

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 23869

(13) С1

(46) 2022.12.30

(51) МПК

G 02B 1/10 (2015.01)

C 23C 16/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОСВЕТЛЯЮЩЕГО ЗАЩИТНОГО
ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ОПТИЧЕСКОГО
ГЕРМАНИЕВОГО ОКНА ИЛИ ОПТИЧЕСКОЙ ГЕРМАНИЕВОЙ
ЛИНЗЫ В ДИАПАЗОНЕ ДЛИН ВОЛН ПРОЗРАЧНОСТИ 8-12 МКМ

(21) Номер заявки: а 20200368

(22) 2020.12.18

(43) 2022.08.30

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный
университет информатики и радио-
электроники" (ВУ)

(72) Авторы: Лабунов Владимир Архи-
пович; Котов Дмитрий Анатолье-
вич; Леонович Никита Викторович;
Чекан Николай Михайлович; Акула
Игорь Петрович; Акулич Валерий
Владимирович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государствен-
ный университет информатики и
радиоэлектроники" (ВУ)

(56) CN 101066844 A, 2007.

ВУ 17461 С1, 2013.

RU 2035752 С1, 1995.

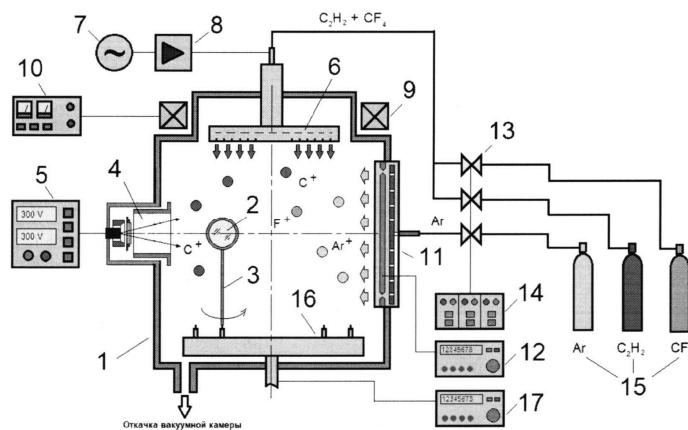
EA 034006 В1, 2019.

CN 101231352 A, 2008.

EP 0605814 A1, 1994.

(57)

1. Способ получения просветляющего защитного покрытия на поверхности оптического германиевого окна или оптической германиевой линзы в диапазоне длин волн прозрачности 8-12 мкм, при котором в вакуумной камере посредством ионно-лучевого источника с анодным слоем в течение 30 мин осуществляют ионно-лучевую очистку и активацию упомянутой поверхности в режиме вращения упомянутого окна или упомянутой линзы при напряжении разряда 4 кВ и токе 150 мА, затем формируют упомянутое покрытие путем стимулированного плазмой химического осаждения из газовой фазы



Фиг. 1

ВУ 23869 С1 2022.12.30

углеродсодержащего компонента на упомянутую поверхность в две стадии, на первой из которых посредством источника импульсной катодно-дуговой углеродной плазмы в течение 15 мин формируют адгезионный подслоя на основе алмазоподобного углерода толщиной 0,1-0,15 мкм и силой адгезии к упомянутой поверхности не менее 15 Н путем осаждения из вторичной плазмы, сформированной взаимодействием первичной плазмы катодно-дугового разряда на катоде из графита с газообразным углеводородом при давлении 0,01-0,5 Па, при этом на упомянутое окно или упомянутую линзу подают асимметричный знакопеременный потенциал смещения от минус 1500 В до плюс 100 В с частотой 20-44 кГц, увеличивая энергию потока осаждающихся ионов углерода и снимая положительный заряд, накапливающийся на поверхности формируемого адгезионного подслоя, а на второй стадии посредством источника индуктивно связанной плазмы высокой плотности в течение 40 мин формируют просветляющее покрытие толщиной 0,90-0,95 мкм с шероховатостью его поверхности $R_z < 0,01$ мкм путем осаждения из плазмы высокой плотности, генерируемой упомянутым источником, в среде аргон-ацетилен-хладон при мощности индукционного разряда 1000 Вт и парциальном давлении упомянутой среды 0,05-0,5 Па.

2. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что на первой и второй стадиях формирования упомянутого покрытия в качестве газообразного углеводорода выбирают соединение из ряда: алканы, ацетилен, ароматические углеводороды.

3. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что ионно-лучевую очистку и активацию упомянутой поверхности осуществляют посредством автономного ионно-лучевого источника ионов аргона с энергией потока ионов 1500 эВ.

4. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что увеличивают энергию упомянутого потока осаждающихся ионов углерода до 100 эВ.

5. Способ по любому из пп. 1-4, **отличающийся** тем, что объем хладона в упомянутой среде аргон-ацетилен-хладон составляет 15-40 %.

Изобретение относится к оптическому приборостроению, в частности к защитным и просветляющим покрытиям оптических элементов для инфракрасной (ИК) области излучения, которые могут быть использованы в системах регистрации теплового излучения от различных объектов.

На параметры оптических изделий, работающих в ИК-диапазоне длин волн, большое влияние оказывают функциональные покрытия, позволяющие существенно повысить чувствительность аппаратуры, расширить диапазон регистрируемых длин волн, а также работать в неблагоприятных условиях окружающей среды без изменения основных характеристик.

Свойства и качество просветляющего покрытия в значительной степени определяются как составом и структурой слоев, так и условиями их получения. Поэтому вопрос выбора способа получения просветляющего покрытия является важной частью создания тонкопленочного материала с необходимыми физическими свойствами.

Известен способ получения просветляющего покрытия для длин волн в диапазоне 9-11 мкм [1], включающий осаждение на поверхность оптического элемента базового покрытия BaF_2 , поверх которого наносится слой $ZnSe$, что обеспечивает просветление оптических элементов газовых лазеров, работающих в диапазоне 9-11 мкм. Покрытие фторида бария с толщиной 1,1 мкм обеспечивает низкое поглощение порядка 0,11-0,12 % излучения в указанном диапазоне длин волн. Недостатком BaF_2 является его быстрое "старение" на открытом воздухе, что приводит к существенному увеличению показателя преломления и изменению оптических характеристик изделия с покрытием. Верхний слой на основе селенида цинка с толщиной около 2,4 мкм обеспечивает защиту в условиях повышенной влажности окружающей среды. Для формирования внутреннего и внешнего

слоев применяется физическое осаждение из паровой фазы с применением оборудования электронно-лучевого осаждения, физического распыления или химического осаждения из паровой фазы.

Недостатком данного покрытия также является сложность получения оптического двухкомпонентного покрытия (BaF_2 и $ZnSe$) из-за необходимости прецизионного контроля технологических параметров и длительности процессов при электронном испарении или магнетронном распылении. Кроме того, для защиты просветляющего слоя требуется осаждение защитного слоя с толщиной в два раза больше, чем основное покрытие. Все это приводит к значительному усложнению оптической системы линза - просветляющее покрытие - защитное покрытие, а также технологии получения слоистого покрытия и повышению его стоимости.

Известен способ получения просветляющего покрытия для длин волн в диапазоне 8-12 мкм [2], включающий осаждение на поверхность оптического элемента из халькогенидного стекла с возможным добавлением серы, германия, селена или теллура, который используется вместо дорогостоящего германия, многослойного покрытия с чередованием слоев гидрогенизированного углерода и фторида магния MgF_2 . Первый слой такого покрытия формируется путем радиочастотного магнетронного распыления углеродной мишени в аргон-водородной газовой смеси. Наличие водорода приводит к формированию гидрогенизированного покрытия с низким уровнем внутренних напряжений, что позволяет предотвратить растрескивание просветляющего покрытия. Второй слой формируется из фтористого магния с показателем преломления 1,5 или менее на длине волны 10,5 мкм. Это повышает пропускание оптических элементов, работающих в диапазоне длин волн 8-12 мкм, и обеспечивает минимальное отражение излучения от поверхности линзы.

