

Лекція 25. Покриття оптичних поверхонь

1. Типи покрить і їхнє призначення

На заломлюючі і поверхні деталей, що відбивають, наносять тонкі прозорі плівки різних речовин (металів, діелектриків, напівпровідників, органічних і кремнійорганічних полімерів і ін.). З їх допомогою змінюють оптичні, хімічні й електричні властивості деталей. По призначенню покриття розділені на кілька типів.

Відбивальні (дзеркальні) покриття відбивають від поверхні падаючий на неї світловий потік; характеризуються коефіцієнтом відбивання ρ .

Світлоділильні (напівпрозорі) покриття ділять падаючий на поверхню світловий потік на відбитий і минаючий; характеризуються відношенням коефіцієнтів відображення і пропускання ρ/τ і коефіцієнтом поглинання світла деталлю.

Просвітлюючі покриття, збільшують потік минаючого світла за рахунок зменшення відбиття на границі розділу середовищ з різними показниками заломлення; характеризуються залишковим коефіцієнтом відбиття ρ .

Фільтруючі інтерференційні і нейтральні покриття перемінної щільності призначені для виділення з падаючого світлового потоку визначеної області спектра чи його рівномірного ослаблення по всьому спектрі. Ці покриття характеризуються коефіцієнтом пропускання τ_λ чи відбиття ρ_λ при даній довжині хвилі, шириною спектрального інтервалу на половині максимуму пропускання $\delta_{\lambda 0,5}$.

Захисні покриття підвищують хімічну стійкість поверхонь деталі чи покрить інших типів, збільшують їхню поверхневу міцність.

Струмопровідні покриття охороняють деталі від обмерзання, запотівання, знімають накопичені електростатичні заряди.

Поляризуючі покриття дозволяють одержати лінійно поляризоване світло у вузькій області спектра; характеризуються ступенем поляризації минаючого і відбитого світлового потоку у визначеній ділянці спектра.

До числа властивостей, що характеризують покриття, крім оптичних відносяться хімічна і корозійна стійкість, механічна і термічна міцність.

Кожен тип покриття має кілька різновидів, що відрізняються матеріалом плівки, способом її нанесення, захисту і т.п. У залежності від цього плівки мають різні властивості.

Тип і різновид покриття вибирають у залежності від матеріалу деталі, вимог до неї, умов експлуатації й ін.

Способи нанесення покрить розділяють на хімічні і фізичні. Хімічні засновані на реакціях, що протікають у плівкоутворювальних речовинах на поверхні деталі чи при їхній взаємодії з останньою. До них відносяться травлення (Т), осадження з розчинів плівкоутворювальних речовин (Р), обробка в парах і газах (Г), електроліз (Е), нанесення розплаву (Н), нанесення кистю чи пульверизатором (П). Фізичні способи засновані на випарі і конденсації речовин у вакуумі, у тому числі випар (І), катодне розпилення (ДО), випар за допомогою електронного нагрівання (ІЕ).

2. Позначення покрить

Усім типам покрить привласнені умовні символи (Таблиця 25.1), плівкоутворювальним матеріалам – умовні номери (Таблиця 25.2), а способам нанесення відповідні буквені знаки. На кресленнях оптичних деталей покриття позначають декількома послідовно записуваними знаками: символ типу покриття – скорочена назва – номер, матеріалу плівки – спосіб її нанесення. При позначенні покрить, що складаються з двох, трьох і більшого числа шарів, указують матеріал і спосіб його нанесення послідовно для кожного шару.

Таблиця 25.1

Тип покриття	Скорочене найменування	Позначення на кресленні	Тип покриття	Скорочене найменування	Позначення на кресленні
Дзеркальні: Зовнішні	Дзеркальн.		Фільтри	Фільтр.	
Задні.	Дзеркальн.		Захисні	Захисн.	
Світлоділильні (напівпрозорі)	Світлоділил.		Струмопровідні (обігрівальні)	Струмопров. (чи обігрів.)	
Просвітлюючі	Просвітл.		Поляризуючі	Поляриз.	

