

doi:10.3788/gzxb20144308.0831001

# 多功能防油污减反膜的研制

付秀华, 吴冠岐, 刘冬梅, 寇洋, 韩放

(长春理工大学 光电工程学院, 长春 130022)

**摘 要:**为了改善光学镜头表面的耐污染性,选取新型抗油污含氟有机材料、氧化铟锡导电薄膜材料、TiAl 合金以及 SiO<sub>2</sub> 做为中、高、低折射率镀膜材料.借助 TFCalc 软件进行膜系设计,采用离子源辅助沉积的方法,通过电子束真空镀膜设备进行制备.对比实验发现,不同的真空度环境以及不同的膜层厚度,对于薄膜的防油污性能的影响有所差异.通过对防油污性能的测试,不断优化沉积工艺参量,获得了在 350~700 nm 波段平均理论反射率小于 1% 的宽带减反射膜.该薄膜具有憎水憎油抗污染能力,牢固度好,抗辐射能力强,可应用于军事、医疗、民用等各个领域.

**关键词:**光学薄膜;防油污;宽带减反膜;离子源辅助沉积;抗辐射

中图分类号:O484

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2014)08-0831001-5

## Fabrication of Multifunction Anti-oil Antireflection Coatings

FU Xiu-hua, WU Guan-qi, LIU Dong-mei, KOU Yang, HAN Fang

(School of Optoelectronic Engineering, Changchun University of Science and Technology,  
Changchun 130022, China)

**Abstract:** In order to improve the contamination resistance of optical lens surface, the new anti-oil fluorine material which contains organic indium-tin oxide, thin film material, TiAl alloys and SiO<sub>2</sub> were chosen as coating materials. Film system was designed by the aid of TF-Calc software. The films were prepared by vacuum coating equipment and ion beam assist deposition. The results of experiments showed that in different vacuum degree and different film thickness the performance of anti-oil also different. The functional of anti-oil were tested through experiments and the process parameters of deposition were constantly optimized. The average reflectivity of the broadband antireflection coating is below 1% over the wavelength range from 350 to 700 nm. The film is hydrophobic, oleophobic, antifouling, and has high firmness and radiation protection ability, which can be used in various fields such as military, medical and civilian.

**Key words:** Thin films; Anti-oil; Broadband; Ion beam assisted deposition; Radiation hardened

**OCIS Codes:** 310.1210;310.1860;310.4165;310.6805

## 0 引言

光学仪器镜头在使用过程中很容易被污染,例如摄影摄像时暴露在大气中的镜头易沾上人的指纹以及水滴,污染痕迹很难彻底清除;医疗中临床上使用的内窥镜,很容易被污染影响医生作业<sup>[1]</sup>.在军用上,光学镜头作为暴露在大气中的窗口,更应具备承受雨雪等各种恶劣天气环境的能力和表面抗污染能力.

含氟辛基硅烷系列有机材料对于改善光学玻璃表面的抗油污、憎水以及防划伤性能有着优异的效果.20世纪80年代,日本就已经开始了这种新型多功能薄膜的研究工作<sup>[2]</sup>,20世纪90年代末我国宝山钢铁公司率先引进并开发耐指纹防油污钢板,由树脂与 SiO<sub>2</sub> 纳米填料的有机溶液制成<sup>[3]</sup>,多用于工业及家电的生产.随着技术的发展,防油污制备技术不仅衍射到了各行各业,在制备材料方面也产生了巨大变化.在工业生产

基金项目:国家自然科学基金(No. 60977052)、省部产学研结合项目(No. 2010A090200006)、2013年江苏省“双创计划”自助基金资助

第一作者:付秀华(1963-),女,教授,博士,主要研究方向为光学薄膜技术和光学制造技术 Email:goptics@126.com

通讯作者:吴冠岐(1989-),男,硕士,主要研究方向为现代光学技术与工程应用. Email:wu\_guanqi@126.com

收稿日期:2014-01-06;录用日期:2014-03-28

<http://www.photon.ac.cn>

中,制备材料大部分是采用溶胶凝胶工艺生产的,但是对于有着特殊光谱性能要求的光学元件来说,这种方法并不适用.一方面溶胶凝胶工艺会对原有的膜层产生破坏,影响光谱性能;另一方面形成的涂层不够均匀,膜层较厚.用真空镀膜的方法来沉积这种有机材料,则可以得到较均匀的膜层,对防油污制备技术的发展有着重要意义.

