

# 脉冲磁控溅射制备树脂镜片红外防护功能薄膜

冯海华<sup>1,2</sup> 胡川<sup>1,2</sup> 陈娇洁<sup>1,2</sup> 王媛媛<sup>1,2</sup> 厉以宇<sup>1,2\*</sup>

(<sup>1</sup>温州医学院眼视光学院卫生部视觉科学研究重点实验室, 浙江温州 325027)

<sup>2</sup>温州医学院附属眼视光医院, 浙江温州 325027

**摘要** 选取氮化硅和二氧化硅作为薄膜材料,借助膜系设计软件对膜系结构进行优化,采用中频脉冲磁控溅射技术进行薄膜制备。利用高反膜透射曲线拟合方法调整薄膜的实际沉积速率,减少膜厚控制误差,在树脂镜片 CR39 基底的凸面和凹面上分别镀制了符合设计要求的红外防护膜和可见光减反膜。镀膜后树脂镜片在 420~680 nm 的平均透过率大于 95%,在近红外 800~1400 nm 波段的平均透过率小于 60%,薄膜性能稳定,能够满足红外防护树脂镜片的日常使用需要。

**关键词** 薄膜; 红外防护膜; 中频脉冲磁控溅射; 树脂镜片

中图分类号 O484

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP48.033101

## Anti-IR Films of Resin Lens Prepared by Pulse Magnetron Sputtering

Feng Haihua<sup>1,2</sup> Hu Chuan<sup>1,2</sup> Chen Jiaojie<sup>1,2</sup> Wang Yuanyuan<sup>1,2</sup> Li Yiyu<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>Key Laboratory of Vision Science Research, Ministry of Health, Optometry & Ophthalmology, Wenzhou Medic College, Wenzhou, Zhejiang 325027, China  
<sup>2</sup>Eye Hospital of Wenzhou Medical College, Wenzhou, Zhejiang 325027, China)

**Abstract** SiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> are chosen as coating materials. The structure of thin films is optimized by using software. Mid-frequency pulse magnetron sputtering is adopted to prepare the films. Deposition rate is calibrated by fitting the measured transmittivity curve of high-reflective thin films, which improves the precision of film thickness monitoring. The anti-IR films and visible light anti-reflective films are successfully deposited on the convex and concave surface of CR39 resin lens respectively. At normal incidence angle, the average transmittivity of the resin lens after coating is more than 95% at 420~680 nm, and is less than 60% at 800~1350 nm, which meets the infrared protective resin lenses need for daily use.

**Key words** thin films; anti-IR films; mid-frequency pulse magnetron sputtering; resin lens

**OCIS codes** 310.1515; 310.1860; 330.3350

## 1 引言

地面太阳辐射中,紫外波段约占 8%,红外波段约占 50%,其余为可见光部分。紫外线对人眼的伤害已众所周知,但人们对红外伤害的认识却相对不足。树脂镜片如 CR39 能完全吸收 350 nm 以下的紫外光线,但对红外波段的吸收较小。红外光对人眼组织具有较强的穿透能力,波长小于 1.4 μm 的近红外光可以到达眼底视网膜,波长大于 1.4 μm 的红外光则基本被角膜和晶状体吸收。人眼直视太阳或受到一定强度的红外激光照射时,红外能量将在眼内组织上聚集并产生热量,容易引起日光性视网膜脉络膜烧伤、热性白内障等疾病,不仅损害视觉功能,而且存在致盲危险<sup>[1,2]</sup>。

红外激光护目镜<sup>[2]</sup>和部分太阳镜通过材料吸收能够起到一定的红外防护作用,但都以牺牲可见光波段的透过率为代价,仅适合在特殊工作环境下使用,有必要开发一种红外防护镜片在整个可见光波段具有较高

