

УДК 537.533

ИОННО-ПЛАЗМЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. П. Еремин, В. Д. Смольянинов, А. М. Филачев

НИИ электронной и ионной оптики, Москва, Россия

Рассмотрены требования, предъявляемые к вакуумным ионно-плазменным установкам и их оснащению, к подложкам из полимерных материалов при нанесении оптических покрытий. Дан анализ факторов, влияющих на адгезию, стехиометрию, кристаллическую структуру и показатель преломления оптического покрытия. Рассмотрены оборудование и технология изготовления оптических элементов и их просветления методом реактивного распыления на подложках из полимерных материалов. Приведены примеры изготовления оптических элементов. На разработанном оборудовании и созданной технологии изготовлены экспериментальные образцы пленок объемного видения для экранов приемников черно-белого и цветного изображений, дисплеев и стекол с рисунками.

В последнее время большое внимание уделяется нанесению покрытий на полимерные пленки в вакууме при помощи реактивных методов. При этом во время осаждения должны поддерживаться сложные условия реакций, для того чтобы получить определенные свойства тонкопленочных покрытий.

К оптическим пленкам из диэлектрических материалов предъявляются постоянно возрастающие требования: получение определенных параметров отражения или пропускания при минимальных суммарных потерях (поглощение, рассеяние), определенного показателя преломления, а также необходимость получения высоких механических качеств.

Основной предпосылкой для выполнения этих условий является точное знание физических параметров, определяющих качество оптических покрытий. Наиболее жесткие требования предъявляются при изготовлении оптических элементов из полимерных материалов на больших поверхностях к установкам для нанесения покрытий, к их оснащению, к самим подложкам и технологиям нанесения оптических покрытий.

Выбор установок и их оснащения

Давление реактивного газа должно быть относительно высоким — в пределах $8 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. В этой области давлений остаточный газ может вызвать значительные изменения продуктов реакции вследствие очень небольшого среднего свободного пробега частиц паров, остаточного газа и кислорода. Особое значение имеют углеводороды и доля водяных паров остаточных газов. Поэтому установки должны быть оснащены в основном безмасляными средствами откачки — криогенными или турбомолекулярными насосами. Возможно применение диффузионных насосов, но при этом обратное проникновение масла должно быть сведено до минимума с помощью специальной системы ловушек. В этом случае удастся понизить парциальное давление углеводородов до 10^{-10} мм рт. ст.

Проблематичным для реактивного распыления является содержание водяных паров. При откачке до 10^{-6} – 10^{-7} мм рт. ст. доля водяных паров составляет около 1 %.

При напылении в реактивной атмосфере должно быть обеспечено постоянство относительного давления реактивного газа не хуже 2 %, а поддержание мощности распыления — в пределах 5 %.

Критерии отбора полимерных пленок

Функциональные требования:

гибкость;

механические свойства;

термические (тепловые) свойства;
химические свойства;
оптические свойства.

Эксплуатационные требования:

стойкость к влажности;
химическая стойкость;
стабильность во времени;
светостойкость.

Основными пленками, используемыми для нанесения покрытий, являются полиамидные пленки, которые имеют следующие характеристики:

высокая механическая прочность;
толщина от 20 до 200 мкм;
высокая химическая и термическая устойчивость, способность сохранять размеры;
отсутствие миграционных присадок (добавок);
физические свойства, отвечающие различным требованиям;
поверхностные химические свойства, подходящие для тонкопленочных оптических покрытий;
высокие оптические свойства.

Имеющиеся отечественные полиамидные пленки имеют лучшие физические, химические и тепловые характеристики, но не могут быть использованы из-за низких оптических свойств.

Большей части полимерных подложек свойственна в условиях высокого вакуума заметная дегазация, то есть адсорбированные в основном молекулы воды десорбируют с большой быстротой [1, 2]. Сравнительно со стеклом большинство полимеров обладает более высокой скоростью дегазации. Более 90 % десорбированных молекул — это молекулы воды. Наличие большого количества воды в близком соседстве с поверхностью подложки может привести к ряду нежелательных эффектов при нанесении оптических покрытий:

уменьшение сцепления;
изменение стехиометрии;
изменение в кристаллической структуре;
изменение показателя преломления.

