

УДК 621.79.024.6

ОТРАБОТКА РЕЖИМОВ ЖИДКОСТНОЙ ОЧИСТКИ ПОДЛОЖЕК ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ИТО ПОКРЫТИЯ

Юлия Сергеевна Макарова⁽¹⁾, Кира Станиславовна Косарева⁽²⁾, Денис Дмитриевич Васильев⁽³⁾

Студент 1 курса магистратуры ⁽¹⁾, студент 3 курса ⁽²⁾, аспирант ⁽³⁾,
кафедра «Электронные технологии в машиностроении»

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

Научный руководитель: К.М. Моисеев,

кандидат технических наук, доцент кафедры «Электронные технологии в машиностроении»

Ключевые слова: ИТО покрытие (ITO coating), адгезионная прочность покрытий (coatings adhesive strength), краевой угол смачивания (contact angle), жидкостная очистка (cleaning liquid).

Аннотация: Статья посвящена исследованию режимов жидкостной очистки в ультразвуковой ванне и их влиянию на адгезию наносимого покрытия. Проведены эксперименты по очистке, получены значения краевого угла смачивания для каждого образца. Измерена адгезия нанесенного на очищенные образцы ИТО покрытия и сделаны выводы о влиянии режимов очистки на адгезию.

Введение

Оксид индия и олова (ИТО) является одним из наиболее широко используемых прозрачных в широком спектральном диапазоне материалов, обладающий высокой электрической проводимостью и оптической прозрачностью, который также может быть легко осажден в виде тонкопленочного покрытия [1].

В качестве основания для нанесения ИТО используется множество изолирующих материалов, но основную популярность в качестве подложки получило стекло. Нанесенное ИТО покрытие на стекле имеет достаточно много областей применения, таких как:

- 1) Решение проблемы запотевания и обмерзания объективов, визиров, смотровых окон, устройств телевизионного или визуального наблюдения, например:
 - a) объективы веб - и видео - камер, включая камеры наблюдения и автомобильные камеры;
 - b) оптические окна термокожухов и гермокожухов;
 - c) смотровые окна, том числе бронированные, спецтехники и спецавтомобилей (спецавтотехника, инкассаторские автомобили, военная техника, работающая в зимних условиях, военная техника и т.п.).
- 2) Производство прозрачных электродов в оптоэлектронике;
- 3) Экранирование от некоторых видов излучения, в частности, микроволнового;
- 4) Изготовление прозрачных элементов обогрева, в том числе:
 - a) для сенсорных экранов;

- b) для ЖК- дисплеев;
- c) для смотровых окон датчиков приборов контроля, размещаемых в жестких климатических условиях;
- d) для стендового оборудования и т.д.
- 5) Изготовление предметных стекол с проводящим покрытием [2].

Наиболее интересным применением данного покрытия на стекле является использование пленки ИТО в качестве прозрачных электродов для управления умным электрохромным стеклом. Данное стекло изменяет свои поглощающие свойства под действием электрического напряжения и переходит из прозрачного состояния в непрозрачное (рис. 1).



Рис 1. Принцип работы электрохромного стекла

Нанесенное покрытие ИТО на стеклянные образцы, почищенные по отработанной технологии [3], имело низкую степень адгезии. Использование покрытия в качестве просветляющего накладывает ограничение на использование адгезионного покрытия на границе раздела стекла и пленки ИТО, такого как хром, титан и т.д. Поэтому, необходимо отработать технологию очистки стеклянных подложек перед нанесением пленок ИТО, что является целью данной работы.

Жидкостная очистка подложек

Существует много способов предварительной подготовки поверхности подложек, но большинство из них требует специального дорогостоящего оборудования и сложно в осуществлении, что не подходит для лабораторных применений. Наиболее универсальным и простым методом подготовки является жидкостная очистка в ультразвуковой ванне (УЗВ) с использованием бескислотных растворов.

Ультразвуковая отмывочная ванна – оборудование, предназначенное для создания кавитации (т.е. процесс парообразования и последующей конденсации пузырьков воздуха в потоке жидкости, сопровождающийся шумом и гидравлическими ударами, образование в жидкости полостей, заполненных паром самой жидкости, в которой возникает) налитой в него жидкости. Устройство используется для ультразвуковой очистки твердых тел при помощи дезинфицирующих или моющих средств. Оборудование может применяться для катализации физических процессов или химических реакций в жидкостях - растворения, эмульгирования, экстракции, обеззараживания и др. [4].