收稿日期: 2010-09-17; 收到修改稿日期: 2010-11-02

基金项目: 浙江省科技计划(2009C31136)资助课题。

作者简介: 冯海华(1986—),男,助理工程师,主要从事镀膜工艺方面的研究。E-mail: fhaihua05@gmail.com

\* 通信联系人。E-mail: liiyiyuu@263.net

透过率,同时又能减少近红外光进入人眼,可供人们日常使用,这类镜片只能通过光学镀膜方式进行制备。本文研究的树脂镜片红外防护功能薄膜是基于光学薄膜干涉原理,采用中频脉冲磁控溅射技术在树脂镜片上进行制备,镀膜后,镜片对可见光具有较高的透过率,同时对近红外波段又具有一定的反射作用。

## 2 膜系设计

基片采用平光的 CR39 树脂镜片,尽管镜片度数为零,但其前后表面依然为球面,因而树脂镜片镀膜有凸面和凹面之分。从加工成本上考虑,选定在镜片凸面制备红外防护薄膜,在镜片凹面制备普通的可见光减反膜。

### 2.1 膜系设计要求

结合国家标准中对树脂镜片及镜片镀膜的技术指标要求<sup>[3,4]</sup>,以及人眼组织对近红外波段的吸收特性,设定树脂镜片红外防护薄膜的具体设计指标:波长 420~680 nm,平均透过率大于 95%,波长 800~1400 nm,平均透过率小于 60%。其中 420~680 nm 波段为人眼主要的视觉敏感区域,800~1400 nm 是太阳光谱辐照度<sup>[5]</sup>中红外辐射能量的集中区域。膜系设计要求在可见光区域具有高透过率,同时在近红外波段的透过率不能过高。理论上可以设计实现 800~1400 nm 波段平均透过率接近于零,但同时薄膜厚度也会接近 10  $\mu\text{m}$  左右,在实际的树脂眼镜镀膜过程中由于树脂镜片无法承受高温,这种理想的膜系设计是很难实现的。降低薄膜的总厚度势必要求提高近红外波段的透过率,本文以近红外透过率低于 60%作为设计指标。

### 2.2 材料选取

低折射率材料选择  $\text{SiO}_2$ 。 $\text{SiO}_2$  吸收小,膜层牢固,抗腐蚀能力强,具有一定的疏水性<sup>[6]</sup>。树脂镜片红外防护薄膜主要工作在可见和近红外波段,在该波段常用的高折射率材料有  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  等, $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜具有优异的机械性能、耐高温性能、抗热冲击性以及钝化性能<sup>[7]</sup>,结合本实验所用磁控溅射镀膜机为单靶系统,故选择  $\text{Si}_3\text{N}_4$  作为高折射率材料,利用一个硅靶通过反应溅射得到  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  两种薄膜材料。薄膜材料的实测折射率如图 1 所示。

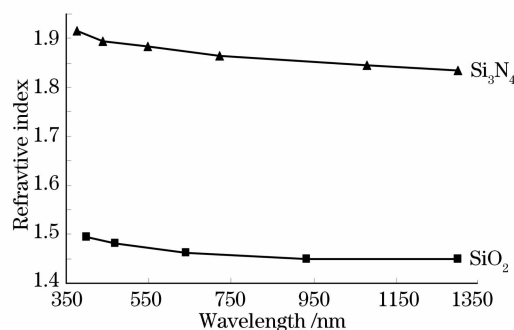


图 1 薄膜材料的折射率

Fig. 1 Refractive index of thin film materials

### 2.3 膜系设计

#### 2.3.1 红外防护膜

红外防护膜制备于树脂镜片的凸面,镜片材料为 CR39,高折射率材料为  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,低折射率材料为  $\text{SiO}_2$ 。采用 TFC 膜系设计软件进行膜系结构优化,同时结合对薄膜应力、热膨胀系数、附着力以及加工成本控制等因素的考虑,并对每层膜的极限厚度和总膜厚进行限定。优化后的膜系结构设计如表 1 所示,理论计算的透过率曲线如图 2 所示,红外防护膜共 33 层,总膜厚约 2.4  $\mu\text{m}$ 。

