
ОПТИЧЕСКИЕ И ОПТИКО-ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРИБОРЫ И СИСТЕМЫ

УДК 681.7.064.454
DOI: 10.17586/0021-3454-2018-61-4-336-341

ШИРОКОПОЛОСНЫЕ ПРОСВЕТЛЯЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

ФАМ ВАН ХОА, НГО ТХАЙ ФИ, Л. А. ГУБАНОВА

*Университет ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: la7777@mail.ru*

Представлены возможности нового метода формирования интерференционных покрытий — метода молекулярного наплаивания. Этот метод позволяет создавать конструкции покрытий, в которых толщина пленок составляет всего несколько десятков нанометров. В процессе исследований экспериментально определены показатели преломления пленкообразующих материалов диоксида кремния и оксида алюминия, из которых формируются широкополосные просветляющие покрытия. Представлена методика определения структуры просветляющих покрытий, удовлетворяющей одним или несколькими заданными условиям. Такие покрытия могут быть сформированы из симметричных или асимметричных ячеек. Полученные покрытия имеют низкий энергетический коэффициент отражения в диапазоне длин волн 420—820 нм. Анализ спектральных характеристик полученных покрытий показал, что в рассматриваемом диапазоне спектра значение интегрального коэффициента отражения симметричной и асимметричной многослойных систем составляет 1,18 и 0,78 % соответственно. Асимметричные системы обычно обеспечивают большую возможность расширения зон просветления, чем симметричные. Проанализировано влияние отклонения толщины слоев на спектральную характеристику рассматриваемого покрытия в заданном диапазоне спектра. Установлено, что с помощью метода молекулярного наплаивания можно получить просветляющие покрытия, которые могут снизить остаточное отражение в широком диапазоне спектра при сокращении габаритов интерференционной системы.

Ключевые слова: *метод молекулярного наплаивания, химическое осаждение, широкополосное просветляющее покрытие, многослойная система*

Использование тонких слоев интерференционных покрытий позволяет обеспечить заданные спектральные характеристики, увеличить их химическую и физическую устойчивость при сокращении габаритов интерференционной системы [1, 2]. Метод молекулярного наплаивания (МН), или его зарубежный аналог Atomic Layer Deposition (ALD), позволяет получить слои толщиной менее одного нанометра. Кроме того, этот метод обеспечивает высокую равномерность нанесения пленок: отклонение по толщине слоя не превышает 1 % по площади пластины диаметром 200 мм [3].

Метод молекулярного наплаивания часто используется в нанотехнологии и полупроводниковой технологии. В настоящее время самые современные процессоры, память и жесткий диск производятся с использованием метода МН [2, 4]. Основными областями применения метода МН в оптическом приборостроении являются формирование оптического покрытия

при изготовлении оптических элементов в крупносерийном производстве, сложных трехмерных (3D) поверхностей и создание новых искусственных пленкообразующих материалов. Этот метод обеспечивает стабильные эксплуатационные и уникальные энергетические характеристики интерференционных покрытий, которые сложно обеспечить другими способами [4—6].

Молекулярное наслаивание — метод химического осаждения из паровой фазы (CVD), когда тонкие монослои, из которых состоит покрытие, формируются в результате химических реакций на поверхности подложки. Обычно для осаждения используют два прекурсора (*precursor*), находящиеся только на поверхности. Процесс (рис. 1) начинается с того, что заданный объем (доза) $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ поступает и хемосорбируется в молекулах на всех участках поверхности подложки, затем за счет продувки удаляются оставшиеся пары $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$. Таким образом, доза H_2O поступает и окисляет $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, в результате получают твердая пленка Al_2O_3 и газ CH_4 . Далее с помощью продувки удаляются пары H_2O и CH_4 . Для изготовления последующих слоев процесс повторяется с теми же или другими прекурсорами [5].

