DOI: 10.22184/1993-7296.FRos.2024.18.1.40.47

Нанесение алмазоподобных (DLC) покрытий на оптические детали

А. Х. Хисамов, М. В. Назаренко, С. В.Зайцев
Группа компаний «Стратегические Нанотехнологии», Москва, Россия

Представлен обзор практического использования алмазоподобных покрытий на оптических деталях и проанализированы их преимущества, включая высокую твердость, химическую инертность и низкий коэффициент трения. Определены проблемы, связанные с адгезией и напряжениями, возникающие при использовании DLC-пленок для защиты многослойных ИК-покрытий и других материалов. Описаны возможные решения этих проблем и методы оптимизации качества и свойств DLC-покрытий. Для улучшения долговечности многослойных ИК-покрытий, а также для расширения области их применения разработаны эффективные методы повышения адгезии и снижения напряжений в DLC-пленках. Результаты могут быть использованы в различных промышленных отраслях.

Ключевые слова: DLC-покрытие, оптическое покрытие, методы нанесения тонких пленок, состав и свойства тонких пленок

Публикуется на правах рекламы

Статья получена: 30.12.2023. Статья принята: 20.01.2024

Applying Diamond-like (DLC) Coatings to Optical Parts

A. H. Khisamov, M. V. Nazarenko, S.V. Zaitsev
Group of companies «Strategic Nanotechnologies», Moscow, Russia

The use of diamond-like coatings on optical parts is reviewed, and their advantages, including high hardness, chemical inertness, and low coefficient of friction, are analyzed. Problems with adhesion and stresses when used in DLC films to protect multilayer IR coatings and other materials are identified. Possible solutions to these problems and methods for optimizing the quality and properties of DLC coatings are described. The aim of the work is to develop effective methods to increase adhesion and reduce stresses in DLC films, which will improve the quality and durability of multilayer IR coatings, as well as expand the field of their application. The results can be used in various industries.

Keywords: DLC coating, optical coating, application techniques, composition and properties of thin films

Article received: December 30, 2023. Article accepted: January 20, 2024

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы с развитием новых технологий и материалов поверхностная обработка стала одной из ключевых задач в различных отраслях промышленности. Одним из наиболее эффективных методов поверхностной обработки является нанесение покрытий с использованием технологии алмазоподобного углерода (DLC). Алмазоподобные покрытия – передовые и эффективные методы защиты оптических деталей от воздействия агрессивных сред, а также улучшения их оптических свойств. DLC-покрытия обладают высокой твердостью, химической инертностью и низким коэффициентом трения и износостойкостью, что делает их идеальным решением

для использования в различных областях индустрии, включая медицину, электронику и автомобильную промышленность.

Оптические детали с DLC-покрытием становятся более прочными, проявляют устойчивость к царапинам и коррозии, а также способны обеспечить высокую прозрачность, обладая низким коэффициентом отражения света. Однако при нанесении DLC для защиты многослойных ИК-покрытий и также для защиты деталей из других материалов возникают сложности, связанные с адгезией и высокими напряжениями в DLC-пленках. Причина их возникновения в том, что в составе ИК-покрытий необходимо применять так называемые «мягкие» материалы.

В данной статье мы рассмотрим основные преимущества и области применения алмазоподобных покрытий на оптических деталях, а также ознакомимся с технологиями их нанесения и основными характеристиками этих покрытий. Будут рассмотрены проблемы, связанные с адгезией и высокими напряжениями в DLC-пленках и предложены имеющиеся решения для их преодоления. Мы также рассмотрим влияние различных факторов на качество и свойства DLC-покрытий, а также методы их оптимизации.

Целью данной работы является сравнение технологий для нанесения DLC-покрытий на подложки, установок, реализующих эти методы, и эффективных методов повышения адгезии и снижения напряжений в DLC-пленках, что позволит улучшить качество и долговечность многослойных ИК-покрытий, а также расширит область их применения. Результаты данного обзора могут быть использованы в различных индустриальных отраслях, где требуется повышенная защита поверхностей от износа и коррозии.