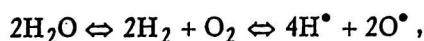
Уменьшение сцепления

На сложные механизмы зародышеобразования слоев на поверхности подложки из полимерных материалов, включая адсорбционно-десорбционную кинетику и образование комплексных соединений между подложкой и наращиваемой оптической пленкой, оказывает сильное влияние наличие молекул дегазации.

В зависимости от химического состава макромолекул, их структуры, надмолекулярной организации, физического и электрофизического состояния поверхностных слоев полимерного материала, с одной стороны, и осаждаемого материала, с другой, может иметь место заметное ослабление сцепления.

Изменение стехиометрии

Молекулы воды, входя в плазменную зону, обычно диссоциируют



где H^\bullet и O^\bullet — ионизированные атомы водорода и кислорода.

Наличие ионизированных атомов кислорода приводит к образованию низ-, ших оксидов распыляемого материала или к отклонениям от безупречной стехиометрии процессов реактивного распыления. Эти процессы могут привести к существенному изменению их свойств.

Поверхность подложки в области осаждения герметически закупоривается после осаждения нескольких монослоев, но обратная сторона подложки и непокрытая поверхность по соседству с областью осаждения продолжают подачу газа в область осаждения.

Изменение в кристаллической структуре

Некоторые функциональные тонкопленочные слои делают необходимым образование специфических ориентаций кристаллов, когда речь идет о получении требуемых свойств. В этом случае высокое содержание кислорода может привести к переходам от одной кристаллической фазы к другой фазе или же к аморфным состояниям с существенными изменениями свойств.

Изменение показателя преломления

Величина показателя преломления наносимой пленки Π является функцией различных технологических параметров: температуры, скорости напыления и давления остаточных газов. При выбранных технологических режимах скорости напыления и температуры подложки решающим фактором на изменение Π является давление остаточных газов.

Поэтому значение показателя преломления определяется экспериментальным путем для различных процессов в различных установках. Возникающие у некоторых материалов изменения Π при напуске воздуха в установку требуют измерения показателя преломления во время напылительного процесса и после напуска воздуха в установку.

Ионно-плазменная технология изготовления оптических элементов

В НИИЭИО проведены исследовательские работы по технологии изготовления оптических элементов методом реактивного напыления с постоянным напряжением на подложки из полимерных материалов. Этот метод подкупает своей простотой и отличным качеством пленок: они хорошо воспроизводимы в прозрачности, в показателе преломления, в механических и физических свойствах.

В качестве исходных материалов мишеней магнетронных распылителей применяются олово, титан, сплав олова и индия и другие. Окисление металла происходит затем в процессе напыления при добавлении кислорода к распылительному газу — аргону. Также возможно поочередное или одновременное распыление материалов с двух мишеней. Это позволяет получать оптимальный состав пленок с определенными свойствами.

Кондиционирование материала мишени перед нанесением покрытий имеет большое значение для качества оптических пленок и для воспроизводимости в производстве. Это приводит к двум типам установок:

однокамерная установка, в которой имеется возможность при каждой загрузке новой партии подложек заново кондиционировать мишени методом предварительного их распыления на экран;

шлюзовая установка, в которой мишени постоянно находятся при одинаковых вакуумных условиях, где наносятся покрытия, а подложки вводятся через шлюзовую камеру.

Оба типа установок позволяют наносить оптические покрытия на крупногабаритные подложки как из стекла, так и из полимерных материалов. Используемая элементная база, безмасляные средства откачки, вертикальное расположение подложек, пре-

цизионная система газонапуска, применение ионных источников позволяют получать безупречные оптические покрытия на подложках размером до 1200 x 2000 мм.

Технические характеристики
шлюзовой установки

Габаритные размеры обрабатываемых изделий, мм, не более	1200x2200
Количество распылителей, шт.:	
магнетронных	3
ионных	2
Толщина наносимой оксидной пленки, мкм	от 0,1 до 1,0
Отклонение толщины оксидной пленки от номинала, %	5—10
Рабочий ток, А, не более:	
магнетронного распылителя	50
ионного источника	1
Количество напыляемых материалов в одном цикле, шт.	от 1 до 3
Состав вакуумной камеры	шлюз загрузки, рабочая камера, шлюз выгрузки
Мощность, потребляемая установкой, кВт, не более	50

Отличительной особенностью оборудования является применение ионных источников, нечувствительных к реактивному газу [3, 4].

