



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114107890 A

(43) 申请公布日 2022.03.01

(21) 申请号 202111434690.8

(22) 申请日 2021.11.29

(71) 申请人 湖北久之洋红外系统股份有限公司

地址 430223 湖北省武汉市江夏区庙山开发区明泽街9号

(72) 发明人 薛俊 徐旭 张天行 熊涛

何光宗 王航 余雪宁

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司

42102

代理人 许美红 李艳景

(51) Int. Cl.

G23C 14/02 (2006.01)

G23C 14/06 (2006.01)

G23C 14/35 (2006.01)

G02B 1/113 (2015.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种用于红外光学窗口表面的高硬度SiCN增透保护薄膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于红外光学窗口表面的高硬度SiCN增透保护薄膜及其制备方法。通过非平衡反应磁控溅射技术制备得到,具体为:在真空度 $3 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ mbar、工作温度 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 、电源功率 $2000 \sim 2300\text{W}$ 的条件下,以流量为 $5 \sim 10$ sccm的 N_2 为前驱气体、流量为 $30 \sim 45$ sccm的Ar为工作气体,靶基距 $220 \sim 270\text{mm}$,反应溅射高纯SiC靶,沉积 $3500 \sim 4300\text{s}$ 制备高硬度SiCN增透保护薄膜。所得保护薄膜折射率可根据红外光学窗口所需进行调控,在目标波段有较高的光学透过率,同时具有高硬度、抗砂尘、磨损、雨蚀等恶劣环境能力,具有广泛的应用前景。

1. 一种用于红外光学窗口表面的高硬度SiCN增透保护薄膜。
2. 根据权利要求1所述的SiCN增透保护薄膜,其特征在于,所述SiCN增透保护薄膜的折射率控制范围为 $1.9 \leq n < 2.6$ 。
3. 根据权利要求1所述的SiCN增透保护薄膜,其特征在于,所述红外光学窗口为单晶硅、单晶锗或硫系玻璃。
4. 根据权利要求1所述的SiCN增透保护薄膜,其特征在于,所述SiCN增透保护薄膜厚度为505~575nm。
5. 根据权利要求1所述的SiCN增透保护薄膜,其特征在于,所述SiCN增透保护薄膜通过非平衡反应磁控溅射技术制备得到。
6. 根据权利要求5所述的SiCN增透保护薄膜,其特征在于,所述非平衡反应磁控溅射技术具体工艺为:在真空度 $3 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ mbar、工作温度300~500℃、电源功率2000~2300W的条件下,以 N_2 为前驱气体、Ar为工作气体,靶基距220~270mm,反应溅射高纯SiC靶,制备高硬度SiCN增透保护薄膜,其中设置 N_2 流量为5~10sccm,Ar流量为30~45sccm,沉积时间为3500~4300s。
7. 根据权利要求1所述的SiCN增透保护薄膜,其特征在于,所述SiCN增透保护薄膜硬度为19~27GPa之间;中波平均透过率为95%以上。
8. 一种权利要求1-7任一项所述的用于红外光学窗口表面的高硬度SiCN增透保护薄膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - 1) 将红外光学窗口表面进行基础清洗,去除表面油脂、颗粒物杂质以及氧化层;
 - 2) 将经过基础清洗后的红外光学窗口放入反应磁控溅射镀膜机内,调整靶基距至220~270mm并固定,抽真空并加热,工作温度设置为300~500℃,进行预热;并分别对基片和SiC靶材进行等离子体清洗;
 - 3) 然后在真空度 $3 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ mbar,电源功率2000~2300W的条件下,以 N_2 为前驱气体、Ar为工作气体,反应溅射高纯SiC靶,进行SiCN增透保护薄膜沉积,即得用于红外光学窗口的高硬度SiCN增透保护薄膜;其中设置 N_2 流量为5~10sccm,Ar流量为30~45sccm,沉积时间为3500~4300s。
9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述步骤1)中,基础清洗步骤包括:首先在丙酮溶液中超声清洗10~15min,然后将其在HF溶液中超声清洗10~15min,再用去离子水冲洗,并对其进行烘干处理。
10. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述步骤2)中,保温60~120min,充分预热;对基片进行等离子清洗工艺为:当达到本底真空 8×10^{-6} mbar时,开启电源对基片表面进行等离子体清洗,工作气体为高纯氩气,参数设置如下:偏压80~150V,Ar流量为20~40sccm,离子清洗时间8~15min;对SiC靶材进行等离子清洗工艺为:工作气体为高纯氩气,参数设置如下:电源功率1300~1700W,Ar流量为30~40sccm,清洗时间10~15min。