АЛМАЗОПОДОБНОЕ ПОКРЫТИЕ (DLC)

DLC (diamond-like coating – алмазоподобное покрытие) – метастабильная форма аморфного углерода с достаточно высоким содержанием sp^3 связей. В общем случае в DLC присутствует смесь связей sp^3, sp^2 и sp^1 в различных пропорциях, а также атомы водорода [1].

Классификация DLC

Фазовая диаграмма углерода в координатах sp^2–sp^3 и содержания водорода представлена на рис. 1. На диаграмме показаны фазы, обычно выделяемые при классификации, и их обозначения. Эти фазы не имеют четких границ, тем более, что пленка может быть негомогенной, то есть представлять собой смесь фаз. Свойства DLC определяет содержание в них водорода, а также соотношение связей sp^3 и sp^2 (см. табл. 1).

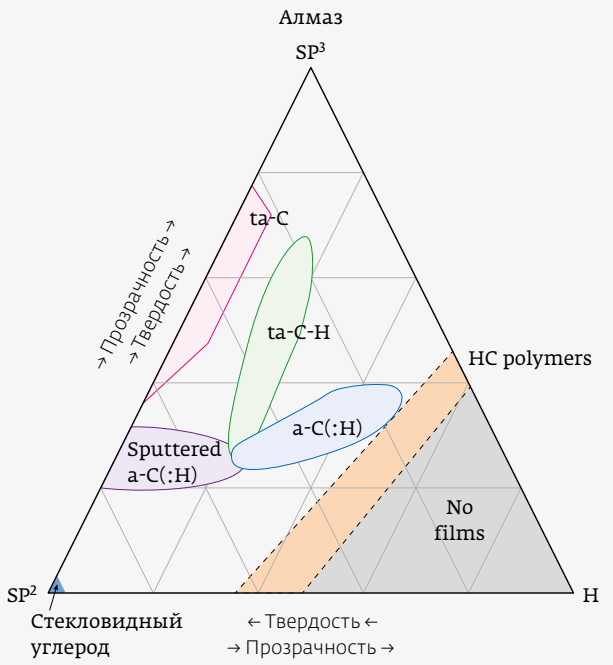

Рис. 1. *Фазовая диаграмма углерода в координатах sp^2-sp^3 и содержания водорода*

Плотность может служить ориентиром по показателю преломления (чем выше плотность – тем выше показатель преломления). Коэффициент преломления DLC в зависимости от состава и способа нанесения, варьируется от 1,7 до 2,4. Ширина запрещенной зоны определяет поглощение пленки: алмаз – прозрачный материал, графит – поглощающий.

Из таблицы видно, что для оптических применений интерес представляют фазы ta-C, ta-C:H и «мягкий» a-C:H.

ta-C – самый твердый и прозрачный материал пленки, но скорость ее нанесения, как правило, достаточно низкая (кроме скорости в методе импульсно-дугового распыления с лазерным поджигом) либо проходит при высоких температурах, что ведет к высоким внутренним напряжениям.

ta-C:H – обладает чуть менее высокими характеристиками, что обусловлено небольшим содержанием водорода в его составе. Наносится с применением углеводородов, это позволяет получать большую скорость нанесения.

«Мягкий» a-C:H отличается от «твердого» a-C:H большим содержанием водорода. При этом большее содержание водорода обуславливает больший процент sp^3 связей (как углерод-углеродных, так и углерод-водородных), что дает меньшее поглощение. Нанесение материала позволяет получать пленки

Таблица 1. Физические свойства фаз углерода

Фаза	Плотность, г/см^3	Ширина запрещенной зоны, eV	Твердость, ГПа	sp^3, %	H, %
Алмаз	3,52	5,5	100	100	–
Графит	2,27	0	–	0	–
Стекловидный углерод	1,3–1,5	0,01	2–3	0	–
a-C (испарение)	1,9–2,0	0,4–0,7	2–5	0–1	–
a-C (распыление)	1,9–2,4	0,4–0,7	11–15	2–5	–
ta-C	~3,1	2,0–4,5	80	40–88	–
Твердый a-C:H	1,6–2,2	1,1–1,7	10–25	30–60	20–40
Мягкий a-C:H	1,0–1,6	1,7–4,0	<10	50–80	40–60
ta-C:H	~2,4	2,0–2,5	50–65	25–75	~30

с относительно невысоким показателем преломления, то есть они обеспечивают прозрачность практически даже в видимой области. Другим ценным свойством «мягких» a-C:H пленок является управляемая твердость и напряженность. Такое качество позволяет применять материал в составе многослойных покрытий из «мягких» материалов.

ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ DLC

Существует разнообразное количество способов нанесения DLC-пленок. Свойства получаемого покрытия как раз и определяются применяемой технологией. Как правило, варьирование параметров технологического процесса позволяет менять состав DLC и его свойства в достаточно широких пределах. Рассмотрим кратко основные методы нанесения DLC, применимые в обработке широкоформатных оптических деталей.

Ионно-лучевое осаждение

Нанесение DLC производится ионным источником, работающим на смеси Ar+(CH_4/C_2H_2/C_3H_6/etc)+(опционально)H_2. Для нанесения используются ионные источники разных конструкций.

Сеточный источник позволяет хорошо контролировать энергию осаждаемых атомов. Исторически сеточный источник стал первым конструкционным решением ионного источника, использованным для нанесения DLC. С его помощью были проведены основные исследования по условиям формирования DLC, выявлены зависимости, справедливые для всех технологий нанесения DLC (рис. 2). Недостатками сеточных источников остается низкая скорость нанесения, высокая стоимость, частота и сложность профилактических работ [2–3].

Холловские источники с протяженной зоной ускорения (УЗДП) традиционно применяются при нанесении DLC в условиях массового производства. Источники дают широкий спектр энергий ионов с (управляемой) средней энергией 100–700 eV, что хорошо подходит для нанесения DLC. Они обеспечивают значительно большие, по сравнению с сеточным источником, скорости нанесения и болееудобны в обслуживании. Холловский источник может быть выполнен в виде линейного устройства, но в основном реализуется в виде круглого источника, что ограничивает возможности его применения для обработки широкоформатных подложек.

Источники с анодным слоем (УАС) также могут применяться для нанесения DLC (в частности, этот источник применяется в установке «Диаманта»), хотя его диапазон энергий ионов (350–1500 eV) не очень подходит для подобных задач. Избыточно высокая энергия ионов ведет к графитизации покрытия, а это увеличивает поглощение и ведет к появлению избыточной напряженности пленок. Нанесение DLC возможно с применением пропана и бутана (чтобы энергия «делилась» между несколькими атомами углерода) в достаточно узком диапазоне технологических режимов.

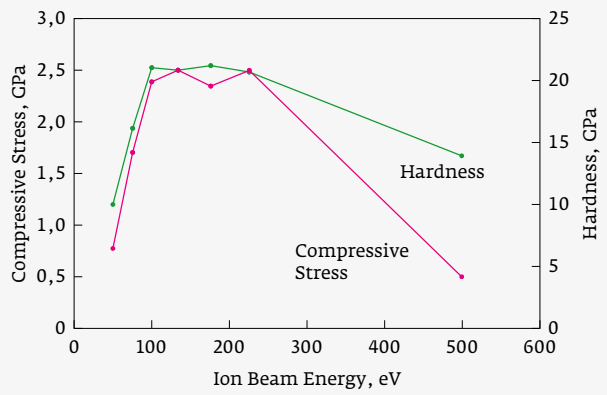

Рис. 2. *Твердость и напряженность DLC-пленок в зависимости от энергии осаждаемых ионов*

Общими преимуществами ионно-лучевой технологии являются:

- хорошая адгезия покрытия к подложке оптического материала;
- низкая шероховатость пленок;
- возможность получения пленок с низким содержанием водорода.

Плазмохимическое осаждение (PECVD)

Нанесение производится из смеси Ar+(CH_4/C_2H_2/C^3H_6/etc)+(опционально)H_2, с возбуждением плазмы разрядом постоянного, высокочастотного и/или сверхвысокочастотного тока.