Таблиця 25.2

Матеріал	Умове позначення	Спосіб нанесення і його умове позначення	Матеріал	Умове позначення	Спосіб нанесення і його умове позначення
Алюміній	1	Випарювання в вакуумі (И)	Срібло азотнокисле	25	Осадження з гідролізуючих розчинів (Р)
Золото	2		Торій азотнокислий	30	
Нікель	4		Кремнієвий ефір	43	
Палладій	5		Титановий ефір	44	
Срібло	8		Суміш титанового и кремнієвого ефірів	45	
Хром	9		Мідь	3	Електроліз (Е)
Титан	15		Палладій	5	
Стронцій фтористий	18		Фосфорнокислий аммоній	21	
Магній фтористий	24		Азотна кислота	61	Травління (Т)
Сурма трисерниста	27		Уксусна кислота	63	
Цинк сернистий	29	Нанесення розплаву (Н)	Лак бакелітовий	72	Кисттю, пульверизатором (П)
Моноокис кремнію	31		Лак бутерально-бакелітовий з наповнювачем	75	
Парафін	84				
Воск	85				

3. Хімічні способи нанесення покритть

Травлення – спосіб утворення плівки, заснований на хімічній взаємодії скла з водою чи водними розчинами кислот. У результаті травлення з поверхневого шару витягаються всі розчинні компоненти, і залишається тонка плівка кремнезему, показник заломлення якої $n_e = 1,44 \div 1,45$. Основну роль у процесі виконують рухливі іони водню. У воді їхня концентрація, у якій концентрація іонів водню більше, відповідно зростає і швидкість росту плівки. Час досягнення нею визначеної товщини залежить від хімічної стійкості скла, умов процесу і може складати від декількох хвилин до сотень годин. Показник заломлення плівки $n_{пл}$ менше, ніж у всієї маси скла $n_{ст}$, тому плівка являє собою одношарове просвітлююче покриття. Цілком усунути відбиття світла даної довжини хвилі λ вона може при оптичній товщині $n_{пл} h_{пл} = \frac{1}{4} \lambda$ і показнику заломлення $n_{пл} = \sqrt{n_{ст}}$. Остання умова здійсненна лише для скла з $n_e = 1,9 \div 2,0$, для інших у залежності від величини n_e відбиття може бути лише зменшено. Так у скла з $n_e = 1,71 \div 1,75$ воно знижується до 15%, а у скла з $n_e = 1,51 \div 1,52$ до 50% від вихідної величини. Технологія утворення покриття складається з підготовки поверхні, її травлення, сушіння і контролю. Рівномірність товщини і швидкість утворення плівки залежать від чистоти поверхні, тому попередньо її обробляють 0,5н розчином лугу (NaOH).

Травлення виконують у водних розчинах кислот, концентрація яких визначається хімічною стійкістю скла. Найчастіше використовують 0,1 н розчин оцтової кислоти, який хоч і утворить плівку повільніше, ніж сірчана чи азотна кислоти, але не такий летючий і агресивний до апаратури, менш шкідливий для виконавця. Після одержання плівки необхідної товщини деталь промивають і сушать. Товщину плівки контролюють безпосередньо чи в процесі травлення (по зміні інтерференційного фарбування), чи виміром пропускання (відбиття) світла готовою деталлю. Товщина і показник заломлення таких плівок при зберіганні не міняється. Після старіння вони мають найвищу (нульову) групу міцності, стійкі у воді, кислотах, органічних розчинниках.

Поверхнева плівка кремнезему, що утворилася в результаті травлення, разом з ефектом просвітління виконує захисну роль, утруднюючи дифузію пари води, всередину скла, і охороняє його тим самим від подальшого руйнування. Ступінь захисту залежить від хімічної стійкості скла. У скла, що містить у своєму складі мало Si_2 і багато оксидів таких, наприклад, як B_2O_3 , Ва, Рb, які утворюють легкорозчинні і гідролізуємі з'єднання, плівка має великі пори і захисну дію практично не робить.

До недоліків даного способу нанесення покриттів відносяться можливість відновлення подряпин, закритих продуктами зносу скла, великий час росту плівки на хімічно стійкому склі, необхідність зміни режиму травлення для скла різних марок і ін. Просвітлюючі плівки, наносять травленням у тих випадках, коли не можна використовувати інші способи їхнього утворення (деталі великих чи розмірів складної форми). На деталі, що склеюються, плівку наносять до їхнього з'єднання.