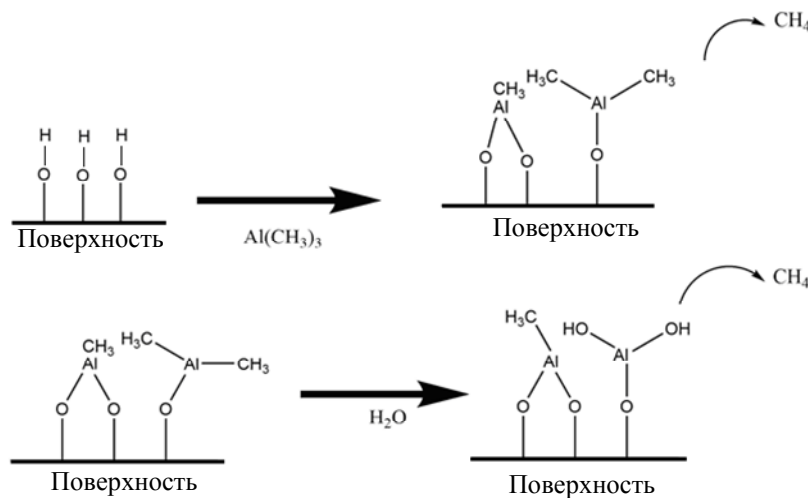


Рис. 1

Для создания просветляющей интерференционной системы методом МН были синтезированы слои из оксида алюминия (Al_2O_3) толщиной 83 нм ($\pm 4\%$) и диоксида кремния (SiO_2) толщиной 102 нм ($\pm 6\%$) на плоскопараллельной пластине, изготовленной из стекла К8.

Синтез слоев выполнялся на установке „Наносерф“ (производство ООО „Наноинженерия“, Россия) путем повторения циклов последовательных реакций газообразных реагентов на поверхности подложки. В качестве реагентов для синтеза пленок оксида алюминия использовались пары H_2O и AlC_3H_6 , для слоев двуоксида кремния — пары H_2O , AlC_3H_6 (монослой катализатора), пары $\text{SiH}_3\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ [7—11]. Температура синтеза 180 °С, газ-носитель — азот, давление пониженное — от единиц до десятков мм рт. ст. За один цикл получается слой толщиной 0,14 нм, двуоксида кремния — 4,0 нм. Для определения оптимальных условий, обеспечивающих получение пленок с отклонениями толщины слоев по площади пластины не более 4—6 % (температуры, давления реагентов, времени напуска реагентов и длительности процесса откачки — продувки реактора), проведено несколько серий экспериментов.

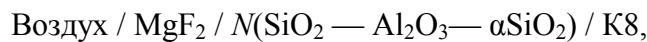
Толщина синтезированных слоев контролировалась автоматическим эллипсометром „Эллипс-САГ“ (российского производства) с погрешностью измерения толщины до 0,2 нм. Поскольку непосредственное измерение толщины пленки на используемых для синтеза в качестве подложек стеклянных пластинах невозможно (очень малая толщина пластин), „образцом-свидетелем“ служит пластина монокристаллического кремния диаметром 100 мм.

Показатель преломления слоя, сформированного на подложке с показателем преломления n_m , определяется по формуле:

$$n = \left(\frac{n_m (1 + \sqrt{R})}{1 - \sqrt{R}} \right)^{1/2},$$

где R — значение экстремума энергетического коэффициента отражения на спектральной кривой.

Анализ спектральных характеристик полученных слоев показал, что на длине волны 550 нм у оксида алюминия и диоксида кремния $n = 1,5845$ и $1,4608$ соответственно. Эти материалы были использованы для разработки просветляющего покрытия, в состав которого входят слои толщиной в несколько десятков нанометров. Основу конструкции составляла ячейка $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha\text{SiO}_2$, где α — соотношение значений геометрической толщины первого и третьего слоев SiO_2 . Использование ячеек вида НВН или ВНВ (Н — слой с низким показателем преломления, В — с высоким) в структуре многослойных интерференционных покрытий позволяет снизить отражение на границе раздела двух сред с разными показателями преломления в широком диапазоне спектра [12—14]. Такой подход дает возможность существенно, по сравнению с обыкновенной ячейкой (когда $\alpha = 1$), расширить спектральную область просветления. Экспериментально были исследованы конструкции покрытий, содержащие разное число ячеек, сформированных на подложке, изготовленной из оптического стекла К8. Структура таких покрытий может быть записана следующим образом:



где N — повторяемость основной ячейки в конструкции покрытия.

