поверхностных эффектов застывания стекла. Неудачные попытки повторить успех сглаживания поверхности, полученного на пленках хрома, позволяет сделать вывод о необходимости индивидуального подбора составов жидкого стекла для каждого типа подложек.

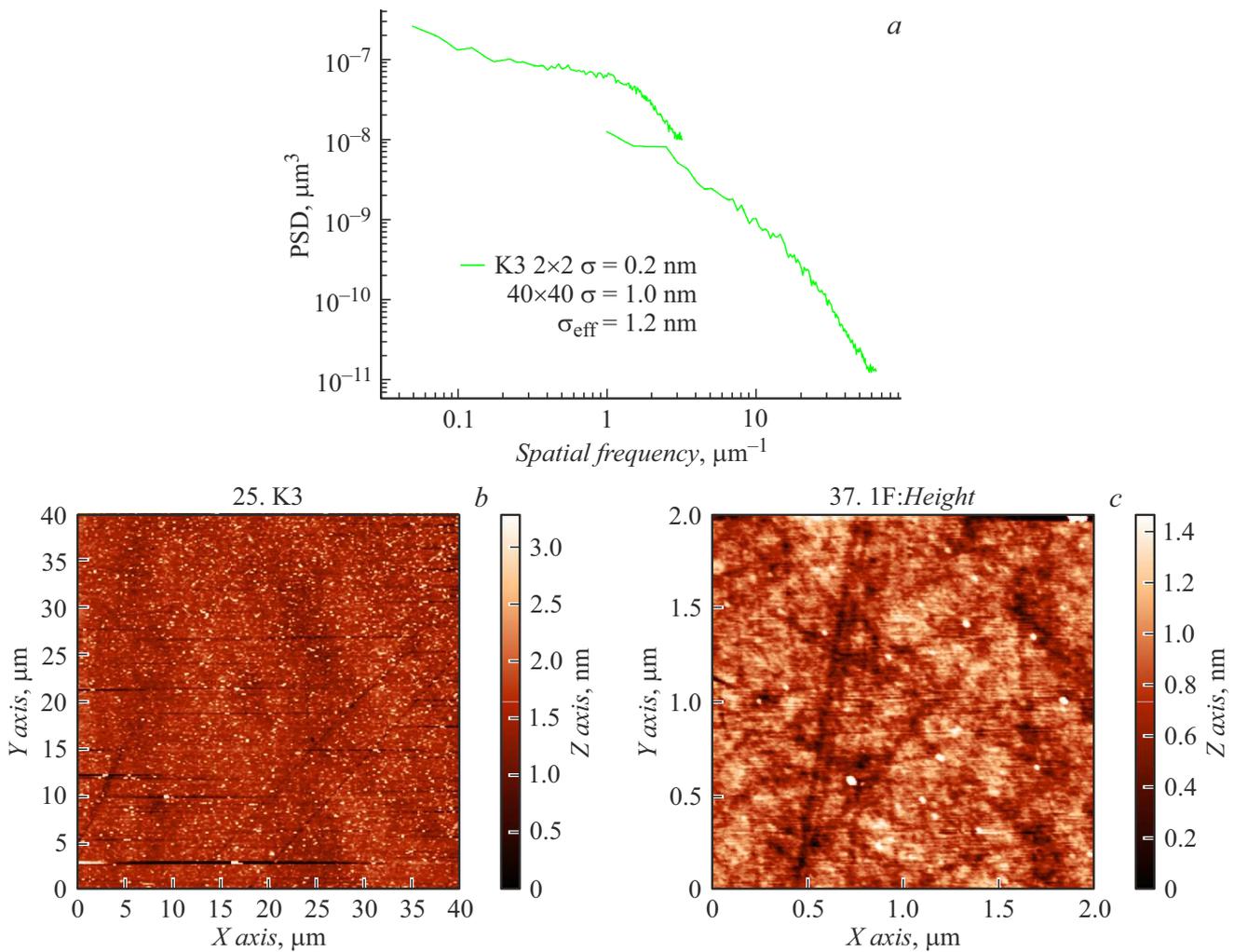


Рис. 4. *a* — PSD-функция поверхности жидкого стекла на кварце. АСМ кадры поверхности жидкого стекла на кварце: *b* —  $40 \times 40$ , *c* —  $2 \times 2 \mu\text{m}$ .