Указанный способ получения покрытия имеет следующие недостатки:

многослойность системы от четырех и более слоев с чередованием слоев гидрогенизированного водорода и слоя фтористого магния приводит к сложности контроля толщины и состава каждого из слоев;

низкая твердость верхнего (наружного) слоя из MgF_2 порядка НК 415. Это делает данное техническое решение малоприменимым для работы в условиях с высокой абразивностью и повышенной коррозионностью.

Известен способ получения просветляющего аморфного дейтерированного углеродного покрытия на подложку, пропускающую ИК-излучение [3], включающий ионное травление поверхности оптического элемента, формирование на поверхности оптического элемента покрытия плазмостимулированным химическим осаждением из газовой фазы дейтерированного метана CD_4 или дейтерированного бензола C_6D_6 . Технический результат достигается тем, что способ получения просветляющего покрытия аморфного дейтерированного углеродного а-C:D покрытия на основу, пропускающую ИК-излучение, включает внедрение тяжелого водорода в структуру покрытия до 0-1,8 ат. %, в результате чего формируется покрытие гидрогенизированного алмазоподобного углерода. Покрытие дейтеризованным аморфным углеродом позволяет добиться повышения коэффициента пропускания оптических элементов, работающих в диапазоне 8-12 мкм. Замена водорода на дейтерий в радикалах с углеродом позволяет уменьшить резонансное поглощение ИК-излучения, обусловленного тепловыми колебаниями связанного с углеродом водорода для полосы длин волн 3,2-3,5 мкм. Указывается, что покрытие из а-C:D уменьшает поглощение как для длин волн инфракрасного излучения вышеуказанной полосы, так и для диапазона длин волн 8-12 мкм. Использование тонкопленочного материала а-C:D на оптических элементах из германия позволяет получать защитные покрытия толщиной до 8,0 мкм без значительной потери энергии на поглощение.

В качестве прекурсоров получения а-C:D использовались дейтерированный метан CD_4 и дейтерированный бензол C_6D_6 .

Недостатками данного способа являются высокая стоимость исходного сырья и ограниченный доступ к нему.

Наиболее близким аналогом заявляемому способу получения просветляющего покрытия является патент [4], в котором описывается антиотражающее покрытие на основе алмазоподобного углерода (АПУ) и фосфида бора для ИК оптических окон и способ его получения. В данном патенте покрытия используются для повышения пропускания оптических окон из германия, сульфида цинка, селенида цинка, кремния, диоксида кремния, хлорида калия в диапазоне длин волн 3-5 и 8-12 мкм. В качестве адгезионного слоя используется фосфид бора (BP), который позволяет сохранять оптические характеристики изделий и обеспечивать приемлемую адгезию АПУ с основой при температуре работы более 100 °С. Такое решение позволяет повысить пропускание, например, селенида цинка с двухсторонним двухслойным покрытием АПУ/BP с 67 до 93 % в области длин волн 3-5 мкм. Данный материал обладает химической инертностью к водным растворам кислот и щелочей и имеет твердость 30 ГПа, сравнимую с твердостью АПУ 20-50 ГПа. В то же время указанный способ обладает рядом существенных недостатков. Для формирования слоя фосфид бора используются токсичные и дорогостоящие летучие соединения B_2H_2 и PH_3 , при разложении которых в плазмохимическом радиочастотном реакторе синтезируется необходимый материал. Для получения переходного слоя BP требуется точный подбор параметров технологического оборудования (состав смеси газов, мощность реактора, напряжение смещения), который будет изменяться в зависимости от размеров и геометрии оптических окон. Кроме того, показатель преломления BP составляет 3,1 и существенно превышает необходимые значения для просветления оптических изделий германия на уровне $n = 2$ (показатель преломления германия в спектральной области 8-12 мкм составляет 4,0). В связи с этим данный материал будет малоприменимым для указанных целей.