Определение величины N и соотношения α выполнено согласно алгоритму, представленному на рис. 2 с помощью программы MatLab [15]. Величины N и α выбираются так, чтобы среднее значение энергетического коэффициента отражения в рассматриваемом диапазоне спектра не превышало 1,5 %. В результате расчетов с помощью программы MathCad были получены значения геометрической толщины слоев, входящих в состав основной ячейки:

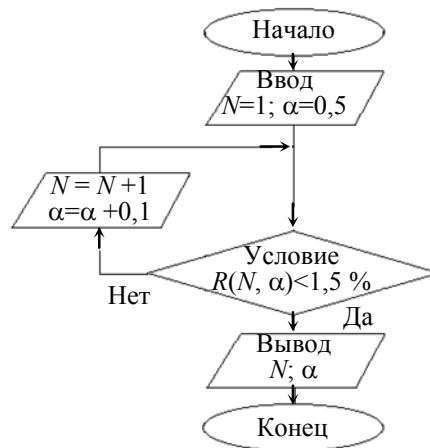
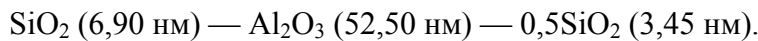
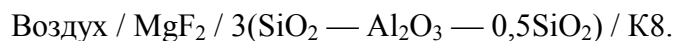


Рис. 2

Далее была рассмотрена структура интерференционного покрытия, в состав которой входит ячейка, в диапазоне длин волн 420—820 нм обеспечивающая $R \leq 1,5\%$. Многослойная система состоит из одного слоя фторида магния ($n = 1,35$) с оптической толщиной 125 нм и трех повторяющихся ячеек, нанесенных на подложку, изготовленную из стекла марки К8:



На рис. 3 представлены спектральные характеристики энергетического коэффициента отражения полученной интерференционной системы $\text{MgF}_2 / 3(\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - 0,5\text{SiO}_2) / \text{K8}$ (кривая 2) и границы раздела стекло—воздух (кривая 1). В спектральном диапазоне 420—820 нм для рассматриваемой системы $R = 1,18 \%$ и для чистого стекла $R = 4,26 \%$. Это значит, что полученная интерференционная система позволяет снизить остаточные отражения на поверхности стекла в 3,61 раз. Минимальное отражение составляет 0,75 % на длине волны 470 нм.

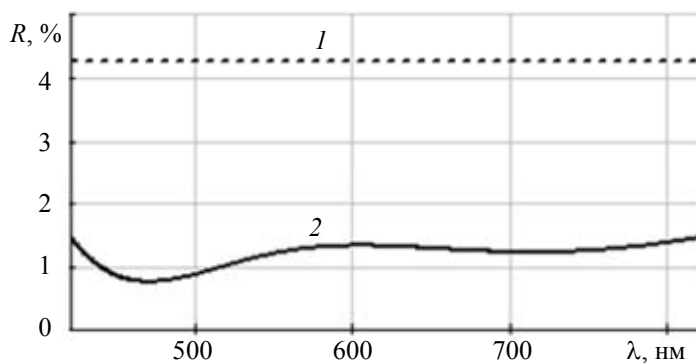


Рис. 3

Формирование пленок диоксида титана TiO_2 методом молекулярного наслаивания рассмотрено в работе [16]. При замене слоев SiO_2 на слои TiO_2 ($n = 1,96$) в структуре основной ячейки была получена другая интерференционная система, которая дала возможность снизить остаточное отражение немного лучше (рис. 4). В этом случае основной ячейкой становится система $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. После аналогичных расчетов была получена структура покрытия, которая состоит из одного слоя MgF_2 оптической толщиной 135 нм и трех повторяющихся ячеек SiO_2 (6,90 нм) — TiO_2 (52,50 нм) — Al_2O_3 (3,45 нм), сформированных на поверхности стекла К8. В диапазоне 420—820 нм у этой системы $R = 0,78 \%$, что в 5,46 раз меньше, чем для чистого стекла марки К8. Минимальное значение $R = 0,017 \%$ достигается на длине волны 733 нм. Второй минимум отражения 0,24 % наблюдается на длине волны 483 нм.