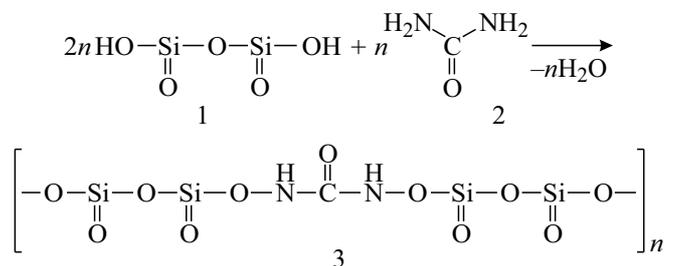
### 3. Результаты ВИМС

Проводились исследования с помощью ВИМС толстого слоя жидкого стекла, нанесенного на хромовую пленку. Проводили регистрацию как отрицательных, так положительных ионов.

В первую очередь нас интересовал состав жидкого стекла при застывании, кроме того, вопрос о том, происходит ли взаимодействие жидкого стекла непосредственно с самой пленкой металла оставался открытым.

Согласно патенту [10], при введении мочевины 2 в раствор жидкого стекла увеличивается pH всей смеси, что, в свою очередь, приводит к гидролизу растворимого стекла с образованием свободного гидроксида натрия и геля кремниевой кислоты  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  1. В свою очередь, мочевина может связываться как со щелочью до образования нейтральных солей, так и с гелем кремниевой кислоты до образования нерастворимых в воде полиси-

ликатамидов следующего строения 3:



Таким образом, одной из задач, поставленных в ходе исследования, было убедиться, действительно ли застывшая пленка жидкого стекла представляет собой полимерный слой. В таблице сведены массы наиболее интенсивных пиков ионов и предполагаемое строение этих частиц, в соответствии с их рассчитанной массой.

Наиболее интенсивными пиками в масс-спектрах являются пики ионов натрия, соды ( $\text{NaHCO}_3$ ), оксида азота (рис. 8). Пики с большей молекулярной массой, но с

