

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034006**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.12.18

(51) Int. Cl. **C03C 17/38** (2006.01)
G02B 1/11 (2015.01)

(21) Номер заявки
201800042

(22) Дата подачи заявки
2015.10.29

(54) КОМБИНИРОВАННОЕ ОПТИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ И СПОСОБ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ (ВАРИАНТЫ)

(43) **2018.05.31**

(56) US-A1-20140147654
US-A1-20140113083
US-A-4898790
US-A1-20150152558

(86) **PCT/BY2015/000005**

(87) **WO 2017/070769 2017.05.04**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ИЗОВАК
ТЕХНОЛОГИИ" (BY)**

(72) Изобретатель:
**Ширипов Владимир Яковлевич,
Жавнерко Геннадий Константинович,
Хохлов Евгений Александрович,
Ясюнас Александр Алексеевич,
Мысливец Александр Сергеевич,
Розель Петр Александрович (BY)**

(57) Изобретение относится к поверхностной обработке подложек нанесением покрытий, а именно к тонкопленочным технологиям. Задачей настоящего изобретения является создание простого и надежного оптического покрытия с высокими потребительскими свойствами и технологии его изготовления, пригодной для массового производства, с низкой себестоимостью. Поставленная задача в комбинированном оптическом покрытии, включающем многослойное просветляющее покрытие, образованное чередующимися слоями с высоким и низким показателем преломления, и защитное покрытие, решена тем, что между просветляющим и защитным покрытиями сформирован модифицированный адгезионный слой аморфного вещества толщиной 5-200 нм. Заявлено также два варианта способа изготовления комбинированного оптического покрытия.

B1**034006****034006****B1**

Изобретение относится к поверхностной обработке подложек нанесением покрытий, а именно к тонкопленочным технологиям. Может быть использовано для создания антиотражающих покрытий, устойчивых к загрязнению и внешним агрессивным воздействиям на поверхности дисплеев, таких устройств, как мобильные телефоны, музыкальные плееры, электронные книги, планшеты, компьютеры, банкоматы, оборудование для регистрации в аэропортах и др., а так же на поверхности линз различных оптических приборов.

Просветляющее покрытие - это однослойная или многослойная оптическая структура на поверхности оптической системы, улучшающая ее пропускную способность за счет уменьшения отражения падающего света. Такое покрытие позволяет увеличить контрастность и чёткость изображения, в частности в момент нахождения устройства под воздействием прямых солнечных лучей. Поверхности с просветляющим покрытием требуют бережного обращения, так как легко повреждаются. Загрязнения на поверхности просветляющего покрытия, такие как масло, жир, грязь нарушают работу покрытия и резко увеличивают отражение света от загрязненной поверхности, кроме этого, со временем они разрушают просветляющее покрытие. Для сохранения оптических характеристик просветляющего покрытия на его поверхность наносят защитное покрытие, которое предохраняет его от внешних агрессивных воздействий и обеспечивает возможность легкой очистки от неизбежных загрязнений. При этом защитный слой не должен нарушать работу просветляющего покрытия.

Одной из целевых ниш применения такого покрытия являются сенсорные экраны мобильных телефонов, музыкальных плееров, электронных книг, планшетов, ноутбуков, которые являются потребительскими электронными товарами массового производства. Поэтому высокая производительность технологического процесса - это обязательное требование при разработке процесса производства покрытий на сенсорные экраны перечисленных устройств.

Известен аналог, как заявленного покрытия, так и способа его изготовления, описанный в патенте США №8817376, опубликованном 26.08.2014 года. В данном источнике описано оптическое покрытие, нанесенное на прозрачную подложку, состоящее из многослойного просветляющего покрытия, на поверхности которого сформирована тонкая пленка диоксида кремния, на которую, в свою очередь, нанесено фторорганическое защитное гидрофобное покрытие.

Способ получения оптического покрытия по указанному патенту состоит в следующем: в вакууме на прозрачную подложку наносят многослойное просветляющее покрытие методом ионно-ассистированного электронно-лучевого испарения, на его поверхности этим же методом формируют пленку диоксида кремния, поверх которой из источника испарения наносят пленку защитного гидрофобного покрытия. При формировании оптического покрытия все технологические устройства располагают в одной вакуумной камере, а образцы закрепляют над ними на вращающемся сферическом куполе.

Недостатками указанного оптического покрытия и способа его изготовления являются:

низкие гидрофобные свойства покрытия: угол смачивания около 75° после 6000 циклов абразивных стираний, что свидетельствует о частичном разрушении защитного слоя, физические свойства которого должны обеспечивать угол смачивания не ниже 100° ;

дефектность формируемого покрытия, вызванная загрязнением, так как чередование слоев с различными механическими свойствами приводит к отслаиванию материалов от оснастки;

низкая производительность технологического процесса, так как из-за быстрого запыления внутрикамерной оснастки, как компонентами просветляющего покрытия, так и фторорганическими соединениями защитного гидрофобного покрытия для снижения дефектности покрытий необходимо сокращать интервалы работы установки между профилактическими чистками.

Наиболее близкий аналог, как заявленного оптического покрытия, так и способа его изготовления, описан в заявке США №2014113083, опубликованной 24.04.2014 года. В данном источнике описано оптическое покрытие, нанесенное на прозрачную подложку, состоящее из многослойного просветляющего покрытия. Поверх оптического покрытия нанесено органическое стабилизированное при повышенной температуре защитное покрытие. При этом просветляющее покрытие может состоять из чередующихся слоев с высоким $1.7 \leq n \leq 3.0$, средним $1.6 \leq n \leq 1.7$ и низким $1.3 \leq n \leq 1.6$ коэффициентами преломления, количество и толщины которых варьируются в широком диапазоне, а защитное покрытие сформировано из перфторполиэфиров (ПФПЭ) общей формулы $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{O-(CF}_2\text{-CF}_2\text{O)}_k\text{-R}$, где k-число повторяющихся звеньев цепи, а R - концевая функциональная группа, обеспечивающая фиксацию моно слоя на обрабатываемой поверхности. Способ изготовления оптического покрытия по указанному патенту включает операции: нанесение многослойного просветляющего покрытия и защитного покрытия. При этом формирование просветляющего покрытия осуществляют различными методами, например: осаждением из парогазовой фазы, стимулированным плазмой осаждением из парогазовой фазы, лазерной абляцией, термическим испарением, конденсацией из парогазовой фазы, ионно-ассистированным электронно-лучевым испарением, атомным слоевым осаждением.

