

# 光涂层用的混合防潮和抗反射的等 离子体聚合薄膜

## I 绪 言

对潮湿灵敏的光学部件，特别是碱金属卤化物晶体材料，要求避免遭受到高的湿度。最近的注意力朝向涂层或者沉淀过程，以便在光学表面上产生完整无损的薄膜，它能防潮并且涂层本身应该没有显著的光谱吸收带。

几位作者、包含本文，所报导的等离子体聚合技术提供了制备无小孔、高粘附的、机械上完整无损的薄（0.5—1.5微米）聚合物膜。

等离子体聚合是一种归于利用几种放电形态中的任意一种术语，在那些形态中有肌分子（单体）受着放电或等离子体中强能量的电子的作用。强能量的电子从单体产生中间自由基、其它不带电荷的分子和离子，这些最后得到聚合物形成。通过等离子体聚合产生聚合物薄膜的详细机理不完全理解；但是，通常深信，重要的初始过程是单体在基片面上的吸附（在这种情况下是碱卤化物的光学晶体）。然后吸附的单体与等离子体（离子、电子和中性物以及光化学能量）撞击，以形成单体的中间基和离子。这些与附加的吸附单体分子起反应，以形成较高分子量的化合物。最终是聚合物。

传播的步骤是从通过（并附加于）生长的聚合物链的相继反应的气相中来的单体连续表面吸收。除聚合物链的形成之外，在分子链之中也发生广泛交键和不饱和发展。通

常，这种作用对通过等离子体聚合形成的薄膜来说是常看到的。这种交键位置的矩阵得到的结果是产生高机械强度的薄膜。

## II 实 验

图 1 示出真空淀积系统的基本部分。在这种研究使用的仪器原来是为另一种用途而设计的，但是，也发觉到是适合于这里提到的防潮和抗反射的涂层。

在淀积过程中，光学部件（晶体窗、透镜等等）被支在无磨损座的三个销上（图 1）并放在所示的内部平行板电极系统的低电极中心。使用 2 级机械泵和液氮阱使系统压力降低到  $\sim 10^{-2}$  托。用氦漏气探测器测定，系统是真空不漏气的。系统是这样设计的，即单体气体通过流体计量阀进到低的（接地）电极。气体经过在接地电极板下面的小孔（没有画出来）进入电极之间的区域并且令单体蒸汽包围光学基片而分布。在与保持系统压力相当于 0.1 托的流量时，聚合物在直径  $\sim 5.0$  厘米圆面积上的分布是均匀的。这种面积足以涂绝大部分实用尺寸的窗子。一旦单体流量以连续、稳定方式确定，等离子体开始在电极之间形成。这通过把射频功率调到足于开始放电的高值作到的，同时使射频发生器的功率输出与经过阻抗匹配网络与等离子体负荷相匹配。一旦开始激发了等离子体随即形成聚合，于是任其进行到相当厚度的涂层（通常在 1.0—2.0 微米范围）。

在一些实验方面，在等离子体聚合过程

中将 0.1 毫克的氩与单体混合。深信，亚稳氩帮助促进有机化合物的聚合速度。氩的添加在沉淀过程中的效用仍待证实。

在提供适当防潮和抗反射的聚合物涂层的这个研究项目中提到的单体是四氟化乙烯(TEE)( $CF_2 = CF_2$ )和氯三氟乙烯(CTFE)( $CF_2 = CFCI$ )，众所周知氟化聚合物是高防潮的，也就是薄膜可湿性非常低和低的水渗透性。

当在晶体材料上完成涂层之后，用断开射频电源停止等离子体；单体供应的阀门被断开，并且在钟罩回到有预干空气的大气条件之前，系统用泵再下降。为了保证基片的支架座在聚合物形成期间内不发生任何屏蔽的效应，要把光学基片翻转并重复作处理。因此，下一节所给的淀积时间是总时间（用这时间的1/2表示基片翻转的时间）。把钟罩取去之后，把晶体放在五氧化二磷上的干燥器直到在25℃时控制相对湿度作试验。

用蒸馏水与  $H_2SO_4$  适当混合作成若干受控制的湿度环境。大部分的环境实验使用百分数相对湿度为88.8%，因为所有带涂层的晶体在小于这个数值时能很长时间抗相对湿度。将引用两个基片的实验来说明防潮的碳氟化合物涂层的功效：碘化铯(CsI)和氯化钠(NaCl)。