Наибольшее распространение получила технология с применением емкостного ВЧ-разряда (PECVD), позволяющая достаточно равномерно и с высокой скоростью наносить DLC на широкоформатные подложки. Ввиду относительно больших рабочих давлений, получаемые пленки содержат большое количество водорода, что увеличивает их прозрачность в видимом диапазоне, но снижает твердость. Существенным преимуществом метода нанесения пленки подобным образом является гибкость технологического процесса, позволяющая работать с широким диапазоном исходных углеводородов, и управлять твердостью и напряженностью пленок. В зависимости от геометрии реактора, способа подачи питания и других рабочих параметров энергия ионов, бомбардирующих растущую пленку, меняется в широких пределах. При высоких энергиях получаются более твердые пленки, но наблюдается их графитизация (аналогично ионно-лучевому осаждению). При низких энергиях осаждается полимероподобный (мягкий) DLC:H, вплоть до перехода в полимер. В плазмохимическом техпроцессе можно выполнить непрерывный переход от стадии очистки подложки к стадии осаждения покрытия, что благоприятно сказывается на адгезии покрытия.

Недостатком метода является несколько меньшая по сравнению с другими адгезионная прочность и достигаемая твердость.

Импульсно-дуговое испарение с лазерным поджигом

При импульсно-дуговом испарении дуговой разряд обеспечивает высокую степень ионизации наносимого материала, и это дает хорошую адгезию и возможность получать покрытие с высоким содержанием sp3-связей и низким содержанием водорода (рис. 3).

Применение лазерного поджига позволяет построить линейное технологическое устройство для нанесения на широкоформатные подложки, а также повысить производительность по сравнению с методом, использующим для испарения мишени импульсную дугу с электронным поджигом [4].

Нанесение пленки может идти как чисто из углеродной мишени, так и в углеводородной газовой атмосфере. Нанесение пленки без участия углеводородной газовой атмосферы обеспечивает отсутствие водорода в пленке (ta-C DLC). При подаче углеводородов, получается DLC-пленка типа ta-C:H. В отношении оптических и механических свойств данная технология позволяет получать пленки с самыми высокими характеристиками из рассматриваемых.

Также в качестве мишени может применяться не только углерод, но и другие материалы и их сплавы/композиты. Это позволяет наносить композитные материалы и легированное DLC для управления механическими и оптическими свойствами.

К недостаткам импульсно-дуговой технологии относится относительно высокая сложность технологического устройства.

Магнетронное распыление

Магнетронное распыление – широко применяемая в массовом производстве технология нанесения различных тонкопленочных покрытий. При нанесении DLC, как и в случае с импульсно-дуговым испарением, может использоваться и чистое распыление

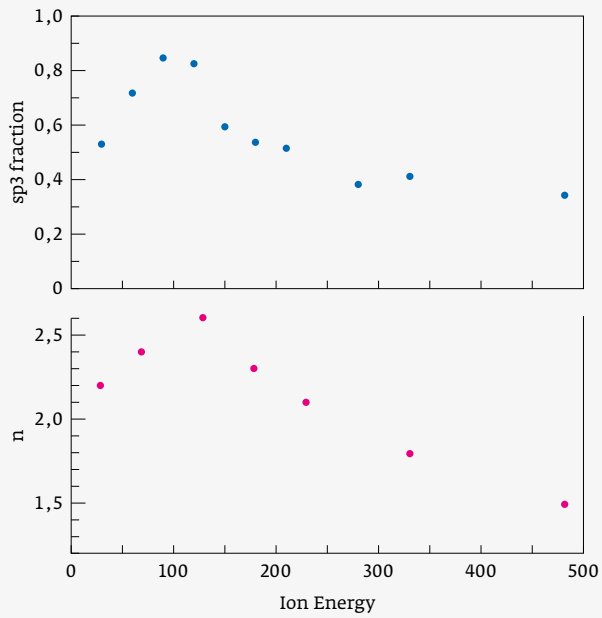

Рис. 3. *Показатель преломления и % sp^3 для ta-C в зависимости от энергии ионов в импульсно-дуговом разряде (Видна корреляция свойств пленки и зависимость, аналогичная ионно-лучевому нанесению)*

углеродной мишени, и распыление с добавлением углеводородного газа. Но при распылении углеродной мишени скорости нанесения получаются слишком низкими для практического применения, поэтому обычно идет осаждение из углеводородного газа.

Плотность плазмы магнетронного разряда ниже плотности ВЧ-плазмы и дуги, поэтому скорости нанесения и качество пленок обычно ниже.