Формирование защитного покрытия проводят, например: термическим испарением, осаждением из паровой фазы или атомным слоевым осаждением.

Описанное оптическое покрытие проходит температурную обработку при температуре от 60 до 200°C на протяжении промежутка времени от 5 до 60 мин на воздухе или во влажной среде с относи-

тельной влажностью RH в диапазоне $40\% < RH < 100\%$ для ускорения процесса образования связей между молекулами защитного покрытия и приповерхностным слоем.

Недостатками указанного покрытия и способа являются

низкая устойчивость защитного покрытия к внешним воздействиям, что обусловлено его нанесением непосредственно на сформированное просветляющее покрытие без его структурной модификации;

для реализации рассмотренного технологического процесса требуются большие производственные площади из-за применения установок линейного типа, где все операции, которых для реализации предлагаемой технологии требуется от 3 до 21, проводятся в отдельных технологических камерах, что увеличивает затраты на производство продукции;

высокая стоимость и большая сложность линейного оборудования, так как каждая технологическая вакуумная камера требует дополнительных средств откачки, систем подачи газа, технологических устройств и т.д.

Задачей настоящего изобретения является создание простого и надежного оптического покрытия с высокими потребительскими свойствами (просветление, гидрофобность, олеофобность, защитные свойства, включая износостойкость) и технологии его изготовления, пригодной для массового производства, с низкой себестоимостью.

Поставленная задача в комбинированном оптическом покрытии, включающем многослойное просветляющее покрытие, образованное чередующимися слоями с высоким и низким показателем преломления, и защитное покрытие, решена тем, что между просветляющим и защитным покрытиями сформирован модифицированный адгезионный слой аморфного вещества толщиной 5-200 нм.

В наиболее предпочтительном варианте реализации защитное покрытие выполнено из кремнийсодержащих перфторполиэфиров, аморфное вещество указанного комбинированного покрытия представляет собой аморфный оксид кремния, материалом слоев просветляющего покрытия, выполненных с высоким показателем преломления, является нитрид кремния, материалом слоев просветляющего покрытия, выполненных с низким коэффициентом преломления, является оксид кремния.

При выборе других органических соединений, образующих защитный слой, материал адгезионного слоя может быть выбран соответственно другой.

Чередующиеся слои просветляющего покрытия, адгезионный слой и защитное покрытие выполнены так, что они состоят из элементарных слоев толщиной от 1 до 6 мономолекулярных слоев соответствующего материала, причем модифицированный адгезионный слой имеет шероховатость, удовлетворяющую условию, что среднее квадратичное отклонение профиля меньше 2 нм.

Толщина защитного покрытия может составлять 2-20 нм.

В другом варианте реализации защитное покрытие представляет собой мономолекулярную пленку, сформированную на границе разделов жидкость-воздух.

Поставленная задача в первом варианте заявленного способа изготовления комбинированного оптического покрытия, включающем нанесение на подложку многослойного просветляющего покрытия и защитного покрытия с использованием метода осаждения из парогазовой фазы без разгерметизации в одном вакуумном технологическом процессе, стабилизацию покрытия при повышенной температуре, решена тем, что между операциями нанесения просветляющего и защитного покрытий, формируют адгезионный слой аморфного вещества методом осаждения из парогазовой фазы, стимулированного плазмой высокой плотности, с последующей модификацией травлением в плазме газового разряда и/или ионной полировкой.

В наиболее предпочтительном варианте реализации защитное покрытие выполняют из кремнийсодержащих перфторполиэфиров, в качестве аморфного вещества указанного комбинированного покрытия используют аморфный оксид кремния, при этом для получения высокого показателя преломления слои просветляющего покрытия выполняют из нитрида кремния, для получения низкого показателя преломления слои просветляющего покрытия, выполняют из оксида кремния.

Процесс нанесения каждого слоя просветляющего покрытия и адгезионного слоя может быть осуществлен в два этапа с использованием двух систем генерации плазмы при этом на первом этапе с помощью одной системы генерации плазмы наносят элементарный слой вещества, а на втором этапе с использованием другой системы генерации плазмы указанный элементарный слой окисляют или азотируют, причем указанные этапы повторяют до достижения заданной толщины формируемого слоя.

В наиболее предпочтительном варианте реализации способа изготовления комбинированного оптического покрытия защитное покрытие выполняют из кремнийсодержащих перфторполиэфиров, а в качестве аморфного вещества выбирают аморфный оксид кремния.

Модификацию адгезионного слоя травлением в плазме газового разряда осуществляют предпочтительно во фторсодержащей или хлорсодержащей плазме.

При нанесении защитного покрытия парогазовую фазу кремнийсодержащего перфторполиэфира образуют из соответствующего раствора путем испарения.

Модификацию адгезионного слоя методом ионной полировки осуществляют ионами Ag или O_2 с энергией 500-4000 эВ и дозой 0,05-1 Кл/см².

При нанесении просветляющего покрытия за один оборот носителя подложек барабанного типа на-

носят элементарный слой соответствующего вещества толщиной 2-6 мономолекулярных слоя, при нанесении адгезионного слоя за один оборот носителя подложек барабанного типа наносят элементарный слой аморфного оксида кремния толщиной не более 2 мономолекулярных слоев, а при нанесении защитного покрытия за один оборот носителя подложек барабанного типа наносят элементарный слой кремнийсодержащего перфторполиэфира толщиной один-два мономолекулярных слоя.

После окончания процесса нанесения защитного покрытия и удаления носителя подложек барабанного типа осуществляют операцию плазмохимической очистки вакуумной камеры последовательно в кислородной, затем во фторсодержащей или хлорсодержащей плазме.

Поставленная задача во втором варианте заявленного способа изготовления комбинированного оптического покрытия, включающем нанесение на подложку многослойного просветляющего покрытия с использованием метода осаждения из парогазовой фазы и защитного покрытия, стабилизацию покрытия при повышенной температуре, решена тем, что между операциями нанесения просветляющего и защитного покрытий, формируют промежуточный адгезионный слой аморфного вещества методом осаждения из парогазовой фазы, стимулированного плазмой высокой плотности, с последующей модификацией травлением в плазме газового разряда и/или ионной полировкой, а защитное покрытие формируют как мономолекулярную пленку на границе раздела жидкость-воздух в виде плотноупакованного мономолекулярного слоя, и переносят указанный мономолекулярный слой на поверхность адгезионного слоя.