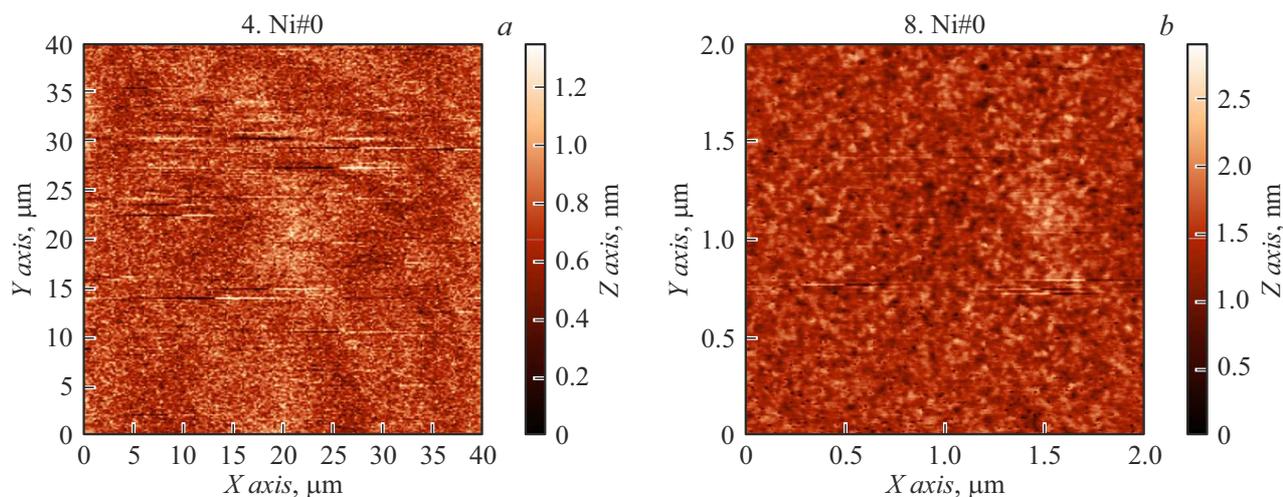


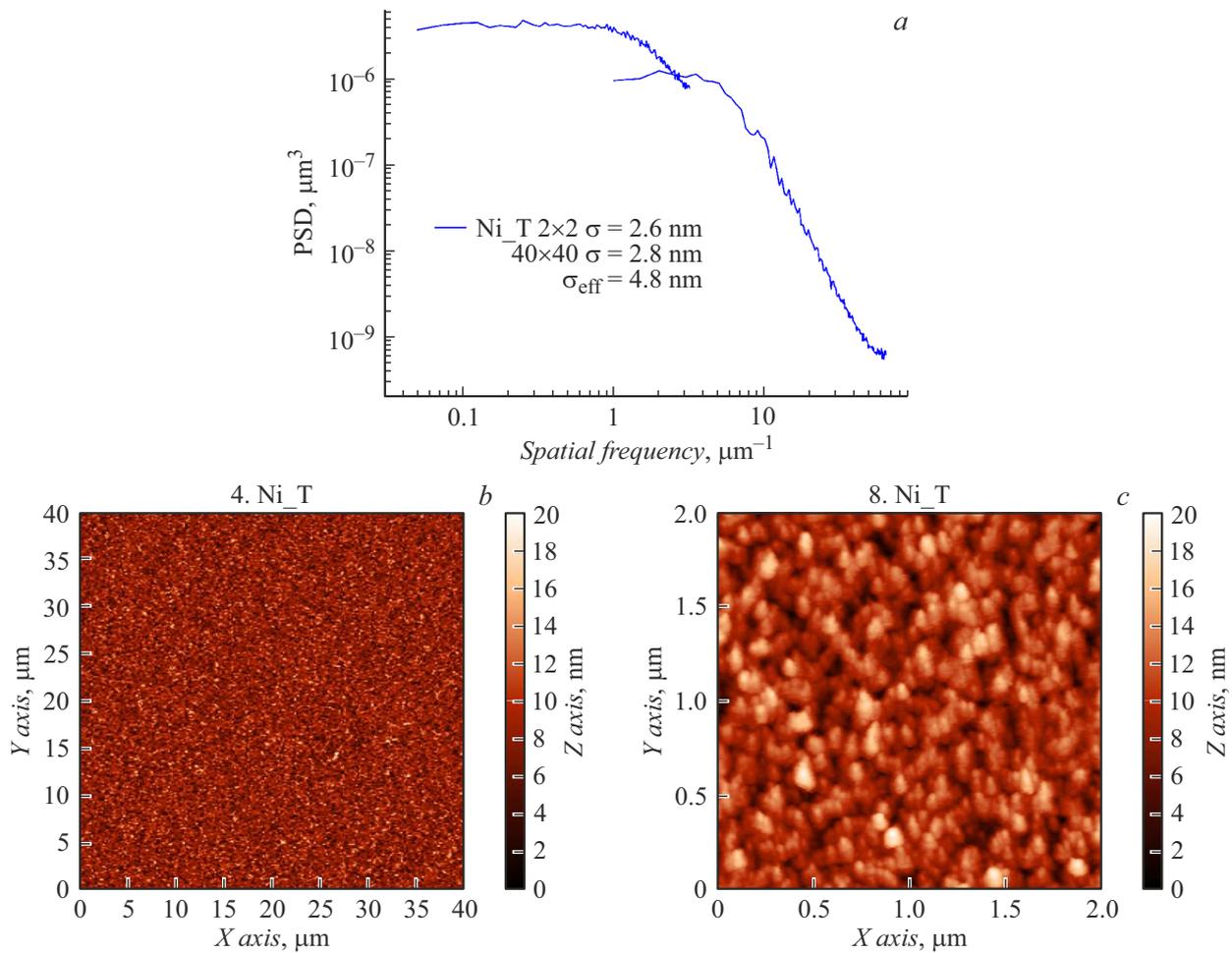
Рис. 5. АСМ кадры поверхности исходного никеля:  $a$  —  $40 \times 40$ ,  $b$  —  $2 \times 2 \mu\text{m}$ .

Результаты исследования жидкого стекла с помощью ВИМС

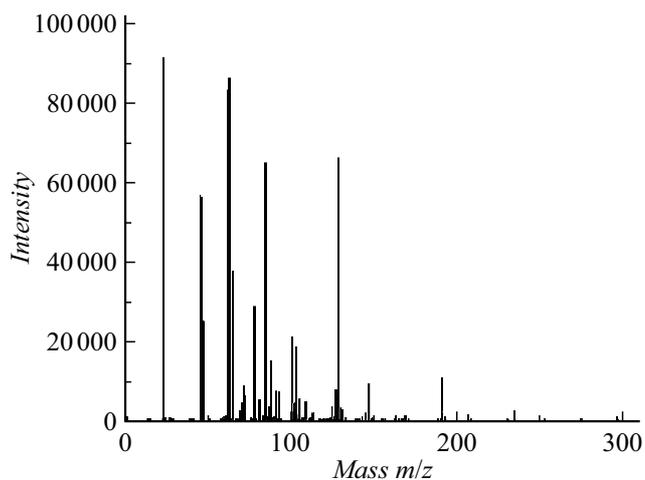
Масса найденного иона, m/z	Предположительное строение заряженной частицы*	Масса рассчитанная
22.64	$\text{Na}^+$	22.99
45.96; 46.44	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{HC}=\text{O} \end{array}$	45.02, 46.02
61.93; 63.01	$\begin{array}{c} \text{Si}^+-\text{H}-\text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	63.11
64.98	$\begin{array}{c} \text{SiH}_2-\text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	64.12
77.78; 77.96	$\text{H}_2\text{SiO}_3$	78.10
84.96	$\text{NaHCO}_3$	84.00
88.03	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}^+-\text{N}-\text{SiH} \\    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	88.12
101.09; 102.94	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{Si}^+ \\    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	103.13
128.86	$\text{NaHSi}_2\text{O}_3$	128.16
146.85	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{HSi}-\text{O}-\text{Si}-\text{N}=\text{C} \\    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	146.94
190.76	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\    \quad \quad \quad    \\ \text{C}^+-\text{HN}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{NH}-\text{CH} \\    \quad \quad \quad    \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	191.22

