

УДК 621.793.12

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА ЦИНКА ДЛЯ ГОЛОГРАФИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ

С.К. Ших

Физико-технический институт НАН Беларуси

г. Минск, Беларусь

Structure and physical-mechanical properties of zinc sulfide coatings, deposited on polymer materials. Polypropylene and polystyrene films were used as matrix materials. Data presented demonstrate that zinc sulfide coatings reveal high properties and as a protective surface layer of polygraphic products with holographic image.

Голографические изображения широко используются в области полиграфии при изготовлении защитных элементов ценных бумаг, акцизных марок, упаковки, этикеток и т.п. продукции. Голографическое изображение в подавляющем большинстве случаев представляет собой тисненый рисунок, созданный в слое носителя, например лака на основе полиметилметакрилата, нанесенного на полимерную пленку полипропилена, полиэтилентерефталата и т.п. полимерные материалы. Для защиты голографического рисунка от механических и химических факторов используются различные виды покрытий, наиболее распространенными являются покрытия на основе алюминия. Недостатком таких покрытий является невысокая механическая прочность, обусловленная физико-механическими свойствами алюминия, прежде всего невысокой твердостью, составляющей по Бринелю 170 МПа. В работе исследована возможность использования для формирования защитного слоев на голографических изображениях покрытий на основе сульфида цинка, используемого, в частности, при создании просветляющих оптических покрытий.

Сульфид цинка [1–3] кристаллизуется в двух модификациях: гексагональной (вюрцит) и с периодом решетки $a = 3,81 \text{ \AA}$, $c = 2,34 \text{ \AA}$, плотностью равной 3980–4080 кг/м³ и показателем преломления света в диапазоне 250–1500 нм — 2,36 и кубической (сфалерит) с $a = 5,34 \text{ \AA}$, плотностью —

4090 кг/м³, показателем преломления — 2,64 при температуре 1200 °С кубическая модификация переходит в гексагональную. Стандартная теплота образования вюрцита $\Delta H_{298}^g = 1,9 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль}$, а сфалерита $\Delta H_{298}^c = 2,0 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль}$. При обычном давлении ZnS не плавится. Когда давление составляет порядка 150 атмосфер сульфид цинка плавится при температуре 1850 °С. Нагрев сульфида цинка в вакууме до температуры 1185 °С приводит к его молекулярной сублимации. В табл. 1 приводится зависимость давления насыщенных паров сульфида цинка при внешнем давлении $1 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^2 \text{ Па}$ [4].

Табл. 1

$T, \text{ К}$	1127	1252	1408
$P, \text{ Па}$	1	10	100

В воде ZnS нерастворим, но растворяется в кислотах с образованием сероводорода. Во влажном воздухе (а также в виде водной суспензии) медленно окисляется до сульфата цинка. Поэтому, в оптическом производстве, при нанесении многослойных покрытий, содержащих слои сульфида цинка, обязательно учитывают это его свойство, и принимают все меры к изоляции покрытия в целом от воздействия окружающей среды, особенно влажной [5, 6].

Отметим другие свойства сульфида цинка. Его удельная теплоемкость равна 45 Дж/моль·К,

коэффициент линейного расширения — $6,1 \cdot 10^{-6} \frac{1}{K}$, а коэффициент теплопроводности $27 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$. Все эти данные относятся к комнатной температуре.

Сульфид цинка образует широкие классы двойных тройных сульфидов, легко легируется такими металлами, как Cu, Ag, Te, Bi и т.д. В частности, сульфид цинка, легированный S и Ag, обладает люминесцентными свойствами в смеси с CdS широко применяется для изготовления телевизионных трубок и экранов.

Методы нанесения покрытия из ZnS

Сульфид цинка широко применяется для создания многослойных оптических покрытий различного назначения в оптике [6]. В основном, это зеркала, фильтры, светоделители. Для получения наибольшего оптического эффекта сульфид цинка применяют, чаще всего, с фторидом магния MgF_2 , у которого коэффициент преломления в видимом диапазоне равен 1,38. Оба материала наносятся в вакууме методами резистивного или электронно-лучевого испарения. В резистивном методе сульфид цинка в виде порошка с размером частицы порядка 1 мкм тонким слоем насыпается в лодочку из фольги молибдена или тантала. По лодочке пропускают электрический ток, что приводит к ее разогреву до температуры сублимации сульфида цинка. Разогрев производят под заслонкой, которая закрывает подложку от потока пара. По достижении необходимой температуры лодочки, которую контролируют пирометром, заслонку отводят в сторону и поток молекул сульфида цинка осаждается на подложку. Контроль толщины нанесенного покрытия осуществляют с помощью спектрофотометра. После нанесения покрытия необходимой толщины поток пара прерывают заслонкой и отключают ток, проходящий по лодочке с сульфидом цинка.