Технической задачей настоящего изобретения является создание способа получения просветляющего защитного покрытия германиевых окон и линз для длин волн в диапазоне 8-12 мкм, что достигается формированием на рабочей поверхности оптического элемента АПУ покрытий, обладающих хорошими адгезивными и оптическими свойствами при нанесении на такие поверхности, как монокристаллические полупроводниковые материалы и другие оптические материалы, обеспечивающего при этом высокую воспроизводимость процесса и его хорошую управляемость. Важной решаемой задачей предлагаемого способа является обеспечение необходимого функционирования просветляющих покрытий в специфических условиях: при температуре от минус 40 °С до плюс 50 °С при одновременной защите их от коррозии и абразивного воздействия.

Поставленная задача решается предлагаемым способом получения просветляющего защитного покрытия на поверхности оптического германиевого окна или оптической германиевой линзы в диапазоне длин волн 8-12 мкм, включающим очистку методом ионно-лучевой обработки поверхности оптического элемента, формирование на поверхности оптического элемента покрытия химическим осаждением из газовой фазы углеродсодержащего компонента, стимулированное плазмой, отличающимся тем, что получают защитное просветляющее покрытие в две стадии осаждения. Первая стадия заключается в формировании адгезионного подслоя на основе алмазоподобного углерода путем импульсного катодно-дугового осаждения до толщин 0,1-0,15 мкм с адгезией к германию не менее 15 Н с шероховатостью поверхности. Вторая стадия заключается в формировании просветляющего покрытия толщиной 0,90-0,95 мкм и параметром шероховатости $Rz < 0,01$ мкм из индукционно связанной плазмы в среде аргона ацетилен и хладона.

Перед нанесением адгезионного подслоя осуществляется ионно-лучевая очистка и активация поверхности германиевых окон и линз путем их перемещения в потоке ионов аргона с энергией 1500 эВ, генерируемого автономным источником с анодным слоем.

Осаждение на первой стадии формирования покрытия осуществляют из вторичной плазмы, формируемой при взаимодействии первичной плазмы катодно-дугового разряда

на катоде из графита с газообразным углеводородом в диапазоне давлений от 0,01 до 0,5 Па. Для достижения удовлетворительной адгезии покрытия к германиевой подложке во время формирования подслоя на изделие, через оснастку, подается асимметричный знакопеременный потенциал смещения от минус 1500 В до плюс 100 В с частотой от 20 до 44 кГц, приводящий к увеличению энергии осаждающихся ионизированных частиц и снятию накапливающегося на поверхности диэлектрического алмазоподобного материала положительного заряда, что позволяет избежать его повреждения из-за электрических пробоев пленки. Также импульсный разряд вызывает субимплантацию углерода в германий и их перемешивание в приповерхностном слое, что обеспечивает плавный переход от германия к покрытию и высокую адгезию углеродного слоя к подложке. Для создания покрытия на первой стадии в качестве реакционного газообразного углеводорода выбирается соединение из ряда: алканы, ацетилен, ароматические углеводороды. Малая толщина слоя и осаждение из вторичной плазмы позволяют избежать накопление сколь-нибудь значительного количества макродефектов из продуктов эрозии графитового катода импульсного катодно-дугового источника плазмы.

