



(19) RU (11) 2 204 153 (13) C2  
(51) МПК<sup>7</sup> G 02 B 1/11, G 01 B 11/06

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

- (21), (22) Заявка: 99118579/28 , 12.12.1997  
(24) Дата начала действия патента: 12.12.1997  
(30) Приоритет: 27.01.1997 US 60/037,239  
(43) Дата публикации заявки: 20.07.2001  
(46) Дата публикации: 10.05.2003  
(56) Ссылки: EP 451618 A1, 16.10.1991. US 4058638 A, 15.11.1977. SU 1746213 A1, 07.07.1992. SU 1748114 A1, 15.07.1992. SU 1619015 A1, 07.01.1991. EP 112418 A1, 04.07.1984. WO 93/08489 A1, 29.04.1993.  
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 27.08.1999  
(86) Заявка РСТ:  
US 97/23231 (12.12.1997)  
(87) Публикация РСТ:  
WO 98/33077 (30.07.1998)  
(98) Адрес для переписки:  
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", Пат.пов. Ю.Д. Кузнецкову, рег.№ 595

- (71) Заявитель:  
ХААЛАНД Питер Д. (US),  
МАККОЙ Б. Винсент (US)  
(72) Изобретатель: ХААЛАНД Питер Д. (US),  
МАККОЙ Б. Винсент (US)  
(73) Патентообладатель:  
ХААЛАНД Питер Д. (US),  
МАККОЙ Б. Винсент (US)  
(74) Патентный поверенный:  
Егорова Галина Борисовна

(54) ПОКРЫТИЯ, СПОСОБЫ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ УМЕНЬШЕНИЯ ОТРАЖЕНИЯ ОТ ОПТИЧЕСКИХ ПОДЛОЖЕК

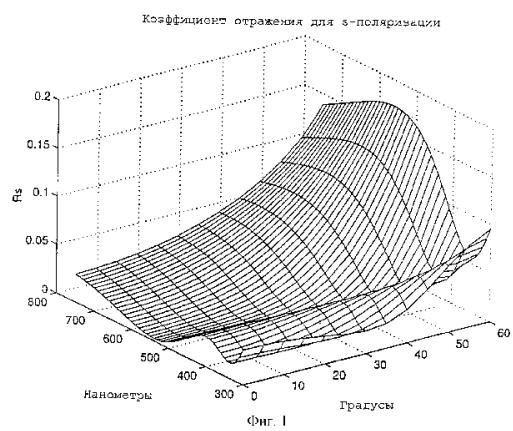
(57)  
Прозрачное или полупрозрачное изделие содержит по крайней мере один слой просветляющего покрытия, толщину которого выбирают такой, чтобы воспринимаемый коэффициент отражения изделия с покрытием, определяемый по формуле, указанной в формуле изобретения, был минимальным. Устройство для осаждения просветляющей пленки содержит камеру реактора, плазменный генератор и оптический контрольно-измерительный прибор, который содержит источник поляризованного излучения для направления пучка света с выбранной длиной волны на подложку при

выбранном угле падения, фотоприемник для измерения интенсивности отраженной части пучка света и микропроцессор, связанный с фотоприемником, расходным клапаном, нагнетательным клапаном и источником питания и управляющий ими в соответствии с интенсивностью отраженной части светового пучка. При осаждении просветляющего покрытия его толщину определяют таким образом, чтобы конечный воспринимаемый коэффициент отражения  $f_{AR} \leq 1/2 F_0$ , где  $F_0$  - воспринимаемый коэффициент до нанесения покрытия. Обеспечивается получение просветляющих покрытий с заданными свойствами. 3 с. и 4 з.п. ф.-лы, 14 ил., 1 табл.

R  
U  
2  
0  
4  
1  
5  
3  
C  
2

? 2 0 4 1 5 3 C 2

R U ? 2 0 4 1 5 3 C 2



R U 2 2 0 4 1 5 3 C 2



(19) RU (11) 2 204 153 (13) C2  
(51) Int. Cl. 7 G 02 B 1/11, G 01 B 11/06

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

- (21), (22) Application: 99118579/28 , 12.12.1997  
(24) Effective date for property rights: 12.12.1997  
(30) Priority: 27.01.1997 US 60/037,239  
(43) Application published: 20.07.2001  
(46) Date of publication: 10.05.2003  
(85) Commencement of national phase: 27.08.1999  
(86) PCT application:  
US 97/23231 (12.12.1997)  
(87) PCT publication:  
WO 98/33077 (30.07.1998)  
(98) Mail address:  
129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO  
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",  
Pat.pov. Ju.D. Kuznetsov, reg.№ 595

- (71) Applicant:  
KhAALAND Piter D. (US),  
MAKKOJ B. Vinsent (US)  
(72) Inventor: KhAALAND Piter D. (US),  
MAKKOJ B. Vinsent (US)  
(73) Proprietor:  
KhAALAND Piter D. (US),  
MAKKOJ B. Vinsent (US)  
(74) Representative:  
Egorova Galina Borisovna