Плівкоутворювальні розчини являють собою розчини гідролізуючих з'єднань. Утворення плівок – це процес поступової зміни хімічного складу вихідної речовини. Зміни відбуваються в розчині в стадії формування плівки на поверхні скла і при термообробці. Здатність утворювати стабільні плівки мають переважно вищі оксиди елементів типу R_2O_3 , RO_2 , R_2O_5 . Як плівкоутворювальні з'єднання використовують ефіри ортокислот, розчини деяких неорганічних з'єднань у спирто- і ацетоноводних сумішах, мономери і полімери кремнійорганічних з'єднань. Міцність зчеплення плівки з підкладкою залежить від природи матеріалу підкладки, речовини плівки, її товщини, структури поверхні підкладки, її температури в процесі нанесення плівки і при термообробці, відносній вологості і температури повітря приміщення й ін. Найбільша адгезія плівки до поверхні скла має місце при наявності в складі плівкоутворювальних речовин функціональних груп VIN , NH_2 , OC_2H_5 і інших, які забезпечують закріплення плівок за рахунок хімічних зв'язків.

З розчинів гідролізуючихся з'єднань утворюють плівки всіх типів товщиною від 5 до 5000 нм, а на матеріалах, що мають високу термічну стабільність, зокрема на кремнію, до 30000 нм. Технологія утворення плівок зводиться до наступного: деталь закріплюють на вертикальному шпинделі і приводять в обертання з частотою від 2000 до 20000 об/хв (у залежності від розміру). Після підготовки поверхні (чищення, промивання) на її центр у строго дозованій кількості подають розчин плівкоутворювальної речовини. Під дією відцентрової сили розчин розтікається рівномірним шаром. Товщину плівки регулюють кількістю розчину, його концентрацією, в'язкістю і змістом води, швидкістю обертання деталі.

Піроліз полягає в обробці поверхні деталі парами солей металів, напівпровідників, кремнійорганічних з'єднань, що розкладаються при нагріванні. Цим способом наносять струмопровідні і захисні покриття. Установка для нанесення струмопровідних плівок (Мал. 25.1) являє собою шахтну електричну піч 1 з нагрівачем 2. У піч входить вал 3 із тримачем деталі 4. У нижній частині печі на відкидному кронштейні укріплений пек-випарник 5 нагрівач 6 і тигель 7 для речовини, що випаровується, 8. Для нанесення плівки деталь закріплюють у тримачі і нагрівають обидві печі. По досягненню тиглем температури, що відповідає температурі розкладання випаровуваної речовини, відкривають шибер 9, що відокремлює пек-випарник від печі-нагрівача, і пари речовини приходять у зіткнення з деталлю. Після того, як плівка одержить визначений колір, що корелює з її електричним опором, шибер закривають. Товщина плівки залежить від часу обробки парами, а електропровідність від температурного режиму печі. Процес нанесення плівки піролізом складається з послідовно виконуваних операцій: чищення поверхні деталі, її закріплення, нагрівання установки, нанесення плівки, контролю її опору, охолодження деталі і зняття з установки.

4. Фізичні способи

Термічне випаровування полягає в тім, що плівкоутворювальна речовина 1 (Мал. 25.2) разом з підкладками 2 поміщають у вакуумну камеру 3, з якої відкачують повітря через отвір 6 до $(1,3 - 0,6)10^{-3}$ Па. Речовину нагрівають до температури випару. Конденсуючись, вона осідає на поверхні підкладок, і утворює плівку. Товщину плівки контролюють у процесі випару за допомогою фотометричних пристроїв, вимірюючи пропускання і відбиття світла. Випарники 4 можуть бути встановлені у верхній, середній чи нижній частині камери в залежності від роду роботи. Їхнє число і розташування визначають виходячи з вимог до

рівномірності товщини плівки. Матеріал випарників – молібден чи вольфрам, температура випаровування, яких відповідно 2480 і 3230°C. Нагрівання випарників здійснюється електричним струмом великої сили, що надходить від боку живлення 5.

