

高频溅射制备聚全氟乙丙烯三防膜

光学三防组

为使不耐潮湿的光学元件，特别是化学稳定性差的（如一些高折射率）光学玻璃，能在恶劣环境下使用，我们采用了高频溅射的方法制备聚全氟乙丙烯膜；我们的想法是在光学玻璃表面或光性膜层上产生一层完整致密的薄膜，使它能抵抗恶劣环境的侵袭，又不影响光学元件的透射率。

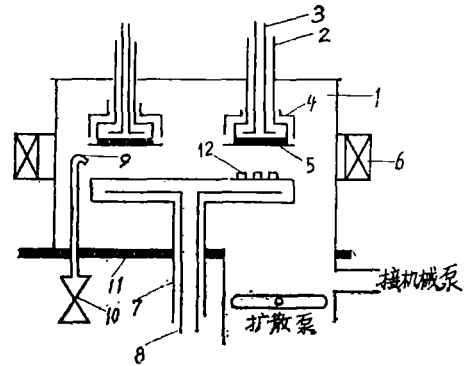
据有关文章^{[1][2]}可知，在含有反应性气体，惰性气体的放电仪器的电极上能够产生聚合物。电子放电是可以用电静、无线电频率或者微波场来供给。由于适当地选择放电条件，可以得到透明，平滑、较致密和机械强度较好聚合物薄膜。薄膜厚度大约可达 200 埃到几个微米。但通过等离子体所产生的聚合物薄膜的详细机理还没有完全弄清楚。

根据任务的需要，我们采用北京仪器厂出的JS-450型的射频溅射装置，所应用的频率为13.56兆周，由高频高压电源供给电极，在真空室充惰性气体（Ar）制备聚全氟乙丙烯三防膜。

（一）制备工艺

首先将全氟乙丙烯（FS-46）材料热压成 $\phi 100 \times 2$ 毫米的靶，镀上一层导电膜（银或铬），然后用导电胶粘到电极上，用红外灯固化 4—5 小时，直到牢固为止。真空室内分布如图所示。

我们取所选试片（高折射率光学玻璃镀上 $\frac{\lambda}{4} MgF_2$ ）用纱布醮酒精和乙醚的混合液（2:3）擦好后放在阳极盘（工作台）上然后转向一旁避开靶面。电极同阳极（工作台）间的距离为40毫米，落下钟罩抽真空。当真空度为 $1 \times 10^{-5} \sim 7 \times 10^{-6}$ 托时，打开高压电源，进行灯丝予热 6.3 伏（5 分钟），12.6 伏（5 分钟）。同时往真空室内充入氩气（Ar），



溅射室内分布图

- | | | |
|------------|--------|------------|
| 1. 溅射室 | 2. 电极 | 3、8. 通水管 |
| 4. 屏蔽罩 | 5. 靶材料 | 6. 磁场线圈 |
| 7. 阳极（工作台） | 9. 氩气管 | |
| 10. 针阀 | 11. 底盘 | 12. 试片（元件） |

调节钟阀，当充入氩气使真空室内的气压稳定在 $3 \sim 8 \times 10^{-6}$ 托时，加高压 1.3 千伏，调谐振荡使工作状态稳定，辉光为粉红色，空溅 5 分钟（清除靶面脏物，辉光稳定）然后将试片转到靶面下（一定要试片对准靶面，否则不均匀）工作四分钟，即完成了一次实验。停止充氩气，关闭高压电源。待真空泵冷却后，开钟罩取出试片，放在烤箱内烘烤 $130^\circ C \sim 140^\circ C$

工作台（阳极盘）可以装多块试片，（一般 $\phi 30 \times 2$ 我们装 30 片）所以在同一次真空内可以进行不同条件下的多次实验。

（二）环境实验

在相同的制备条件下完成的所需要的样品（膜系： $ZF_8 + \frac{\lambda}{4} MgF_2 + FS-46$ ）分成三组。每组有三片镀三防膜的，一片未镀三防膜（空白片作为比较片）。分别进行湿热、盐雾各一周，霉菌 28 天的环境实验。实验条件及过程参见前文（本刊 76 年第二期“光学三防膜真空制备法的研制”文章。）