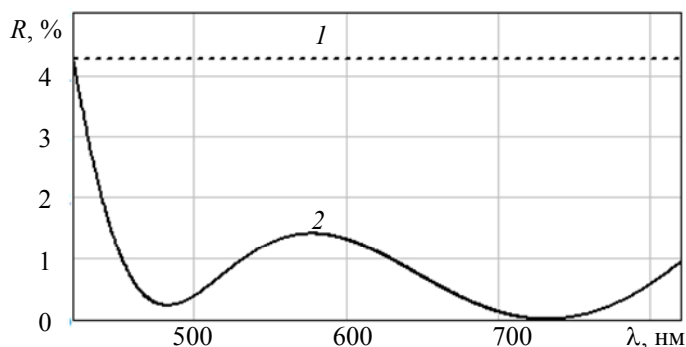


Рис. 4

Исследовалось влияние отклонения толщины слоев, входящих в состав разработанного просветляющего покрытия, на спектральные характеристики энергетического коэффициента отражения. На рис. 5 представлены спектральные кривые энергетического коэффициента отражения системы слоев, толщина которых соответствует расчетным значениям (кривая 1), системы с большим (кривая 2) и меньшим (3) отклонением в толщине слоев. Как было показано выше, допустимое отклонение в толщине слоев $\text{Al}_2\text{O}_3 \pm 4 \%$ и в толщине слоев $\text{SiO}_2 \pm 6 \%$. Анализ влияния отклонения в толщине слоев, формирующих разработанное просветляющее покрытие, показал, что наибольшее влияние на значение энергетического коэффициента отражения наблюдается в диапазонах длин волн 450—560 и 600—750 нм. При этом интегральный коэффициент отражения интерференционной системы лежит в диапазоне от 1,17 до 1,20 %.

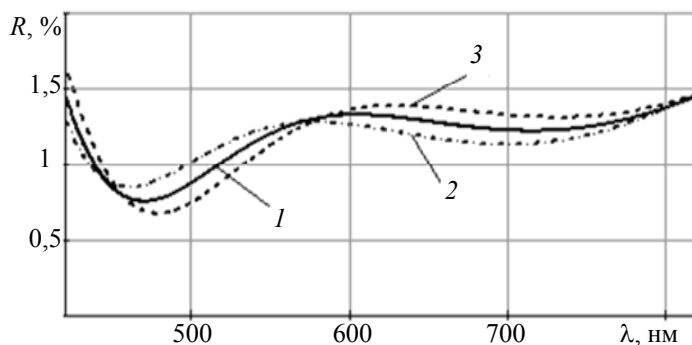


Рис. 5

В результате проведенных исследований установлено, что размещение ячейки (SiO_2 — Al_2O_3 — αSiO_2) в соответствии с методом молекулярного наслаивания в систему $\text{MgF}_2/\text{K8}$ позволяет снизить среднее значение энергетического коэффициента отражения от поверхности чистого стекла в 3,61 раз в диапазоне длин волн от λ_1 до λ_2 при отношении $\lambda_2: \lambda_1 = 1,95$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект 16.1651.2017/4.6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Путилин Э. С., Губанова Л. А. Перспективы развития оптики тонких пленок // Изв. вузов. Приборостроение. 2011. Т. 54, № 3. С. 75—81.
2. Johnson R. W., Hultqvist A., Bent S. F. A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications // Materials Today. 2014. Vol. 15, Is. 5. P. 236—246.
3. Ефимов Н. Ю., Малыгин А. А. Нанотехнология молекулярного наслаивания для создания полимерных материалов с новыми функциональными свойствами // Сб. тр. IX конкурса проектов молодых ученых. М., 2015. С. 14—18.
4. Путконен М., Тузовский В. Новые применения атомно-слоевого осаждения (АСО) // Наноиндустрия. 2010. № 5. С. 18—21.
5. Maula J. Atomic layer deposition for industrial optical coatings // Optics Letters. 2009. Vol. 33, N 8. P. 53—58.
6. Knez M., Nielsch K., Niinisto L. Synthesis and Surface Engineering of Complex Nanostructures by Atomic Layer Deposition // Advanced Materials. 2007. Vol. 19, Is. 21. P. 3425—3430.
7. Tikhonravov A. V., Trubetskov M. K., Amotchkina T. V., Debell G., Pervak V., Sytchkova A. K., Grilli M. L., and Ristau D. Optical parameters of oxide films typically used in optical coating production // Applied Optics. 2011. Vol. 50, Is. 9. P. 75—85.
8. Groner M. D., Fabreguette F. H., Elam J. W., George S. M. Low-Temperature Al_2O_3 Atomic Layer Deposition // Chem. Mater. 2014. N 16. P. 639—645.
9. Малыгин А. А. Химическая сборка поверхности твердых тел методом молекулярного наслаивания // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 7. С. 58—64.
10. Hiller D., Zierold R., Bachmann J., MAlexe M., Yang Y., Gerlach J. W., Stesmans A., Jivanescu M., Muller U., Vogt J., Hilmer H., Loper P., Kunle M., Munnik F., Nielsch K., and Zacharias M. Low temperature silicon dioxide by thermal atomic layer deposition // Journal of Applied Physics. 2010. Vol. 107. P. 107:064314-1-064314-10.
11. Dingemans G., Helvoirt van C., Sanden van de M., Kessels W. Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition of Low Temperature SiO_2 // ECS Transactions. 2011. Vol. 35, Is. 4. P. 191—204.
12. Губанова Л.А., Путилин Э.С. Оптические покрытия. СПб: Лань, 2016. 286 с.
13. Southwell W. H. Coating design using very thin high- and low-index layers // Applied Optics. 1985. Vol. 24, N 4. P. 457—460.
14. Фурман Ш. А. Тонкослойные оптические покрытия. Л.: Машиностроение, 1977. 264 с.