Метод работы ультразвуковой мойки основывается на образовании в моющем растворе чередующихся волн высокого и низкого давления. Изделия, подвергающиеся обработке,

полностью погружаются в жидкость. Колебания при резонансной частоте создают кавитацию, образуя микроскопические пузырьки, которые разбиваются о поверхность очищаемого изделия. Данный процесс обеспечивает устранение загрязнений с мест, которые недоступны при применении других методов очистки [4]. Также очистка в УЗВ не воздействует на очищаемые подложки механически, что устраняет возможность получения царапин на поверхности.

Планирование эксперимента

Для нанесения никелевого покрытия на стеклянные подложки отработана последовательность очистки, которая позволяет получать высокие результаты по адгезионной прочности наносимого покрытия [3]. Для планирования экспериментов по отработке технологии жидкостной очистки стеклянных подложек перед нанесением покрытия ИТО используется отработанная технология очистки подложек:

1. Очистка в УЗВ при температуре 60...70 °С в 3%-ном слабощелочном растворе А1;
2. Очистка в УЗВ при температуре 60...70 °С в изопропиловом спирте;
3. Очистка в УЗВ при температуре 50...60 °С в дистиллированной воде;
4. Промывка подложек под струей дистиллированной воды комнатной температуры.

Планирование экспериментов проводилось в соответствии с центральным композиционным рототабельным планом (ЦКРП) и представлено в таблице 1.

Таблица 1. План экспериментов

№ эксп.	X1 «время очистки в А1, мин»	X2 «время очистки в спирте, мин»	X3 «время очистки в воде, мин»
1	5	5	5
2	3	5	5
3	5	3	5
4	3	3	5
5	5	5	3
6	3	5	3
7	5	3	3
8	3	3	3
9	1,3	4	4
10	6,6	4	4
11	4	1,3	4
12	4	6,6	4
13	4	4	1,3
14	4	4	6,6
15	4	4	4
16	4	4	4
17	4	4	4
18	4	4	4
19	4	4	4
20	4	4	4

В данной таблице в качестве факторов выступают: X1 – время очистки в слабощелочном растворе А1 фирмы «Interelma AG», мин.; X2 – время очистки в изопропиловом спирте, мин.; X3 – время очистки в дистиллированной воде, мин. В качестве граничных значений факторов взяты: 3 мин – минимум, 5 мин – максимум. Центральной точкой стало

значение параметров, равное 4 мин. Значения 1,3 и 6,6 мин являются звездными точками, предусмотренными в ЦКРП. С помощью данных точек можно определить зависимость выходного параметра от значений факторов не только в определенных границах, но и за ними. Эксперименты с 15-го по 20-й имеют одинаковые значения факторов, что поможет оценить воспроизводимость данного эксперимента по критерию Кохрена.

Описание экспериментов

Очистка подложек производилась в УЗВ, общий вид и технические характеристики которой представлены на рисунке 1 и в таблице 2.

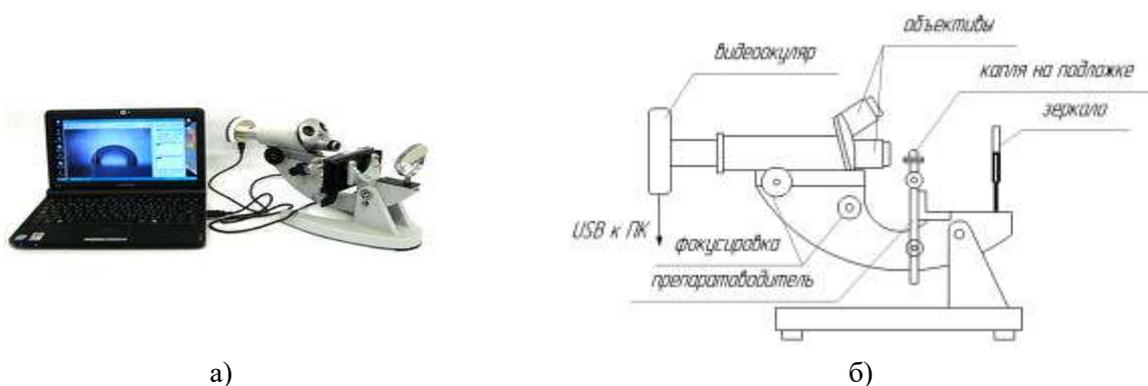


Рис. 2. Ультразвуковая ванна

Таблица 2. Технические характеристики УЗВ

Характеристика	Значение
Объем УЗВ, л	1,3
Частота, кГц	35
Потребляемая мощность, Вт	205
Регулировка нагрева, °С	20...70
Регулировка времени, мин	0...99

После очистки стеклянные подложки сушатся в сушильном шкафу в течение суток. Затем проводится контроль краевого угла смачивания поверхности в пяти точках каждого образца с помощью гониометра (рис. 3).