Перед нанесением покрытий производится ионная обработка полимерных пленок в кислородсодержащей среде. При окислении поверхности подложки наблюдается повышение ее адсорбционной активности и формируется диэлектрическая фаза с более высокой плотностью зародышей. При этом происходит увеличение адгезии диэлектрической пленки к полимерной основе. При ионной обработке происходит образование электретьной структуры под действием электрических полей вследствие перераспределения индуцированных и адсорбированных в поверхностных слоях электрически заряженных частиц плазмы. Полимерная пленка после обработки ионным источником сохраняет активность до 6 месяцев. Однако если активированную полимерную пленку подвергнуть термообработке, то в результате теплового движения макромолекул происходит разрушение электретьной структуры и потеря поверхностной активности.

Анализ результатов исследования показывает, что ионная обработка поверхности подложек перед напылением оптических покрытий в едином технологическом цикле позволяет в 1,5—2,0 раза повысить адгезионную прочность слоев по сравнению со слоями, полученными по стандартным технологиям, включающим температурный нагрев до 300 °С и нанесение адгезионных слоев.

Ионный источник может работать одновременно с магнетронным распылителем, что позволяет изготавливать диэлектрические пленки со значительно сниженной адсорбцией. Реактивные методы с активированным кислородом воздействуют только на адсорбционную характеристику, но не на плотность упаковки. Если же во время нанесения покрытий подложку бомбардировать нейтральными или реактивными ионами, то получают оптические слои с улучшенной адгезией, с уменьшенным напряжением в слоях и с повышенной плотностью упаковки и, тем самым, со сниженной склонностью к восприятию водяного пара.

Кроме состава газа, определенную роль при распылении играет также удельная мощность, т. е. поверхностная нагрузка мишени. На рис. 1 на примере осаждения SnO_2 показано, что показатель преломления пленки n в видимой области спектра выше, если работать с более высокой мощностью, в данном случае 17 Вт/см по сравнению с 8 Вт/см².

На рис. 2 показана зависимость скорости распыления олова от соотношения давления кислорода PO_2 к общему давлению газа $P_{\text{общ}}$ в камере напыления. Область резкого снижения скорости напыления, то есть, переход образования от металлического к окисному слою лежит при $P > 0,4$ и практически не изменяется при дальнейшем увеличении P .

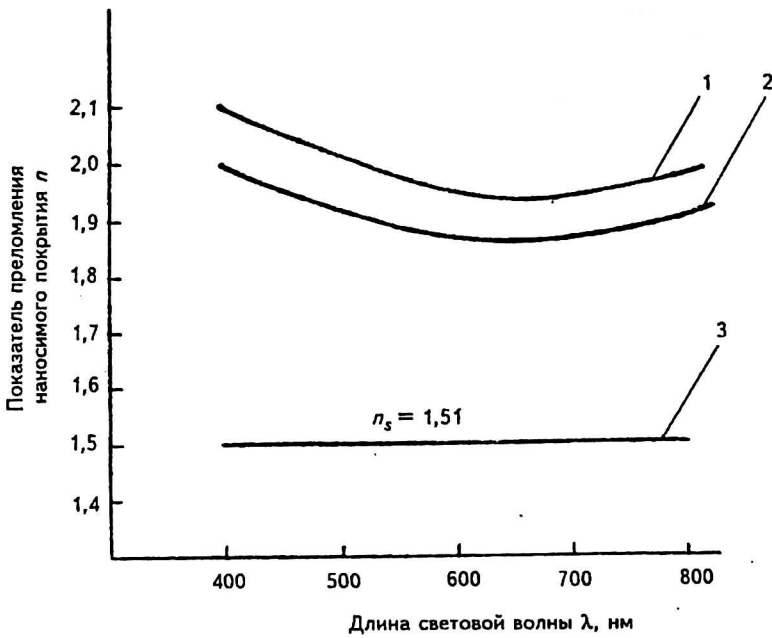


Рис. 1. Зависимость показателя преломления оптической пленки n от удельной мощности мишени магнетрона:
1, 2 — удельная мощность соответственно 17 и 8 Вт/см²; 3 — показатель преломления подложки

