

文章编号:1002-2082(2017)01-0083-06

基于塑料镜片防水加硬抗老化光学薄膜的研制

付秀华,刘禹冰,熊仕富,郭贵新,杨永亮

(长春理工大学 光电工程学院,吉林 长春 130022)

摘 要:为了解决现有光学塑料镜片表面易划伤、高温时容易发生膜裂的问题,选取机械性能稳定的 Ti_3O_5 、 SiO_2 作为高、低折射率材料,依据光学薄膜理论,采用 TFCalc 软件设计膜系,通过电子束加热蒸发和离子源辅助沉积薄膜,在膜系的最外层用电阻加热法镀制防水膜。通过选择新材料 SV-55 作为连接层,增强了塑料镜片与膜层的附着力,解决了膜系与塑料镜片膨胀系数不匹配的问题,提高了塑料镜片的抗温能力。通过优化工艺参数,得到 400 nm~700 nm 反射率 $R \leq 1\%$ 的绿色减反膜。测试结果显示,研制的薄膜具有耐摩擦、抗老化、防水和防油污的特性。

关键词:光学薄膜;光学塑料;减反膜;离子源辅助沉积

中图分类号:TN305.8;O484

文献标志码:A

doi:10.5768/JAO201738.0105002

Fabrication of anti-water hard and anti-aging optical film based on plastic lens

Fu Xiuhua, Liu Yubing, Xiong Shifu, Guo Guixin, Yang Yongliang

(College of Optical and Electric Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022)

Abstract: Aiming at solving the problem that surface of optical plastic is easy to be scratched, will have film crack at high temperature, Ti_3O_5 and SiO_2 are selected as high and low refractive index coating material because of its stable mechanical properties in room temperature in this paper. According to theory of thin film, TFCalc software are used to achieve film system design, and electron beam evaporation and ion beam assist deposition are used to deposit coating material. Finally, new anti-water fluorine material are deposited by resistance depositing. Through selecting new material SV-55 as connecting layer, adhesion of plastic lens and film is enhanced and problem of SiO_2 and plastic lens expansion coefficient mismatch is solved, which improves ability of temperature resistance of plastic lenses. Through continuous optimization of experimental parameters, reflectivity of green antireflection film is less than or equal to 1% at 400 nm~700 nm. Results show that, plastic lenses have the ability to resist friction, aging and hydrophobicity, and can be widely used.

Key words: optical film; optical plastic; antireflection film; ion beam assist deposition

引言

光学塑料因其质量轻、价格低、色散小、易加

工成型等优点,现如今在很多领域逐步取代了光学玻璃^[1]。例如:在日常生活中,光学树脂 CR-39

收稿日期:2016-08-16; 修回日期:2016-11-05

基金项目:贵州省科学技术基金(黔科合 J 字[2014]2148);贵州省“125 计划”重大科技专项项目(黔教合重大专项字[2014]037);吉林省重大科技攻关专项(21040203002GX);国家高技术研究发展计划(12349876)资助

作者简介:付秀华(1963—),女,山东滨县人,教授,博士,主要研究方向为光学薄膜技术和光学制造技术。

E-mail: 13604435770@126.com

通信作者:刘禹冰, E-mail: boykinsliu@126.com

镜片已经成为人们佩戴眼镜的首选;在军事上,美国已经将 PC 用于激光防护眼镜^[2];在医疗上,PMMA 常用在医疗设备镜头之中^[3-5]。此外,因其成本较低,现在的相机镜头、车载镜头等应用塑料镜片的数量已远远超过玻璃镜片。但光学塑料硬度低、易老化、不耐高温、膨胀系数大等缺点限制了其在很多领域的应用。

本文主要针对光学薄膜镀制在塑料基底上所产生的问题,在制备光学薄膜过程中,通过选用新材料、新工艺调试,重点解决了塑料基底硬度低,和温度升高后容易产生膜裂的现象。使光学塑料镜片有更好的信赖性,在复杂环境下也可以取代光学玻璃,拓展了其适用范围。