Необхідне розрідження в камері створюють відкачкою повітря послідовно двома насосами: форвакуумним (ротаційним) – приблизно до 1,3 Па і дифузійним (пароструминним) – до необхідного ступеня розрядження. Випаром наносять плівки з речовин з низькою температурою плавлення і високим тиском пари (лужних і лужноземельних металів, сульфідів, фторидів).

Процес нанесення покриттів складається з ряду послідовно виконуваних операцій: підготовки підкладок (промивання, знежирення, чищення); підготовка вакуумної камери (промивання ковпака, підковпачної арматури, завантаження випарників плівкоутворювальною речовиною, установки підкладок і ін.); відкачки вакуумної камери форвакуумним насосом до розрідження $\approx 1,3$ Па; обробки підкладок тліючим розрядом; відкачки камери дифузійним насосом до розрядження $(1,3-0,6)10^{-3}$ Па при одночасно працюючому форвакуумному насосі; прогріву речовини, що випаровується, при екрануванні підкладок заслінкою для попередження нанесення зовнішнього забрудненого шару речовини; випару речовини на поверхню підкладок; розгерметизації вакуумної камери.

Спосіб термічного випару має ряд недоліків: змінюється зміст компонентів при випаровуванні речовин складного складу утворена плівка не рівномірна по товщині при випарі речовин із крапкових джерел на поверхню значного розміру, утруднений випар тугоплавких речовин, мала міцність зчеплення плівки з підкладкою.

Катодне розпилення – процес, при якому відбувається перенос речовини катода на підкладки, що знаходяться поблизу анода. При виникненні електричного розряду в газі катод під дією іонного бомбардування руйнується. Частина осаджених атомів осаджується на підкладки, частина повертається назад у результаті зіткнення з молекулами газу.

Катодне розпилення може проводитися при постійному струмі і при перемінному струмі високої частоти. При постійному струмі в атмосфері інертного газу можна наносити тільки металеві плівки. В атмосфері активного газу одержують плівки оксидів металів. Розпиленням на перемінному струмі в необхідному середовищі можна одержувати плівки будь-яких з'єднань. Спосіб нанесення плівок у присутності невеликих кількостей активного газу називають реактивним розпиленням.

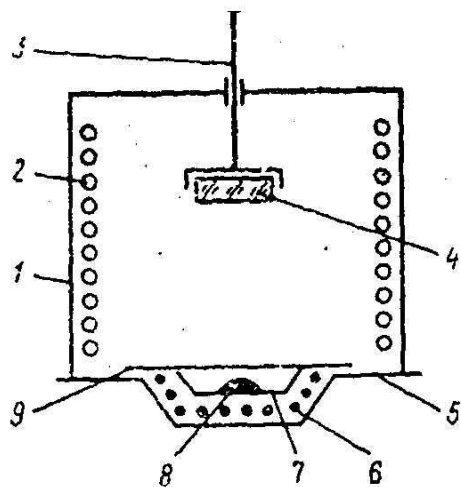
Катодним розпиленням наносять просвітлюючі, світлоділильні, фільтруючі і захисні плівки з тугоплавких металів, діелектриків, напівпровідників. Основна перевага способу –

відсутність фракційності і можливість одержання плівок, склад яких відповідає термічно і хімічно стійким з'єднанням, що необхідно для деталей приладів, які працюють в умовах підвищеної вологості і високої температури. Адгезія плівок до поверхні скла і їхня твердість вище, ніж в одержуваних термічним випаром.