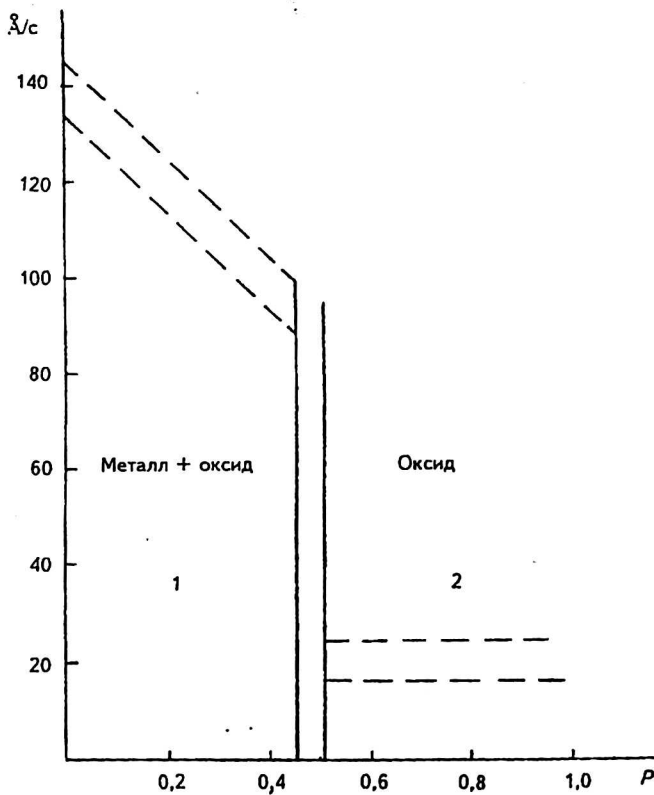


Рис. 2. Зависимость скорости распыления парциального давления кислорода

$$\text{к общему разрядному давлению } P = \frac{P_{O_2}}{P_{\text{общ}}}$$

1 — зона распыления металла и оксида; 2 — зона распыления оксида

При сравнимых условиях для распыления SnO_2 , TiO_2 и окиси индия In_2O_3 при расстоянии до мишени 50 мм и удельной мощности 10 Вт/см получены результаты, приведенные в таблице.

Материал	Скорость распыления, Å/с	$\rho = \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{общ}}}$	$\lambda = 633 \text{ нм}$
SnO_2	20	0,6	2,04
TiO_2	14	0,2	2,17
In_2O_3	180	0,2	2,13

Для оптических элементов важное значение имеет уменьшение потерь на отражении, так как их прозрачность значительно уменьшается при наличии отражающих поверхностей. Так, например, каждая сторона лишенного поглощения оптического элемента с показателем преломления 1,576 отражает 5 % падающего света. Это означает, что прозрачность линзы составляет 90 %. Потери же оптической системы, состоящей из четырех — шести линз, могут достигать 50 % падающего на нее света.

Уменьшение отражения достигается нанесением на поверхности оптических систем тонких диэлектрических пленок. С помощью многослойных пленок удается в большом спектральном диапазоне почти полностью устранить отражение. Для трехслойной тонкопленочной системы при просветлении чаще всего выбирается следующая последовательность толщин пленок:

$$\frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda}{2} - \frac{\lambda}{4}, \text{ где } \lambda \text{ — длина волны падающего света.}$$

При этом должно выполняться условие

$$n_3^2 n_s = n_1^2 n_2,$$

где n_s — показатель преломления подложки;

n_1 — показатель преломления первой напыленной пленки;

n_2 — показатель преломления второй пленки;

n_3 — показатель преломления последней напыленной пленки, граничащей с воздухом.

Показатель преломления средней пленки n выбирается свободно и оказывает влияние в основном на ход кривой пропускания или отражения в зависимости от длины волны. Обычно n_2 выбирается в пределах 1,7—2,1, а $n_1 = 1,5$ —1,7 для подложек с $n_s = 1,51$.