Процессы нанесения каждого слоя просветляющего покрытия и адгезионного слоя могут быть осуществлены в два этапа с использованием двух систем генерации плазмы, при этом на первом этапе с помощью одной системы генерации плазмы наносят элементарный слой вещества, а на втором этапе с использованием другой системы генерации плазмы указанный элементарный слой окисляют или азотируют; причем указанные этапы повторяют до достижения заданной толщины формируемого слоя.

В наиболее предпочтительном варианте реализации второго варианта способа изготовления комбинированного оптического покрытия защитное покрытие выполняют из кремнийсодержащих перфторполиэфиров, а в качестве аморфного вещества выбирают аморфный оксид кремния.

Нанесение защитного покрытия включает формирование на поверхности дионизованной воды плотноупакованного мономолекулярного слоя кремнийсодержащего перфторполиэфира, перенос мономолекулярного слоя на поверхность адгезионного слоя, сушку подложки с комбинированным покрытием непосредственно после переноса пленки (далее - выделение пленки) и/или экспонирование поверхности защитного покрытия ИК-излучением и термический отжиг подложки с комбинированным покрытием.

Стабилизацию покрытия проводят при температуре 100-120°C.

Предпочтительно защитное покрытие выполняют из ПФПЭ с концевой триметоксисиланольной группой.

Для веществ, выбранных в качестве защитного слоя в наиболее предпочтительном варианте реализации комбинированного оптического покрытия, адгезионный слой из аморфного оксида кремния является обязательным условием. При выборе других органических соединений для защитного покрытия и адгезионный слой был бы другим. При этом слой аморфного оксида кремния может быть нанесен и на другую оптическую систему. Самое главное - модификация адгезионного слоя, которая не только влияет положительно на всю нанесенную структуру, но и обеспечивает сцепление защитного покрытия с оптическими слоями, что увеличивает долговечность покрытия.

На чертежах представлены неограничивающие примеры реализации изобретения.

Фиг. 1 - схематическое изображение комбинированного оптического покрытия.

Фиг. 2 - зависимость коэффициента отражения поверхности сенсорного экрана с просветляющим покрытием и адгезионным слоем от длины волны падающего света.

Фиг. 3 - схема размещения устройств в вакуумной технологической камере.

Фиг. 4 - зависимость угла смачивания защитного покрытия водой от количества циклов абразивного истирания.

Фиг. 5 - схема установки для нанесения защитного покрытия -мономолекулярной пленки, сформированной специальным методом на границе разделов жидкость-воздух.

Фиг. 6 - зависимость угла смачивания защитного покрытия водой от количества абразивных циклов стираний для покрытия, полученного по второму варианту заявленного способа.

На фиг. 1 представлено схематическое изображение заявляемого оптического покрытия. На прозрачную подложку 1 нанесено просветляющее покрытие, состоящее из периодически повторяющихся слоев, где за слоем 2 с высоким n коэффициентом преломления $1.7 \leq n \leq 3.0$ толщиной от 2 до 400 нм, следует слой 3 с низким n коэффициентом преломления $1.3 \leq n \leq 1.7$ толщиной от 2 до 400 нм. Количество слоев может быть выбрано в диапазоне от 2 до 200.

На поверхности просветляющего покрытия сформирован адгезионный слой 4 толщиной 5-200 нм, модифицированный травлением во фторсодержащей или хлорсодержащей плазме газового разряда и/или ионной полировкой.

Модифицированное таким образом тонкопленочное покрытие обладает хорошими адгезионными свойствами за счет активации поверхности и устойчиво к механическим воздействиям, так как механические напряжения, возникшие в просветляющем покрытии, релаксируют в модифицированном аморфном

слое. Кроме этого модифицированный адгезионный слой обладает требуемой для нанесения следующего слоя гидрофильностью и шероховатостью, при этом не ухудшает оптические свойства просветляющего покрытия.

Если модифицирование адгезионного слоя 4 не обеспечит достижения требуемых прочностных свойств, возможно его дополнительное легирование, например ионами углерода.

На поверхность модифицированного адгезионного слоя 4 нанесено защитное покрытие 5 толщиной 2-20 нм.

Защитное покрытие 5 не только стабилизирует адгезионный слой 4, но и обеспечивает комбинированному оптическому покрытию такие потребительские свойства как, гидрофобность, олеофобность и дополнительная износостойкость.

Пример 1.

В примере предлагаемой конструкции комбинированного оптического покрытия количество слоев просветляющего покрытия равно восьми. Порядок следования слоев, их толщины и коэффициенты преломления представлены в таблице. Все слои наносят последовательно, в одной вакуумной технологической камере методом осаждения из газовой фазы стимулированной плазмой высокой плотности.

Таблица

№ слоя	Индекс слоя	Материал	n	Физическая толщина [нм]
1	H	SiN _x	1,8	14,5
2	L	SiO _x	1,44	32,5
3	H	SiN _x	1,8	65,1
4	L	SiO _x	1,44	48,1
5	H	SiN _x	1,8	38
6	L	SiO _x	1,44	30,6
7	H	SiN _x	1,8	85,6
8	L	SiO _x	1,44	81,1

На поверхности просветляющего покрытия формируют адгезионный слой 4 аморфного оксида кремния SiO_x толщиной 20 нм, который подвергают модифицированию. В результате модифицирования с поверхности адгезионного слоя 4 плазмохимическим травлением во фторсодержащей плазме газового разряда и ионной полировкой стравливают 10 нм аморфного оксида кремния.

На фиг. 2 представлена зависимость коэффициента отражения полученного просветляющего покрытия с адгезионным слоем от длины волны падающего света.

В той же вакуумной технологической камере на поверхность модифицированного слоя аморфного оксида кремния методом осаждения из парогазовой фазы наносят защитное покрытие 5 толщиной ~8-10 нм из кремнийсодержащего перфторполиэфира (ПФПЭ) с концевой триметоксисиланольной группой.

Вакуумная технологическая камера 6, в которой наносят заявляемое комбинированное покрытие, выполнена в виде правильной призмы, в основании которой лежит многоугольник. В центре технологической камеры 6 на ее вертикальной оси расположен носитель 7 подложек барабанного типа, на котором закрепляют подложки.

На боковых гранях вакуумной камеры размещены фланцы с технологическими устройствами. Количество граней призмы выбирают исходя из количества устройств, необходимых для проведения технологического процесса. Кроме технологических устройств на некоторых гранях устанавливают высоковакуумные насосы 8, для обеспечения требуемого газораспределения в вакуумной технологической камере.

