

在聚合物材料上镀多层干涉膜

本文介绍在聚合物上制备各种用途的多层干涉镀膜。同时确定膜层的光学及使用的环境性能与其涂镀方法的关系。

最近几年，为了生产光学零件广泛采用聚合物（聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）聚苯乙烯，聚合碳酸盐与其它），这是由于这些材料有纯洁度、透明度、可抛光性和由它们可制造任何形状零件的可能性。随着在光学仪器制造上使用聚合物材料，带来制备各种用途的保护的、透明的和多层干涉镀膜的任务。

在制造聚合物时的重大困难是与其表面硬度不足有关系的。目前用保护膜 SiO_2 与 Al_2O_3 涂镀在这些材料上以提高其强度的方法获得专利权⁽¹⁾。但是厚度为 0.1 微米薄膜，即使比塑料硬并且与基片很好地粘合⁽²⁾，也不能显著地改善其机械性能并保证圆满的保护。

可以用 Н.В.Суйковская 拟制的化学方法在聚合物材料上涂镀透明膜⁽³⁾，而用真空方法涂镀多层干涉膜系。

在聚甲基丙烯酸甲酯上 制备附着层

用常用物质（硫化物与氟化物）的真空蒸发法在聚合物材料上涂镀多层干涉膜是很不结实的。可以用对聚合物材料提高附着力（附着层）来提高牢固性。硫化物（ ZnS ， Sb_2S_3 及其它）与氟化物（ MgF_2 SrF_2 ， CeF_3 及其它）的单层膜由于对聚合物的很低附着力而不能用作附着层。氧化物 SiO_2 与 SiO 具有较好的附着性能。我们用化学方法从正硅酸乙基醚的酒精液体中和用电子射线法（即电子枪法）制备的 SiO_2 附着层是

足够高的——涂层用粘带法拿不下来。除此，在聚甲基丙烯酸酯上涂镀 SiO_2 层增强其表征转数的机械强度，在那样的转数下，在橡皮头磨损时膜层上没有穿透的环形划痕（CM-55 仪器）。用化学方法制备的 SiO_2 膜层的机械强度是随着厚度增大（在零件同样旋转速度的条件下提高液体浓度的情况）以及在以后进行热处理而增高。同时最大的容许强度为 330 转（聚甲基丙烯酸酯的强度是以 110 转表示）。

在真空度（ $p \approx 3 \div 5 \cdot 10^{-6}$ MM. PT. CT）用电子射线蒸发的方法在聚甲基丙烯酸酯（PMMA）上涂镀的 SiO_2 膜层的机械强度，在用辉光放电加工纯化 PMMA 表面与以后加热的情况下是被增大。在基片加热到 90° 进行蒸镀的时候可以看到最有效地提高强度。在这种情况下 SiO_2 膜层经得住 800 转并且表面的清洗不必用辉光放电。用电阻加热蒸发制备出来的氧化硅 SiO_2 膜层具有好的附着力并且其机械强度规定为 800 转。但是应用 SiO 由于在可见区它的小透明度所限制。在制备用于 $\lambda > 600 \text{nm}$ 光谱区涂层的时候适当地采用 SiO 作为附着层。企图采用 Al_2O_3 与 CeO_2 结果没有成功—— Al_2O_3 结果是模糊，而 CeO_2 机械强度才整整 20 转而已。

在聚合物材料上多层干涉 涂层的光学与使用环境性能

在聚合物材料上制备了多层干涉分光器、反射镜、截止和窄带滤光片，其组成及

其光学性能表示在表 2, 3 与图 1, 2 上。从列出的数据得出, 在聚甲基丙烯酸酯上可以涂镀保证给定比例 ρ/τ 的干涉分光器; 具有相对半宽度 $\Delta\lambda 0.5/\lambda_{\text{最大}} \approx 0.01 \div 0.06$ 与百分之几背景 (ρ —反射系数) 的窄带滤光片。