а) б)
Рис. 3. Гониометр ЛК-1: а) общий вид; б) схема прибора

После измерения краевого угла смачивания на стеклянные подложки наносится покрытие ИТО методом магнетронного распыления на установке ВУП-11М (рис. 4) в два вакуумных цикла при одинаковых режимах (табл. 3).



Рис. 4. Установка ВУП-11М

Таблица 3. Режимы нанесения ИТО покрытия

Параметр	Значение
Остаточное давление, Па	$5,5 \cdot 10^{-3}$
Рабочее давление, Па	$2,5 \cdot 10^{-1}$
Рабочий газ	Ar
Поток газа, л/ч	1,04
Мощность, Вт	140
Напряжение, В	320
Ток, мА	440
Режим нанесения	DC
Время, мин	10
Материал мишени	ИТО
Диаметр мишени, мм	100

Контроль адгезионной прочности покрытия проводится методом скрайбирования, показывающим качественную оценку по системе ISO (рис. 5). Согласно данной 6-ти балльной системе классификации наилучшей адгезии соответствует результат – 0, наихудшей – 5.



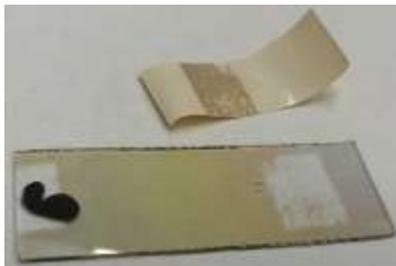
Рис. 5. Метод скрайбирования: а) скрайбер elcometer 107; б) схема отрыва клейкой ленты

Результаты эксперимента

В ходе проведения экспериментов получены значения краевого угла смачивания, по которым рассчитан средний краевой угол для каждого образца, и адгезионной прочности покрытия (табл. 4, рис. 6).

Таблица 4. Результаты проведенных экспериментов

№ эксп.	X1 «время очистки в А1, мин»	X2 «время очистки в спирте, мин»	X3 «время очистки в воде, мин»	Краевой угол смачивания θ , °	Адгезия
1	5	5	5	42,366±4,016	3
2	3	5	5	41,432±2,131	1
3	5	3	5	39,019±2,273	5
4	3	3	5	33,883±4,231	5
5	5	5	3	46,037±3,392	0
6	3	5	3	43,355±2,301	0
7	5	3	3	33,040±8,000	1
8	3	3	3	32,485±7,929	0
9	1,3	4	4	42,814±0,938	5
10	6,6	4	4	39,389±2,380	0
11	4	1,3	4	38,878±1,896	5
12	4	6,6	4	35,675±2,579	4
13	4	4	1,3	39,444±1,954	5
14	4	4	6,6	36,296±3,188	4
15	4	4	4	43,491±2,489	0
16	4	4	4	43,516±3,103	3
17	4	4	4	42,069±0,987	3
18	4	4	4	44,388±2,538	4
19	4	4	4	42,384±3,373	5
20	4	4	4	42,863±2,726	0



а)



б)

Рис. 6. Результаты контрольных операций: а) измерение адгезии;
б) измерение краевого угла смачивания

Проверим воспроизводимость эксперимента по критерию Кохрена:

$$G = \frac{\max(S_j^2)}{\sum_{i=1}^n S_j^2} = \frac{11,377}{42,045} = 0,2706,$$

где S_j – выборочная дисперсия.

$$G_{кр} = 0,4803, \text{ при } k = 6; f = 4,$$

где k – число сравниваемых дисперсий;

f – степень свободы для параллельных измерений.

$$G \leq G_{кр}$$

Это означает, что эксперимент является воспроизводимым.