15. Ловецкий К. П., Севастьянов Л. А., Бикеев О. Н., Паукито М. В. Математический синтез оптических наноструктур. М.: РУДН, 2008. 145 с.
16. Huang Yujian, Pandraud G., and Sarro P. M. Characterization of low temperature deposited atomic layer deposition TiO₂ for MEMS applications // J. Vac. Sci. Technol. A. 2013. Vol. 31, N 1. P. 31—39.

Сведения об авторах

- Фам Ван Хоа** — аспирант; Университет ИТМО; кафедра оптоинформационных технологий и материалов; E-mail: phamhoa0303@mail.ru
- Нго Тхай Фи** — аспирант; Университет ИТМО; кафедра оптоинформационных технологий и материалов; E-mail: ngothaiphbn@gmail.com
- Людмила Александровна Губанова** — д-р техн. наук, профессор; Университет ИТМО; кафедра оптоинформационных технологий и материалов; E-mail: la7777@mail.ru

Поступила в редакцию
09.10.17 г.

Ссылка для цитирования: Фам Ван Хоа, Нго Тхай Фи, Губанова Л. А. Широкополосные просветляющие покрытия, получаемые методом молекулярного наплавления // Изв. вузов. Приборостроение. 2018. Т. 61, № 4. С. 336—341.

BROADBAND ANTIREFLECTIVE COATING BY THE METHOD OF MOLECULAR LAYER DEPOSITION

Fam Van Khoa, Ngo Thai Fi, L. A. Gubanova

ITMO University, 197101, St. Petersburg, Russia
E-mail: la7777@mail.ru

The potentialities of a new method of optical interference coatings — the method of molecular layer deposition — are considered. The method allows for constructing structures with the layers thickness of several tens of nanometers. In the research, experimental determination of the refractive indices is performed for the two materials used for formation of broadband antireflection coating — silicon dioxide SiO₂ and aluminum oxide Al₂O₃. A technique is presented for analysis of antireflection coatings satisfying one or more of given conditions. Such coatings can be formed from symmetrical or asymmetric cells. The resulting coatings have a low reflectance in the wavelength range 420—820 nm, and the average reflectance values of symmetric and asymmetric multilayer systems in the wavelength range comprise 1,18 and 0,78 %, respectively. It is shown that asymmetric systems usually provide a greater possibility of enlarging the enlightenment zones than symmetric systems. The effect of thickness deviations on antireflection coating properties is analyzed for the given spectral range. It is established that the molecular layer deposition method makes it possible to create low reflective coating for the wide spectral range while reducing the size of the interference system.

Keywords: molecular layer deposition, chemical deposition, enlightenment, broadband antireflective coating, multilayer system

Data on authors

- Fam Van Khoa** — Post-Graduate Student; ITMO University, Department of Optical Information Technologies and Materials; E-mail: phamhoa0303@mail.ru
- Ngo Thai Fi** — Post-Graduate Student; ITMO University, Department of Optical Information Technologies and Materials; E-mail: ngothaiphbn@gmail.com
- Ludmila A. Gubanova** — Dr. Sci., Professor; ITMO University, Department of Optical Information Technologies and Materials; E-mail: la7777@mail.ru

For citation: Fam Van Khoa, Ngo Thai Fi, Gubanova L. A. Broadband antireflective coating by the method of molecular layer deposition. *Journal of Instrument Engineering*. 2018. Vol. 61, N 4. P. 336—341 (in Russian).

DOI: 10.17586/0021-3454-2018-61-4-336-341