В последнее время появилось достаточно много работ, в которых магнетрон комбинируется с дополнительными средствами увеличения плотности плазмы. Это позволяет совместить скорость и управляемость PECVD с возможностью легирования из распыляемой мишени и нанесения композитных материалов без тех недостатков, которые свойственны дуговому разряду. Одной из таких реализаций является конфигурация магнетронов с замкнутыми полями для барабанного держателя подложек. Обеспечение высокой (управляемой) плотности плазмы в широком диапазоне давлений, в комбинации с распылением мишени (углеродной или из другого материала) позволяет получать DLC- и композитные пленки с широким спектром свойств.

Сложности нанесения DLC-покрытий в задачах защиты оптических ИК-покрытий

Специалистам известны задачи, в которых DLC-пленки используются в качестве однослойного просветляющего и защитного покрытия на германиевых и кремниевых оптических деталях. Метод известен давно и не вызывает больших трудностей. Однако при конструировании многослойных пленок ИК-покрытий, а также для защиты деталей из других материалов (ZnS, ZnSe) при нанесении защитной DLC-пленок возникают сложности, связанные с адгезией и высокими напряжениями, появляющимися в DLC-пленках. Эти проблемы возникают из-за необходимости применять в составе ИК-покрытий «мягких» материалов – фторидов, сульфидов. При нанесении поверх таких покрытий жесткого DLC-слоя возникает эффект скорлупы, когда жесткое (и хрупкое) покрытие трескается из-за недостаточно жесткого основания, на которое оно наносится, что приводит к отказам [4–5].

Разработки по снижению отрицательных последствий, описанных выше, показали эффективность использования следующих решений:

1. применение переходных слоев с управляемым напряжением пленок, обеспечивающих хорошую адгезию к материалам покрытий/деталей, например, GeCx;
2. управление напряжениями в DLC, использование покрытий с переходным профилем твердости/напряженности вместе со снижением общей твердости DLC;
3. изготовление покрытий с использованием только «твердых» материалов, например, GeCx+DLC (рис. 4).

ВАРИАНТЫ РЕАЛИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЙ НАНЕСЕНИЯ

Группа компаний «Стратегические Нанотехнологии» предлагает к использованию разработанные варианты промышленного оборудования для нанесения DLC-пленок, в которых реализованы разные технологии.

A. PECVD реактор («кастрюля») на примере установки Delta-IR-10

Установка Delta-IR-10 (рис. 5) производства от компании «Стратегические Нанотехнологии» удобна и проста в процессе эксплуатации. Реализует технологию PECVD, позволяющую наносить DLC («мягкий» a-C:H) на широкоформатные подложки. Однокамерная установка, оптический контроль покрытия на пропускание, простая установка деталей, зона обработки до ø500 мм. Подложки укладываются на горизонтальный вращающийся держатель подложек [6].

Преимущества установки Delta-IR-10:

- конструкция устройства проста;
- стоимость оборудования низкая;
- оборудование удобно в процессе эксплуатации

Недостатки:

- несколько меньшая адгезия
- не самая высокая твердость пленок (<20 ГПа)
- нет возможности наносить подслои и композитные покрытия

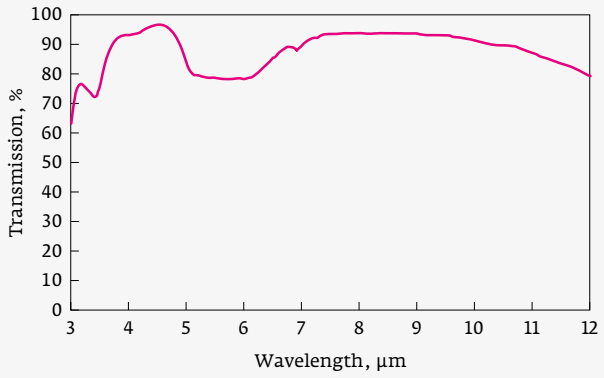

Рис. 4. *Пропускание AR покрытия на основе GeCx/DLC (7 слоев, общая толщина 6 мкм, подложка ZnSe, магнетронное распыление)*

Подробную информацию по техническим характеристикам установки можно получить по адресу: https://sntech.ru/equipment/delta-ir.