Для реализации высокой производительности процесса нанесения покрытий выбран метод осаждения из газовой фазы. Благодаря высокой подвижности и интенсивности процессов массопереноса, присутствующих в газовой среде, и благодаря избирательности процессов взаимодействия исходных продуктов, выбранный метод позволяет получать покрытия с высокой плотностью, равномерных и однородных по толщине, с высокой степенью чистоты. Для дополнительного инструмента воздействия на кинетику процесса нанесения покрытий и на свойства покрытий выбрана плазменная поддержка. Применение различных приемов возбуждения плазмы в реакционном объеме и управление ее параметрами позволяет интенсифицировать процессы роста покрытий, сдвигать их в область более низких температур, делает более управляемыми процессы формирования заданного микрорельефа и структуры покрытия, примесного состава и других характеристик покрытия.

Для формирования заявляемого комбинированного оптического покрытия, используют следующие технологические устройства: как минимум одну систему 9 генерации плазмы высокой плотности, ионно-лучевую распылительную систему 10 и, если напыление всего комбинированного покрытия осуществляют без нарушения вакуумного цикла, систему 11 испарения жидких реагентов. В случае нанесения комбинированного покрытия без нарушения вакуумного цикла все технологические устройства размещают в одной вакуумной технологической камере 6 и обеспечивают формирование комбинированного

оптического покрытия без разгерметизации рабочего объема.

Описанная компоновка технологического оборудования сводит к минимуму временные интервалы на загрузку-выгрузку и интервалы между операциями формирования отдельных слоев комбинированного оптического покрытия, а вращением носителя 7 подложек барабанного типа облегчают настройку равномерности нанесения покрытий.

Система 9 генерации плазмы высокой плотности - это не менее двух источников индукционного разряда 12, расположенных вертикально или в шахматном порядке, работающих на промышленной частоте 13,56 МГц. Источники 12 индукционного разряда размещают таким образом, чтобы обеспечить высокую равномерность распределения концентрации плазмы в разрядном пространстве 13 - области ограниченной защитными металлическими экранами 14 внутри вакуумной технологической камеры 6. Увеличение степени ионизации рабочего газа в зоне плазмообразования достигается за счет внешнего постоянного магнитного поля с индукцией 1 мТл. Магнитное поле формируют постоянными электромагнитами 15 расположенными снаружи камеры за источниками 12 индукционного разряда. Высокая плотность плазмы обеспечивает получение хороших оптических и механических свойств осаждаемых покрытий. Применяемый метод их нанесения позволяет наносить оптическое покрытие даже на термически чувствительные образцы, так как температура образцов в процессе всего технологического цикла не поднимается выше 100°C.

Ионно-лучевая распылительная система 10 состоит из ионного источника 16 и нейтрализатора 17. Ионный источник 16 обеспечивает бомбардировку образца ионами с энергией 500-4000 эВ. Нейтрализатор 17 испускает поток электронов, который не дает положительному заряду скапливаться на поверхности образца и обеспечивает за счет этого непрерывную ионную бомбардировку поверхности.

Система 11 испарения жидких реагентов - это устройство дозирования и подачи в паровой фазе органического соединения к поверхности образцов. Порции реагента распыляют на стенки камеры испарителя, нагретые до температуры 250-300°C, где они быстро испаряются и в парообразном состоянии переходят в зону осаждения покрытия.

Процесс формирования комбинированного оптического покрытия состоит из нескольких этапов, описанных ниже.

Загрузка.

Прозрачные подложки (экраны, линзы, стекла и т.п.) при помощи двустороннего адгезионного материала закрепляют на гранях носителя 7 подложек барабанного типа. Использование адгезионного материала для крепления образцов позволяет наносить покрытие на всю поверхность образцов без теневых участков. Производят откачку вакуумной технологической камеры 6 до давления менее 0,005 Па и запускают вращение носителя 7 подложек с закрепленными образцами внутри вакуумной технологической камеры 6.

Плазменная очистка и активация поверхности.

Перед процессом осаждения просветляющего покрытия осуществляют очистку подложек плазмой индукционного разряда для удаления молекулярных частиц, адсорбированных газов, полимерных фрагментов, паров воды, а также для атомарной активации поверхностных связей на поверхности подложки, с целью улучшения адгезии наносимого слоя. Для этого включают вращение носителя 7 подложек со скоростью 150 об/мин. Через систему газораспределения 18 в вакуумную технологическую камеру 6 подают кислород, давление доводят до 0,7-3 Па, включают систему 9 генерации плазмы высокой плотности. Обработку продолжают не менее 1,5 мин. Затем в вакуумную технологическую камеру 6 подают водород, а подачу кислорода прекращают, давление поддерживают в том же диапазоне. Очистку продолжают еще как минимум 1,5 мин. Очистка в кислородной плазме удаляет остатки органических загрязнений, а очистка в водородной плазме гидрогенизирует поверхность, пассивируя поверхностные связи. Выключают источники плазмы и прекращают подачу водорода.

Нанесение просветляющего покрытия.

Поскольку просветляющее покрытие состоит из нескольких чередующихся слоев 2 с высоким n коэффициентом преломления и 3 с низким n коэффициентом преломления, указанные слои наносят последовательно, используя метод плазмохимического осаждения из парогазовой фазы.

При одноэтапном нанесении через систему 18 газораспределения в вакуумную технологическую камеру 6 подают рабочие газы, используемые для формирования просветляющего покрытия. Давление в камере доводят до 0,5-3 Па и включают систему 9 генерации плазмы высокой плотности. Осаждают нечетный слой 2 просветляющего покрытия с высоким n коэффициентом преломления. Осаждение прекращают, выключая высокочастотный (ВЧ) источник питания (на чертеже не показан). Далее изменяют состав газовой среды и снова включают систему генерации плазмы высокой плотности. Осаждают четный слой 3 просветляющего покрытия с низким n коэффициентом преломления.

При двухэтапном нанесении слои просветляющего покрытия формируют с использованием двух систем 9 генерации плазмы высокой плотности, размещенных на разных боковых гранях технологической камеры 6. Одна из систем 9 генерации плазмы высокой плотности служит для формирования слоя вещества, например кремния, в этом случае в качестве рабочего газа используется SiH_4 , а вторая система 9 генерации плазмы высокой плотности служит для окисления сформированного слоя. Под окислением в

данном случае, имеется ввиду, любая реакция, приводящая к образованию химического соединения, например, с кислородом, азотом, селеном и т.д. При окислении или азотировании кремния, на этом этапе рабочие газы выбирают из ряда O_2 , O_3 , N_2O , N_2 , NH_3 . В результате, в просветляющем покрытии слой 2 с высоким показателем преломления сформированы из нитрида кремния, а слой 3 с низким показателем преломления - из оксида кремния.