用涂防护膜层来提高在聚甲基丙烯酸酯上的多层干涉膜的机械强度 (表 2)。这样一来, 用化学方法在底层上镀有 SiO_2 的辉铋矿与冰晶石的干涉膜系以及用真空蒸发在底层上镀有 SiO_2 的硫化锌和氟化镁膜系具有低的机械强度并且经得住整整 20—30 转。当涂镀防护层 SiO 可以使机械强度提高到 4—5 倍。

对光学仪器制造来说, 用电子枪蒸发制备的以氧化物为基本材料的干涉膜系是最有前途的。以双层 $\text{CeO}_2\text{—SiO}_2$ 与 $\text{ZrO}_2\text{—SiO}_2$ 为基本材料的干涉膜系在机械强度方面可以属于 III—II 组, 因为 $\text{CeO}_2\text{—SiO}_2$ 膜系经得住 400 转, 而 $\text{ZrO}_2\text{—SiO}_2$ 是 1200 转。应该指出, 在 ПММА 上的氧化物涂层的特征是高使用质量, 对水的作用是稳定的 (保持在水中 3 昼夜), 允许用有机溶剂 (酒精) 清洗, 在从 $-196 \sim +60^\circ\text{C}$ 温度差的条件下是稳定的。

在 ПММА 上由 ZnS—MgF_2 与 $\text{CeO}_2\text{—}$

SiO_2 涂层形成的两种分光器经受了模拟的气候实验。测定了在 4 个小时之内温度为 40°C 下它们的热稳定性, 在 4 个小时之内温度为 -15°C 下抗冻性, 48 小时在湿度为 90% 与温度为 $20\text{—}25^\circ\text{C}$ 湿度的稳定性。

在 ПММА 上由 ZnS 与 MgF_2 层组成的分光器经得住在温度湿度箱内的试验, 但是在冷冻箱里出现裂纹。在所有的试验由氧化物形成的分光器不产生表面质量的明显变化。在聚合物材料上镀多层干涉膜允许曲率半径为 5 厘米的模型。在两种方案 (即镀膜处在 ПММА 凹面与凸面上) 根据 Б. М. Крыжаповский 拟制的方法进行了成型。结果成型在用 ПММА 作成的弯曲另件上的膜层厚度方面是均匀的, 它们可以用在孔径滤光片、光机仪器等等。

结 论

1. 聚合物材料上的多层干涉膜应当包含着附着层与保护层。
2. 用电子枪蒸发氧化物的方法制备在聚合物材料上的多层干涉膜的特点是有足够的机械强度、好的化学稳定性与耐温性, 有成型的可能性。

表 1 在聚甲基丙烯酸酯上 SiO_2 层的机械强度

制备薄膜的条件			机械强度 (用转数表示)	
方 法	液体浓度, %	另件旋转速度, 转/分	没有加热	经过 3 小时在 70°C 加热之后
化学 (膜层的光学厚度 1000—3000 埃)	4	2500	50	130
	10.4	2500	—	200
	20	2500	—	330
真空, 电子枪蒸发 (膜层的光学厚度—1500 埃)	基片温度 $^\circ\text{C}$	在基片上冷却用辉光放电处理 6 分钟左右 ($I=250$ 毫安)	没有加热	经过 3 小时在 70°C 加热之后
	20	—	170—220	320—420
	20	+	270—350	—
	90	—	650—830	—
	90	+	650—780	—