На второй стадии покрытие осаждается с применением плоского источника индуктивно связанной плазмы и подложкодержателя с асимметричным знакопеременным потенциалом смещения из смеси аргона и углеводорода (ацетилена) в соотношении 3:1 и при парциальном давлении в диапазоне от 0,05 до 0,5 Па. Источник генерирует плазму высокой плотности с энергией ионов 5-15 эВ, а смещение подложки, расположенной в оснастке, позволяет создать потенциал смещения для ускорения ионов до энергии порядка 100 эВ и при этом компенсирует на поверхности растущего слоя собираемый заряд, что обеспечивает формирование покрытия с заданным содержанием фазы алмазоподобного углерода. Для повышения гидрофобных свойств покрытия осуществляется добавление фторированного аморфного углерода, что является возможностью тонкой юстировки его оптических свойств путем изменения содержания фтора, в частности, для показателя преломления n установлена следующая экспериментальная зависимость от концентрации фтора C_F :

$$n = n_0 - kC_F,$$

где n_0 - показатель преломления покрытия без фтора, коэффициент пропорциональности k составляет величину 0,062. Содержание фторсодержащего газа составляет от 15 до 40 % газовой смеси. Общая толщина функционального покрытия составляет $1,0^{+0,1}$ мкм.

Заявляемый способ получения просветляющих покрытий характеризуется малыми затратами на материалы, а также реконструкцию существующих систем технологического оборудования для физического и химического осаждения покрытий из газовой фазы, увеличением экологической безопасности, созданием экономической мотивации и отказом от использования токсичных материалов-прекурсоров, повышением характеристик, надежности и гарантированной работоспособности оптических систем.

На первой стадии процесса двухстадийного осаждения покрытий происходит формирование тонкого алмазоподобного слоя с улучшенной адгезией к основе из германия, на второй стадии осаждается основное просветляющее покрытие алмазоподобного углерода требуемой толщины. Указанный двухстадийный способ формирования просветляющего покрытия реализуется с использованием вакуумного оборудования, оснащенного импульсным катодно-дуговым источником углеродной плазмы (используется на первой стадии формирования покрытия) и высокочастотным (ВЧ) источником плазмы высокой плотности, включая индукционную систему генерации плазмы углеводородов и подложкодержатель со смещением.

На фиг. 1 представлена схема осаждения просветляющего защитного покрытия.

Линза из германия (2) устанавливается в держателе линзы (3), экранирующем обратную поверхность изделия от нанесения покрытия, на позицию с планетарным вращением в вакуумной камере (1). Вакуумная камера откачивается до остаточного давления порядка 1×10^{-4} Па, и включается привод вращения планетарного типа (16) карусели. Затем для

обеспечения удовлетворительной адгезии выполняется обработка рабочей поверхности изделия ускоренными ионами аргона до 30 мин при помощи протяженного источника ионов (11) управляемым блоком питания ионного источника (12) при давлении аргона в вакуумной камере порядка $1,5 \times 10^{-2}$ Па, энергии частиц в диапазоне 1000-1500 эВ и магнитном поле порядка 0,5-1 Тл, которое формируется с помощью электромагнитной катушки (9), напряжение на которую подается блоком питания катушки (10). После чего выполняется формирование адгезионного слоя толщиной порядка 80-100 нм с использованием источника импульсной катодно-дуговой плазмы углерода (4) управляемым блоком питания импульсного источника плазмы (5) в атмосфере углесодержащего газа при следующих параметрах: давление технологического газа (15), устанавливаемое газовыми натекателями (13) с помощью блока управления натекателями (14), порядка 0,05 Па, напряжение разряда 300 В, емкость разрядной батареи конденсаторов 2000 мкФ, асимметричный знакопеременный потенциал смещения, подаваемый с блока опорного напряжения (17) от минус 1500 В до плюс 100 В с частотой от 20 до 44 кГц, частота следования разрядных импульсов 2 Гц, число разрядных импульсов 3000.

Благодаря высокой энергии ионов углерода порядка 50-70 эВ в плазме импульсного катодно-дугового разряда они эффективно проникают в приповерхностный слой основы, способствуя тем самым образованию прочной адгезионной связи. С точки зрения формирования прочной адгезионной связи между слоем и основой наибольший интерес представляют профили распределения углерода в основе из германия, являющиеся количественной мерой эффективности перемешивания углерода и германия, при том или ином напряжении смещения.