Анализ полученных результатов измерений краевого угла смачивания для всех образцов не выявил однозначных зависимостей между данным параметром и режимами очистки, но разброс значений угла лежит в диапазоне 32...46 °С. Это говорит о том, что при практически равных условиях очистки угол почти не изменяется.

При анализе результатов измерения адгезии были выявлены некоторые зависимости. При недостаточном времени очистки раствор А1 и изопропиловый спирт не успевают выполнить в полной мере свои функции, а при избыточном – плохо смываются при последующих этапах очистки (образцы №9 – 14).

Увеличение времени очистки в дистиллированной воде приводит к ухудшению адгезии, предположительно за счет образования излишних монослоев воды, препятствующих впоследствии качественному нанесению материала на подложку (образцы №1 – 4). Данную проблему можно решить двумя путями: увеличением времени сушки или нагревом подложек. По зависимости адгезии от времени очистки в дистиллированной воде хорошо видно, что оптимальное время для данного раствора – 3 минуты (образцы №5 – 8).

Для раствора А1 самое рациональное время – 3 минуты, этого времени достаточно до нужной степени очистки. Как показывают результаты экспериментов, увеличение этого времени не ухудшает адгезию, но на практике лишь увеличило бы время полного цикла очистки без весомых причин (образец №10).

Выдержка в спирте 5 минут является оптимальным режимом, так как при увеличении времени спирт плохо смывается при последующем этапе очистки, а при уменьшении – недостаточно хорошо выполняет свои функции.

Образцы №15-20 были подвергнуты абсолютно одинаковым условиям очистки, но показывают кардинально большой разброс результатов адгезии. Это может быть объяснено тем, что выбранный для них режим – средние значения по времени в каждом из растворов. Этот граничный режим нельзя считать надежным, так как в данном случае каждый из растворов находится в состоянии, смежном между выполнением своих очистительных функций в полной мере и избытке самого себя, что препятствует в дальнейшем хорошей адгезии.

Выводы

На основании полученных результатов измерений краевого угла смачивания сделан вывод об отсутствии влияния времени очистки подложек в УЗВ на данный параметр. Так же сделано предположение, что в рамках проведенного эксперимента все факторы были практически неизменны, о чем и свидетельствует небольшой, в рамках погрешности средства измерения, разброс значений. Дисперсия значений краевого угла смачиваемости составляет, в среднем, 3 °С. Проведенная проверка воспроизводимости экспериментов по критерию Кохрена показала, что эксперименты воспроизводимы.

В ходе проведенных экспериментов сделан вывод, что оптимальный режим очистки для нанесения ИТО на стекло следующий: А1 – 3 минуты, спирт – 5 минут, дистиллированная вода – 3 минуты.

Заключение

В ходе данной работы обоснованы актуальность нанесения тонкопленочного покрытия ИТО на подложки из стекла, выявлены зависимости времени очистки в УЗВ в различных

растворах, что привело к определению оптимального режима очистки для нанесения ИТО на стекло. Выявлено отсутствие связи краевого угла смачивания от времени очистки.

В дальнейшем планируется продолжение исследования оптимальных режимов очистки стеклянных подложек для получения высокой адгезионной прочности покрытий, таких как: TiO, Ti и Al, т.к. они имеют широкое применение.

Литература

1. АО «Найтек Инструментс» [Электронный ресурс]: дистрибьютер – Режим доступа: http://nytek.ru/upload/iblock/191/prilozhenie-ellipsometriya-_opredelenie-opticheskikh-kharakteristik-ito-plenok-_rus_.pdf, свободный (дата обращения: 10.03.2016).
2. ЗАО «ЦКБ АБАВАНЕТ» [Электронный ресурс]: инженерные системы безопасности и автоматики – Режим доступа: <http://armo-red.ru/smartglass/smartglass-electrochrome.pdf>, свободный (дата обращения: 10.03.2016).
3. *Макарова Ю.С.* Исследование влияния различных растворов при жидкостной очистке на чистоту подложки и адгезионную прочность покрытий/ Д.Д. Васильев, Ю.С. Макарова, К.М. Моисеев// Восьмая Всероссийская конференция молодых ученых и специалистов «Будущее машиностроения России»: сборник докладов – Москва: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. – С. 378-381.
4. «ПРОТЕХ» [Электронный ресурс]: поставщик эффективных решений – Режим доступа: <http://www.protehnology.ru/page/about>, свободный (дата обращения: 10.03.2016).