表 1 膜系结构设计

Table 1 Thin film structure design

Layer	Material	Thickness /nm	Layer	Material	Thickness /nm	Layer	Material	Thickness /nm
1	$\text{SiO}_2$	164.36	12	$\text{Si}_3\text{N}_4$	26.59	23	$\text{SiO}_2$	35.8
2	$\text{Si}_3\text{N}_4$	14.7	13	$\text{SiO}_2$	140.05	24	$\text{Si}_3\text{N}_4$	19.42
3	$\text{SiO}_2$	34.45	14	$\text{Si}_3\text{N}_4$	11.89	25	$\text{SiO}_2$	127.22
4	$\text{Si}_3\text{N}_4$	149.51	15	$\text{SiO}_2$	47.38	26	$\text{Si}_3\text{N}_4$	34.22
5	$\text{SiO}_2$	41.69	16	$\text{Si}_3\text{N}_4$	107.43	27	$\text{SiO}_2$	12.9
6	$\text{Si}_3\text{N}_4$	13.2	17	$\text{SiO}_2$	6.08	28	$\text{Si}_3\text{N}_4$	84.12
7	$\text{SiO}_2$	138.85	18	$\text{Si}_3\text{N}_4$	41.07	29	$\text{SiO}_2$	161.8
8	$\text{Si}_3\text{N}_4$	26.56	19	$\text{SiO}_2$	194.17	30	$\text{Si}_3\text{N}_4$	102.81
9	$\text{SiO}_2$	27.44	20	$\text{Si}_3\text{N}_4$	26.05	31	$\text{SiO}_2$	160.05
10	$\text{Si}_3\text{N}_4$	105.39	21	$\text{SiO}_2$	15.06	32	$\text{Si}_3\text{N}_4$	84.91
11	$\text{SiO}_2$	26.97	22	$\text{Si}_3\text{N}_4$	137.57	33	$\text{SiO}_2$	76.57

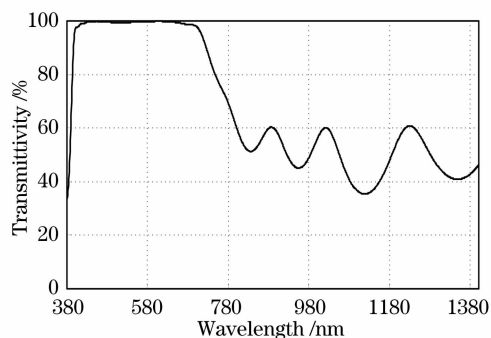


图2 理论计算透过率曲线

Fig. 2 Calculated transmittivity

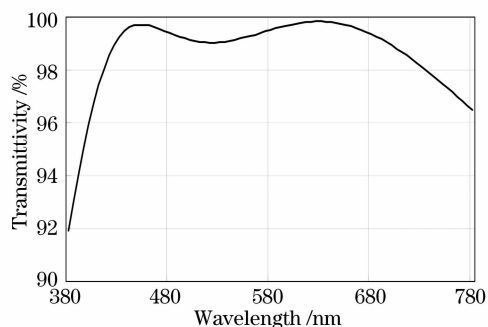


图3 可见光减反膜的理论设计与透过率曲线

Fig. 3 Calculated transmittivity of anti-reflective thin films

### 2.3.2 可见光减反膜

镜片凹面的可见光减反膜采用普通的5层薄膜结构设计。优化后的膜系结构如表2所示,可见光波段的透过率曲线如图3所示,透过率曲线的中间波谷位于525 nm,反射光整体呈绿色,俗称“绿膜”。

表2 膜系结构设计

Table 2 Thin film structure design

Layer	1	2	3	4	5
Material	SiO <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>
Thickness /nm	103.9	26.79	24.56	79.32	90.61

## 3 薄膜制备

采用中频脉冲反应磁控溅射技术进行薄膜制备。中频脉冲反应磁控溅射具有沉积速率快、基片温升高、膜层损伤小等优点,还能有效抑制靶中毒和弧光放电现象,保证溅射稳定<sup>[8]</sup>。镀膜设备采用SP-200型溅射镀膜机,配置有镜片自动翻转机构和行星夹具机构,溅射靶材为单个圆形平面高纯Si靶(99.999%),反应气体有高纯N<sub>2</sub>和高纯O<sub>2</sub>,溅射气体为高纯Ar,溅射出的硅原子在O<sub>2</sub>中反应生成SiO<sub>2</sub>,在N<sub>2</sub>中反应生成Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。SiO<sub>2</sub>和Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>薄膜的沉积工艺参数如表3所示。