1 膜系设计

1.1 膜系的选择

对于防水塑料镜片而言,常常应用于相机镜头、军事及医疗之中^[6-9],为了减少光在塑料镜片表面上的反射,通常情况下需要在其表面镀制减反膜,增加可见光透射率。因此,在塑料镜片表面镀制减反膜有着极其重要的意义。

1.2 材料的选择

薄膜材料的选取需要考虑其透明度、折射率、化学稳定性及抗高能辐射的能力^[10],但最重要的参考因素是其机械牢固度,以及热膨胀系数的匹配。

可见光范围内常用的高折射率材料有 Ti_3O_5 、 H_4 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 。考虑到材料折射率以及低温下的稳定性,通过实验以及与塑料镜片热膨胀系数 $((9\sim10)\times10^{-5})/^\circ\text{C}$ ^[11]的匹配,最终选取 Ti_3O_5 作为高折射率材料。

常用的低折射率材料有 MgF_2 、 SiO_2 。最外层防水膜只能与 SiO_2 膜的 Si-OH (硅烷醇基)发生反应,形成牢固的薄膜,故防水膜仅能在 SiO_2 膜上成膜。由于 SiO_2 的热膨胀系数为 $0.5\times10^{-6}/^\circ\text{C}$,与塑料镜片的匹配不好, SiO_2 膜直接镀在塑料镜片上易发生膜裂现象。所以选用一种新的材料 SV-55 代替前两层 SiO_2 作为低折射率材料。

SV-55 为 SiO_2 与 Al_2O_3 的混合物,呈白色颗粒状,是一种新型的低折射率沉积蒸发材料,该材料可以在塑料冷基底形成牢固的膜。它的透明区间为 $0.3\ \mu\text{m}\sim7\ \mu\text{m}$,其折射率在 550 nm 约为 1.48,密度为 $2.18\ \text{g}/\text{cm}^3$,熔点为 $2\ 000\ ^\circ\text{C}$ 。

1.3 膜系设计

光从一个介质入射到另一个介质,必然会产生反射光。当光源垂直入射时,根据菲涅尔反射公式,可得

$$R = \left(\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \right)^2 \quad (1)$$

根据多层膜特征矩阵方程:

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\delta_1 & \frac{i}{n_1}\sin\delta_1 \\ in_1\sin\delta_1 & \cos\delta_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ n_2 \end{bmatrix} \quad (2)$$

对于中心波长有:

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d_1 = \frac{\pi}{2} \quad (3)$$

由上式得出多层膜与基底的组合导纳为

$$Y = \frac{C}{B} = \frac{n_1^2}{n_2} \quad (4)$$

将(4)式代入(1)式,得

$$R = \left(\frac{n_0 - Y}{n_0 + Y} \right)^2 = \left(\frac{n_0 - n_1^2/n_2}{n_0 + n_1^2/n_2} \right)^2 \quad (5)$$

当 $R=0$ 时,等式中 $n_2 = n_1^2$,中心波长的光会全部透过。

可见光波段通常为 400 nm ~ 700 nm,该设计所采用的膜系为 Sub|SHSHLN|A。其中 Sub 为基底塑料基片,L 为低折射率材料 SiO_2 ,H 为高折射率材料 Ti_3O_5 ,S 为 SV-55,N 为防水材料,A 为空气,S 为连接层。为了使塑料基底与减反膜有更好的附着力,连接层尽可能厚一些,设定第一层为 150 nm。防水膜镀制的厚度应该与蒸镀设备尺寸相匹配,如果蒸发量不均衡,蒸发厚度过少,则将很难实现疏水性。如果蒸发厚度过大,塑料镜片表面产生微量的白浊等现象,镜片透过率也会降低。通过实验对比,确定防水层厚度为 10 nm。用 TFCalc 软件对减反层进行优化,最后得到膜系为 Sub|3.64S 0.44H 0.71S 3.94H 1.84L 0.25N|A。得到的设计反射率光谱曲线如图 1 所示,反射