氧化铟锡(Indiumtin Oxide, ITO)薄膜是一种 n 型半导体晶体薄膜<sup>[4-5]</sup>,作为一种新型的导电材料,具有高硬度、耐磨等特性.可见光范围内吸收小透过率高,因此在众多领域都有广泛应用.在所有的光学薄膜中,减反射膜的生产总量超过所有其他类型的薄膜,起着非常重要的作用.因此,研究抗辐射防油污多功能减反射膜,对于军事、医疗、民用等各个领域的生产实践都有着极其重要的意义<sup>[6-7]</sup>.本文通过对材料的分析,优化制备工艺,将介质膜、ITO 膜、防油污膜优化组合,设计宽带减反射膜.

## 1 膜系设计

### 1.1 材料与基底的选择

光学元件常用的基底材料为玻璃和塑料,相比之下,塑料基底光学性质稳定,抗冲击能力强,重量轻,适用于野外作业,因此选用 CR-39 树脂镜片作为实验基底进行薄膜的设计与制备.

CR-39 树脂片为热固性材料,受热后不易变形,折射率约为 1.5 接近普通玻璃镜片,密度是玻璃的一半为  $1.32 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,阿贝数为 58~59(只有很少的色散),抗紫外辐射能力强.但 CR-39 树脂片耐热仅为  $150^\circ\text{C}$ ;离子轰击时,其放气量较大,因此沉积时温度必须保持在  $80^\circ\text{C}$  以下,使基片不易变形或者变色.由于温度偏低,镀膜材料折射率也会受影响,在选择镀膜材料时要考虑选用硬膜材料,ITO 薄膜和防油污材料都与玻璃的结合性很好,故低折射率材料选择  $\text{SiO}_2$ .而大多数高折射材料的熔点都较高,例如  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Hf}$  等,这些材料在蒸镀的过程中会释放大量的热能,导致塑料基底产生形变.考虑机械性能、化学稳定性、以及与基底的结合性,选取 TiAl 合金做为高折射率材料,该材料折射率相对稳定、吸收小、熔点低易于蒸发、成膜致密与基底结合牢固度高<sup>[8-10]</sup>.

### 1.2 膜系结构优化

基于有效界面法进行了非周期膜系的设计,对于多层减反射膜,可以将其分为两个子膜系,每个子膜系等效为一个界面,这样就构成了一个等效的单层膜<sup>[11-12]</sup>,每个子膜系可以分别进行讨论.假设  $T=1$ ,可以推出,  $T_0=1$  且  $\sin^2 \theta=0$ ,借助 TFCalc 膜系优化软件求出各层的厚度,公式为

$$T = \frac{T_0}{1 + F \sin^2 \theta} \quad (1)$$

对于单纯的减反膜,若是用于镜头等其他光学元件的玻璃基底,经过计算只需四层膜就能达到很好的透过率;若是塑料基底,第一层为  $\text{SiO}_2$  起到连接层的作用.膜系为 0.2L0.6H0.2L0.8H1.1L 设计曲线如图 1.

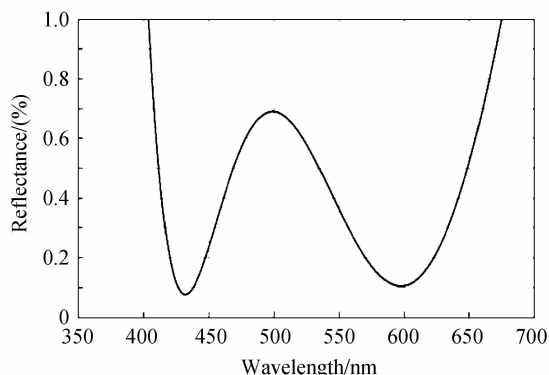


图 1 理论设计光谱反射率曲线

Fig. 1 Reflectivity curve of theoretical design spectrum

在高透过率的前提下,要增加其防油污能力和抗辐射的能力,就需要在原膜系中加入 ITO 和防油污膜层. ITO 薄膜的厚度不能太厚,否则平均自由程效应会使电阻率增加且影响透过率<sup>[13]</sup>.经过实验验证,要达到屏蔽电磁波的能力,且保证良好的透光性,ITO 的厚度需为  $20\sim 30 \text{ nm}$ <sup>[14]</sup>.而防油污薄膜作为一种功能薄膜,在同样的制备工艺下膜层只要达到一定厚度就会出现能力饱和的状态,继续增加膜层厚度其功能性也不会再提高.通过对比试验发现,防油污薄膜的膜层厚度在  $10 \text{ nm}$  左右为最佳.