(三) 结果分析

名称	序号	膜系	透射率		憎水角			样品表面情况		备注
			试前	试后	未擦	擦	试后	试验前	试验后	
湿	空白 (2号)	$ZF_0 + \frac{\lambda}{4} MgF_2$	98%	基本不变	/	/	/	双面较好, 边缘 稍有星点腐蚀	双面有大河落 圈式腐蚀	
	1号	$ZF_0 + \frac{\lambda}{4} MgF_2 + FS-46$	98%	基本不变	99° 97°	71° 70°	68° 71°	↑较好, ↓稍腐 蚀	↑较好 ↓稍腐 蚀	
	3号	$ZF_0 + \frac{\lambda}{4} MgF_2 + FS-46$	98%	基本不变	95° 97°	71° 72°	69° 70°	双面较好	↑较好 ↓微腐 蚀	
热	4号	$ZF_0 + \frac{\lambda}{4} MgF_2 + FS-46$	98%	基本不变	94° 99°	69° 71°	62° 67°	双面较好	双面较好	
	空白 (24)	$ZF_0 + \frac{\lambda}{4} MgF_2$	98%	2%	/	/	/	双面较好	双面腐蚀 ↓发 汗	光性 下降
雾	25	$ZF_0 + \frac{\lambda}{4} MgF_2 + FS-46$	98%	基本不变	102° 97°	74° 71°	71° 69°	双面较好, 边缘 稍有星点	同试前一样	
	26	$ZF_0 + \frac{\lambda}{4} MgF_2 + FS-46$	98%	基本不变	104° 102°	76° 73°	72° 69°	双面较好	双面较好	
	23	$ZF_0 + \frac{\lambda}{4} MgF_2 + FS-46$	98%	基本不变	102° 103°	72° 71°	71° 68°	↑有块状腐蚀, ↓较好	同试前一样	
霉	空白 (9)	$ZF_0 + \frac{\lambda}{4} MgF_2$	98%	基本不变	/	/	/	↑较好, ↓稍腐 蚀	菌丝茂盛, 擦 后有痕迹	
	10	$ZF_0 + \frac{\lambda}{4} MgF_2 + FS-46$	98%	基本不变	96° 102°	76° 79°	72° 74°	↑较好 ↓稍腐 蚀	菌丝茂盛, 同 试前一样	
	11	$ZF_0 + \frac{\lambda}{4} MgF_2 + FS-46$	98%	基本不变	95° 97°	72° 71°	69° 70°	双面较好	菌丝茂盛, 同 试前一样	
	12	$ZF_0 + \frac{\lambda}{4} MgF_2 + FS-46$	98%	基本不变	96° 100°	78° 77°	61° 69°	双面较好	同试前一样	

(四) 小结:

(1) 在 $ZF_0 + \frac{\lambda}{4} MgF_2$ 样品上若溅射近 $\frac{\lambda}{4} FS-46$ 膜 (5 分钟) 时, 并不擦掉所制的 $FS-46$ 膜的附着物, 则会使原光性膜的透射率下降很多, 尤其在 5000 埃左右可下降 10%~15%; 若擦掉其所制 $FS-46$ 膜上的附着物时 (但仍留有一层很薄的三防膜) 其光性曲线重复到未涂三防膜之前的透射曲线。(如图 1 所示)