На фиг. 2 представлено распределение химических элементов на границе раздела германий - адгезионный слой при напряжении смещения 0 В (а) и 1,5 кВ (б), полученное при помощи спектрометра с тлеющим разрядом GD-Profilер 2.

В таблице приведены данные по глубине переходной зоны в зависимости от параметров осаждения.

Значения глубины переходной зоны

Напряжение смещения, В	0	-1000	-1500	-2000	-2500
Глубина переходной зоны, нм	62	65	133	121	102

Из анализа приведенных данных следует, что эффективное перемешивание химических элементов в приповерхностном слое под действием потенциала смещения происходит при его отрицательном значении по модулю 1500 В. При дальнейшем увеличении абсолютного значения потенциала смещения эффективность перемешивания уменьшается в результате разогрева основы и увеличения скорости релаксационных процессов, так как данные значения концентрации углерода в приповерхностном слое значительно превышают его равновесную растворимость в германии.

После осаждения адгезионного слоя выполняется формирование просветляющего слоя толщиной порядка 900-950 нм с использованием источника индуктивно связанной плазмы высокой плотности (6) на фиг. 1, ВЧ-генератора 13,56 МГц (7) и устройства согласования (8) в смеси рабочих газов аргон-ацетилен. Для получения АПУ покрытий использовались ацетилен чистотой 99,5 % и аргон чистотой 99,9 %. Процесс осаждения покрытия проводится при следующих параметрах: давление смеси рабочих газов порядка 0,5 Па, мощность индукционного ВЧ-разряда 1000 Вт при частоте 13,56 МГц, смесь рабочих газов аргон-ацетилен в объемной пропорции 3:1, мощность ВЧ-смещения на держатель линзы 100 Вт, ток соленоида 1,1 А. Формирование просветляющего покрытия требуемой толщины идет в течение 40 мин.

Сравнение результатов испытаний предложенного способа получения просветляющих покрытий германиевых окон и линз для длин волн в диапазоне 8-12 мкм и прототипа сви-

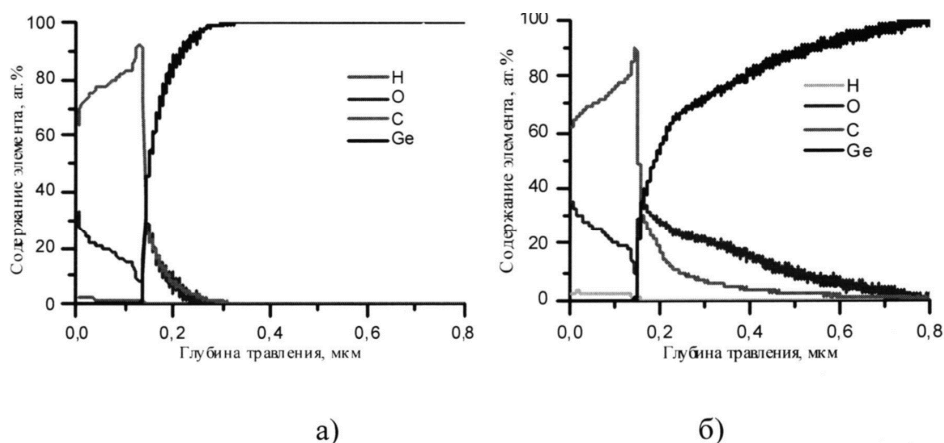
детельствует в пользу предложенного технического решения, которое решает поставленную техническую задачу.

На фиг. 3 представлены результаты измерения оптического отражения покрытия в диапазоне длин волн 8-12 мкм (а) и пропускания в диапазоне длин волн 8-12 мкм (б) полученного покрытия, измеренные при помощи спектрофотометра Photon RT. Германиевая линза с предлагаемым покрытием демонстрирует существенно лучшие оптические характеристики, чем чистый германий.