Разделение процессов осаждения и окисления улучшает однородность формируемого покрытия.

Осаждение слоев 2 и 3 повторяют до тех пор, пока не будет сформировано просветляющее покрытие с заданными оптическими свойствами, после чего подачу реактивных газов прекращают.

Пример 2.

При осаждении слоев 2 с высоким n коэффициентом преломления используют смесь рабочих газов Ar , SiH_4 , N_2 , а для слоев 3 с низким n коэффициентом преломления - Ar , SiH_4 , O_2 . При этом плотность ВЧ мощности передаваемой плазме газового разряда составляет $\approx 0,2 \text{ Вт/см}^3$, частота вращения носителя 7 подложек составляет 150 об/мин. В результате, в просветляющем покрытии слой 2 с высоким показателем преломления сформированы из нитрида кремния, а слой 3 с низким показателем преломления - из оксида кремния.

Такая скорость вращения носителя 7 подложек с закрепленными образцами обеспечивают нанесение за один его оборот элементарного слоя толщиной около 0,15-0,5 нм, что соответствует толщине 2-6 мономолекулярных слоев и обеспечивает формирование плотного (без пор) и бездефектного покрытия с наименьшими механическими напряжениями. Такие характеристики процесса придают покрытию высокую механическую прочность и хорошие оптические свойства. Высокая плотность ВЧ мощности передаваемая плазме газового разряда позволяет проводить процесс при температуре менее 100°C , что так же снижает механические напряжения, вызванные разностью температур нанесения и рабочей температурой конечного изделия.

Осаждение адгезионного слоя.

На поверхность полученного просветляющего покрытия наносят адгезионный слой 4, используя метод осаждения из парогазовой фазы, стимулированного плазмой высокой плотности.

При одноэтапном нанесении через систему газораспределения 18 в вакуумную технологическую камеру 6 подают рабочие газы, используемые для формирования адгезионного слоя. Давление в камере поднимают до 0,5-3 Па и включают систему 9 генерации плазмы высокой плотности. Осаждение прекращают, выключая высокочастотный (ВЧ) источник питания.

При нанесении адгезионного слоя 4 в два этапа используют две системы генерации плазмы высокой плотности, размещенные на разных боковых гранях установки. Одна из систем генерации плазмы высокой плотности служит для формирования слоя аморфного вещества, например кремния, и в этом случае в качестве рабочего газа используется SiH_4 .

Вторая система генерации плазмы высокой плотности служит для его окисления. Под окислением, в данном случае, имеется ввиду любая реакция, приводящая к образованию химического соединения, например, с кислородом, азотом, селеном и т.д. В рассматриваемом примере для получения оксида кремния на втором этапе для окисления кремния рабочие газы выбирают из ряда O_2 , O_3 , N_2O .

Разделение процессов осаждения и окисления улучшает однородность формируемого покрытия.

Пример 3.

Нанесение адгезионного слоя 4 аморфного оксида кремния начинают сразу после нанесения многослойного просветляющего покрытия. Скорость вращения носителя 7 подложек сохраняют, и в технологическую камеру 6 подают рабочие газы SiH_4 , Ar , O_2 . Рабочее давление доводят до 1 Па, включают систему 9 генерации плазмы высокой плотности. При этом плотность ВЧ мощности передаваемая плазме газового разряда составляет $\approx 0,2 \text{ Вт/см}^3$. Наносят слой оксида кремния. Скорость процесса устанавливают такой, чтобы за один оборот носителя 7 подложек с закрепленными образцами наносилось не более чем 1-2 мономолекулярных слоя SiO_x . При этом покрытие "растет" плотным без механических напряжений и обеспечивается релаксация механических напряжений ниже лежащей структуры. Температура осаждения менее 100°C .

Модифицирование адгезионного слоя.

После осаждения адгезионный слой 4 подвергают модифицированию.

Одной из операций модифицирования является травление адгезионного слоя 4 во фторсодержащей или хлорсодержащей плазме газового разряда. Для этого изменяют состав рабочих газов. Вместо реактивных газов, используемых для осаждения, подают газы для травления адгезионного слоя. Давление в камере поднимают до 0,5-3 Па и включают систему 9 генерации плазмы высокой плотности, плотность мощности в разрядной области превышает $0,1 \text{ Вт/см}^3$. Стравливают поверхность адгезионного слоя 4, при этом происходит удаление частиц аморфного вещества, слабо связанных с поверхностью пленки и образованных в объеме разряда, а не на поверхности образца, и удаление инородных частиц, присутствующих на поверхности после осаждения.

Второй операцией модифицирования адгезионного слоя является ионная полировка. Выключают систему 9 генерации плазмы высокой плотности. В технологическую камеру подают Ar и O_2 через ионно-лучевую распылительную систему 10. Включают нейтрализатор 17 и ионный источник 16. Ионный

источник 16 обеспечивает бомбардировку образцов ионами с энергией 500-4000 эВ и дозой 0,05-1 Кл/см².

Обработку продолжают до тех пор, пока покрытие 4 не приобретет требуемых оптических свойств и морфологии поверхности. Шероховатость должна удовлетворять условию: среднее квадратичное отклонение профиля менее 2 нм. Отключают подачу рабочих газов, давление в вакуумной технологической камере 6 снижают до значения, не превышающего 0,01 Па.

Травление в реактивном газе обеспечивает увеличение износостойкости покрытия 4, а ионная полировка, помимо увеличения износостойкости, улучшает тактильные ощущения при использовании покрытия.

Пример 4.

После осаждения адгезионного слоя 4 аморфного оксида кремния толщиной 81 нм проводят травление его поверхности на глубину 10 нм во фторсодержащей плазме. Для этого изменяют состав рабочих газов, вместо реактивных газов, используемых для осаждения, подают газы для травления адгезионного слоя NF₃, O₂, Ar. Давление в камере поднимают до 0,5-3 Па и включают систему 9 генерации плазмы высокой плотности. Плотность мощности при этом составляет ≈0,2 Вт/см³. Стравливают поверхность адгезионного слоя 4 толщиной 8 нм. Выключают систему 9 генерации плазмы высокой плотности. Выключают подачу реактивных газов.