一种用于红外光学窗口表面的高硬度SiCN增透保护薄膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于光学薄膜技术领域,具体涉及一种用于红外光学窗口表面的高硬度SiCN增透保护薄膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 光学窗口是光电装备与外部恶劣环境相接触的光学零部件,在保证光学高透过率的同时,对零件的抗恶劣环境能力有十分苛刻的要求。目前大部分光电装备的红外窗口保护膜采用PECVD工艺制备的类金刚石(DLC)薄膜,DLC薄膜具有折射率适中、光学性能好及致密度性好等优点。但PECVD工艺制备的DLC薄膜硬度较低,约为10GPa,不能满足抗砂尘、雨蚀等恶劣环境的要求。碳化硅(SiC)材料具有良好的电学特性和力学特性,是一种较为理想的可适应诸多恶劣环境的半导体材料。SiC薄膜具有热稳定性佳、热膨胀系数小、硬度高、耐高温、抗腐蚀以及化学稳定性优良等特性,是光学零件较为理想保护膜层之一。硅和锆是比较常用红外系统光学窗口材料,对于硅和锆红外窗口表面单层增透保护膜,理想单层增透保护膜折射率分别为1.85和2。尽管SiC薄膜有很好的力学性能,但SiC薄膜的折射率约为2.6,当作为硅衬底和锆衬底表面单层增透保护膜时,增透效果不够理想。

发明内容

[0003] 本发明提供了一种用于红外光学窗口表面的高硬度SiCN增透保护薄膜及其制备方法,所得SiCN增透保护薄膜折射率可根据红外光学窗口所需进行调控,在目标波段有较高的光学透过率,同时具有高硬度、抗砂尘、磨损、雨蚀等恶劣环境能力,是一种理想的用于红外光学窗口的单层增透保护薄膜。

[0004] 为了解决上述技术问题,本发明采用以下技术方案:

[0005] 提供一种用于红外光学窗口表面的高硬度SiCN增透保护薄膜。所述SiCN增透保护薄膜为掺N的SiC,并可以通过改变N掺入量,调控其折射率。

[0006] 按上述方案,所述SiCN增透保护薄膜的折射率控制范围为 $1.9 \leq n < 2.6$ 。

[0007] 可根据红外光学窗口折射率,调控SiCN增透保护薄膜的折射率与红外光学窗口折射率开方值相近。

[0008] 按上述方案,所述红外光学窗口为单晶硅、单晶锆或硫系玻璃。

[0009] 按上述方案,所述SiCN增透保护薄膜厚度为505~575nm。

[0010] 按上述方案,所述SiCN增透保护薄膜通过非平衡反应磁控溅射技术制备得到。

[0011] 优选地,所述非平衡反应磁控溅射技术具体工艺为:在真空度 $3 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ mbar、工作温度300~500℃、电源功率2000~2300W的条件下,以N₂为前驱气体、Ar为工作气体,靶基距220~270mm,反应溅射高纯SiC靶,制备SiCN增透保护薄膜,其中设置N₂流量为5~10sccm,Ar流量为30~45sccm,沉积时间为3500~4300s。

[0012] 按上述方案,所述SiCN增透保护薄膜硬度为19~27GPa之间;中波平均透过率为

95%以上。

[0013] 提供一种上述用于红外光学窗口表面的高硬度SiCN增透保护薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0014] 1) 将红外光学窗口表面进行基础清洗,去除表面油脂、颗粒物杂质以及氧化层;

[0015] 2) 将经过基础清洗后的红外光学窗口放入反应磁控溅射镀膜机内,调整靶基距至220~270mm并固定,抽真空并加热,工作温度设置为300~500℃,进行预热;并分别对基片和SiC靶材进行等离子体清洗;

[0016] 3) 然后在真空度 $3 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ mbar,电源功率2000~2300W的条件下,以N₂为前驱气体、Ar为工作气体,反应溅射高纯SiC靶,进行SiCN增透保护薄膜沉积,即得用于红外光学窗口表面的高硬度SiCN增透保护薄膜;其中设置N₂流量为5~10sccm,Ar流量为30~45sccm,沉积时间为3500~4300s。

[0017] 按上述方案,所述步骤1)中,基础清洗步骤包括:首先在丙酮溶液中超声清洗10~15min,然后将其在HF溶液中超声清洗10~15min,再用去离子水冲洗,并对其进行烘干处理。