率 $R_{ave}=0.8\%$, 颜色呈黄绿色。

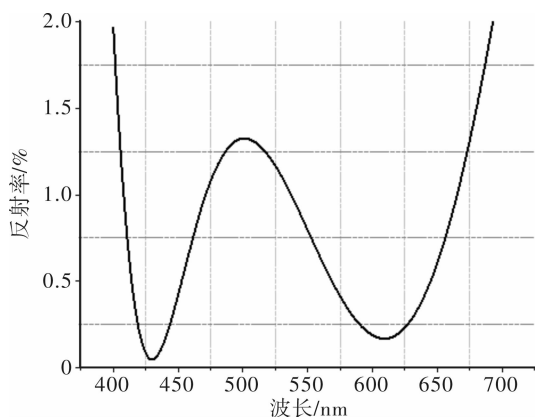


图1 理论设计光谱反射率曲线

Fig. 1 Reflectivity curve of theoretical design spectrum

2 薄膜制备

2.1 镜片加硬和预处理

由于塑料镜片的硬度低,与镀膜材料的膨胀系数不一致,如果将减反膜直接镀在塑料镜片上,容易产生裂膜,且表面容易划伤。所以在镀制减反膜之前,需要先对塑料镜片进行加硬处理。

常用的塑料加硬处理有两种:第一种是将塑料镜片浸泡在加硬液中,可以使表面形成一种加硬膜;另一种方法是用真空蒸镀的方法,在塑料表面镀制一层 5 nm 左右的有机硅材料,可以达到加硬的目的且不影响增透效果。

塑料镜片在注塑成型过程中会产生很大的内应力,在温度升高的情况下,其表面薄膜会产生龟裂现象^[12]。为了减小这种内应力,需要在塑料镜片镀膜前进行退火处理。将塑料镜片放置在恒温干燥箱中加热到 60 ℃ 恒温 2 h 后取出,可缓解塑料镜片的内应力,并且可除去塑料镜片的水汽。

2.2 工艺参数的优化

该实验是在国产 TXX-700 型镀膜机下进行的,该机器配有双电子枪、霍尔离子源和 IC/5 晶控膜厚控制仪。实验前需要用丙酮对塑料基片进行擦拭,退火后放入真空室,待真空度达到 1.0×10^{-3} Pa 时开始沉积。由于镀膜材料 Ti_3O_5 、 SiO_2 、SV-55 均为氧化物,在蒸镀过程中容易分解而失去氧气,特别是 Ti_3O_5 在失氧时会产生吸收现象,为了蒸镀更纯净的 Ti_3O_5 需要在蒸镀过程中充入大量氧气。为了得到更致密的薄膜,同时增强塑料

镜片与薄膜之间附着力,镀制减反膜的过程中借助离子辅助沉积。

离子辅助沉积的过程中,如果阳极电流过大会造成塑料镜片表面刻蚀的现象,如果阳极电流过小,起不到增加膜层致密性的效果,具体的离子源参数如表 1 所示。实验过程中用石英晶控控制膜厚,并且不断调整充氧量,维持压强稳定,经过不断的反复实验和优化,具体的工艺参数如表 2 所示。

表 1 霍尔离子源的参数

Table 1 Parameters of Hall ion source

参数	值
充气量 /SCCM	16
阴极电流/A	23
阴极电压/V	32
阳极电流/A	4
阳极电压/V	200
偏置电压/V	220

表 2 工艺参数

Table 2 Technological parameters

	蒸发速率/(nm/s)	充氧量 /sccm
SV-55	0.6	17
Ti_3O_5	0.3	14
SiO_2	0.7	16
Anti-oil	0.2~1.5	0