Подают Ar и O₂ через ионно-лучевую распылительную систему 10 и устанавливают напряжение на аноде ионного источника 3800 В. Включают нейтрализатор 17 и ионный источник 16. Стравливают ионным лучом 2 нм адгезионного слоя 4 аморфного оксида кремния, при этом одновременно происходит полировка поверхности образца. Модификацию поверхности прекращают при достижении дозы ионной обработки 0,05 Кл/см². Отключают подачу рабочих газов, давление в вакуумной технологической камере 6 снижают, как минимум, до 0,01 Па.

Нанесение защитного покрытия.

Первый способ (вариант 1).

Первый способ формирования защитного покрытия осуществляют испарением раствора органического соединения в вакууме, не нарушая вакуумный цикл.

После нанесения просветляющего покрытия с адгезионным слоем 4 образцы оставляют в технологической вакуумной камере 6 на вращающемся носителе 7 подложек барабанного типа. Включают систему 11 испарения жидких реагентов, в которую загружен в качестве рабочего вещества раствор органического соединения. На поверхности образцов формируют защитную органическую пленку 5 толщиной 10-20 нм, придающую поверхности дополнительные потребительские свойства, такие как гидрофобность, олеофобность, повышенную износостойкость.

Скорость нанесения защитного покрытия выбирают таким образом, чтобы за каждый оборот носителя 7 подложек с закрепленными образцами наносилась пленка из одного-двух мономолекулярных слоев.

При достижении заданной толщины защитного слоя 5, прекращают подачу рабочего вещества. Останавливают носитель подложек 7, производят разгерметизацию вакуумной камеры 6 и выгружают образцы с нанесенным комбинированным покрытием.

Затем образцы подвергают процессу температурной стабилизации. Пример 5

В заявленном способе нанесения защитного покрытия 5 в качестве рабочего вещества используют 1-2% раствор кремнийорганического фторсодержащего соединения Dow Corning 2634 (производитель - компания Dow Corning, США) во фторсодержащем растворителе 3M Nevec 7200. Скорость вращения носителя подложек 7 составляет 2 об/мин. Покрытие 5 толщиной 20 нм формируют в течение 1 мин. В результате, образованное на поверхности адгезионного слоя 4 защитное покрытие 5 представляет собой прозрачную защитную пленку.

Температурную стабилизацию покрытия проводят при температуре 120°C и относительной влажности воздуха 50% в течение одного часа. Температурная стабилизация обеспечивает ковалентное связывание защитного фторсодержащего покрытия с поверхностью адгезионного слоя.

Тестирование защитного покрытия на износостойкость проводят при истирании поверхности металлизированной тканью при нагрузке 1 кг на 1 см² тестируемой поверхности.

Зависимость угла смачивания для нескольких образцов от количества циклов стирания представлена на фиг. 4. Из графика видно, что угол смачивания снижается ниже 110°C только после 5000 циклов абразивного истирания.

Очистка технологической камеры после процесса нанесения комбинированного оптического покрытия.

После выгрузки готовых изделий технологическую камеру 6 подвергают плазмохимической очистке для удаления органических компонентов, оставшихся после формирования защитного покрытия, и частичного стравливания неорганических соединений с внутрикамерной оснастки.

Плазмохимическая очистка увеличивает интервалы между сервисными обслуживаниями установки. Для очистки от органических компонентов применяют обработку кислородной плазмой, а травление неорганических соединений проводят во фтор- или хлорсодержащей плазме.

Для осуществления очистки через систему газораспределения в вакуумную технологическую камеру 6 подают рабочие газы из ряда NF_3 , CF_4 , C_4F_8 , CHF_3 , O_2 , Cl_2 . Давление в камере 6 поднимают до 0,5-3 Па и включают систему 9 генерации плазмы высокой плотности. Очистку прекращают, выключая высокочастотный источник питания (ВЧ).

Пример 6.

Очистку проводят после выгрузки носителя 7 подложек барабанного типа. В технологическую камеру 6 подают рабочий газ O_2 . Рабочее давление доводят до 1 Па, включают систему 9 генерации плазмы высокой плотности. При этом плотность ВЧ мощности составляет $\approx 0,2 \text{ Вт/см}^3$. Время обработки внутренней поверхности камеры - 3 мин. После этого выключают подачу O_2 , а вместо него подают NF_3 , рабочее давление и мощность системы генерации плазмы высокой плотности остаются теми же. Очистка продолжается 10 мин. Далее выключают систему генерации плазмы высокой плотности, выключают подачу рабочих газов.

Установка готова к проведению следующего цикла описанного выше технологического процесса.

Нанесение защитного покрытия.

Второй способ (вариант 2).

Второй способ формирования защитного покрытия 5 осуществляют с разрывом вакуумного цикла, используя метод формирования мономолекулярной пленки на границе разделов жидкость-воздух. Способ включает:

формирование на поверхности деионизованной воды монослоя -плотнупакованного мономолекулярного слоя,

перенос монослоя на подложку (выделение),

сушку подложки с композиционным покрытием непосредственно после выделения пленки,

термический отжиг.

Образцы выгружают из вакуумной технологической камеры 6 и передают на конвейерную установку, предназначенную для формирования моно- и мономолекулярных пленок. При помощи установки на поверхности оптической структуры формируют защитную мономолекулярную пленку регулируемой толщины от 2 до 10 нм.

Преимущество разрывного цикла заключается в дополнительной стабилизации оптической структуры просветляющего покрытия в процессе нанесения функционального защитного слоя.

Схема конвейерной установки, предназначенной для формирования защитной мономолекулярной пленки, показана на фиг. 5. Подложки 19 в виде подложек со сформированным просветляющим покрытием и адгезионным слоем погружают в ванну 20 с деионизованной водой 21 на транспортную систему 22. Уровень, pH и состав деионизованной воды поддерживают постоянными. Одновременно на водной поверхности с помощью подвижных барьеров 23 и цилиндрического барьера 24 формируют монослой 25 - мономолекулярную пленку поверхностно-активного вещества с заданной плотностью упаковки и ориентацией молекул. Контроль плотности упаковки молекул осуществляют с помощью датчиков 26 поверхностного натяжения. Ориентация молекул при этом задается давлением в монослое за счет концентрации молекул рабочего вещества в зоне выделения монослоя, что достигается с помощью системы барьеров 23 и 24, ограничивающих площадь водной поверхности. Переносят полученную мономолекулярную пленку на адгезионный слой 4 комбинированного покрытия путем пропускания подложек 19 сквозь монослой 25. Скорость перемещения подложек задают в интервале 0.1-10 мм/с.