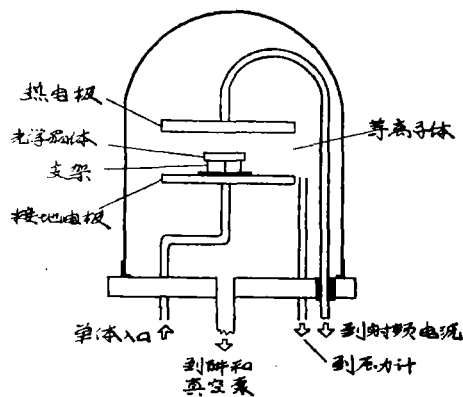


图1 等离子体聚合系统

四氟化乙烯和氯三氟乙烯为其涂层能力都被探索过。两种单体容易地聚合成高度完

整的薄膜。发觉到，四氟乙烯聚合速度比氯三氟乙烯快。在指明等离子体条件的表I中给出氯三氟乙烯和四氟化乙烯的淀积速度。聚合物淀积在4.84-厘米<sup>2</sup>载物面玻璃上(通过用微量天平测出重量增加，以提供聚合物形或速度的数据)。通过假设商品的聚氯三氟乙烯的密度(2.1克厘米<sup>-3</sup>)、聚四氟乙烯的密度(2.2克厘米<sup>-3</sup>)和从重量的增加推算速度表示为A/分钟。

在列在表II的条件下进行对直径25毫米×厚度4.0毫米氯化钠和碘化铯晶体涂层(Harshaw 化学公司)。涂层之后，用表II上示出的时间把晶体放在室温下相对湿度为88.8环境中，注意到晶体表面未受浸蚀。时间是环境试验任意结束的那些时候。就产生适当的防潮而论，在采用四氟化乙烯和氯三氟乙烯作为单体气体似乎没有基本差别。产生1微米厚度范围的涂层的淀积时间大部分取决等离子体的条件(功率、压力和真空泵的速度)和反应器的几何尺寸。也许等量涂层可以在较短淀积时间内淀积形态产生。

### III 涂层晶体的光谱特性

图2和图3示出各种不同淀积时间所涂晶体从4000厘米<sup>-1</sup>到200厘米<sup>-1</sup>的红外光谱。聚合物涂层是由氯三氟乙烯的等离子体聚合得来的涂层。拿NaCl来说，由于晶体本身在大于15微米波长有截止吸收。在50微米之内CsI没有主要的结晶吸收。在两种情况下，由于涂层本身唯一主要的吸收是在1194厘米<sup>-1</sup>强吸收，并且是由于在氟化聚合物中CF<sub>2</sub>延伸型和在1130厘米<sup>-1</sup>的强吸收。从4000厘米<sup>-1</sup>到200厘米<sup>-1</sup>没有其它主要吸收。小的吸收发生在1650厘米<sup>-1</sup>并且大概是由于在各种化学结合环境中相当于含有C=C团的未饱和之处。存在着不饱和的一部分是大多数通过等离子体聚合产生的聚合物的大家熟识的一般特性。

表 I 在典型的等离子体条件下聚合物形成的速度

	$P_M' \mu$	$P_A' \mu$	功率,		速 度
			瓦特	$\mu\text{g}/\text{cm}^{-2}/\text{分}^{-1}$	$\text{\AA}/\text{分}^{-1}$
氯三氟乙烯	350	100	20	6.8	325
	200	100	20	2.0	100
四氟化乙烯	100	100	20	7.9	480

$P_M$  = 单体的压力       $P_A$  = 氟添加剂的压力

表 II 等离子体聚合单体的淀积条件与防潮性能

单 体	淀 积 条 件			淀 积 时 间 (秒)	涂层厚度 ( $\mu$ )	曝露时间 (小时)
	氯	功 率	压 力			
	压力( $\epsilon$ )	瓦 特	压力( $\epsilon$ )			
氯化钠 (四氟化乙烯)	0.1	20	0.1	2400	0.98	117
碘化铯	0.3	20	0.1	3600	1.2	744