蒸镀减反膜后,用电阻加热法蒸发有机防水材料。通过实验发现,在镀制另一面防水膜时,离子源会对之前镀过一面防水膜产生刻蚀现象,使其失去防水效果。因为防水材料分子颗粒较小,在镀另一面过程中,辐射到镜片上的离子会刻蚀防水表面的粒子,所以在镀制另一面防水膜时要将之前镀好的一面遮挡。

2.3 离子源对 SV-55 折射率的影响

在镀制新材料 SV-55 时发现,不同的离子源阳极电流对新材料 SV-55 的折射率影响很大,如图 3 所示。图 3 中给出分别为不加离子源、阳极电流为 4A 和 5A 时在 ZF7 基底上镀制 700 nm SV-55 材料的透射率光谱曲线。通过 TFCalc 软件模拟,测得在 500 nm 处折射率分别为 1.48, 1.52, 1.55。结合透过率和离子源对薄膜牢固度的影

响,最终选取离子源阳极电流为 4 A。

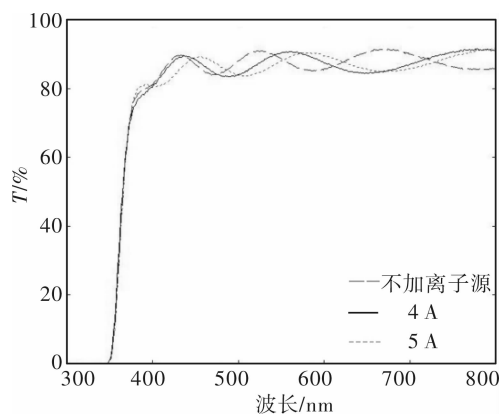


图 3 ZF7 基底不同阳极电流 SV-55 曲线对比图

Fig. 3 Contrast curve of SV-55 in different anode current on ZF7 substrate

3 测试与分析

3.1 光谱测试

用岛津 UV-3150 分光光度计对塑料镜片可见光谱进行测试。图 4 为镀制单面防水膜前、后的透射率光谱曲线对比。从图 4 中可以看出,镀制防水膜后透射率光谱曲线向长波漂移约 10 nm,这是因为防水颗粒进入到膜层之中,导致折射率改变,向长波漂移。

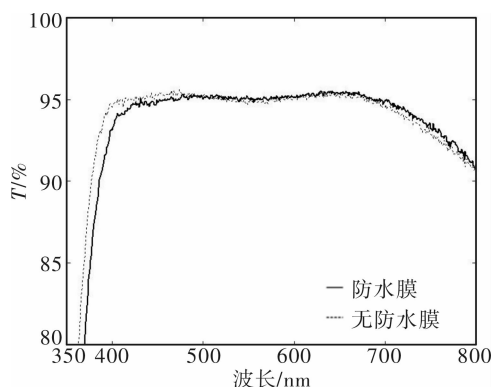


图 4 镀制防水膜与未镀制防水膜曲线对比

Fig. 4 Contrast curve between film with and without plating anti-water

图 5 为镀制双面防水膜光谱测试曲线,从图中可以看出,最高透射率为 99.6%,平均透射率约为 98.9%,比设计低 0.3%,这是由于机器本身的误差和防水膜料存在吸收造成的。

3.2 抗老化性测试

将镀制好的防水加硬塑料镜片与普通塑料镜

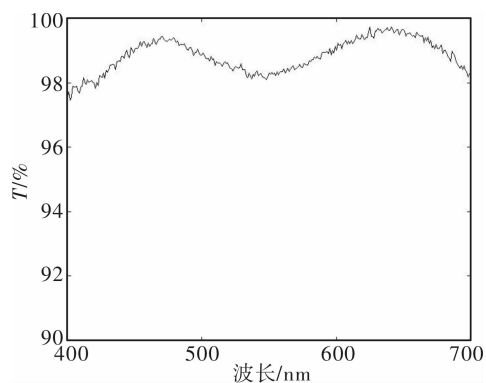


图 5 双面实际透射率曲线

Fig. 5 Practical transmittance curve of both sides

片放到恒温干燥箱中,将温度设为 125℃,保温 100 min,退至常温后取出镜片看膜层变化。将经过温度测试的防水加硬塑料镜片与普通镜片进行对比,结果如图 6 所示。通过体视显微镜放大后观察,普通塑料镜表面爆裂明显,由实验得到的镀防水膜的塑料镜片表面裂痕轻微。

