

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники

УДК 621.793.3+620.197.119

Савич
Владимир Александрович

Наноструктурированные защитные покрытия с гидрофобными свойствами

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание степени магистра технических наук
по специальности 1-41 80 03 «Нанотехнологии и наноматериалы
(в электронике)»

Научный руководитель
Котов Дмитрий Анатольевич
кандидат технических наук
доцент кафедры микро- и
наноэлектроники

Минск 2016

ВВЕДЕНИЕ

С целью обеспечения защиты оптических изделий от загрязнений защитным покрытиям придают гидрофобные и олеофобные свойства, в результате сочетания которых возникают свойства, препятствующие скоплению на поверхности кожного жира с отпечатков пальцев и упрощающие его удаление (*anti-fingerprint, AF*).

Противостоящие образованию отпечатков пальцев *AF*-свойства относятся к важнейшим функциональным свойствам защитных покрытий дисплеев электронных устройств, атрибутом которых является отображающий информацию сенсорный экран, используемый как универсальное устройство ввода-вывода: мобильных телефонов, смартфонов, планшетов, и др.

Ужесточение технических требований к эксплуатационным свойствам оптических изделий на фоне бурного развития рынка индикаторных устройств, а также повсеместного внедрения оптических элементов в продукты гражданской и военной промышленности придает проблеме формирования защитных покрытий с гидрофобными свойствами статус критической.

Важнейшим требованием к защитным покрытиям оптических изделий является высокая износостойкость: устойчивость к истиранию и воздействиям окружающей среды.

С целью увеличения светопропускания оптических изделий, повышения контрастности изображения и улучшения считывания информации в условиях сильной внешней освещенности индикаторных устройств на поверхностях оптических изделий формируют функциональные слои. Для уменьшения бликов от ярких источников света на оптические изделия наносят покрытия, придающие антибликовые (*anti-glare, AG*) свойства, для повышения прозрачности – покрытия, придающие антиотражающие (*anti-reflective, AR*) свойства. Функциональные слои на оптических изделиях легко повредить. Пленки, образуемые загрязнениями на поверхностях функциональных слоев, нарушают условия их работы и снижают эффективность, увеличивая отражение света. Загрязнения (в том числе и отпечатки пальцев) со временем могут привести к эрозии функционального покрытия. Поэтому защитные покрытия формируются непосредственно на функциональных слоях оптических изделий.

За последнее время мировыми лидерами производства оптических изделий разработаны новые поколения веществ для создания стойких защитных покрытий, обладающих свойствами гидро- и олеофобности. Улучшение эксплуатационных свойств защитных покрытий может быть достигнуто за счет разработки новых методов их формирования, обеспечивающих совершенствование структуры покрытия.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы магистерской диссертации. Актуальность работы определяется необходимостью разработки технологии формирования наноструктурированных защитных покрытий с гидрофобными свойствами повышенной износостойкости на различных типах поверхностей изделий оптической промышленности в условиях ужесточения технических требований к эксплуатационным свойствам оптических систем. Улучшение функциональных свойств защитных покрытий может быть достигнуто за счет разработки новых методов их формирования, обеспечивающих совершенствование структуры покрытия на уровне молекулярных слоев.

Цель и задачи исследования

Цель работы – разработка и постановка технологии формирования наноструктурированных защитных покрытий с гидрофобными свойствами на различных типах поверхностей изделий оптической промышленности.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Провести аналитические исследования методов активации поверхности и формирования защитных покрытий с гидрофобными свойствами.
2. Разработать комплекс оборудования для проведения экспериментальных исследований.
3. Разработать методики тестирования функциональных свойств защитных покрытий.
4. Провести экспериментальные исследования режимов активации поверхности и формирования наноструктурированных защитных покрытий с гидрофобными свойствами.
5. Осуществить постановку технологии формирования наноструктурированных защитных покрытий с гидрофобными свойствами на различных типах поверхностей изделий оптической промышленности.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования является процесс формирования наноструктурированных защитных покрытий с гидрофобными свойствами. Предметом исследования являются технологические режимы активации поверхности и формирования наноструктурированных защитных покрытий с гидрофобными свойствами.