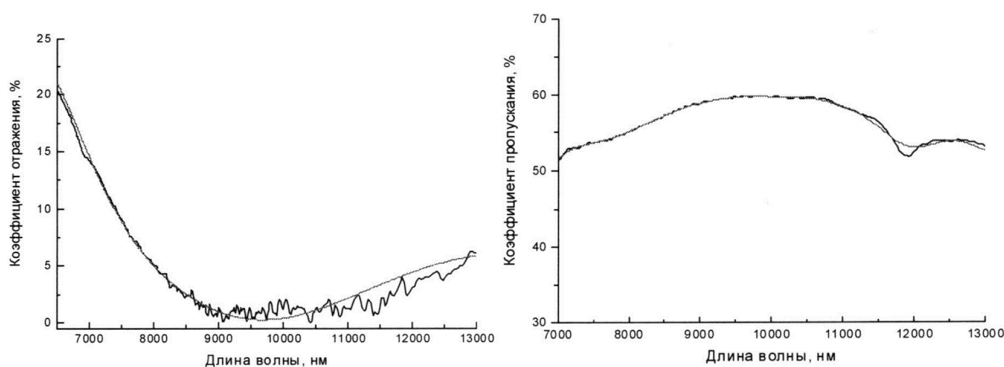
На фиг. 4. представлены результаты испытаний просветляющих покрытий методом индентирования с адгезионным слоем (б) и без него (а) к основе германия. Испытания на адгезию покрытия к основе из германия проводились с использованием метода скретч-тестирования при латеральном перемещении индентора с возрастающей на него нормальной нагрузкой в заданном диапазоне. В качестве индентора использовался стандартный наконечник Роквелла, изготовленный из алмаза, с радиусом закругления при вершине 0,2 мм. Адгезионная прочность системы "покрытие-подложка" характеризуется критической нагрузкой L_c , при которой происходит отслоение покрытия от основы. Значение L_c определяется из анализа оптического изображения при увеличении $20\times$ участка поверхности покрытия после проведения испытаний. Можно видеть, что наличие адгезионного слоя существенно улучшает силу сцепления просветляющего покрытия с основой из германия. Это подтверждается ростом значения L_c с 5,5 до 11,0 Н.

Источники информации:

1. WO 1998058280A1.
2. US 2017160436.
3. US 2006154073.
4. CN 101066844A.

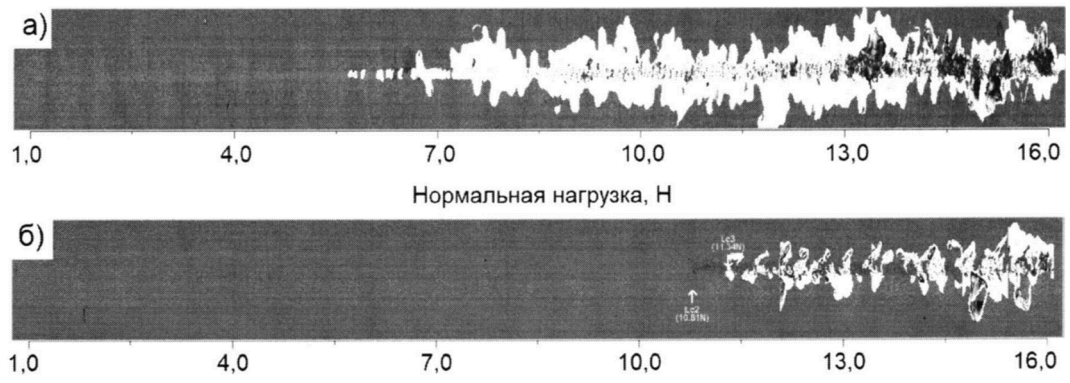


Фиг. 2



Фиг. 3

BY 23869 C1 2022.12.30



Фиг. 4