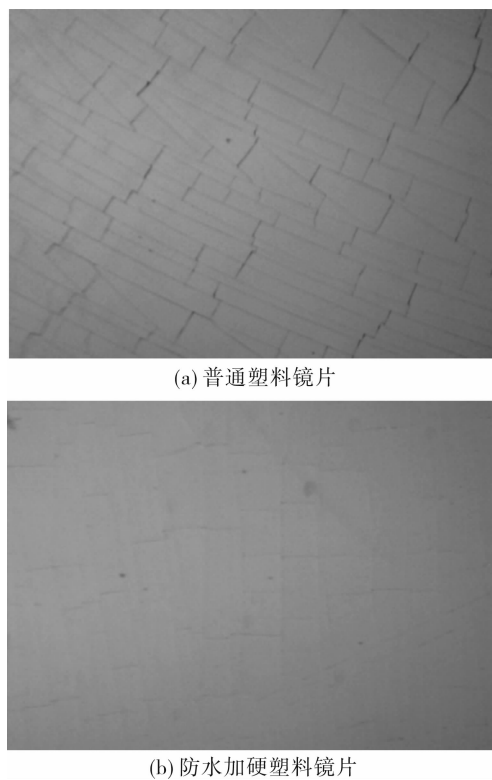


图 6 加温后膜裂对比图

Fig. 6 Contrast of film crack after heating

3.2 耐摩擦测试

用耐摩擦机对镜片进行耐摩擦测试,耐摩擦机上面绑有 0# 钢丝绒,在 750 g 的压力下来回数次摩擦 1 min,然后用酒精擦拭后进行对比,结果如图 7

所示。在体视显微镜下观察,普通塑料镜片表面划

痕十分明显,而防水加硬塑料表面只有少量划痕。

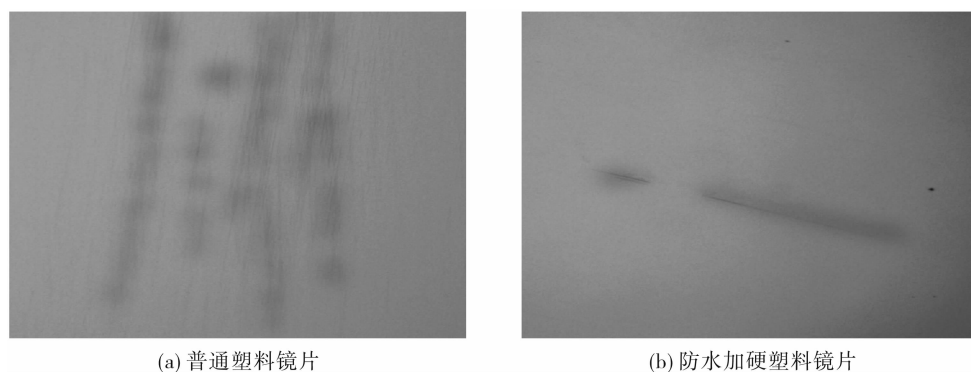


图7 摩擦后对比图

Fig. 7 Contrast of film crack after rubbing

3.3 憎油、憎水测试

憎水、憎油污效果主要取决于防水材料,实验通过用不同的防水材料进行对比,选取效果最好的防水材料。

用油性笔对加硬防水塑料镜片和未镀防水膜的塑料镜片分别进行涂抹,然后将油墨擦去进行比较,如图8所示,未镀防水膜镜片的油墨擦除不掉,而镀过防水膜的镜片油墨成点状,且易擦除。