По мере формирования износостойкого покрытия проводят дополнительную сушку подложек 19 с комбинированным оптическим покрытием, например, за счет удаления избытка жидкости на поддоне специальной конструкции и/или дополнительным экспонированием поверхности защитного покрытия ИК-излучением.

Как и в первом варианте изготовления комбинированного оптического покрытия без нарушения вакуумного цикла, сформированное покрытие должно быть стабилизировано отжигом при определенной влажности.

Пример 7.

В качестве рабочего вещества, образующего монослой на поверхности деионизованной воды, используют 0.5% раствор ПФПЭ в растворителе 3М Nevee 7200.

Пленку перфторполиэфира наносят при поверхностном давлении 30 мН/м и скорости движения подложки 19 по транспортной системе 22 -1 мм/сек. В результате защитное покрытие 5, образованное на поверхности адгезионного слоя 4, представляет собой прозрачную пленку, невидимую невооруженным глазом.

Температурную стабилизацию проводят при температуре 120°C и относительной влажности воздуха 50% в течение одного часа.

Тестирование защитного покрытия на износостойкость проводят при истирании поверхности металлизированной тканью при нагрузке 1 кг на 1 см² тестируемой поверхности.

Зависимость угла смачивания от количества циклов стирания для покрытия, полученного по второму варианту заявленного способа, представлена на фиг. 6. Из графика следует, что сформированное описанным способом защитное покрытие обладает значительно более высокой устойчивостью к абразивным

стираниям по сравнению с покрытием, сформированным целиком в вакуумной камере без разрыва вакуумного цикла. Угол смачивания поверхности водой не снижается ниже 105° даже после 15000 циклов абразивного изнашивания.

Предложенные в изобретении варианты способа формирования комбинированного оптического покрытия обеспечивают более высокую производительность технологического процесса и позволяют формировать покрытие с эксплуатационными характеристиками лучшими, чем у аналогичных изделий, представленных на рынке. Использование плазмохимического осаждения стимулированного плазмой высокой плотности позволяет формировать оптические слои высокого качества без дополнительного нагрева образцов, сводя к минимуму механические напряжения в структуре. Дополнительная ионно-лучевая или плазмохимическая обработка уменьшает размер поликристаллов в пленке, аморфизует ее и снижает пористость, что значительно увеличивает стойкость пленки к механическим воздействиям, стабилизирует ее оптические характеристики. Пространственное разделение этапа нанесения материала и его окисления или азотирования позволяет управлять толщиной нанесенной пленки перед окислением, что в свою очередь позволяет управлять размером поликристаллов в пленке и ее свойствами.

Источники информации:

1. Патент США №8817376, опубликованный 26.08.2014 года.
2. Заявка США №2014113083, опубликованная 24.04.2014 года.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ изготовления комбинированного оптического покрытия, включающий нанесение на подложку многослойного просветляющего покрытия и защитного покрытия с использованием метода осаждения из парогазовой фазы без разгерметизации в одном вакуумном технологическом процессе, стабилизацию покрытия при повышенной температуре, отличающийся тем, что между операциями нанесения просветляющего и защитного покрытий формируют адгезионный слой аморфного вещества методом осаждения из парогазовой фазы, стимулированного плазмой высокой плотности, с последующей модификацией травлением в плазме газового разряда и/или ионной полировкой.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс нанесения каждого слоя просветляющего покрытия и адгезионного слоя осуществляют в два этапа с использованием двух систем генерации плазмы, при этом на первом этапе с помощью одной системы генерации плазмы наносят элементарный слой вещества, а на втором этапе с использованием другой системы генерации плазмы указанный элементарный слой окисляют, причем указанные этапы повторяют до достижения заданной толщины формируемого слоя.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что защитное покрытие выполняют из кремнийсодержащих перфторполиэфиров, а в качестве аморфного вещества выбирают аморфный оксид кремния.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что модификацию адгезионного слоя травлением в плазме газового разряда осуществляют во фторсодержащей или хлорсодержащей плазме.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что при нанесении защитного покрытия парогазовую фазу кремнийсодержащего перфторполиэфира образуют из соответствующего раствора путем испарения.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что модификацию адгезионного слоя методом ионной полировки осуществляют ионами Ag или O_2 с энергией 500-4000 эВ и дозой 0,05-1 Кл/см².

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что при нанесении просветляющего покрытия за один оборот носителя подложек барабанного типа наносят элементарный слой соответствующего вещества толщиной 2-6 мономолекулярных слоев.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что при нанесении адгезионного слоя за один оборот носителя подложек барабанного типа наносят элементарный слой аморфного оксида кремния толщиной не более 2 мономолекулярных слоев.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что при нанесении защитного покрытия за один оборот носителя подложек барабанного типа наносят элементарный слой кремнийсодержащего перфторполиэфира толщиной один-два мономолекулярных слоя.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что после окончания процесса нанесения защитного покрытия и удаления носителя подложек барабанного типа осуществляют операцию плазмохимической очистки вакуумной камеры последовательно в кислородной, затем во фторсодержащей или хлорсодержащей плазме.

11. Способ изготовления комбинированного оптического покрытия, включающий нанесение на подложку многослойного просветляющего покрытия с использованием метода осаждения из парогазовой фазы и защитного покрытия, стабилизацию покрытия при повышенной температуре, отличающийся тем, что между операциями нанесения просветляющего и защитного покрытий, формируют промежуточный адгезионный слой аморфного вещества методом осаждения из парогазовой фазы, стимулированного плазмой высокой плотности, с последующей модификацией травлением в плазме газового разряда и/или ионной полировкой, а защитное покрытие формируют как мономолекулярную пленку на границе раздела жидкость-воздух в виде плотноупакованного мономолекулярного слоя, и переносят указанный мономолекулярный слой на поверхность адгезионного слоя.

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что процессы нанесения каждого слоя просветляющего покрытия и адгезионного слоя осуществляют в два этапа с использованием двух систем генерации плазмы, при этом на первом этапе с помощью одной системы генерации плазмы наносят элементарный слой вещества, а на втором этапе с использованием другой системы генерации плазмы указанный элементарный слой окисляют, причем указанные этапы повторяют до достижения заданной толщины формируемого слоя.

13. Способ по п.11, отличающийся тем, что защитное покрытие выполняют из кремнийсодержащих перфторполиэфиров, а в качестве аморфного вещества выбирают аморфный оксид кремния.