Связь работы с приоритетными направлениями научных исследований и запросами реального сектора экономики

Работа выполнялась совместно на кафедре микро- и наноэлектроники БГУИР и в научно-технической компании «ИЗОВАК Технологии» с целью разработки технологии формирования наноструктурированных защитных покрытий с гидрофобными свойствами на различных типах поверхностей

изделий оптической промышленности в рамках хоздоговора № 14-1218 на выполнение НИР по теме «Разработка технологии формирования диэлектрических покрытий на основе кремния с применением плазмы высокой плотности» и соответствует подразделу 2.3 «Физико-химические явления и процессы на межфазных поверхностях, коллоидно-химические основы получения, превращения и применения дисперсных систем, поверхностно-активных веществ, физико-химическая механика материалов» перечня приоритетных направлений научных исследований Республики Беларусь на 2011–2015 годы, утвержденного постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 19 апреля 2010 г. № 585.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту. На защиту выносятся следующие основные результаты:

1. Определение режимов активации поверхности диэлектрическим барьерным разрядом и ионным пучком.

2. Определение режимов нанесения гидрофобного покрытия методом адсорбции мономолекулярных пленок Ленгмюра-Блоджетт из раствора по рулонной технологии.

3. Разработка методики тестирования функциональных свойств защитных покрытий с гидрофобными свойствами.

4. Технология формирования наноструктурированных защитных покрытий с гидрофобными свойствами на различных типах поверхностей.

Личный вклад соискателя

Основные результаты и выводы получены соискателем самостоятельно. Аналитические исследования методов активации поверхности и формирования защитных покрытий с гидрофобными свойствами проводились соискателем лично. Разработка комплекса оборудования для проведения экспериментальных исследований проводилась совместно с научным руководителем кандидатом технических наук Котовым Д. А. и сотрудниками компании «ИЗОВАК Технологии». Во время работы над диссертацией соискателем была разработана методика тестирования функциональных свойств защитных покрытий. Экспериментальные исследования режимов активации поверхности и формирования наноструктурированных защитных покрытий с гидрофобными свойствами, а также тестирование функциональных свойств экспериментальных образцов защитных покрытий проводились соискателем лично.

Апробация результатов диссертации. Основные теоретические результаты и законченные этапы диссертационной работы, а также результаты прикладных исследований и разработок были доложены на 51-й научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР.

Публикации. Основные положения работы и результаты диссертации опубликованы в сборниках материалов XXII международной научно-практической конференции аспирантов, магистрантов и студентов «Физика конденсированного состояния» и Международной научно-практической конференции «Современная наука: проблемы и пути их решения».

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, четырёх глав, заключения и библиографического списка, включающего 36 наименований. Общий объем диссертации составляет 77 страниц.

Библиотека БГУИР

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** рассмотрено современное состояние проблемы формирования защитных покрытий с гидрофобными свойствами, а также дается обоснование актуальности темы диссертационной работы.

В **первой главе** приводятся аналитические исследования современных методов формирования защитных покрытий с гидрофобными свойствами и методов активации поверхности. В ходе дальнейших исследований установлено, что наиболее перспективными методами активации поверхности являются обработка диэлектрическим барьерным разрядом и ионным пучком, наиболее перспективным методом формирования наноструктурированных защитных покрытий с гидрофобными свойствами является метод адсорбции мономолекулярных пленок Ленгмюра-Блоджетт из раствора по рулонной технологии. В дальнейшем разработана технология формирования наноструктурированных защитных покрытий с гидрофобными свойствами, основанная на применении этих методов.

Во **второй главе** сформулирована последовательность технологических операций формирования наноструктурированных защитных покрытий с гидрофобными свойствами на различных типах поверхностей. Рассмотрены основы физических процессов функционирования и конструктивные особенности различных устройств экспериментального комплекса для определения технологических режимов активации поверхности и нанесения покрытий с гидрофобными свойствами.

Для подготовки, активации поверхности и придания ей гидрофильных свойств производилась предварительная обработка подложек установкой генерации атмосферного диэлектрического барьерного разряда либо ионным источником очистки.