注: 右面最后一栏90%应读为88.8%

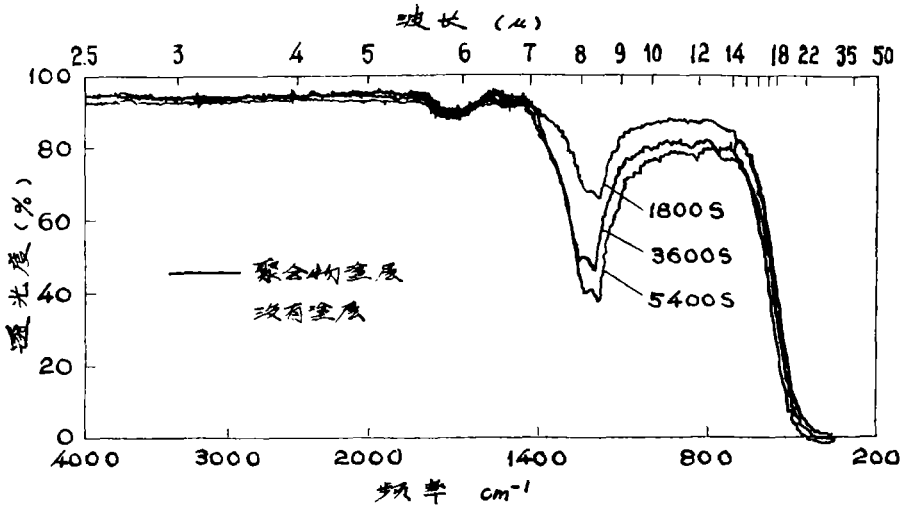


图 2 没有涂层的与聚合物涂层的氯化钠窗口相比的红外光谱

带涂层的CsI和NaCl的窗口的透光度在0.35—7微米光谱范围内是比同样没有涂层窗片的透光大。涂层窗片的增大透光度是与抗反射涂层的功效一致,这种抗反射涂层具有空气和窗口材料之间折射率。在空气中使用的窗口上抗反射的最佳折射率 $n_1$ (即在给定波长允许最大的透光度)是通过下列方

程式给出

$$n_1 = (n_0 n_s)^{1/2},$$

其中 $n_0$ 为空气的折射率,而 $n_s$ 为窗片的折射率。

在0.5893微米(钠D线)等离子体聚合的氯三氟乙烯薄膜的折射率为1.478。在0.5893微米CsI和NaCl的折射率分别为

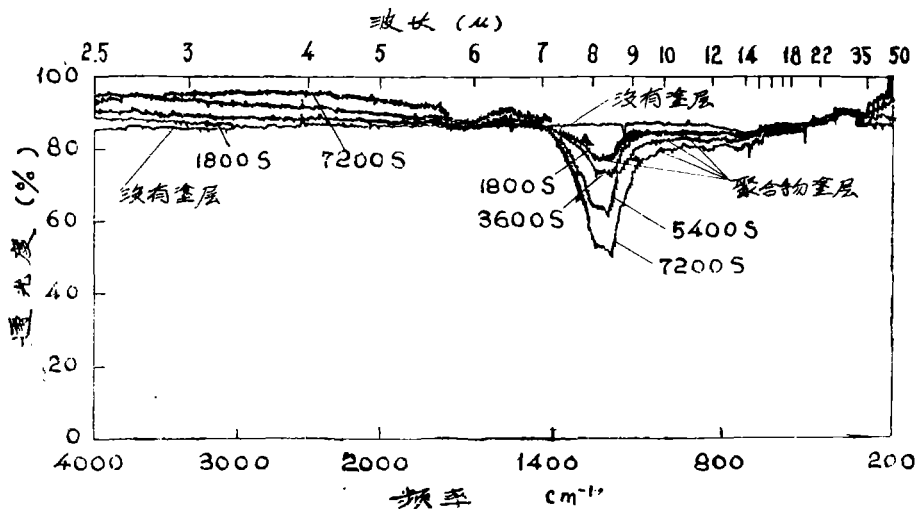


图3 没有涂层的与有聚合物涂层的碘化铯窗片比较的红外光谱

1.787 和 1.5442。既然氯三氟化乙烯涂层具有空气和窗片材料之间的中间折射率，则低反射损失，亦即增大涂层窗片的透光度是可以期望的。NaCl和CsI在选它波长的百分比透光度值在表Ⅲ给出。

还有，对抗反射涂层和对表面的正入射辐射来说，为达到最小的反射损耗所需要的光学厚度应是在所感兴趣的光谱区中四分之一波长的奇数。在企图达到最大的透光度，即对最佳涂层厚度这种工作没有作努力。重点在于获得好的防潮涂层，而其次才在于抗反射特性。