Обычно покрытия из сульфида цинка наносят на подложку из оптического стекла. При этом для достижения максимальной адгезии покрытия к стеклу, последнее перед нанесением покрытия нагревают до температуры примерно $150 \text{ }^\circ\text{C}$. В этом случае, если при нанесении покрытия вакуум вакуумной камере не хуже $5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$, покрытия получаются плотные, беспористые, гладкие, с наивысшей адгезией.

В электронно-лучевом методе нанесения сульфида цинка в виде таблетки помещается в молибденовый или танталовый тигель. Таблетка разогревается потоком электронов, идущим из электронно-лучевой пушки. Разогрев производится

под заслонкой. Здесь разогревается не тигель, а непосредственно сам сульфид цинка. Поэтому, по характерному свечению сульфида цинка судят о его температуре и в необходимый момент открывают заслонку и запускают процесс нанесения покрытия, который также контролируют по показаниям спектрофотометра.

Сравнивая два рассмотренных метода, можно сказать, что наиболее подходящим является электронно-лучевой метод. Он гибкий в управлении и универсальный.

Обычно, в оптических покрытиях, слои из сульфида цинка сопрягаются со слоями фторида магния MgF_2 . Слои из MgF_2 тверже слоев ZnS и более стойки к атмосферным воздействиям. Однако также многослойные покрытия закрываются либо дополнительным стеклом методом склейки, либо нанесением на многослойное покрытие атмосферного слоя из SiO_2 , толщина которого варьируется в пределах 150–400 нм, что достаточно для защиты.

Нанесение покрытий ZnS на поверхности на основе полимеров

В данной работе покрытия из сульфида цинка наносились на поверхность пленок из полипропилена и полистирола. Пленки были прозрачные, что позволяло осуществить контроль процесса нанесения непосредственно на самой пленке. Для этого через пленку пропускался пучок света и с помощью спектрофотометра СФКТ-348 регистрировались изменения интенсивности прошедшего через пленку света на длине волны 580 нм. Это позволяло определить толщину наносимого покрытия с точностью $\pm 5 \text{ нм}$.

Нанесение покрытий производили на вакуумной установке ВУ-1А электронно-лучевым методом. Перед нанесением покрытия поверхность пленки очищалась от загрязнений и в вакуумной камере проходила ионную очистку в плазме тлеющего разряда в кислороде. В вакуумной камере пленка располагалась на расстоянии $\sim 400 \text{ мм}$ от тигеля электронно-лучевой пушки. В этот тигель помещали кусочки химически чистого ZnS, а также хром и бой кварцевого стекла. Цель нанесения хрома состояла в том, что его предварительное нанесение слоем толщиной $\sim 15 \text{ нм}$ на пленку позволит увеличить адгезию последующего слоя ZnS. Нанесение же слоя SiO_2 на слой ZnS позволит значительно увеличить его влагостойкость.

Подготовка поверхности заключается в следующем. С помощью мягкой губки поверхности, смоченной в моющем растворе «Fairgy» (1 часть моющего средства «Fairgy» на 100 частей теплой

воды), и практически без нажатия моется поверхность пленки. Каждое место должно проходить губкой как минимум два раза. После этого остатки моющего средства с поверхности пленки смываются потоком теплой воды. Оставшиеся на поверхности капли воды промокаются чистой бязью без трения по поверхности, оставшиеся следы воды высушиваются потоком теплого воздуха.