Примечание: \* важно понимать, что все указанные в таблице частицы, даже те, которые представлены для удобства понимания, как нейтральные, на деле имеют заряд.





**Рис. 7.** *a* — PSD-функция поверхности пленки Ni после травления; *b, c* — АСМ кадры поверхности никеля после травления жидкого стекла  $40 \times 40$  и  $2 \times 2 \mu\text{m}$  соответственно.



**Рис. 8.** Спектр ВИМС для слоя жидкого стекла с мочевиной, нанесенного на поверхность пленки хрома.

индивидуального подхода к сглаживанию каждого типа поверхности. Причины такого различного результата

на разных подложках на данном этапе исследований мы объяснить не можем. Таким образом, для решения поставленных задач следует либо искать новое технологическое покрытие, либо для космических зеркал заменить аморфный никель на хром.

Исследования пленки жидкого стекла с помощью ВИМС помогли установить приблизительный ее состав, а также доказать отсутствие химического взаимодействия с поверхностью, на которое она наносится.

#### Благодарности

Использовано оборудование ЦКП ИФМ РАН.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №21-72-30029.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] A. Maréchal. *Rev. Opt.*, **26**, 257 (1947).
- [2] N.I. Chkhalo, M.S. Mikhaylenko, A.V. Mil'kov, A.E. Pestov, V.N. Polkovnikov, N.N. Salashchenko, I.L. Strulya, M.V. Zorina, S.Yu. Zuev. *Effect of Ion Beam Etching on the Surface Roughness of Bare and Silicon Covered Beryllium*. Proc. SPIE 10235, EUV and X-ray Optics: Synergy between Laboratory and Space V, 102350M (31 May 2017). DOI: 10.1117/12.2269312
- [3] M.S. Mikhailenko, N.I. Chkhalo, A.E. Pestov, V.N. Polkovnikov, M.V. Zorina, S.Yu. Zuev, D.S. Kazakov, A.V. Mil'kov, I.L. Strulya, V.A. Filichkina, A.S. Kozlov. *Appl. Opt.*, **58** (13), 3652 (2019). DOI: 10.1364/AO.58.003652
- [4] О.Л. Фиговский, П.Г. Кудрявцев. *Инженерный вестн. Дона*, **2** (29), 117 (2014).
- [5] М.С. Михайленко, М.В. Зорина, Д.В. Петрова, А.Е. Пестов, И.Л. Струля, Н.И. Чхало. *Поверхность*, (2023) (в печати).
- [6] N.I. Chkhalo, I.A. Kaskov, I.V. Malyshev, M.S. Mikhaylenko, A.E. Pestov, V.N. Polkovnikov, N.N. Salashchenko, M.N. Toropov, I.G. Zabrodin. *Precision Engin.*, **48**, 338 (2017). DOI: 10.1016/j.precisioneng.2017.01.004
- [7] N.I. Chkhalo, N.N. Salashchenko, M.V. Zorina. *Rev. Sci. Instrum.*, **86** (1), 016102 (2015). DOI: 10.1063/1.4905336
- [8] А.Е. Шупенев, Н.С. Панкова, И.С. Коршунов, А.Г. Григорьянц. *Известия вузов. Машиностроение*, **4**, 18 (2019). DOI: 10.18698/0536-1044-2019-4-18-27
- [9] Ю.М. Николаенко, А.С. Корнеевец, Н.Б. Эфрос, В.В. Бурховецкий, И.Ю. Решидова. *Письма в ЖТФ*, **45**, 44 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.13.47958.17743
- [10] Н.Е. Николаев, В.Ю. Мирецкий. *Связующее для древесных плит*. Патент №1377262. Б.И. 1988. № 8. С. 4.