确定的膜系结构为  $\text{Sub}|\text{LHLHLNLM}|A$ , L 为低折射率材料  $\text{SiO}_2$ , H 为高折射率材料 TiAl 合金, N 为 ITO, M 为防油污材料,基底 Sub 为 CR-39 树脂片, A 为空气.在此膜系结构中,前五层为减反膜的膜系, ITO 与防油污薄膜厚度不变,将其作为一个整体进行全局优化,得到的膜系为 0.2L0.2H0.67L0.2H 1.3L0.145N1.27L0.07M,光谱曲线如图 2,理论反射率为  $R < 0.6\%$ .

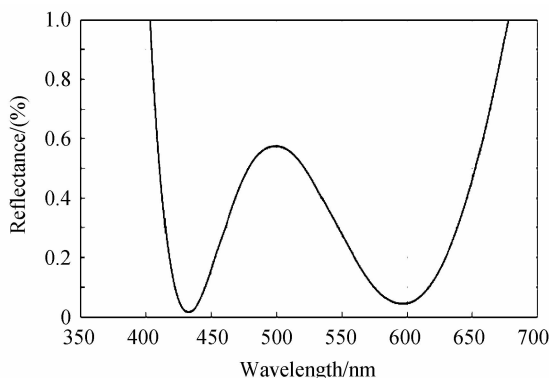


图 2 理论设计光谱反射率曲线

Fig. 2 Reflectivity curve of theoretical design spectrum

## 2 薄膜制备

薄膜的制备工作是在国产 TXX-700 型电子束蒸镀镀膜机上完成的,该设备配有考夫曼离子源、IC/5 石英晶体膜厚控制仪。镀制前,首先用丙酮清洗擦拭 CR-39 树脂镜片,然后放入真空室,并用 20 mA 的离子源束流对基片进行 10 min 的清洗,离子源的具体参量如表 1。膜厚控制采取石英晶控的方法,控制误差较大,通过实验反复优化后的工艺参量为表 2。

表 1 离子源的参量

Table 1 Parameters of Kaufmann ion source

Parameter	Value
Argon flow/CCM	12
Plate voltage/V	420
Acceleration/V	275
Anode voltage/V	55
Neutralizing current/A	13.5
Cathodic current/A	14
Ion beam current/mA	30

表 2 工艺参量

Table 2 Technological parameters

	Deposition rate/(nm · s <sup>-1</sup> )	Flow of O <sub>2</sub> /sccm
ZrO <sub>2</sub>	3	15
SiO <sub>2</sub>	7	10
ITO	1-3	0
Anti-oil	0.2-4	0

通过实验发现,离子源辅助沉积对于增透膜的透过率、光谱漂移以及最外层防油污薄膜的功能有很大的影响,甚至会使防油污薄膜失效。此外,真空室的充氧量、镀制防油污薄膜时的电子枪束流也是影响薄膜效果的关键。电子枪束流过大,会导致有机材料变性而失效;电子枪束流过小,材料受热不均会导致蒸发速率不稳定从而影响防油污防水效果。

## 3 测试结果与分析

### 3.1 膜层的透光性

用岛津分光光度计 UV-3150 对 350~700 nm 波段范围进行测试,测试结果如图 3。

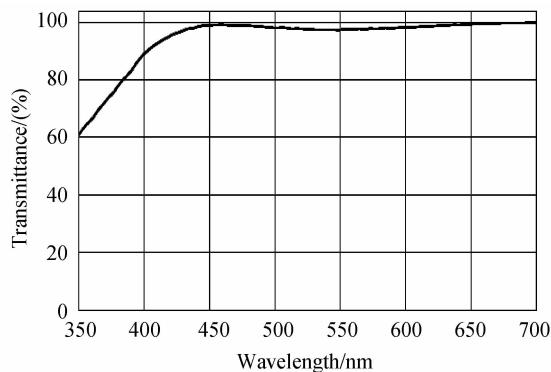
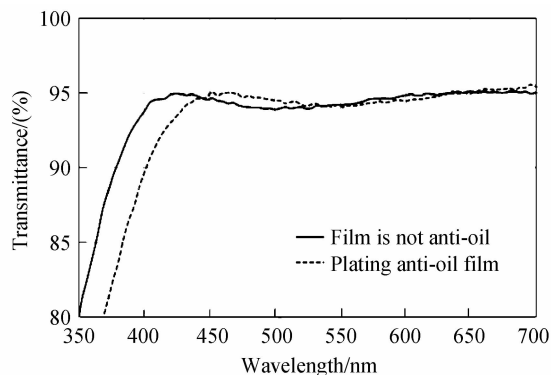