Предыдущая операция позволяет удалить с поверхности пленки практически все органические загрязнения, однако она не гарантирует их полное отсутствие. Чтобы это можно было сделать, поверхность пленки обрабатывают в плазме тлеющего разряда в кислороде. Для этого между металлическими стенками вакуумной камеры, служащими анодом, и находящимся в вакуумной камере катодом создается разность потенциалов величиной порядка 600–1000 В. В таких условиях в вакуумной камере зажигается тлеющий разряд, в плазме которого и обрабатывается поверхность пленки. Как показали предварительные эксперименты, время обработки не должно превышать 30 секунд. При большем времени обработки в пленке могут возникнуть радиационные повреждения и произойти деструкция пленки.

После ионной очистки поверхности пленки, вакуумная камера откачивалась до давления остаточных газов в ней не более $7 \cdot 10^{-3}$ Па.

1. ZnS: толщина до 70 нм;
2. Cr+ ZnS: толщина слоев $\sim (15 \text{ нм} + 70 \text{ нм})$;
3. ZnS+ SiO₂: толщина слоев $\sim (70 \text{ нм} + 20 \text{ нм})$.

Такой выбор покрытий 2 и 3 обусловлен тем, что хром должен повышать адгезию слоев сульфида цинка к пленке, а слой кварца SiO₂ должен придать слою ZnS влагостойкость. Для испарения двух материалов использовался двухсекционный тигель, конструкция которого исключала перенасыщение друг на друга материалов.

Электронно-лучевая пушка установки ВУ-1А позволяет достаточно широко варьировать скорость нанесения покрытия. При нанесении покрытий 1–3 напряжение, подаваемое на электронно-лучевую пушку, составляло 6–6,5 кВ, а ток электрического луча диаметром ~ 10 мм не превышал 40 мА. Это позволило поддерживать скорость нанесения ZnS в пределах, обеспечивающих получение достаточно плотного, оптически прозрачного слоя ZnS.

После нанесения всех покрытий, пленка с покрытием удерживалась с вакуумной камере минимум 5 минут, что приводило к полной релаксации свойств нанесенного покрытия. Затем вакуумную камеру разгерметизировали и пленка с покрытием была готова к проверке ее свойств.

Исследование структуры и физико-механических свойств покрытий сульфида цинка на полимерных материалах

Рентгеноструктурные исследования проводилось с использованием стандартного метода рентгеноструктурного фазового анализа [6].

Рентгеновская съемка осуществлялась на дифрактометре ДРОН-3. Для уменьшения толщины анализируемого слоя использовался метод съемки под малым углом (метод скользящего пучка) [7]. При этом угол падения первичного рентгеновского пучка составлял 6° . Запись дифракционных линий осуществлялась в режиме сканирования (по точкам). Шаг сканирования — $0,1^\circ$, время набора импульсов в точке 15 сек. Рентгеновскую съемку выполняли в монохроматизированном CoK _{α} излучении при ускоряющем напряжении 30 кВ и анодном токе 10 мА. Кристалл-монохроматор, в качестве которого использовался пиролитический графит, устанавливался на пути вторичного (дифрагированного) пучка лучей. Дифракционную картину регистрировали в диапазоне углов рассеяния ($2\theta = 10\text{--}130^\circ$). Точность измерения межплоскостных расстояний d/n составляет $\pm 0,0005$ нм.

Результаты анализа структурно-фазового состава покрытий на полимерных пленках

Для исследования фазового состава напыленных покрытий проводился рентгенофазовый анализ полимерных пленок с использованием метода съемки под малыми углами. На рис. 1 приведены фрагменты рентгеновских дифрактограмм (CoK _{α}), полученных от исследуемых образцов полипропиленовых пленок. На дифрактограммах наряду с интенсивными дифракционными линиями от полипропилена (C₃H₆)_n можно видеть слабые дифракционные линии от фаз ZnS_{текс.} (рис. 1, б, з), Zn (рис. 1, в) и SiO₂ (рис. 1, з). Низкая интенсивность регистрируемых дифракционных линий от покрытий связана с их чрезвычайно малой толщиной и сравнительно большой глубиной эффективного рассеивающего слоя (2–3 мкм) для рентгеновского излучения.

Данные рентгенофазового анализа полистироловых пленок (C₈H₈)_n с покрытиями также свидетельствуют о присутствии в поверхностном слое пленок фаз ZnS_{куб.} (рис. 2, б, з), Zn и Cr (рис. 2, в) и SiO₂ (рис. 2, з).