表3 薄膜沉积工艺参数

Table 3 Deposition process parameters

Material	Voltage /V	Power /W	Frequency /kHz	Pulse repetition time /μs	Ar flow /sccm	O <sub>2</sub> flow /sccm	N <sub>2</sub> flow /sccm
SiO <sub>2</sub>	440	1500	50	5	30	12	—
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	420	2000	150	3	15	—	12.5

### 3.1 实际沉积速率校准

在正式制备前,需要对镜片凸/凹面上的实际沉积速率分别进行校准,具体方法是在镜片凸/凹面上制备(HL)<sup>2</sup>H结构的高反膜膜系,H代表高折射率材料Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,L代表低折射率材料SiO<sub>2</sub>,每层薄膜的沉积时间都设定在85 s,在镜片表面预制台阶用于总体膜厚测量,并利用薄膜传输矩阵法和已知的薄膜折射率参数对实际测得的透过率进行拟合计算,从而推算膜层结构与厚度,并确定镜片凸/凹面上的沉积速率。如图4所示,实线为镜片凹面高反膜实际测量的透过率曲线,虚线为拟合曲线,由于拟合计算所采用的薄膜折射率与实际薄膜的折射率之间存在误差,所以两条曲线不会完全重合。图4反映出实际的Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和SiO<sub>2</sub>折射率之差要小于拟合计

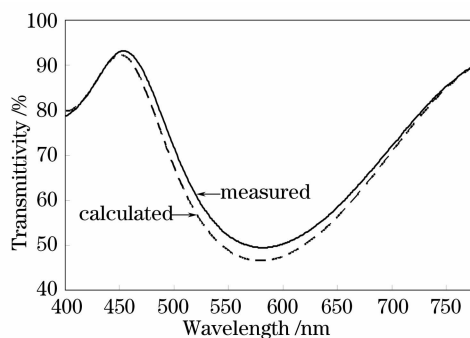


图4 树脂镜片高反膜实测透过率曲线及拟合计算结果

Fig. 4 Measured and calculated transparent curves of high-reflective films on the concave surface of resin lens

算时所采用的数值。计算两条曲线之间的偏离程度,以最小偏离量作为判断依据来选择最佳拟合结果,并得到拟合时所用的具体膜系结构。在图4中,拟合曲线(虚线)为最佳拟合结果,此时膜系结构中 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜层的厚度为61 nm,因而沉积速率为0.718 nm/s, $\text{SiO}_2$ 膜层的厚度为109 nm,沉积速率为1.283 nm/s,5层薄膜的总体厚度为401 nm,与用台阶仪测量得到的实际薄膜总厚度值非常接近。同理可得到在镜片凸面上 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的沉积速率为0.735 nm/s, $\text{SiO}_2$ 的沉积速率为1.412 nm/s。

### 3.2 制备

在对基片进行清洗后,将镜片固定于行星夹具中(见图5)送至真空室。当真空室的真空度达到 $3 \times 10^{-3}$  Pa时,进行预溅射和低压等离子处理,目的是清洁靶材和基片表面,增强膜层与基片的结合力。首先在镜片凹面沉积可见光减反膜,然后借助自动翻转机构使镜片翻面,并继续在镜片凸面制备红外防护膜,靶基距控制在10 cm左右,行星夹具的使用使CR39镜片能够保持公转与自转同步运行,保证了膜厚的均匀性。

若连续溅射镀制红外防护膜,需40 min左右,溅射时间过长镜片升温过高容易导致薄膜龟裂[图6(a)],故将红外防护膜的制备进程分为6段,每段溅射时间在7 min左右,两个进程之间间隔10 min用于镜片冷却,如此制备得到的膜层无龟裂现象,成膜质量良好[图6(b)]。