[0018] 按上述方案,所述步骤2)中,对基片进行等离子清洗工艺为:当达到本底真空 8×10^{-6} mbar时,开启电源对基片表面进行等离子体清洗,工作气体为高纯氩气;参数设置如下:偏压80~150V,Ar流量为20~40sccm,离子清洗时间8~15min。

[0019] 按上述方案,所述步骤2)中,对SiC靶材进行等离子清洗工艺为:工作气体为高纯氩气,参数设置如下:电源功率1300~1700W,Ar流量为30~40sccm,清洗时间10~15min。

[0020] 按上述方案,所述步骤2)中,保温60~120min,充分预热。

[0021] 本发明的有益效果如下:

[0022] 1. 本发明提供一种用于红外光学窗口表面的高硬度SiCN增透保护薄膜,膜层为单层膜,结构简单,不仅保留了SiC的高硬度,还赋予了根据红外光学窗口需要自由调控膜层折射率的特性,同时在目标波段有较高的光学透过率,对红外光学窗口起到比较理想的增透作用;用于红外光学窗口时,硬度高、耐磨损、恶劣环境适应性强,能够满足GJB150A对光学窗口保护膜的要求,可广泛应用于沙尘或海洋环境红外光电装备等军民用电探测技术领域。

[0023] 2. 本发明提供一种用于红外光学窗口表面的高硬度SiCN增透保护薄膜的制备方法,通过非平衡反应磁控溅射技术在红外光学窗口上沉积制备,可以有效提高零件表面附近N₂离化程度和等离子体浓度,增强SiCN薄膜沉积时的离子轰击作用,提升膜基结合力;通过调控制备过程中Ar/N₂流量比例,可以调控SiCN中N的含量进而调控折射率;通过采用较高的工作温度,可有效提升膜基结合力,以及抑制C-N键的生成,降低4.5μm处的吸收峰造成的透过率损失,提升SiCN增透保护薄膜的透过率;本发明工艺简单,SiCN薄膜沉积在红外光学窗口表面,结合力高,折射率可随需要调控,所得红外光学窗口硬度高、耐磨损、恶劣环境适应性强,具有广泛的工业应用前景。

附图说明

[0024] 图1为本发明实施例中用于红外光学窗口表面的高硬度SiCN增透保护薄膜结构,其中1-红外光学窗口,2-SiCN增透保护薄膜。

[0025] 图2为实施例1制备所得单晶硅光学窗口表面的高硬度SiCN增透保护薄膜透过率曲线。

[0026] 图3为实施例1制备所得SiCN薄膜显微硬度测试结果。

[0027] 图4为实施例2制备所得单晶硅光学窗口表面的SiCN增透保护薄膜透过率曲线。

具体实施方式

[0028] 为了使本发明的技术方案和优点更加明确,以下结合具体实施例和附图,对本发明进行进一步详细说明。

[0029] 实施例1

[0030] 提供一种用于单晶硅窗口表面的高硬度碳氮硅(SiCN)增透保护薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0031] 1) 单晶硅光学窗口基础清洗:将单晶硅光学窗口在丙酮溶液中超声清洗15min,然后将其在HF溶液中超声清洗10min,再用去离子水冲洗,并对其进行烘干处理,由此完成基础清洗步骤。

[0032] 2) 单晶硅光学窗口固定和预热:将完成基础清洗的单晶硅光学窗口放入反应磁控溅射镀膜机内,调整靶基距至250mm并固定,抽真空并加热,温度设置500℃,保温60min,充分预热。

[0033] 3) 单晶硅光学窗口等离子体清洗:当达到本底真空 8×10^{-6} mbar时,开启电源对单晶硅光学窗口表面进行等离子体清洗,工作气体为高纯氩气。参数设置如下:偏压120V,Ar流量为20sccm,离子清洗时间12min。

[0034] 4) 靶材清洗:开启电源对靶材表面进行等离子体清洗,工作气体为高纯氩气。参数设置如下:电源功率1500W,Ar流量为40sccm,清洗时间15min。

[0035] 5) SiCN增透保护薄膜沉积:设置Ar流量为40sccm、N₂流量为10sccm,工作气压 3×10^{-3} mbar,电源功率2000W,预溅射5min,移开挡板,单晶硅光学窗口表面沉积SiCN增透保护薄膜,沉积时间4300s,膜层厚度为552nm。

[0036] 单晶硅光学窗口表面镀制高硬度SiCN增透保护薄膜性能测试:

[0037] 采用Perkin Elmer Spectrum 100型傅里叶红外变换光谱仪(FTIR)进行光学性能测试并通过透射光谱和反射光谱进行折射率反演,在单晶硅光学窗口表面镀制高硬度SiCN增透保护薄膜折射率约为1.91(4μm)。

[0038] 如图2所示,内表面镀制常规增透膜后平均透过率为: $T_{avg} = 95.4\%$ (3.7~4.8μm);

[0039] 采用美国Hyitrons原位微纳米力学测试系统进行膜层显微硬度测试,结果如图3所示,显微硬度为19.746GPa。

[0040] 在单晶硅光学窗口表面镀制的SiCN高硬度增透保护薄膜,对其有很好的保护作用,可通过低温-62℃、高温70℃、湿热50℃、95%RH、盐雾及重度摩擦试验。试验后,膜层无起皱、气泡、脱落、龟裂等现象;使用2cm宽胶带粘在其表面,垂直迅速拉起,膜层完好,无脱膜现象;使用压力9.8N的手持式摩擦器,橡胶擦头外裹脱脂布,在其表面摩擦40次,膜层完好,无擦痕等损伤痕迹。

[0041] 实施例2

[0042] 提供一种用于单晶锆光学窗口表面的高硬度碳氮硅(SiCN)增透保护薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0043] 1) 单晶锆光学窗口基础清洗:将单晶锆光学窗口在丙酮溶液中超声清洗5min,接着用去离子水冲洗,并对其进行烘干处理,由此完成清洗步骤。

[0044] 2) 单晶锆光学窗口固定和预热:将完成基础清洗的单晶锆光学窗口放入反应磁控溅射镀膜机内,固定,抽真空并加热,温度设置400℃,保温90min,充分预热。

[0045] 3) 单晶锆光学窗口等离子体清洗:当达到本底真空 8×10^{-6} mbar时,开启电源对基片表面进行等离子体清洗,工作气体为高纯氩气。参数设置如下:偏压80V,Ar流量为20sccm,清洗时间10min。

[0046] 4) 靶材清洗:开启电源对靶材表面进行等离子体清洗,工作气体为高纯氩气。参数设置如下:电源功率1500W,Ar流量为40sccm,清洗时间10min。

[0047] 5) SiCN增透保护薄膜沉积:设置Ar流量为40sccm、N₂流量为8sccm,工作气压 3×10^{-3} mbar,电源功率2000W,预溅射5min,移开挡板,单晶锆光学窗口表面沉积SiCN增透保护薄膜,在沉积时间3720s,膜层厚度为510nm。

[0048] 单晶锆光学窗口表面镀制高硬度SiCN增透保护薄膜性能测试:

[0049] 采用Perkin Elmer Spectrum 100型傅里叶红外变换光谱仪(FTIR)进行光学性能测试并通过透射光谱和反射光谱进行折射率反演,在单晶锆光学窗口表面镀制高硬度SiCN增透保护薄膜折射率约为2.04(4μm)。

[0050] 如图4所示,单晶锆光学窗口外表面镀制SiCN增透保护薄膜,内表面镀制常规增透膜,镀后平均透过率为: $T_{avg} = 96.76\%$ (3.7~4.8μm)。

[0051] 在单晶锆光学窗口表面镀制的SiCN高硬度增透保护薄膜,对其有很好的保护作用,可通过低温-62℃、高温70℃、湿热50℃、95%RH、盐雾及重度摩擦试验。试验后,膜层无起皱、气泡、脱落、龟裂等现象;使用2cm宽胶带粘在其表面,垂直迅速拉起,膜层完好,无脱膜现象;使用压力9.8N的手持式摩擦器,橡胶擦头外裹脱脂布,在其表面摩擦40次,膜层完好,无擦痕等损伤痕迹。