Б. Шлюзовая установка Ultra для нанесения широкоформатных покрытий

Установка Ultra (рис. 6) производства от компании «Стратегические Нанотехнологии» реализована на базе отработанной платформы. Подложки устанавливаются на наклонный держатель-каретку. Установка подложек возможна как без крепления, так и с минимальным (мягким) закреплением. Покрытие наносится в режиме проходов напротив неподвижного работающего технологического устройства. Зона обработки 420×550 мм [7].

Установка Ultra обеспечивает устойчивую стабильность технологического процесса, широкие технологические возможности и обладает удобством в эксплуатации.

Реализуемые технологии:

- магнетронное распыление + CxHy (DLC, GeCx, другие материалы);
- ионно-лучевое осаждение (УАС, другое требует проработки);
- импульсно-дуговое испарение с лазерным поджигом (вместо магнетронного распыления);
- PECVD.

Преимущества установки Ultra:

- удобна в процессе эксплуатации;
- нанесение широкого класса DLC (a-C:H, ta-C:H) с высокой адгезией;
- возможность нанесения подслоев и композитных покрытий.

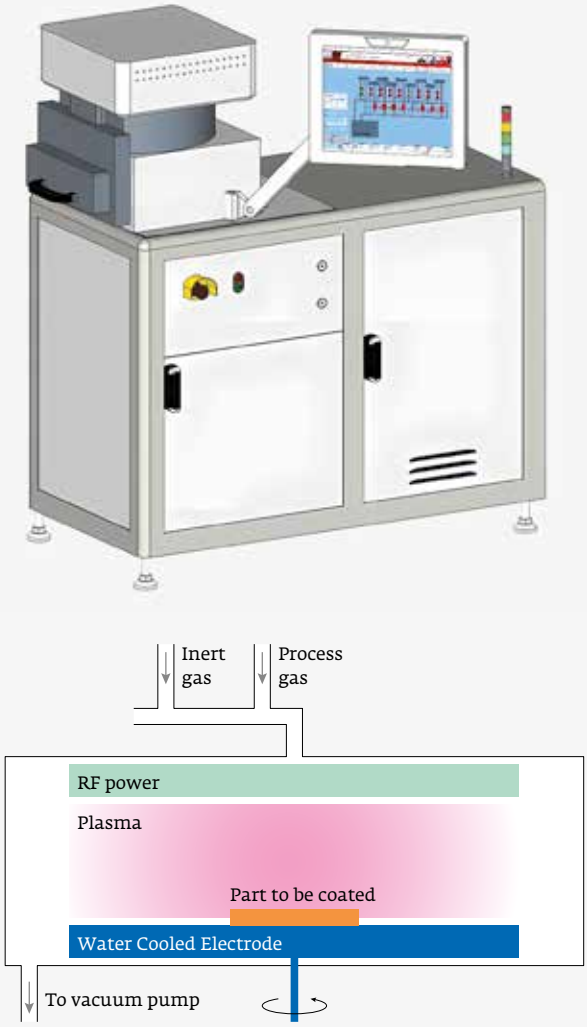

Рис. 5. *Установка Delta-IR-10 и принцип работы (схема) установки*

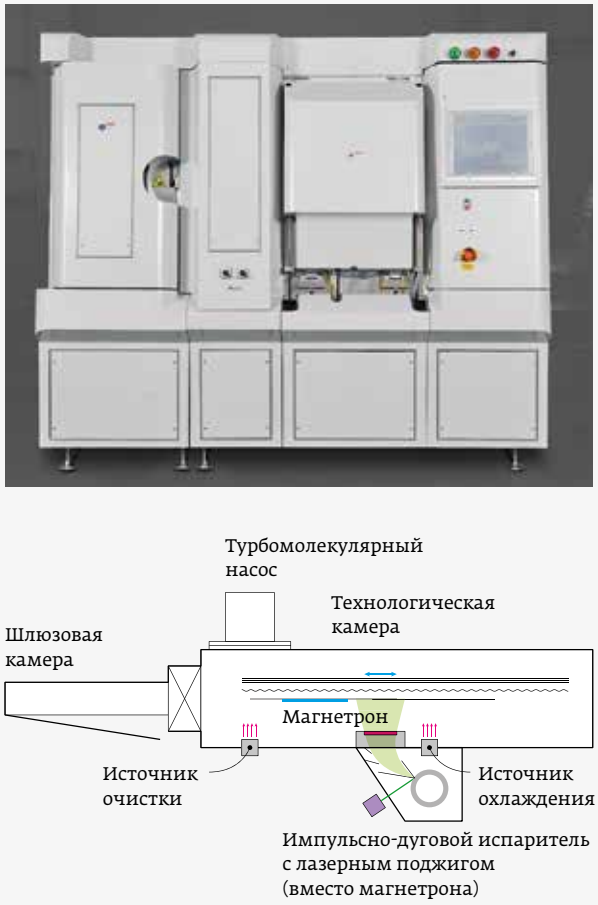

Рис. 6. *Установка Ultra и принцип работы (схема) установки*

Недостатки:
- сложность устройства установки;
- ограничения в диапазонах технологических режимов и составов пленок при использовании магнетронного распыления.

Подробную информацию по техническим характеристикам установки можно получить по адресу: https://sntech.ru/equipment/ultra.

B. Однокамерная барабанная установка Orion со специальной конфигурацией технологических устройств