14. Способ по п.11, отличающийся тем, что нанесение защитного покрытия включает формирование на поверхности дионизованной воды плотноупакованного мономолекулярного слоя, перенос мономолекулярного слоя на поверхность адгезионного слоя, сушку подложки с комбинированным покрытием непосредственно после переноса монослоя и/или экспонирование поверхности защитного покрытия ИК-излучением и термический отжиг подложки с комбинированным покрытием.

15. Способ по п.11, отличающийся тем, что стабилизацию покрытия проводят при температуре 100-120°C.

16. Комбинированное оптическое покрытие, изготовленное способом по п.1 или 11, включающее многослойное просветляющее покрытие, образованное чередующимися слоями с высоким и низким показателем преломления, защитное покрытие и адгезионный слой толщиной 5-200 нм между просветляющим и защитным покрытиями, отличающееся тем, что адгезионный слой выполнен из аморфного вещества и является модифицированным.

17. Покрытие по п.16, отличающееся тем, что защитное покрытие выполнено из кремнийсодержащих перфторполиэфиров, а аморфное вещество представляет собой аморфный оксид кремния.

18. Покрытие по п.16, отличающееся тем, что защитное покрытие выполнено из перфторполиэфиров с концевой триметоксисиланольной группой.

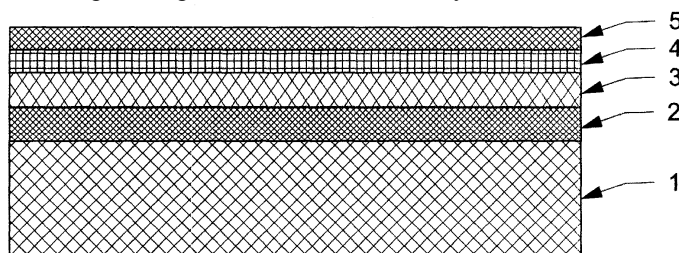
19. Покрытие по п.16, отличающееся тем, что материалом слоев просветляющего покрытия с высоким показателем преломления является нитрид кремния, а материалом слоев просветляющего покрытия с низким коэффициентом преломления является оксид кремния.

20. Покрытие по п.16, отличающееся тем, что чередующиеся слои просветляющего покрытия, адгезионный слой и защитное покрытие выполнены так, что они состоят из элементарных слоев толщиной от 1 до 6 мономолекулярных слоев соответствующего материала.

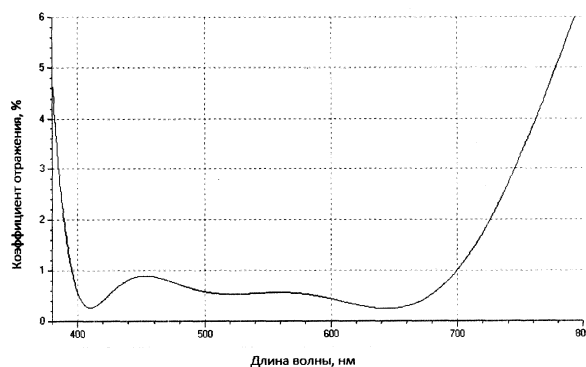
21. Покрытие по п.16, отличающееся тем, что модифицированный адгезионный слой имеет шероховатость, удовлетворяющую условию, что среднее квадратичное отклонение профиля меньше 2 нм.

22. Покрытие по п.16, отличающееся тем, что толщина защитного покрытия 2-20 нм.

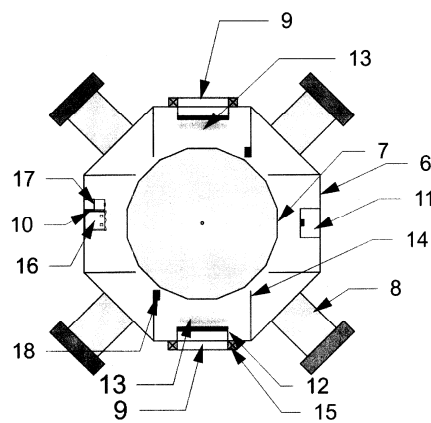
23. Покрытие по п.16, отличающееся тем, что защитное покрытие является мономолекулярной пленкой, сформированной на границе раздела жидкость-воздух.



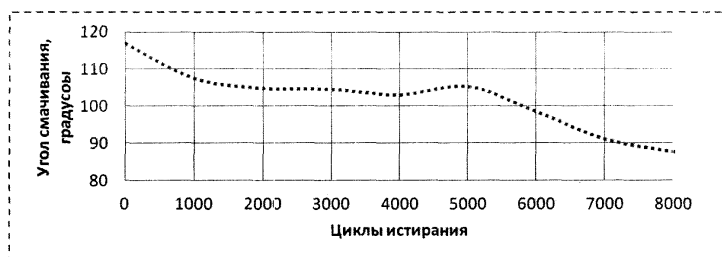
Фиг. 1



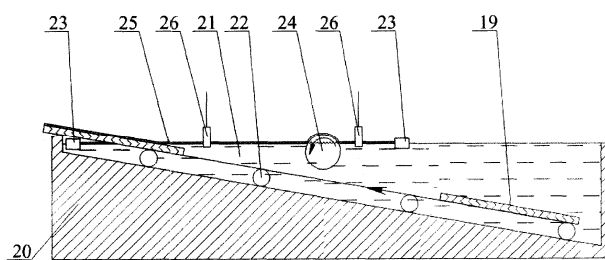
Фиг. 2



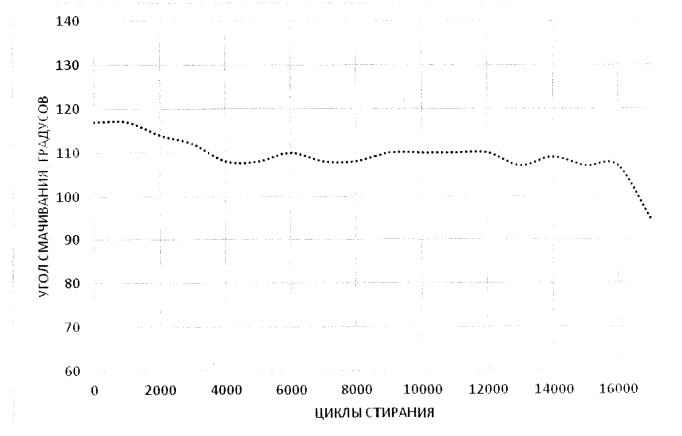
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2