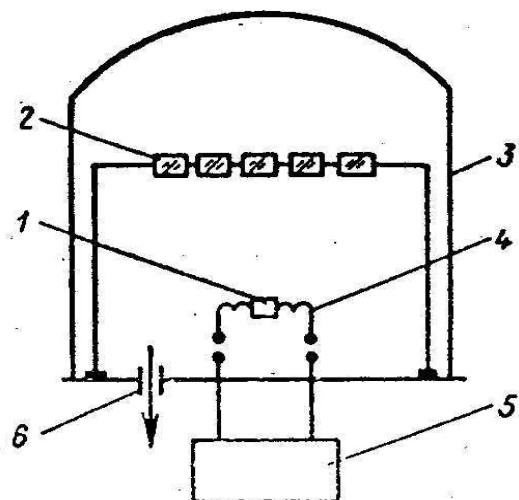
Для катодного випару використовують установки, що відрізняються від застосовуваних при термічному випарі меншою висотою камери (через невелику відстань між електродами) і підковпачним пристроєм. У вакуумній камері 1 (Мал. 25.3) розміщені анод 2, який виконує роль тримача заготовель (підкладок) 3 і катод 4 з речовини, що розпорошується. Процес ведуть при тиску в камері 0,13 Па. При подачі на катод і анод невеликої напруги від джерела живлення 5 поверхня підкладок бомбардується позитивними іонами й очищається від забруднень. Після подачі на катод негативного потенціалу в кілька сотень вольтів починається його інтенсивне бомбардування позитивними іонами. Вибиті атоми катода осаджуються на поверхні підкладок. Для одержання плівки рівномірної товщини розмір катода повинний перевищувати розмір підкладки, а форма його поверхні відповідати формі поверхні підкладки. Технологічний процес нанесення покриття катодним розпиленням близький до процесу термічного випару.

Випар речовин електронно-променевим нагріванням також використовують для одержання плівки. За допомогою електронних пучків одержують потік енергії великої концентрації потужності на порівняно малій поверхні випару (до $5 \cdot 10^8$ Вт/см²). Практично крапкове фокусування електронного пучка дозволяє одержати високу температуру і велику швидкість випаровування тугоплавких речовин. Плівки відрізняються чистотою й однорідністю складу, тому що можна уникнути безпосереднього контакту гарячої зони речовини, що випаровується, з матеріалом випарника. Легко здійснюється регулювання температури нагрівання і швидкості випару.

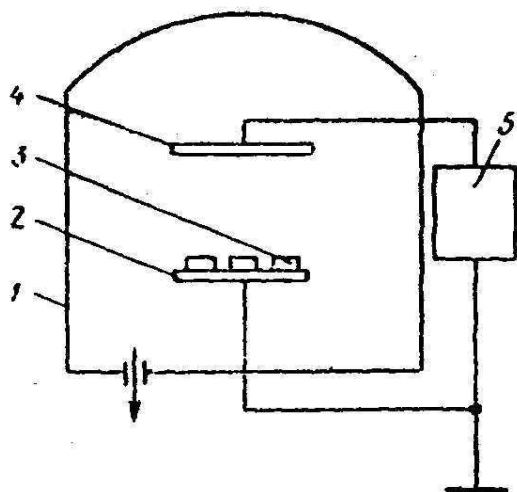
Установка (Мал. 25.4) являє собою вакуумну камеру 1, усередині якої розміщені підкладки 2, мішень 3 з речовиною, що випаровується, 4, анод 5, і катод 6. Живлення подається від джерела 7. Використовуються багатопозиційні електронно-променеві випарники, що наносять багат шарові покриття.



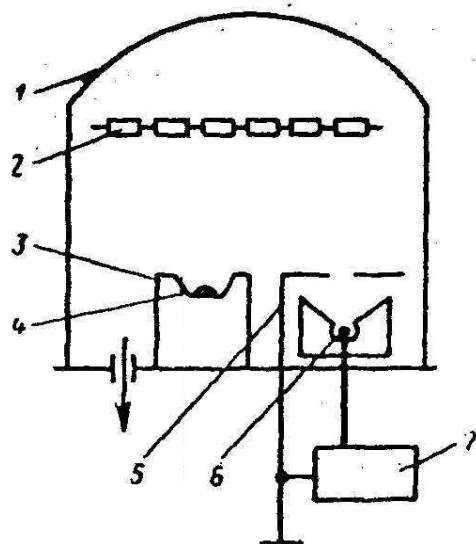
Мал. 25.1. Схема установки для нанесення плівок піролізом речовини.



Мал. 25.2. Схема вакуумної установки для термічного випару речовини.



Мал. 25.3. Схема пристрою катодного розпилення речовини



Мал. 25.4. Схема установки випаровування речовини електронно-променевим нагріванням