Установка Orion (рис. 7) производством от компании «Стратегические Нанотехнологии» реализуется на базе отработанных технических решений. Подложки устанавливаются на вращающийся вертикальный барабан-держатель. Конфигурация технологических устройств формируется так, что обеспечивается эффективное удержание плазмы вокруг барабана. Это расширяет окно технологических режимов и обеспечивает эффективное нанесение DLC и композитных материалов. Зона обработки ø450×H500 мм, максимальный размер деталей 200×500 мм [8].

Реализуемые технологии:
- магнетронное распыление + C_xH_y (DLC, GeC_x, другие материалы);
- ионно-лучевая очистка и осаждение (УАС);
- импульсно-дуговое испарение с лазерным поджигом;
- PECVD.

Преимущества:
- простое устройство установки;
- нанесение широкого класса DLC (a-C:H, ta-C:H) с высокой адгезией;
- возможность нанесения подслоев и композитных покрытий;
- высокая производительность (большая площадь обработки).

Недостатки:
- ограничения по одному из размеров деталей (≤200 мм);
- требуется крепление деталей.

Подробную информацию по техническим характеристикам установки можно получить по адресу: https://sntech.ru/equipment/orion.

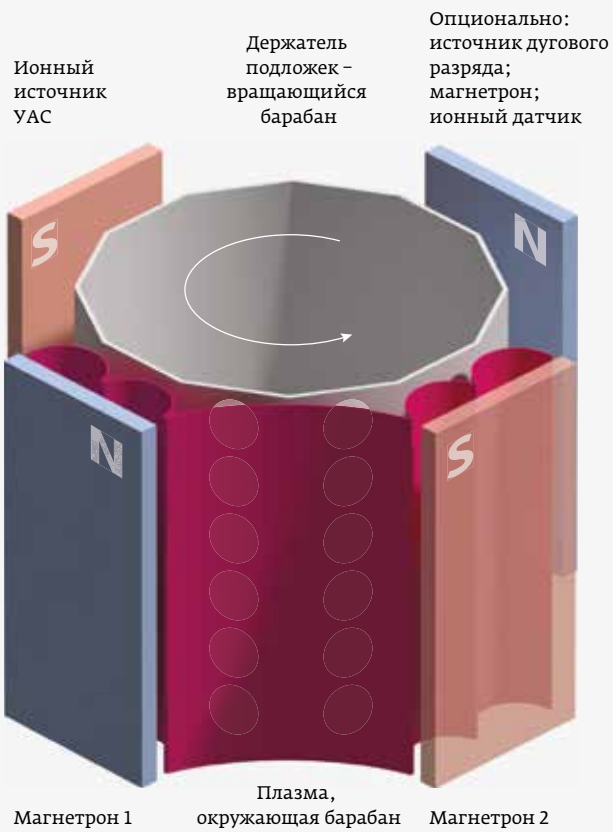

Рис. 7. *Установка Orion и принцип работы (схема) установки*

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были исследованы характеристики алмазоподобных (DLC) покрытий, наносимых на оптические детали, в условиях сравнения различных технологий их создания и установок для их нанесения на подложки. Рассмотрены эффективные методы повышения адгезии и снижения напряжений в пленках DLC. Их реа-