Установка генерации атмосферного диэлектрического барьерного разряда состояла из генератора разряда, подающего переменное напряжение частотой 14 кГц на колодку штыревых электродов, системы линейного перемещения колодки штыревых электродов, а также вытяжки, предназначенной для нейтрализации выделяющегося при поддержании разряда озона. Установка при обработке обеспечивала удельную мощность разряда 10 Вт/см^2 .

Обработка подложек ионным пучком осуществлялась в камере вакуумной установки УРМЗ 3.279.050 с использованием системы ионно-лучевой очистки Izovac Beam Cleaning System при подаче в камеру кислорода либо аргона, напряжении горения разряда 2 кВ, анодном токе 160 мА. Остаточное давление в камере поддерживалось не хуже $3 \cdot 10^{-3}$ Па. Рабочее давление при проведении экспериментов находилось в пределах от 0,05 до 0,1 Па.

Для формирования наноструктурированных защитных покрытий с гидрофобными свойствами на предварительно обработанные подложки наносились мономолекулярные пленки Ленгмюра-Блоджетт кремнийорганических фторированных полимеров по рулонной технологии при адсорбции из раствора в химической ванне установки LT-201.

Для термической стабилизации наноструктурированных покрытий подложки отжигались в установке на базе низкотемпературной лабораторной печи SNOI 58/350 мощностью 2 кВт.

В главе также описаны разработанные методики тестирования функциональных свойств защитных покрытий с гидрофобными свойствами, в том числе методики тестирования защитных покрытий на износостойкость: устойчивость к истиранию, воздействию окружающей среды и различных растворителей.

В третьей главе приведены результаты экспериментальных исследований по обработке и активации поверхности диэлектрическим барьерным разрядом и ионным пучком, результаты экспериментальных исследований по формированию защитных покрытий с гидрофобными свойствами на различных типах поверхностей, результаты тестирования функциональных свойств защитных покрытий полученных экспериментальных образцов.

Установлено, что в результате обработки диэлектрическим барьерным разрядом на поверхности стекла формируется однородный нанорельеф с размером элементов структуры порядка 10 нм, устраняются фрактальные неоднородности поверхности. Краевой угол смачивания поверхности водой составляет порядка 4–6° непосредственно после обработки и увеличивается с течением времени.

Установлено, что для активации поверхности просветляющего покрытия в рамках разработанной технологии оптимальна обработка пучком ионов кислорода в 5 проходов сканера при напряжении горения разряда 2 кВ, анодном токе 160 мА, потоке кислорода 58 сссм: существенно снижается шероховатость поверхности, практически не изменяются оптические свойства покрытия.

Определены технологические режимы формирования наноструктурированных защитных покрытий на стеклянных подложках. Предполагается адсорбция гидрофобизирующего агента из подкисленного раствора на обработанные диэлектрическим барьерным разрядом подложки из термополированного стекла.

Установлено, что толщина слоя наноструктурированного защитного покрытия с гидрофобными свойствами составляет порядка 12 нм. Установлено,

что усредненный коэффициент трения поверхности, модифицированной защитным покрытием, составляет порядка 0,085.

Установлено, что полученные защитные покрытия с гидрофобными свойствами характеризуются статическими краевыми углами смачивания водой порядка 110–120°.

Полученные экспериментальные образцы защитных покрытий успешно прошли все тесты на износостойкость и функциональность и признаны соответствующими техническим требованиям.

Осуществлено сравнение устойчивости к истиранию защитных покрытий, сформированных на различных типах поверхностей. Установлено, что износостойкость покрытий зависит от типа поверхности, способа формирования и активации поверхностного слоя, на который они наносятся.

В **четвёртой главе** приводятся рекомендации по применению технологии формирования наноструктурированных защитных покрытий с гидрофобными свойствами. Показано, что технология формирования наноструктурированных защитных покрытий с гидрофобными свойствами применима для придания поверхности различных функциональных свойств. Основным потенциальным применением технологии признана защита поверхности оптических стекол от загрязнений и механических царапин. Отмечено, что технология может использоваться для придания anti-fingerprint свойств дисплеям сенсорных индикаторных устройств. Даны примеры нанокompозитных покрытий, комбинирующих антибликовые и антриотражающие свойства с гидрофобными. Приведена методика их получения, описаны оптические свойства, рассмотрены результаты тестирования на устойчивость к истиранию.