Отличительной особенностью фазового состава для покрытий, нанесенных на полистирол

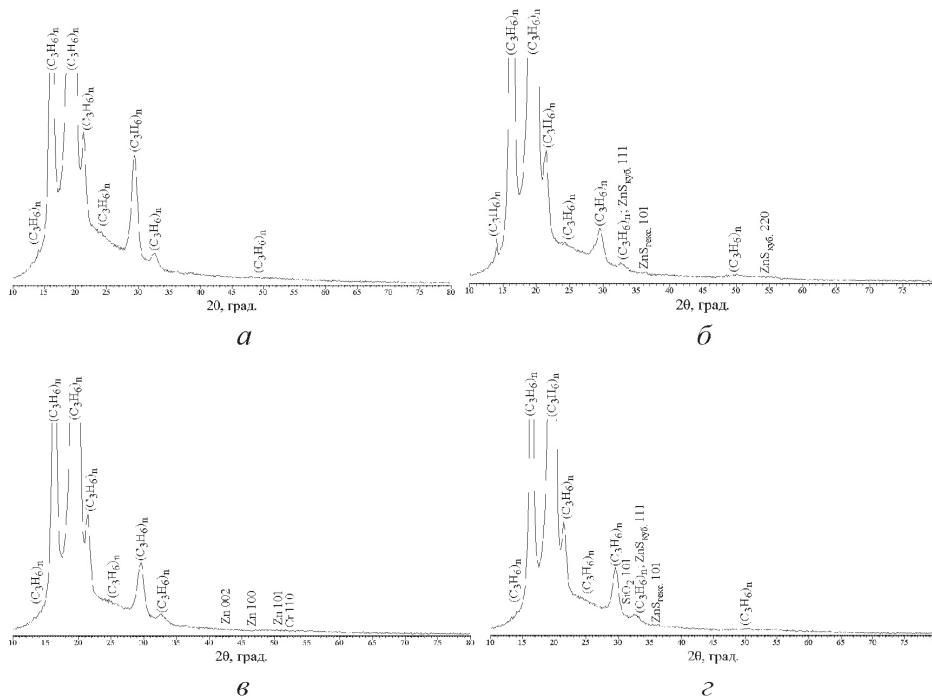


Рис. 1. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм (CoK_α), полученные от поверхностных слоев полипропиленовой пленки, с нанесенными покрытиями: а — исходное состояние; б — покрытие ZnS (70 нм); в — покрытие Cr+Zn (10 нм + 70 нм); г — покрытие ZnS+SiO₂ (70 нм + 20 нм)