在C—F和CF<sub>2</sub>吸收区8.0微米以上，不同时间形成的聚合物的吸收光谱在相对的百分比透射上反过来，即当聚合物形成的时间最长则具有最小百分比透光度。对这的最好解释似乎是，直到8.0微米的吸收，以前，实际上在聚合物中没有被化学实体的红外吸收。但是，在8.0微米之后，在聚合物中仍然有C—F延伸型的活动，这种活动在红外吸收，并且这些实体浓度越大，或者聚合物涂层厚度越大，吸收越大。

由氯三氟化乙烯按一般方式的聚合产生的聚氯三氟化乙烯有强的C—Cl吸收，频率为972厘米<sup>-1</sup>。这种带不出现在等离子体聚

表Ⅲ 有涂层和没有涂层的盐窗口的代表性波长时透光度

窗口材料	波长μ	%透光度	
		没有涂层的	有涂层的
CsI			1800s 7200s
	3	87.9	93.5 98.0
	5	88.0	90.0 96.3
	7	88.2	89.2 91.5
	10*	88.2	85.1 81.7
	20*	87.9	88.1 87.8
	50*	98.9	88.0 89.0
**NaCl			1800s 5400s
	3	92.7	95.1 95.1
	5	92.9	94.0 95.3
	7	92.9	93.0 95.3
	10	93.7	88.0 80.3
	15	85.2	83.1 79.7

\* CF<sub>2</sub>区的吸收带

\*\* NaCl开始截止为15微米

注：在最后2行（第2栏）10和15应读为10\*和15\*

合的氯三氟乙烯的红外光谱中（图2和3）。似乎是在聚合作用期间内大部分氯由于从氯三氟乙烯离解而丢失。键能考虑揭示，在氟化烃C—F键的离解能分布从102KCl到121KCl克分子<sup>-1</sup>，而对相当的氯化物来说，范围为73—83KCl克分子<sup>-1</sup>。然而，从氯三氟乙烯的聚合物的基本化学分析示出存在着