图 3 多功能减反膜测试曲线

Fig. 3 Multifunction antireflection coatings transmittance curve

从图中可以看到,镀制双面膜的基底在 400~700 nm 的波段,平均透过率可达 98.7%,最高透过率为 99.1%。平均透过率下降了 0.3% 是由于机器的误差和 ITO 薄膜的吸收造成的,而镀制了防油污薄膜和未镀防油污薄膜的曲线位置也有所差异,如图 4。

图 4 镀制防油污薄膜和未镀制防油污薄膜对比曲线  
Fig. 4 Plating anti-oil film and the film is not anti-oil contrast curve

在实验过程中发现,防油污膜层对光谱曲线的光谱位置有影响。与薄膜不稳定性相同,防油污粒子很小,会进入到膜层的缝隙中导致膜层折射率改变<sup>[4]</sup>,不仅峰值波长向长波移动,而且峰值透过率也有变化,不同膜层厚度对应的曲线漂移量也有所不同,但达到平衡后防油污防水性差别却很小。

### 3.2 泼水角的计算

水珠或油珠自由落体,滴落到镀制的泼水膜上,通过相机拍摄测量出水滴定点到接触面的高度  $V$  和水滴半宽度  $H$ ,如图 5,可知水珠油珠与镜面的接触角  $\tan \theta_1 = V/H$ ,如果是未加处理的表面,接触角只小于  $10^\circ$ ,一个水滴可以近似看成是一个球体,则

$$\begin{cases} \theta = 90^\circ + \alpha, \\ \theta_1 - \alpha = \gamma \\ \theta_1 + \gamma = 90^\circ \end{cases} \quad (2)$$

可得  $2\theta_1 = 90^\circ + \alpha$ ,因此泼水角  $\theta = 2\theta_1$ 。

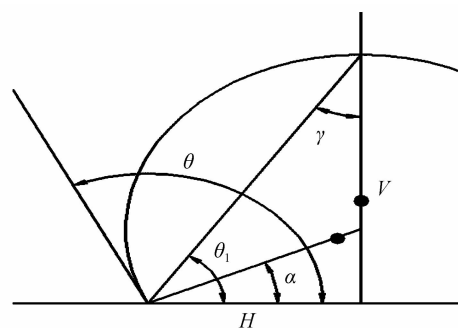


图 5 泼水角的计算

Fig. 5 Calculate water contact angle

图 6 为制备出的防油污薄膜的水滴和油滴接触角的照片,计算可得,6.8~8.0  $\mu\text{L}$  的水滴接触角为  $104^\circ$ ,油滴接触角为  $78^\circ$ 。

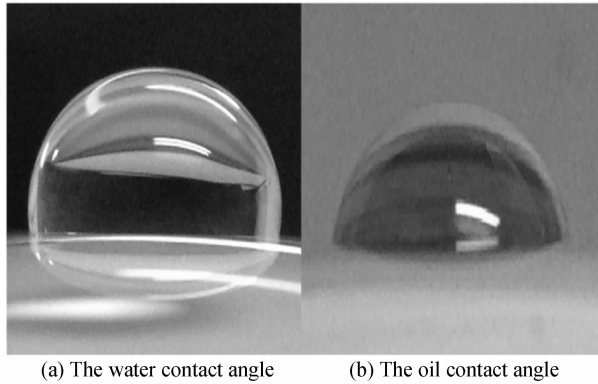


图6 样品表面接触角

Fig. 6 The contact angle of the surface of the sample

### 3.3 真空度对于膜层防油污效果的影响

在镀制最外层防油污薄膜时发现,对于不同的真空度,薄膜的防油污效果是有差异的.在其他工艺参量保持不变的情况下,进行5组不同的真空度测试对比实验,其相应的水接触角和油接触角如表3.

表3 不同真空度对水接触角的影响

Table 3 Effect of different vacuum degree angle of splashing water

No.	Vacuum/Pa	Water contact angle/(°)	Oil contact angle/(°)
1	5.0E-3	87.4	68.2
2	4.0E-3	92.3	70.4
3	3.0E-3	99.6	74.7
4	2.5E-3	104.1	77.9
5	2.0E-3	104.9	78.2

用油性笔在防油污薄膜上涂抹进行油性测试,结果如图7.图7(a)为真空度5.0E-3 Pa时制备出的样品测试,油滴散开量大;图7(b)为真空度3.0E-3 Pa时制备出的样品测试,油滴虽然也聚拢,但少量沾于薄膜表面;图7(c)为真空度2.0E-3 Pa时制备出的样品测试,油滴迅速聚拢几乎不沾于薄膜表面;图7(d)为未镀制防油污薄膜的样品测试,没有任何防油污效果.