В **заключении** кратко изложены основные результаты магистерской диссертации, приведены основные установленные зависимости и полученные выводы, подведен итог проведенной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведения аналитических исследований определены перспективные методы формирования защитных покрытий с гидрофобными свойствами и методы активации поверхности.

Разработан экспериментальный комплекс для определения технологических режимов активации поверхности и нанесения покрытий с гидрофобными свойствами.

Разработаны методики тестирования функциональных свойств защитных покрытий с гидрофобными свойствами, в том числе методики тестирования защитных покрытий на износостойкость: устойчивость к истиранию, воздействию окружающей среды и различных растворителей.

В ходе экспериментальных исследований определены технологические режимы активации поверхности диэлектрическим барьерным разрядом и ионным пучком, технологические режимы нанесения гидрофобного покрытия методом адсорбции мономолекулярных пленок Ленгмюра-Блоджетт из раствора по рулонной технологии.

В результате получены экспериментальные образцы наноструктурированных защитных покрытий с гидрофобными свойствами на различных типах поверхностей. Осуществлено тестирование экспериментальных образцов защитных покрытий на износостойкость и функциональность по разработанным методикам. Полученные защитные покрытия признаны соответствующими техническим требованиям.

Осуществлено сравнение устойчивости к истиранию защитных покрытий, сформированных на различных типах поверхностей. Установлено, что износостойкость покрытий зависит от типа поверхности, способа формирования и активации поверхностного слоя, на который они наносятся.

Наиболее износостойкие образцы получены на стеклянных подложках, предварительно обработанных диэлектрическим барьерным разрядом. Воспроизводимые образцы обладают устойчивостью не менее 20000 циклов истирания.

Разработана технология формирования наноструктурированных защитных покрытий с гидрофобными свойствами, основанная на применении методов обработки поверхности диэлектрическим барьерным разрядом и ионным пучком, метода адсорбции мономолекулярных пленок Ленгмюра-Блоджетт из раствора по рулонной технологии. Разработанная технология внедрена в производство защитных стекол для дисплеев устройств отображения информации на ООО «ИЗОВАК Технологии».

Приведены рекомендации по применению технологии формирования наноструктурированных защитных покрытий с гидрофобными свойствами для придания поверхности различных функциональных свойств. Даны примеры нанокompозитных покрытий, комбинирующих антибликовые и антриотражающие свойства с гидрофобными.

Исходя из результатов представленных исследований, можно говорить о применимости технологии формирования защитных покрытий с гидрофобными свойствами для модификации широкого спектра изделий промышленности.

Результаты исследований могут быть использованы для дальнейшей оптимизации технологии формирования наноструктурированных защитных покрытий с гидрофобными свойствами, расширения спектра пригодных для модификации поверхностей, разработки новых методов активации поверхности, повышения функциональных свойств защитных покрытий, повышения износостойкости защитных покрытий.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Савич, В. А. Формирование защитных покрытий с гидрофобными свойствами / В. А. Савич, А. А. Ясюнас, Г. К. Жавнерко // Физика конденсированного состояния : материалы XXII междунар. науч.-практ. конф. аспирантов, магистрантов и студентов, Гродно, 17–18 апр. 2014 г. / ГРГУ им. Я. Купалы [и др.] ; редкол.: В. Г. Барсуков [и др.]. – Гродно : ГРГУ, 2014. – С. 178–181.

2. Савич, В. А. Наноструктурированные защитные покрытия с гидрофобными свойствами / В. А. Савич, Д. А. Котов // 51-я научная конференция аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР : материалы конференции, Минск, 13–17 апр. 2015 г. / БГУИР ; редкол.: М. П. Батура [и др.]. – Минск : БГУИР, 2015. – С. 25.

3. Савич, В. А. Формирование нанокompозита с гидрофобными свойствами / В. А. Савич, Д. А. Котов // Современная наука: проблемы и пути их решения : материалы междунар. науч.-практ. конф. конференции. Т. 2, Кемерово, 10–11 дек. 2015 г. / КузГТУ ; редкол.: А. Г. Пимонов [и др.]. – Кемерово : КузГТУ, 2015. – С. 256–259.