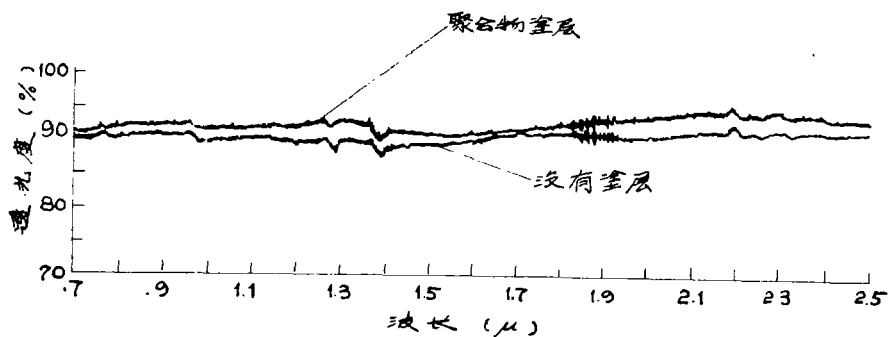


图4 没有涂层的和有聚合物涂上的氯化钠窗口相比较的近红外光谱

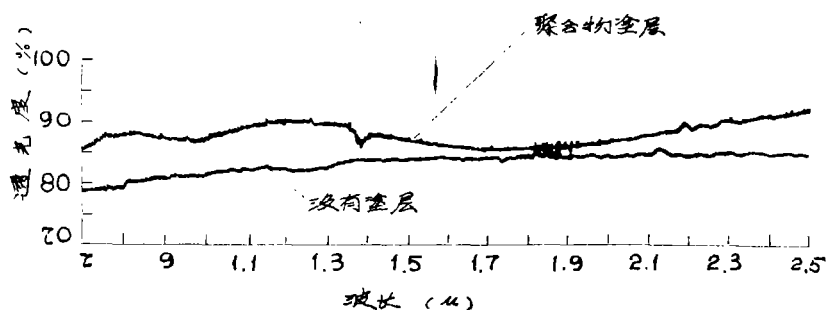


图5 没有涂层的和有聚合物涂上的碘化铯窗口相比较的近红外光谱

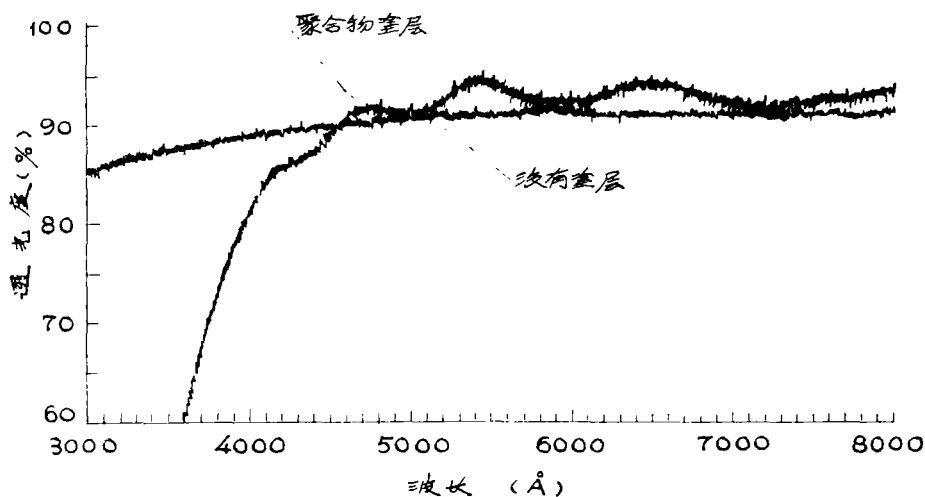


图6 没有涂层的与有聚合物涂上的氯化钠窗口相比较的可见光谱。

百分之几的，也许是 $\text{Cl}_2$ ，并在聚合物内的。

图4与图5示从0.7微米到2.5微米涂层和没有涂层晶体的近红外光谱。此外，由氯

三氟乙产生的聚合物的抗反射特性也是明显的。在所研究的全范围内聚合物没有吸收。

近紫外和可见光谱呈现在图6和图7上。对 $\text{NaCl}$ 和 $\text{CsI}$ 两种来说，可看出干扰图

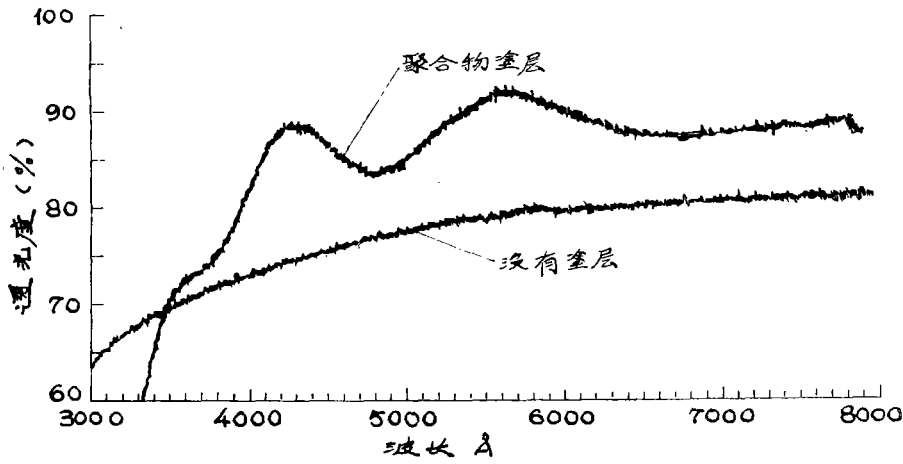


图7 没有涂层的与有聚合物涂上的碘化铯的窗口相比较的可见光谱。

形。这种聚合物的强吸收带分别以短于4500 Å和4200 Å波长出现在卤化物基片上；因此，氯三氟乙烯涂层似乎也有紫外滤波的特性。

#### IV 结 论

等离子体的聚合过程示出为潮湿灵敏的  
光学基片提供碳氟化合物的防护涂层的初始  
展望。的确，除那些在此提到的这些涂层（四  
氟化乙烯与氯三氟乙烯）之外，可能有相等

和更好的防潮性能的化合物，现在进行考虑  
并研究得到疏水涂层的种种涂层。

折射率也像是单体（聚合物型）的函  
数。因此，看所用的光学基片，可以选择特  
殊涂层（单体），以使相对于基片折射率的抗  
反射性能最佳化。这些薄膜的折射率也可能  
在如以前提到的<sup>[5]</sup>方式组织之后，由化学和  
热处理予以变换。

译自“Applied Optics”  
vol.13, No8.1974, p.1844.