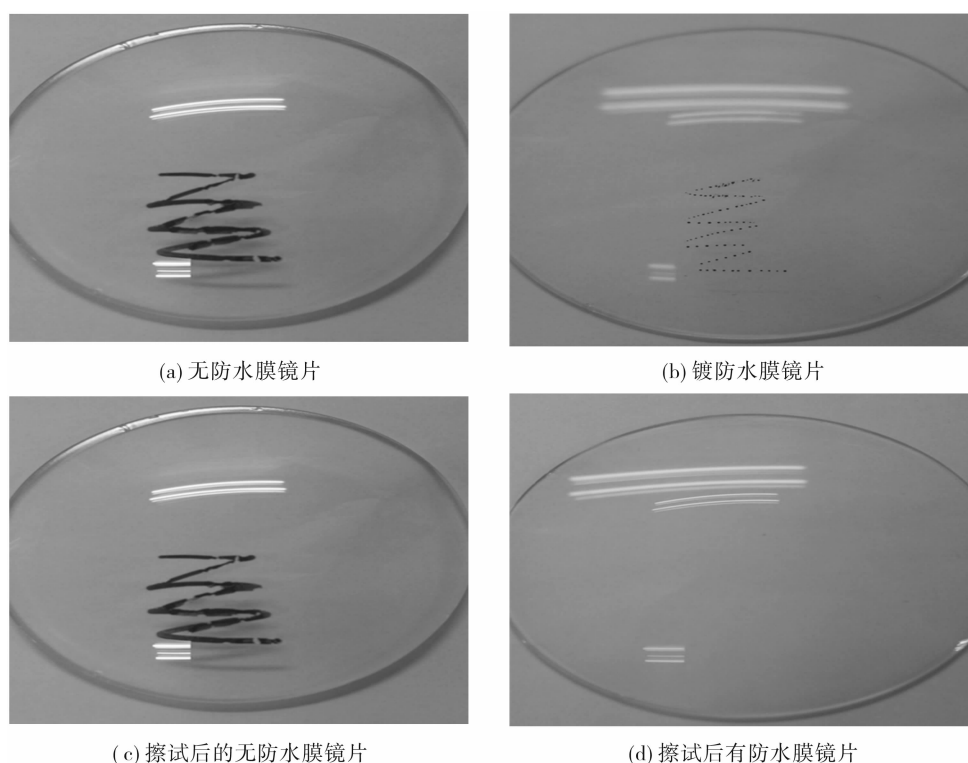


图8 憎油污测试结果

Fig. 8 Anti-oil test result

将水滴落在镜片上,用接触角测量仪对憎水角进行测试,憎水角越大,说明憎水效果越明显。通过计算得知,普通防水膜憎水角为 107° ,而实验所制备的防水膜憎水角为 116° ,有更强的防水效果,如图9所示。

4 结论

光学塑料的硬度低和易老化性限制了其在很多方面更进一步的应用和发展。本文通过对塑料镜片进行加硬处理,并且选取机械性能好的 Ti_3O_5 作为高折射率材料进行镀膜,大大增加了其耐磨