Предпочтительным является просветляющее интерференционное покрытие, изображенное на рис. 3 для оптических элементов с показателем преломления 1,45—1,8, состоящее из четырех диэлектрических слоев с чередующимися высоким и низким показателем преломления, причем слой, граничащий с воздухом, выполнен из материала с низким показателем преломления [5]. Оптические толщины слоев, считая от воздуха, выбраны из соотношения:

$$n_1 d_1 = 0,455 \quad n_2 d_2 = 3,76 \quad n_3 d_3 = 3,76 \quad n_4 d_4 = 0,25 \lambda_0,$$

где n_1, n_2, n_3, n_4 — показатели преломления слоев 1-го, 2-го, 3-го, 4-го соответственно;

d_1, d_2, d_3, d_4 — геометрические толщины слоев;

λ_0 — длина волны, соответствующая середине просветляемого диапазона.

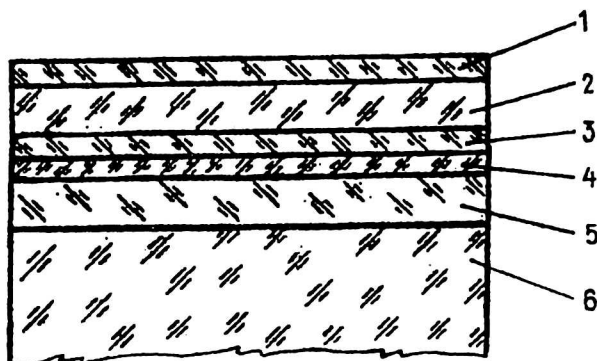


Рис. 3. Схема нанесения просветляющих слоев:

1, 2, 3, 4 — просветляющие диэлектрические слои; 5 — оптический элемент; 6 — подложка

Диапазон просветления равен $(0,75-1,25) \lambda_0$. Для показателей $n_1 = n_3 = 1,46$ и $n_2 = n_4 = 2,6$ максимальная геометрическая толщина второго слоя составит около $0,11$ мкм, а остальных слоев — от $0,014$ до $0,094$ мкм. При этом интегральный коэффициент остаточного отражения просветленных оптических деталей в области спектра $400-700$ нм составит $0,4-0,5$ %. Расчет на ЭВМ показал, что допуск на геометрические толщины слоев и показателей преломления в пределах ± 10 % не оказывает существенного влияния на интегральный коэффициент остаточного отражения.

Для одного оптического элемента, когда достаточно иметь интегральный коэффициент остаточного отражения в пределах $0,8-1,0$ % возможно применение просветляющего покрытия из двух слоев с четвертьволновыми пленками $\frac{\lambda}{4}$. Так, для опти-

ческого элемента с показателем преломления $2,05$ можно наносить пленки с показателем преломления $1,46$ и $2,05$. При этом для видимой области спектра геометрическая толщина верхнего слоя с $n = 1,46$ составит $0,1$ мкм, а в качестве нижнего слоя используется сам оптический элемент. Интегральный коэффициент остаточного отражения достигает $0,8$ %.

Отработана технология изготовления пленок объемного видения для экранов приемников телевизионного изображения. Пленка объемного видения представляет собой полиамидную пленку толщиной от 40 до 150 мкм, на которую с помощью магнетронного распыления металлов в аргонокислородсодержащей среде и специально разработанной маски наносятся периодические оптические элементы. Оптические элементы раstra выполнены с переменным радиусом кривизны по закону периодической функции.

Технология изготовления пленок объемного видения реализуется по схеме, представленной на рис. 4. На подложку, изготовленную из полиамидной пленки, через маску в аргонокислородсодержащей среде с помощью магнетронного распылителя 4 наносится оптическое покрытие по закону периодической функции.

В магнетронном распылителе использована мишень из олова, что позволило наносить оксид олова с показателем преломления до $2,05$.

Для дополнительного расширения технологических возможностей изменения показателя преломления наносимого оптического покрытия можно производить распыление поочередно или одновременно двух материалов, используя для этого магнетронный распылитель 6 с мишенью 7.

После получения на подложке периодических оптических элементов раstra на них нанесено просветляющее покрытие, состоящее из одного диэлектрического слоя с показателем преломления $n = 1,46$. Для этой цели использован второй магнетронный распылитель с мишенью.