## 4 实验结果及分析

采用HITACH的UV-4100分光光度计对镀膜镜片的透过率进行测量,结果如图7所示,420~680 nm波段的平均透过率为97.5%,近红外800~1400 nm的平均透过率为54.6%,均达到设计指标。实际的透过率曲线(实线)与理论计算值(虚线)之间的差异(主要在长波区域)是由薄膜折射率误差造成的。本实验采用的监控技术是时间监控法,若能采用精度更高的宽光谱监控技术<sup>[9]</sup>,制备效果则会更佳。

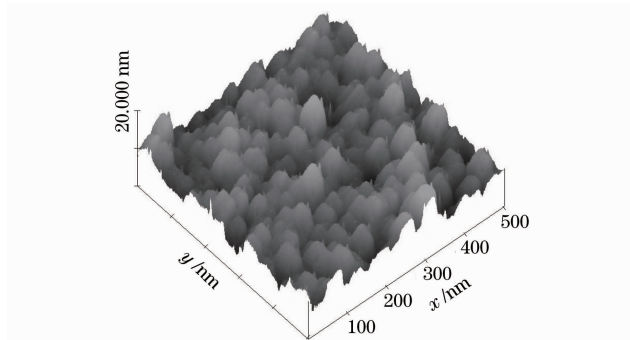


图8 原子力显微镜扫描镀膜镜片凸面的表面微观结构  
Fig. 8 Micro-structure of convex surface of coated lens by AFM

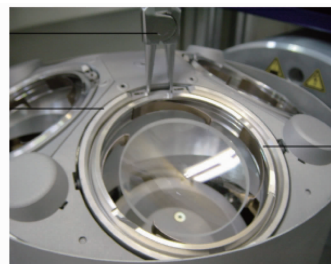


图5 镜片装夹  
Fig. 5 Lens fixture

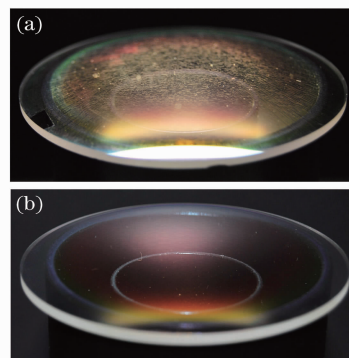


图6 红外防护膜的表面质量。(a)连续溅射,  
(b)非连续溅射

Fig. 6 Surface quality of anti-IR films. (a) continued sputtering, (b) discontinued sputtering

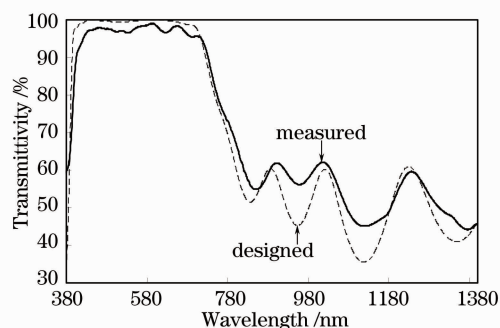


图7 CR39 镜片双面镀膜后的实测透过率曲线  
Fig. 7 Measured transmittivity of CR39 resin lens after coating

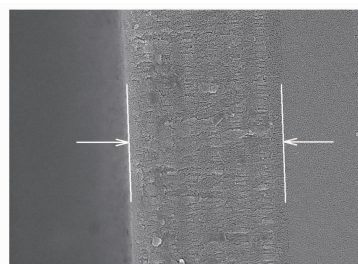


图9 SEM观测红外防护膜的断面结构,放大倍率为5万倍  
Fig. 9 SEM image of the cross-section of observed anti-IR films with 50000 $\times$  magnification