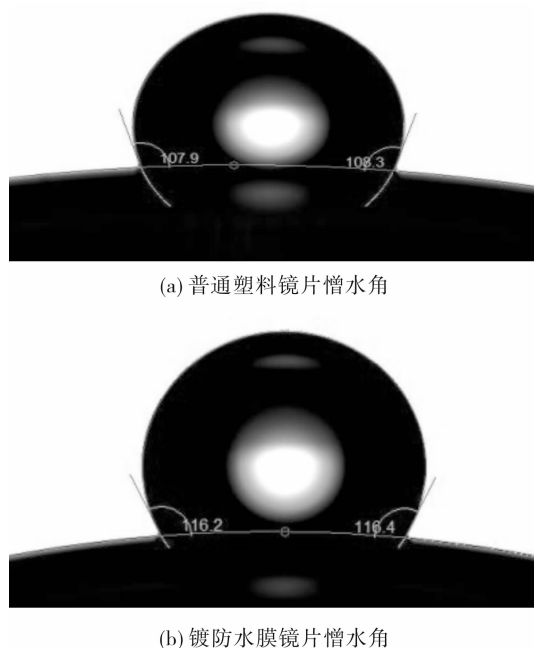


图9 防水效果的对比图

Fig.9 Contrast of anti-water

擦性。同时,通过退火处理,去除塑料的内应力和水汽,用新材料 SV-55 取代 SiO_2 作为塑料镜片与减反膜的连接层,增加了膜层与塑料基底的结合性,使其在升温过程中不发生裂膜现象。在实验过程中,为了得到更致密的薄膜,要选择合适的离子源参数进行离子辅助沉积,最后用阻蒸的方式蒸发防水材料,使光学塑料镜片具有耐磨擦、抗老化和防水、防油污的能力,大大地拓展了光学塑料的适用范围。

参考文献:

- [1] Ulrike S, Schallenberg U B, Kaiser N, et al. Abrasion-resistant antireflection coating for plastics[J]. International Symposium on Optical Science & Technology, 2000, 4094: 100-106.
- [2] Yang Suli, Yan Hengmei. The development and application of optical plastic[J]. Journal of Applied Optics, 1991, 12(4): 59-64
杨淑丽, 阎恒梅. 光学塑料的发展和应用[J]. 应用光学, 1991, 12(4): 59-64.
- [3] Wolpert H D. A close look at optical plastics[J]. The Method and Materials, Photonics, 1983(2): 68.
- [4] Lee J H, Cho J S, Koh S K, et al. Improvement of adhesion between plastic substrates and antireflection layers by ion-assisted reaction[J]. Thin Solid Films, 2002, 449 (2004) :147-151.
- [5] Schulz U, Schaffer R W. Optical thin films and coatings [M]. USA: Woodhead Publishing, 2013: 519-539.
- [6] Ding Liang, Fu Lefeng, Zheng Bocun, et al. Application of super hydrophilic film[J]. Shanghai Building Materials, 2006(1):10-11.
丁亮, 傅乐峰, 郑柏存, 等. 纳米超亲水膜的应用[J]. 上海建材, 2006(1):10-11.
- [7] Chen Xiaodong, 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.
- [8] Yang Jueming, Kong Luo, Zhang Wenpeng, et al. Preparation and analysis of fingerprint resistant and transparent FAS/ SiO_2 films[J]. Journal of Xi'an Technological University, 2009, 29(1):1-2.
杨觉明, 孔略, 张文鹏. FAS/ SiO_2 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.
- [9] Fu Xiuhua, Wu Guanqi, Liu Dongmei, et al. Study and fabrication of multifunction anti-oil antireflection coatings [J]. Acta Photonica Sinica, 2014, 43 (8):0831001.
付秀华, 吴冠岐, 刘冬梅, 等. 多功能防油污减反膜的研制[J]. 光子学报, 2014, 43(8):0831001.
- [10] Tang Jifa, Gu Peifu, Liu Xu, et al. Modern optical thin film technology [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006:214-217
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: 214-217.
- [11] Li Xinzhang, CR39 optical resin and its products[J]. Journal of Applied Optics, 1989(4):53-57.
黎新章. CR39 光学树脂及其制品[J]. 应用光学, 1989(4):53-57.
- [12] Mao Wenfan. An approach to the surface precondition and coating technology of plastic lens[J]. Optical Technique, 1989(4):2-5
毛文凡. 塑料透镜表面预处理及其镀膜工艺[J]. 光学技术, 1989(4):2-5.