表 2 在聚甲基丙烯酸酯上干涉分光器的性能

种 类	镀 膜 成 份							光 谱 性 能				机械强度 (转数)
	附 着 层			具有互相更替折射率的涂层		保 护 层		λ_0 , HM	$\tau_{\text{最小}}$ %	ρ/τ	插 图 号	
	制备方法	物质	厚度	数	物 质	物质	厚度					
分光器	真空方法	SiO	$\lambda_0/4$	3	ZnS ₁ -SiO	SiO	$\lambda_0/8$	690	40	1.5	1, 曲线1,	170
分光器	真空方法	SiO ₂	$\lambda_0/4$	3	ZnS-MgF ₂	—	—	555	31	2.2	1, 曲线2,	20-30
分光器	真空方法	SiO ₂	$\lambda_0/4$	3	CeO ₂ -SiO ₂	SiO ₂	$\lambda_0/8$	580	67	0.48	—	400
分光器	真空方法	SiO ₂	$\lambda_0/4$	3	CeO ₂ -SiO ₂	—	—	580	65	0.46	—	70
分光器	真空方法	SiO ₂	$\lambda_0/4$	5	CeO ₂ -SiO ₂	SiO ₂	$\lambda_0/8$	532	47	1.05	—	400
分光器	真空方法	SiO ₂	$\lambda_0/4$	7	ZrO ₂ -SiO ₂	SiO ₂	$\lambda_0/2$	532	31	2.2	2, 曲线2,	200
分光器	真空方法	SiO ₂	$\lambda_0/4$	7	CeO ₂ -SiO ₂	SiO ₂	$\lambda_0/2$	590	35	1.85	2, 曲线1,	400
分光器	真空方法	SiO ₂	$\lambda_0/4$	9	CeO ₂ -SiO ₂	SiO ₂	$\lambda_0/2$	580	21	3.80	—	1400
分光器	真空方法	SiO ₂	$\lambda_0/4$	11	CeO ₂ -SiO ₂	SiO ₂	$\lambda_0/2$	—	13	6.8	—	400
分光器	化学方法	SiO ₂	$\lambda_0/4$	9	ZnS-MgF ₂	SiO ₂	$\lambda_0/4$	665	4	2.4	1, 曲线3,	100

表 3 在聚合物材料上干涉滤光片的性能

种 类	镀 膜 成 份			光 谱 性 能				
	厚度为 $\lambda_0/4$ 附 着 层	具有互相更替 的折射率涂层	厚度为 $\lambda_0/4$ 保 护 涂 层	λ_0 HM	$\Delta\lambda_{0.5}$, HM	$\frac{\Delta\lambda_{0.5}}{\lambda_0}$	$\tau_{\text{最大}}$ %	τ_{ϕ} %
滤光片	SiO ₂ (化学)	11层Sb ₂ S ₃ 与	—	910	50	0.055	90	0.1
"	SiO	Na ₃ AlF ₃	SiO	543.3	9	0.016	63	3.0
"	SiO	15层ZnS-MgF ₂	SiO	1099	12	0.011	57	2.5

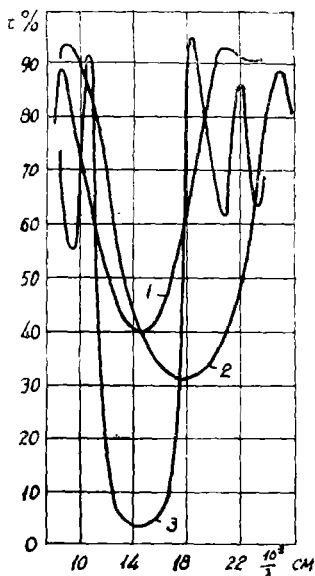


图 1 在PIMMA上由ZnS-MgF₂制成的干涉分光器的透过光谱曲线: 1—带有SiO附着层与保护层的三层膜ZnS-SiO-ZnS; 2—带有用真空蒸发法制备的附着层SiO₂的三层膜ZnS-MgF₂-ZnS; 3—带有附着层SiO₂与保护层SiO₂9层互相更替ZnS-MgF₂

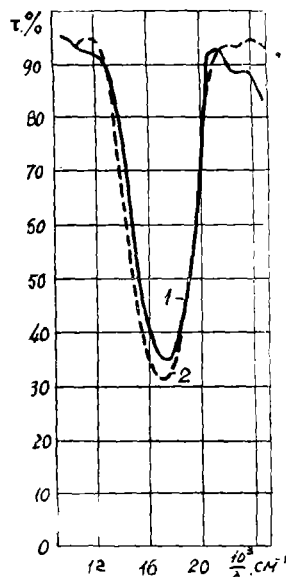


图 2 在PIMMA上用电子枪蒸发氧化物制备的干涉分光器的透过光谱曲线: 1—带有附着层的保护层SiO₂的七层CeO₂-SiO; 2—带有附着层与保护层SiO₂的七层ZrO₂-SiO₂.

译自“ОМП”№8, 1975, стр. 44

(评译 林开华校)