采用美国 Digital Instruments 的 NanoScope IIIa 型原子力显微镜(AFM)对镀膜镜片表面微观结构进行测量,如图 8 所示,扫描区域为  $500\text{ nm}\times 500\text{ nm}$ ,薄膜表面分布均匀,结构致密,表面粗糙度约为  $1.46\text{ nm}$ 。采用美国 FEI 公司的 Nova 200 型扫描电子显微镜(SEM)对红外防护薄膜的断面结构进行观察,如图 9 所示,薄膜的分层结构清晰,无明显的结构缺陷,薄膜总厚度也与设计值接近。为定性测量镜片镀膜后膜层的附着力,将样品浸泡于  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  的盐水中  $1\text{ h}$ ,取出后放入冷水中  $1\text{ h}$ ,如此反复 6 次,最后用 3M 隐形胶带紧贴镀膜表面,沿膜面垂直方向迅速拉起,重复 5 次,均未出现裂膜或脱膜现象。

## 5 结 论

采用中频脉冲磁控溅射技术制备的树脂镜片红外防护功能薄膜,不仅在可见光波段具有高透过率,而且对近红外波段也具有一定的防护功能,膜层均匀牢固,能够满足树脂镜片的日常使用要求。利用中频脉冲磁控溅射技术在树脂镜片等塑料衬底上制备微米级厚度的介质薄膜是可行的。在现有工艺条件基础上加强对基片冷却和控温措施,可以进一步延长连续溅射的工作时间,增加膜厚,提高薄膜对红外波段的反射率,甚至有望在树脂镜片上制备出红外截止类型的滤光片薄膜。

## 参 考 文 献

- 1 Wang Zhijiang. Modern Optical Application Technical Manuals[M]. Beijing: China Machine Press, 2009. 292~304  
王之江. 现代光学应用技术手册(上册)[M]. 北京:机械工业出版社, 2009. 292~304
- 2 Luo Ronghui, Guo Maotian. Biomedical Photonics[M]. Changchun: Jilin University Press, 2008. 451~454  
罗荣辉,郭茂田. 生物医学光子学[M]. 长春:吉林大学出版社, 2008. 451~454
- 3 National Standardization Technical Committee. QB 2506-2001. Optics Resin Spectacles Lenses[S]. Beijing: China Standard Press, 2001  
国家标准技术委员会. QB 2506-2001. 光学树脂眼镜片[S]. 北京:中国标准出版社, 2001
- 4 National Standardization Technical Committee. QB 2682-2005. Properties and Quality Requirement for Anti-Reflection Coating of Spectacles Lenses[S]. Beijing: China Standard Press, 2005  
国家标准技术委员会. QB 2682-2005. 镀膜眼镜片减反射膜层性能质量要求[S]. 北京:中国标准出版社, 2005
- 5 National Standardization Technical Committee. GB/T 17683.1-1999. Solar Energy—Reference Solar Spectral Irradiance at the Ground at Different Receiving Conditions—Part 1: Direct Normal and Hemispherical Solar Irradiance for Air Mass 1.5[S]. Beijing: China Standard Press, 1999  
国家标准技术委员会. GB/T 17683.1-1999. 太阳能在地面不同接收条件下的太阳光谱辐照度标准 第 1 部分 大气质量 1.5 的法向直接日射辐照度和半球向日射辐照度[S]. 北京:中国标准出版社, 1999
- 6 Geng Siyu, Fu Xiuhua, Tan Zhi *et al.*. Design and manufacture of day-and-night double sensitive infrared filter film[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(3): 903~906  
耿似玉,付秀华,谭志等. 双通感红外日夜两用型滤光膜的研制[J]. 光学学报, 2010, **30**(3): 903~906
- 7 Jia Xiaoyun. The structural and optical properties of  $\text{SiN}_x$  prepared by radio frequency (r. f.) magnetron sputtering[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2007. 13~17  
贾晓昀. 磁控溅射制备氮化硅薄膜特性研究[D]. 北京:北京交通大学, 2007. 13~17
- 8 Liu Yantao. The application of pulse magnetron sputtering on manufacturing quartz crystal resonators[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2008. 12~14  
刘艳涛. 脉冲磁控溅射法制备石英晶体谐振器的研究[D]. 西安:西安理工大学, 2008. 12~14
- 9 W. G. Sainty, D. W. Sainty. Multiwavelength monitoring of thin film growth using a fiber spectrometer[C]. *SPIE*, 2000, **4094**: 31~37