

Д.Д. БЕРНТ<sup>1</sup>, В.О. ПОНОМАРЕНКО<sup>1</sup>, А.А. ПИСАРЕВ<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>ООО «Пилкингтон Гласс», дер. Жуково Раменского р-на МО, Россия  
<sup>2</sup> Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

## **ИЗУЧЕНИЕ СПОСОБОВ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ОЛЕОФОБНЫХ КАЧЕСТВ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДАЕМЫХ ИЗ ПЛАЗМЫ МАГНЕТРОННОГО РАЗРЯДА**

В настоящее время большое распространение получают тонкопленочные электропроводящие оптические покрытия с т.н. низкоэмиссионными свойствами. Такие покрытия, состоящие, как правило, из нескольких слоев различных материалов (обычно от 3 до 40), осаждаются на поверхность архитектурного стекла и стекол для транспортных средств. Толщины индивидуальных слоев таких покрытий составляют от нескольких нанометров и до более 500 нм. Они служат фильтром по отношению к инфракрасному излучению при сохранении величины светопропускания в видимом диапазоне и обеспечивают снижение излучательных теплотерь, а также защиту интерьеров от внешнего теплового солнечного излучения. Такие покрытия, однако, зачастую повреждаются за счет образования неудаляемых и трудноудаляемых масляных и жировых загрязнений на их поверхности в ходе последующей промышленной переработки.

Целью данной работы является экспериментальное выявление способов обеспечения олеофобных качеств поверхности тонкопленочных оптических покрытий, которые можно осуществлять в едином производственном цикле с нанесением этих покрытий методом физического осаждения из плазмы магнетронного разряда.

Поверхностная олеофобность – несмачиваемость поверхности вязкими жидкостями, жирам и маслам – способствует устойчивости к загрязнениям, повышению антикоррозионных качеств и необрастанию живыми организмами. Известно, что для проявления олеофобных качеств, поверхность должна обладать однородной развитой наноструктурой с резким изменением кривизны элементов, за счет чего достижимы большие значения контактных углов на границе твердое тело - вязкая жидкость, наряду с низким гистерезисом контактного угла [1].

В качестве внешних защитных слоев тонкопленочных электропроводящих оптических покрытий, обеспечивающих их хемомеханическую устойчивость при эксплуатации, в настоящее время широко используются барьерные по отношению к диффузии кислорода и подавляющие распро-

странение трещин в проводящих слоях оксиды сплавов металлов из группы: Ti, Si, Zn, Sn, In, Zr, Al, Cr, Nb, Mo, Hf, Ta и W [2].

В рамках данной работы экспериментально исследовалась возможность обеспечения олеофобных качеств поверхности покрытий путем нанесения дополнительного нанослоя либо легированный оловом оксида цинка  $ZnSnO_x$ , либо легированного алюминием оксида кремния  $SiAlO_x$ . Эксперименты проводились на промышленной установке ионно-плазменного осаждения тонкопленочных покрытий на стеклянные подложки сверхбольших площадей Von Ardenne GC330H. В качестве подложек выступали листы силикатного флоат-стекла толщиной 4мм формата 2250\*3640 мм. Осаждение тонкопленочных слоев в обеих сериях экспериментов осуществлялось в ходе реакционного процесса при распылении металлических мишеней магнетронной плазмой смешанной атмосферы рабочих газов, в качестве распылительной составляющей которой выступал аргон, а реакционной – кислород.

Было выявлено, что в обоих случаях проявление олеофобных качеств достигается при введении в осаждаемый слой атомов «стабилизирующей» газовой составляющей, в роли которых выступали атомы азота. Азотирование осаждаемого слоя осуществлялось путем добавления азота в качестве дополнительной реакционной компоненты смеси рабочих газов. Контроль подачи рабочих газов в зону горения разряда и парциальной концентрации компонентов газовой смеси осуществлялись по каналам постоянного массового расхода.

Степень олеофобности поверхности осажденного слоя оценивалась косвенным «капельным» методом. Для этого на поверхность наносилась капля жидкости установленной вязкости  $V$  в количестве  $(5\pm 1)\cdot 10^{-1}$  мл, и оценивался линейный размер растекания капли ( $l$ ), который связан с величиной контактного угла и его гистерезиса по отношению к жидкости и служит прямой характеристикой выраженности олеофобных качеств поверхности. Результаты приведены на рис. 1.

Образцы затем исследовались методами РЭМ и РФС. Поверхность нанесенных покрытий имеет бугристый характер. При введении азота в состав осаждаемого тонкопленочного слоя происходит уменьшение наноразмерных глобулярных образований на поверхности (Рис. 2). Структура поверхности становится более ровной и однородно развита. Кроме того в поверхности отсутствуют поры и зерна микроразмеров, типичные для покрытий без азота. В совокупности все это обеспечивает условия проявления олеофобных качеств, перечисленные выше.