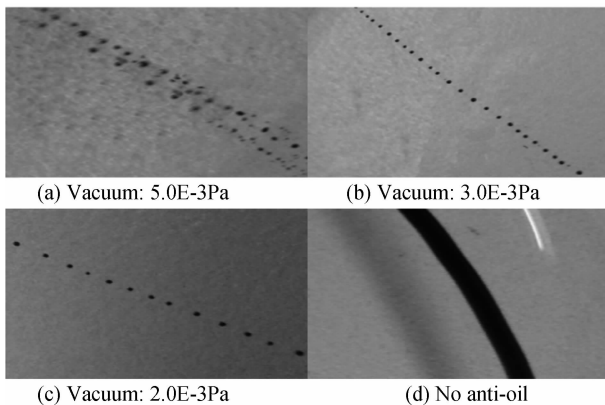


图7 不同真空度下的防油检测

Fig. 7 Oil detection under different vacuum

### 3.4 油滴滚落角的测试

油滴的滚落角指的是镜面倾斜后,液体开始滑动

时的角度 $\phi$ ,如图8.经计算未镀值防油污膜层时,6.8~8.0  $\mu\text{L}$ 的油滴滑落角为 $80^\circ\sim 90^\circ$ ,镀制防油污薄膜后,油滴滑落角为 $24^\circ$ .

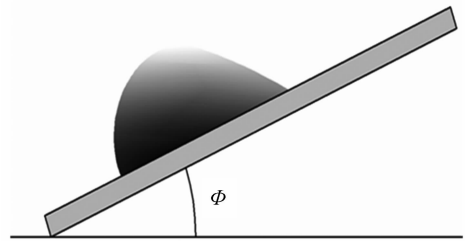


图8 油滴滚落角

Fig. 8 The rolled angle of oil droplets

### 3.5 耐摩擦性的测试

利用耐磨测试仪,将防油污薄膜在面积 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 的0000#钢丝绒上施加1000 g压力,反复摩擦3000次,摩擦速度为往返14 cm/s,接触角变化量在 $10^\circ$ 以内,膜层无脱落.

### 3.6 离子源对防油污薄膜的反刻蚀

通过大量实验发现,第一面(A面)镀制完成后检测镜片性能时,镜片有明显的防油污及抗辐射能力,但重新放入真空室内镀制背面(B面)后,放在行星转盘外侧的镜片A面会失效.分析后发现,由于防油污分子粒子很小,表面的防油污粒子会被反窜到行星盘上的离子刻蚀,导致膜层被破坏,降低甚至失去防油污能力,因此,在镀制B面的时候要遮挡A面才能保证镜片的两个表面有一致的颜色和相同的防油污能力.图9为被离子源刻蚀的A面与未被离子源刻蚀的B面对比图.

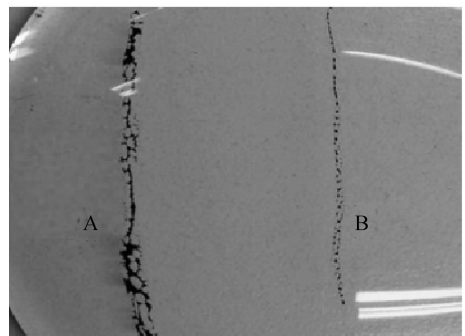


图9 A面与B面效果对比

Fig. 9 Surface A and surface B contrast curve chart

## 4 结论

选取新型抗油污含氟有机材料、ITO导电薄膜材料、TiAl合金及 $\text{SiO}_2$ 做为中、高、低折射率的镀膜材料制备减反膜.实验研究表明,不同真空度,不同膜层厚度对于薄膜的性能都有影响,真空度比较明显的影响着防油污效果.通过不断改进最外层防油污薄膜的制备工艺,制备出了高透过率的宽带减反膜,并有效的提高了薄膜的防油污性能,最终得到了具有抗辐射能力,