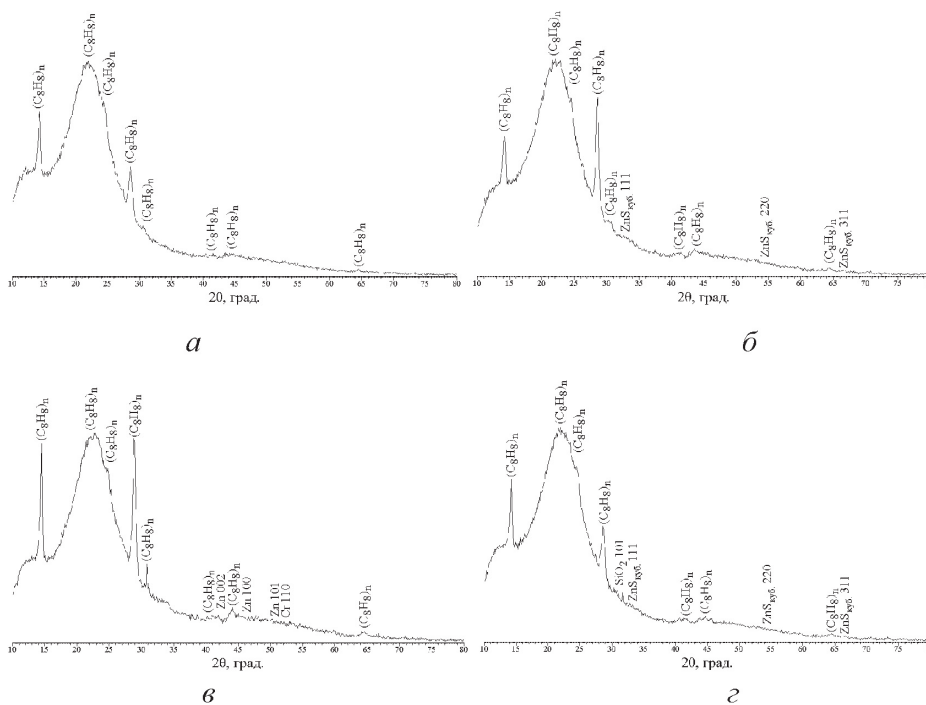


Рис. 2. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм (CoK_α), полученные от поверхностных слоев полистироловой пленки, с нанесенными покрытиями: а — исходное состояние; б — покрытие ZnS (70 нм); в — покрытие Cr+Zn (10 нм + 70 нм); г — покрытие ZnS+SiO₂ (70 нм + 20 нм)

является образование в покрытиях фазы $ZnS_{\text{куб}}$ с кубической кристаллической решеткой (п.г. $F-43m$; $a = 0,5406$ нм) в то время как в покрытиях, сформированных на полипропилене соединение ZnS имеет гексагональную кристаллическую решетку (п.г. $R63mc$; $a = 0,3821$ нм; $c = 0,6257$ нм).

Относительную износостойкость изделий J_0/J определяли с использованием нанометрического комплекса на базе атомного силового микроскопа «Нанотоп 203М» по ширине царапины J при заданной нагрузке. В качестве величины сравнения использовали износостойкость J_0 прототипа. Влагостойкость изделий оценивали по образованию матового налета визуальным и при помощи микроскопа при увеличении $250\times$ после кипячения образцов в воде в течение 10 мин. Игру света на голографических элементах оценивали визуальным по пятибалльной шкале. Адгезию A определяли путем измерения усилия на отрыв прикреплённых к поверхности с помощью эпоксидной смолы контактных площадок фиксированной площади. Для минимизации влияния усадки смолы на результаты измерений в нее при отверждении добавляли наполнитель. Испытания проводили на разрывной машине с ценой деления 0,005 кг. Результаты измерений показали, что износостойкость изделий по сравнению с прото-

типом возросла примерно в 2 раза. Они являются влагостойкими, механически прочными и характеризуются адгезией, сравнимой по величине с прочностью контактирующих материалов на разрыв, что свидетельствует об образовании прочной химической связи между слоями. Многослойное защитное покрытие, полученное в едином технологическом цикле, усиливает игру света на дифракционных элементах голографического рисунка. Данные для изделий, не удовлетворяющих заявляемым требованиям, выделены серой заливкой. Такие изделия, как видно из таблицы, характеризуются более низкими эксплуатационными качествами, не позволяющими в полной мере решить поставленную задачу.

Таким образом, заявляемое техническое решение позволяет повысить качество изделия, содержащего голографическое изображение, за счет повышения его износостойкости, влагостойкости, а также улучшения адгезии защитного покрытия.

Таким образом, заявляемое техническое решение позволяет повысить качество изделия, содержащего голографическое изображение, за счет повышения его износостойкости, влагостойкости, а также улучшения адгезии защитного покрытия.

Список используемых источников

1. Краткая химическая энциклопедия. — М.: Химия, 1967.
2. Таблицы физических величин. — М.: Наука, 1975.
3. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: справочник. — М.: Наука, 1979.
4. Смитлз, К. Дж. Металлы: справочник: пер. с англ. / К. Дж. Смитлз. — М.: Металлургия, 1980.
5. Справочник технолога-оптика: справочник / под общ. ред. С.М. Кузнецова, М.А. Окатова. — Л.: Машиностроение, 1983.
6. Справочник технолога-оптика / под ред. М.А. Окатова. — 2-е изд. — СПб.: Политехника, 2004.
7. Методы испытания, контроля и исследования машиностроительных материалов. Том 1. Физические методы исследования металлов: справочное пособие / под редакцией А.Т. Туманова. — М.: Машиностроение, 1971. — 552 с.
8. Иванов, А.И. Рентгеноструктурный анализ поверхностного слоя / А.И. Иванов, Ю.Д. Ягодкин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — Том 66. — № 5. — 2000. — С. 24–35.