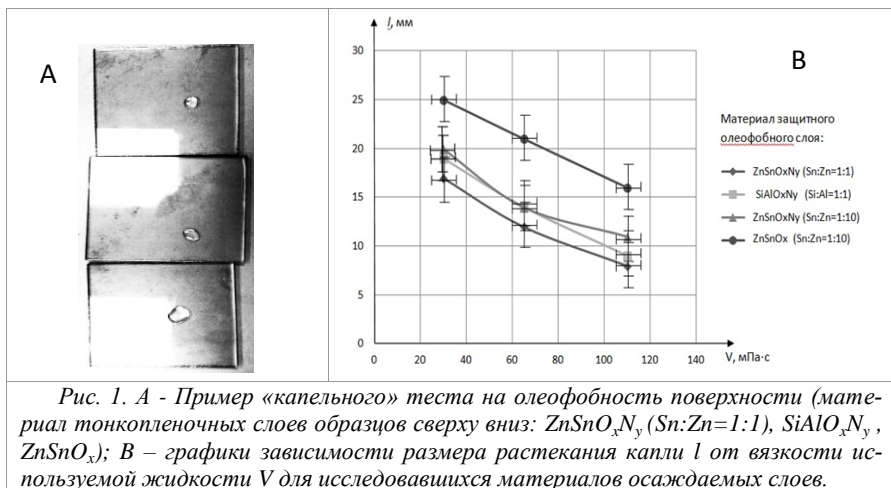


Рис. 1. А - Пример «капельного» теста на олеофобность поверхности (материал тонкопленочных слоев образцов сверху вниз:  $\text{ZnSnO}_x\text{N}_y$  (Sn:Zn=1:1),  $\text{SiAlO}_x\text{N}_y$ ,  $\text{ZnSnO}_x$ ); В – графики зависимости размера растекания капли  $l$  от вязкости используемой жидкости  $V$  для исследовавшихся материалов осаждаемых слоев.

По результатам РФЭС образцов был обнаружен «отток» атомов кислорода от основной к легирующей металлической компоненте олеофобного слоя и заполнение свободных связей азотом, что выражалось в появлении в РФЭС отдельных пиков оксида и нитрида каждой из металлических компонент слоя.

По крайней мере два фактора способствуют образованию нанокристаллической структуры. Один из них - образование оксидов и нитридов двух металлов, что может приводить к появлению четырех кристаллических фазовых выделений. Второе – наличие большого количества центров зарождения таких фазовых выделений. При этом не совсем понятна роль азота. Возможно, она связана с тем, что фазовые выделения становятся более разнообразными, а количество центров их зарождения возрастает.

На основании проведенных серий экспериментов были выявлены оптимальные режимы осаждения олеофобных слоев, позволяющие добиться снижения сродства их поверхностей вязким жидкостям на 30-45%.

Была изготовлена опытная промышленная партия с включением стадии нанесения олеофобного слоя в технологическую цепочку. Затем на поверхность стекол изготовленных по стандартной технологии и опытной технологии преднамеренно наносилось масло. Масло затем высушивалось, после чего осуществлялось его удаление в моечной машине по стандартной процедуре обработки архитектурного стекла перед установкой в стеклопакетную сборку.

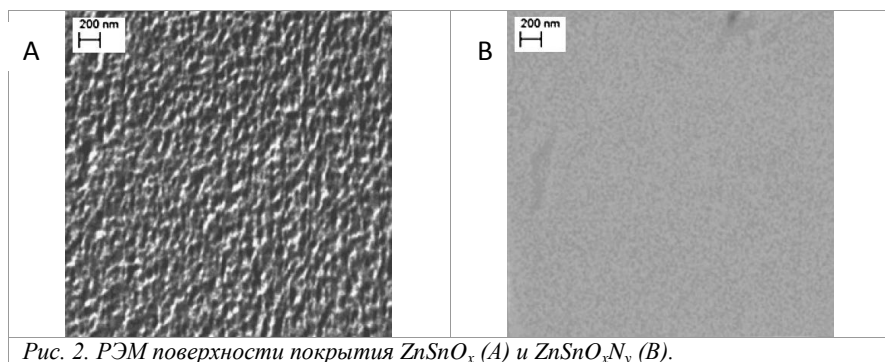


Рис. 2. РЭМ поверхности покрытия  $ZnSnO_x$  (А) и  $ZnSnO_xN_y$  (В).

В случае сохранения жировых загрязнений на поверхности после мойки, цикл мойки повторялся с увеличением силы прижатия чистящих щеток к поверхности покрытия. Оптическая микроскопия участков поверхности образцов с внешним олеофобным слоем продемонстрировала эффективное удаление намеренно оставленных жировых загрязнений, в отличие от обычных образцов, поверхность которых не удалось очистить без разрушения покрытия (Рис.3).

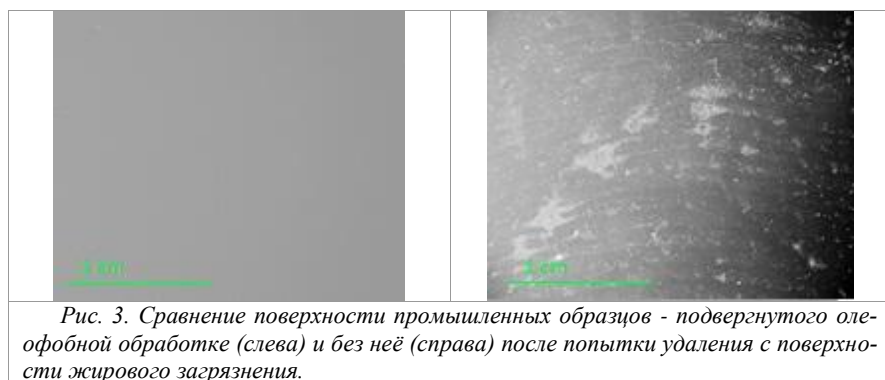


Рис. 3. Сравнение поверхности промышленных образцов - подвергнутого олеофобной обработке (слева) и без неё (справа) после попытки удаления с поверхности жирового загрязнения.

### Список литературы:

- [1] A. Steele, I. Bayer, E. Loth, Inherently Superoleophobic Nanocomposite Coatings by Spray Atomization – NanoLetters, 2009, 9 (1), pp 501–505
- [2] Патент РФ № 2498954, Хакери К.В., Мешвитц П.А., Данненберг Р.Д. – Защитные слои для оптических покрытий, 2003