Таблица 2. Сравнение характеристик пленок, получаемых на вариантах установок, предлагаемых к реализации

Вариант оборудования для реализации		Технологии	DLC, твердость							Твердость, ГПа	Размер зоны обработки
			a-C	Мягкий a-C:H	Твердый a-C:H	ta-C	ta-C:H	Другие материалы	Композит (GeCx)		
A	Delta-IR-10	PECVD	–	+	–	–	–	–	–	< 20	ø500 мм 1 950 см^2
Б	Ultra	+ Ионный луч + Магнетрон или лазерная дуга + PECVD	+	+	+	+ –	+	+	+	10–60	420 × 520 мм 2 180 см^2
В	Orion	+ Ионный луч + Магнетрон + Лазерная дуга + PECVD	+	+	+	+	+	+	+	10–60	200 × 500 мм ø450 × H500 мм 7 000 см^2

лизация в промышленном оборудовании позволит повысить качество и долговечность многослойных ИК-покрытий.

В ходе исследования были проанализированы различные методы нанесения DLC-покрытий: ионно-лучевое осаждение, плазмохимическое осаждение, импульсно-дуговое испарение с лазерным поджигом, магнетронное распыление. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки, и выбор оптимальной технологии зависит от требований к покрытию и характеристикам подложки, заложенных конструктором.

Для повышения адгезии DLC-пленки к подложке были предложены различные методы, такие как предварительная обработка поверхности подложки, введение промежуточного слоя и использование плазменной активации. Эти методы позволяют улучшить сцепление между пленкой и подложкой, что в свою очередь повышает качество и долговечность покрытия.

Для снижения напряжений в DLC-пленках в оборудовании предусмотрены методы контроля процесса осаждения, изменения температуры и давления, а также введения примесей. Эти методы позволяют снизить внутренние напряжения в пленке, что способствует улучшению ее механических свойств и стабильности.

В заключение результаты исследования показывают, что выбор оптимальной технологии нанесения DLC-покрытий на оптические детали играет важную роль в достижении высокого качества и долговечности многослойных ИК-покрытий. Дополнительно, разработанные методы повышения адгезии и снижения напряжений в DLC-пленках представляют собой эффективные подходы для улучшения характеристик покрытий.

Установки производства от Группы компании «Стратегические Нанотехнологии» полностью удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым к оборудованию подобного класса. При выборе установок следует учитывать преимущества отдельной установки и ограничения на габариты обрабатываемых рабочих деталей. Дальнейшие исследования в этой области могут привести к разработке новых технологий и методов, которые будут способствовать созданию еще более совершенных и надежных оптических покрытий.

Группа компаний «Стратегические Нанотехнологии» находится по адресу: Российская Федерация, Москва, 117587, Варшавское шоссе, 125ж.

Подробную информацию по техническим характеристикам и производственным возможностям установок нанесения DLC-пленок можно получить, пройдя по ссылке: https://sntech.ru. Для связи с нами, воспользуйтесь телефоном: +7 499 755-90-25.

REFERENCES

1. **Hideki Moriguchi, Hisanori Ohara, Masanori Tsujioka.** History and Applications of Diamond-Like Carbon Manufacturing Processes.*SEI Technical Review (82)*. April 2016
2. **Field S., Jarratt M., Teer D.** Tribological properties of graphite-like and diamond-like carbon coatings. *Tribology International*. 2004;37(11): 949–956.
3. **Han Jiecai, Jiang Chunzhu, Zhu Jiaqi.** Non-hydrogenated amorphous germanium carbide with adjustable microstructure and properties: a potential anti-reflection and protective coating for infrared windows. *Surface and Interface Analysis*. March.2013; 45 (3).
4. **H. Lettington, C. J. H. Wort, B. C. Monachan.** Developments and IR Applications of GeC Thin Films. *Proc. SPIE 1191, Optical Systems for Space and Defence*. April.1990.
5. **M. Degel, E. Gittler.** Multispectral optical coatings are tough, versatile for IR applications. *Photonic Spectra*. March 2013.
6. URL: https://sntech.ru/equipment/delta-ir.
7. URL: https://sntech.ru/equipment/ultra.
8. URL: https://sntech.ru/equipment/orion.