(2) 试验结果证明: 溅射一层三防膜后要

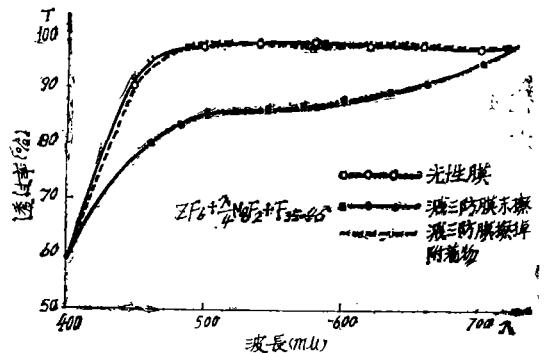


图 1 溅射 $FS-46$ 膜厚度对透过曲线的影响

比未溅射三防膜效果好的多, 溅射三防膜后未出现氟化镁膜层脱落或基底玻璃腐蚀现

象。原光性膜层的透过率几乎不改变（如图2所示）

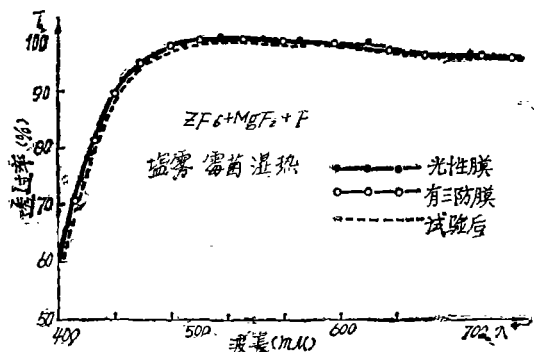


图2 溅FS-46膜环境实验前、后透过率曲线

(3) 从结果分析的表格看出所溅FS-46膜，若不擦掉其附着物，则其憎水角一般在 100° 左右，擦掉或者环境试验后憎水角都要下降 $20^\circ \sim 30^\circ$ ，但仍有一定的保护能力。

(4) 若在高折射率 ($n=1.70$ 以上) 玻璃上，溅射 $\frac{1}{4}$ 波长厚的FS-46膜，其双面透过率可达到98%左右，增加透过能量仅次于氟化镁膜透过率，可推断聚全氟乙丙烯材料的折射率为 $1.38 \sim 1.40$ 之间。(如图3所示)

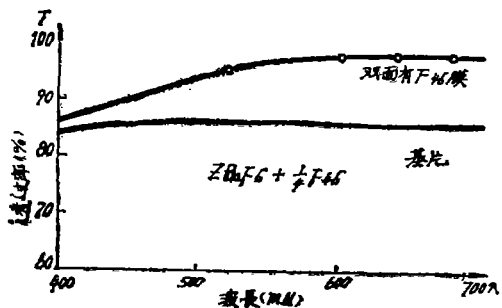


图3 在高折射率玻璃上溅 $\frac{1}{4}$ FS-46膜透过率曲线

(5) 我们在 NaCl_2 晶体上溅射FS-46膜或聚四氟乙烯，测得红外光谱曲线（如图4所示）看到由于氟化物中 CF_2 延伸型的振动，这种振动在红外（ 1219cm^{-1} 处）有吸收峰出现，聚合物薄膜厚度越大，则其吸收越大。

(6) 在氟化镁膜上和硅酸盐玻璃上所制FS-46膜相比较，前者牢固性要比后者

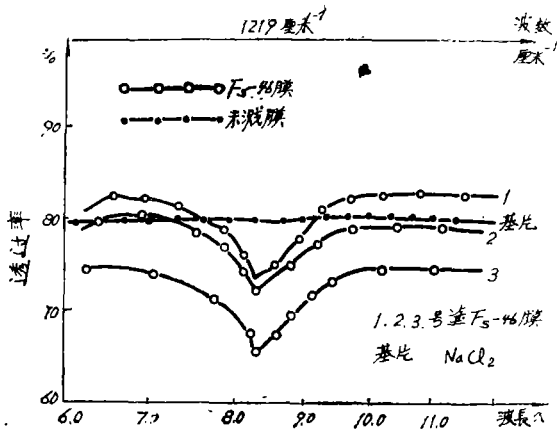


图4 NaCl 溅FS-46膜红外光谱曲线

强得多。

总之，在这段工作中我们在 ZBaF_6 、 ZK_9 玻璃上也分别溅射了聚全氟乙丙烯、聚四氟乙烯和乙烯基三乙氧基硅烷三种材料的薄膜实验，以及溅射聚全氟乙丙烯薄膜时在功率相同，只改变氩气浓度的条件下进行过试验；还对熔石英、金属钼也溅射不同厚度的薄膜，都取得了一些实验数据，证明效果是良好的。

虽然我们用高频溅射的方法在研制三防膜方面做了一定的工作，但对等离子体产生聚合膜的机理尚进一步弄清楚；只是在实践的过程中我们认为这个途径是可取的，所制备的薄膜优点也很多，是大有潜力可发挥的。但因设备条件所限，我们目前尚未投入生产使用。

参 考 资 料

- (1) "Applied Optics" Vol.13, No.8 (1974年), P1844
- 译文见“光学机械”1975第二期P27
- (2) "Electrochemical Society" Vol. 119, No.4 (1972年), P451
- (3) 固体微波情报七四年增刊
- (4) 半导体快报 1973年第十二期P27