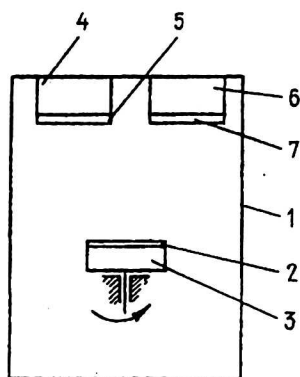


Рис. 4. Схема изготовления оптических элементов:
1 — вакуумная камера; 2 — подложка; 3 — маска;
4 и 6 — магнетронные распылители; 5 и 7 — мишени

Полученная подложка с периодическими оптическими элементами растра используется в качестве пленки объемного видения черно-белых и цветных экранов приемников телевизионного изображения, дисплеев и стекол с рисунками.

В результате действия пленки объемного видения на единое черно-белое или цветное двухмерное изображение в правый и левый глаза наблюдателя попадают различные изображения, т. е. возникает искусственно привнесенная ди-саккомодация. Вследствие этого возникает психофизический эффект, что приводит к возникновению фантомного образа наблюдаемого изображения. Это изображение по своим параметрам подобно реальному физическому изображению, являющемуся объектом телевизионной трансляции.

Заключение

Разработанная ионно-плазменная технология изготовления оптических элементов на полимерных подложках позволяет выпускать пленки объемного видения для черно-белых и цветных экранов приемников телевизионного изображения, дисплеев и стекол с рисунками, а также линзы Френеля для увеличения изображения, светофильтры, теплозащитные экраны. Разработана оснастка и изготовлены экспериментальные образцы пленок объемного видения размером 210 x 300 и 320 x 440 мм, которые показали высокое качество объемного изображения. Применение пленок объемного видения предполагает использовать телевизионные приемники со стандартным телевизионным сигналом и не требует изменений в передающей и приемной аппаратуре в отличие от других систем стереоцветного телевидения, любая из которых требует передачи двух цветных кадров стереопары и применения для зрителей фильтров очков со специальными спектральными характеристиками. Дополнительное оснащение созданного ионно-плазменного оборудования современными средствами оптического контроля позволит организовать серийное производство оптических элементов на полимерных подложках.

Литература

1. Липин Ю. В., Рогачев А. В., Харитонов В. В. Вакуумная металлизация полимерных материалов. Л.: Химия, 1987.
2. Ройх Н. Д., Колтунова Л. Н., Федосов С. Н. Нанесение защитных покрытий в вакууме. М.: Машиностроение, 1976.
3. Волчков В. И., Еремина Л., Смольянинов В. Д., Филачев А. М. Вакуумная установка для нанесения тонкопленочных покрытий на крупногабаритные плоские подложки // Научно-технические достижения. 1996. № 3. — М., ВИМИ.

4. Волчков В. И., Еремина А. Л., Константинов В. В., Смольянинов В. Д., Филачев А. М. Высокопроизводительная вакуумная установка непрерывного действия для нанесения тонкопленочных покрытий на крупногабаритные плоские подложки // Оборонный комплекс — научно-техническому прогрессу России. 1996. № 3. — М., ВИМИ.

5. А. с. 1083144. Просветляющее интерференционное покрытие: Б. И. Агафонов и другие. БИ № 12, 1984.

ION-PLASMA TECHNOLOGY OF MANUFACTURING OF OPTICAL ELEMENTS ON SUBSTRATES FROM POLYMERIC MATERIALS

A. P. Eremin, V. D. Smolyaninov, A. M. Filachev

Research Institute for Electron and Ion Optics, Moscow, Russia

The requirements showed to vacuum ion-plasma installations and their equipment, to substrates from polymeric materials are considered with drawing optical coverings. The analysis of the factors influencing on adhesion, stehiometrija, crystal structure and parameter of refraction of an optical covering is given. The equipment and technology of manufacturing of optical elements and their enlightenment by a method of jet dispersion on substrates from polymeric materials is described. The examples of manufacturing of optical elements are given. On the developed equipment and created technology the experimental samples of films of volume vision for screens of receivers of the black-and-white and color image, displays and glasses with figures are made.