光学性能好,防油污效果优良且工艺重复性高的多功能防油污光学薄膜。

#### 参考文献

- [1] CHEN Xiao-dong, LI Ming, ZHOU Hao, *et al.* A digital ultrasonic system for medical imaging[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **4**(1): 744-749.  
陈晓东,李明,周浩,等. 数字式超声内窥成像系统[J]. 光子学报, 2010, **4**(1): 744-749.
- [2] YANG Jue-ming, KONG Luo, ZHANG Wen-peng, *et al.* Partion and analysis of fingerprint resistant and transparent FAS/SiO<sub>2</sub> films [J]. *Journal of Xi'an Technological University*, 2009, **29**(1): 1-2.  
杨觉明,孔璐,张文鹏. FAS/SiO<sub>2</sub> 耐指纹透明薄膜的制备与性能分析[J]. 西安工业大学学报, 2009, **29**(1): 1-2.
- [3] YUE Guang-yuan, ZHANG Qi-fu, JIANG She-ming, *et al.* The development of resistance to fingerprints solution [J]. *Materials Protection*, 2007, **40**(2): 1-2.  
岳远广,张启富,江社明,等. 耐指纹液的发展现状[J]. 材料保护, 2007, **49**(2): 1-2.
- [4] AMARAL A, CARVALHO C N, de BROGUEIRA P, *et al.* ITO properties on anisotropic flexible transparent cellulosic substrates under different stress conditions [J]. *Materials Science & Engneering B*, 2005, **118**(1-3): 183-186.
- [5] LI Lin-na, XUE Jun-ming, ZHAO Ya-zhou, *et al.* Thickness dependence of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Sn film properties deposited by reactive evaporation[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2008, **37**(1): 147-150.  
李林娜,薛俊明,赵亚洲,等. ITO薄膜的厚度对其光电性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2008, **37**(1): 147-150.
- [6] FU Xiu-hua, SUN Ying-jie, LIU Dong-mei, *et al.* Study and fabrication of visible and infrared broadband antireflection coating[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, **33**(3): 0331002.  
付秀华,孙英杰,刘冬梅,等. 可见与近红外宽带减反膜的研制[J]. 光学学报, 2013, **33**(3): 0331002.
- [7] FU Xiu-hua, DONG Lian-he, FU Xin-hua, *et al.* Study of infrared AR and protecting coating technology[J]. *Laser & Infrared*, 2006, **36**(12): 1162-1164.  
付秀华,董连和,付新华,等. 红外增透与保护膜技术的研究[J]. 激光与红外, 2006, **36**(12): 1162-1164.
- [8] YANG Yong-liang, FU Xiu-hua, LIU Guo-jun, *et al.* Study and fabrication of multi-wave length laser antireflection film using new mixed material [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, **38**(10): 1007002.  
杨永亮,付秀华,刘国军,等. 采用新型混合材料的多波段长激光减反射膜的研制[J]. 中国激光, 2011, **38**(10): 1007002.
- [9] CHEN Guo-liang. R&D status and prospect on the ordered structural intermetallics [J]. *Materials Review*, 2000, **14**(14): 1-5.  
陈国良. 金属间化合物结构材料的研究现状与发展[J]. 材料导报, 2000, **14**(9): 1-5.
- [10] ZHONG Di-sheng. Vacuum coatin-selection and application of optical material [M]. Shenyang: Liaoning University Press, 2001, 186-188.  
钟迪生. 真空镀膜-光学材料的选择与应用[M]. 沈阳: 辽宁大学出版社, 2001, 186-188.
- [11] HUANG Guang-wei, TIAN Wei-jian, BU Jiang-ping. New design of super wide bandwidth antiflection film [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(9): 1694-1696.  
黄光伟,田维坚,卜江萍. 超宽带增透膜新的设计法[J]. 光子学报, 2007, **27**(7): 1694-1696.
- [12] YANG Yong-liang, LIU Guo-jun, FU Xiu-hua, *et al.* Study and fabrication of filter film in laser identification between friend or foe system[J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, **32**(1): 0131002.  
杨永亮,刘国军,付秀华,等. 激光敌我识别系统中滤光膜的研制[J]. 光学学报, 2012, **32**(1): 0131002.
- [13] ZHAO Jing-xun, CHAI Wei-ping. Research on preparation and properties of ITO films [D]. Dalian: Dalian Jiaotong University, 2010.  
赵景训,柴卫平. ITO薄膜的制备及其性能研究[D]. 大连: 大连交通大学, 2010.
- [14] TANG Jin-fa, GU Pei-fu, LIU Xu, *et al.* Modern optical thin film technology [M]. Hang zhou: Zhejiang University Press, 2006; 317-322.  
唐晋发,顾培夫,刘旭,等. 现代光学薄膜技术[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2006; 317-322.