[0052] 以上仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

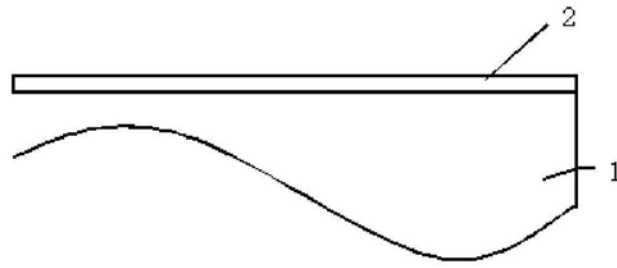


图1

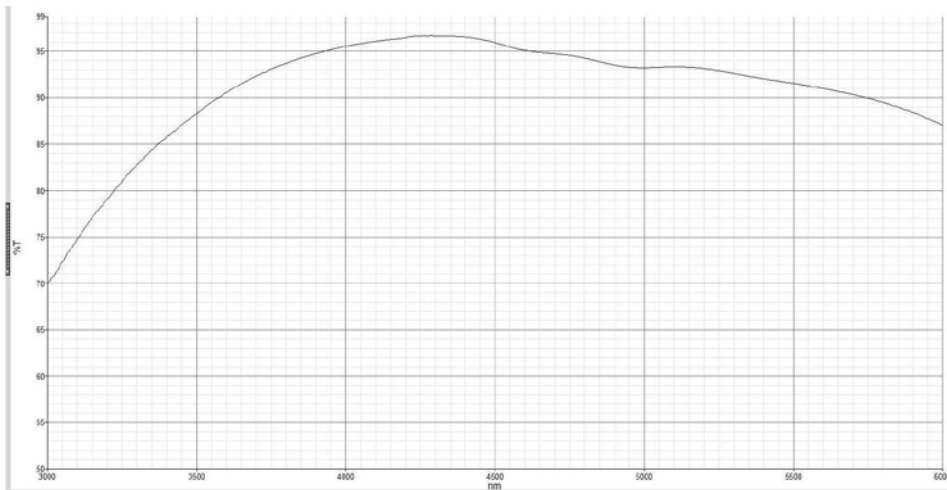


图2

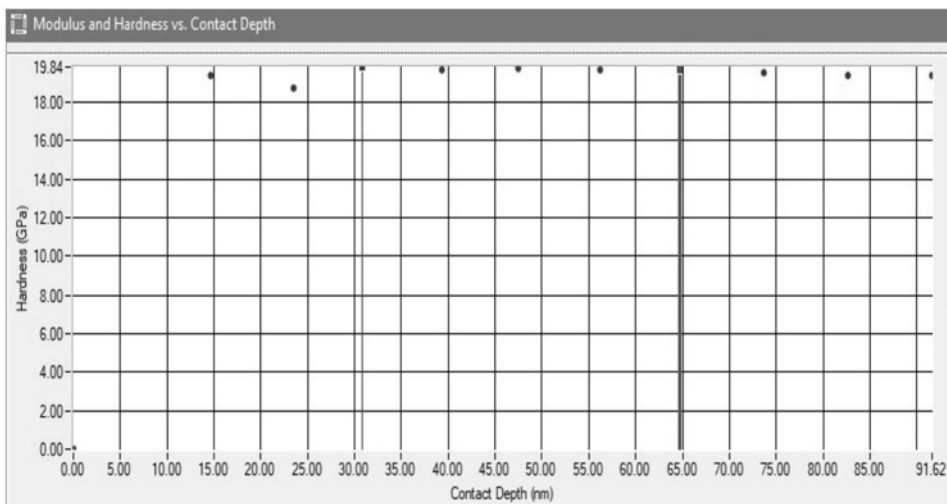


图3

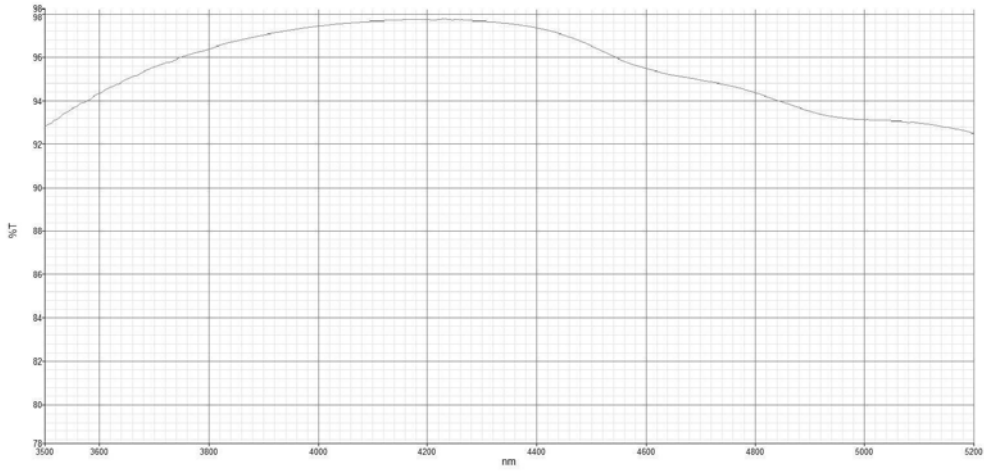


图4