## (54) COATINGS, METHODS, AND DEVICES FOR REDUCING REFLECTION FROM OPTICAL SUBSTRATES

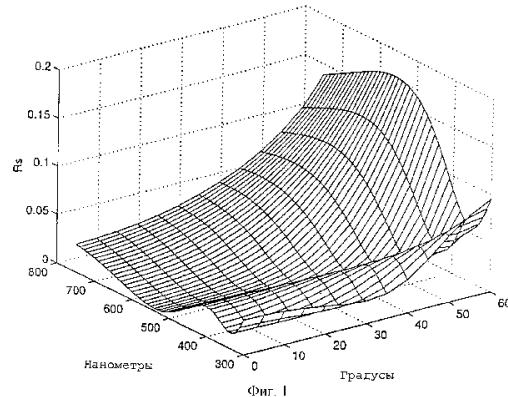
### (57) Abstract:

FIELD: production of antireflecting coatings. SUBSTANCE: transparent or semitransparent part has at least one antireflecting layer whose thickness is chosen so as to ensure minimal reflectivity factor perceived by coated part which is found from formula given in description of invention. Device for depositing antireflecting film has reactor chamber, plasma generator, and optical measuring instrument; the latter has polarized radiation source for conveying light beam with chosen wavelength to substrate at chosen incidence angle, photodetector for measuring intensity of reflected part of light beam, and microprocessor coupled with photodetector, flow valve, delivery valve, and power supply and used to control them in compliance with intensity of light-beam reflected part. Thickness of deposited antireflecting coating is determined so as

to ensure that finally perceived reflectivity factor  $F_{AR} \leq 1/2F_0$ , where  $F_0$  is reflectivity factor perceived before coating is applied. EFFECT: improved properties of antireflecting coatings obtained.

7 cl, 14 dwg, 1 tbl

Коэффициент отражения для s-поляризации



R  
U  
2  
2  
0  
4  
1  
5  
3  
C  
2

C 2  
2 0 4 1 5 3

R  
U  
2  
2  
0  
4  
1  
5  
3  
C  
2

R U ? 2 0 4 1 5 3 C 2

Изобретение в общем относится к улучшению передачи светового пучка через оптические материалы, такие как очковые линзы, и, в то же время, к уменьшению отражения рассеянного светового пучка, которое приводит к ослепительному блеску от оптических материалов.

Оптически прозрачные материалы, не имеющие покрытия, отражают часть падающего светового пучка. Величина отражения изменяется от длины волны, поляризации и угла падения светового пучка, а также от показателя преломления прозрачного материала, в зависимости от длины волны. Это френелевское отражение описывается уравнениями Максвелла для электромагнитного излучения, которые известны специалистам в области оптики и описаны, например, в книге М. Борна и Е. Фульфа "Основы оптики", Нью-Йорк, Пеграммон Пресс, 1980 (M. Born and E. Wolf in Principles of Optics, New York, Pergamon Press (1980)). Также известно, что уменьшить величину отражения позволяют слои из прозрачных материалов с коэффициентами преломления, отличными от коэффициента преломления подложки. Величина этого уменьшения зависит от показателя преломления материалов покрытия, который зависит от длины волны, и их толщины, а также от длины волны, поляризации и угла падения светового пучка. Разработка и изготовление таких покрытий полностью описано в главах 3 и 9 в работе Х.А. Маклеода "Тонкопленочные оптические фильтры", Нью-Йорк: МакГроу-Хилл, 1989 (H.A. Macleod, Thin Film Optical Filters, (New York: McGraw-Hill) (1989)).

Чувствительность оптической системы глаза человека также изменяется от длины волны светового пучка и его угла падения, например, как описано в работах Гунтера Вайжески и У.С. Стайлза "Наука цвета: понятия и методы, количественные данные и формула", Нью-Йорк: Уилей, 1982 (Gunter Wyszecki and W.S. Stiles (New York: Wiley) (1982)) и Николаса Уейда и Михаеля Суонстона "Зрительное восприятие", Лондон: Роутледж, 1991 (Visual Perception by Nicholas Wade and Michael Swanston (London: Routledge) (1991)). Эту функцию чувствительности зрения человека с успехом можно использовать при разработке и изготовлении оптических изделий с покрытием, имеющим толщину покрытия и составы, позволяющие минимизировать воспринимаемое угловое и спектральное изменение френелевского отражения от изделий.

В способах создания просветляющих (AR) покрытий предыдущего уровня техники используется осаждение из паровой фазы, при котором электронные лучи высокой энергии используются для нагревания образцов из неорганических веществ, таких как титан (Ti), кремний (Si), или фторид магния ( $MgF_2$ ), в вакуумной камере до тех пор, пока они не испарятся и не осадят на охлаждаемую подложку. Поток испаряемого материала является изотропным и уменьшается с квадратом расстояния между подложкой, на которую необходимо нанести покрытие, и источником испарения. В этом способе необходимо иметь вакуумную камеру, размеры которой являются большими по

сравнению с размерами подложки. Типичным примером осуществления этих способов является система для осаждения в высоком вакууме модели 1100 (Лейбولد-Херауз ГмбХ, Ханау, Германия (Leibold-Heraeus GmbH, Hanau, Germany)) и система для нанесения покрытий в высоком вакууме ВАК 760 (Балзер А.Г., Лихтенштейн (Balzers A.G., Liechtenstein)). Низкая скорость получения просветляющих покрытий с помощью способов предшествующего уровня техники, а также высокая стоимость покупки, эксплуатации и технической поддержки устройства, ограничивает их использование с основным промышленным оборудованием. Поэтому, необходимо разработать способ получения просветляющих покрытий на очковых линзах, при реализации которого потребуются только компактные, недорогие аппаратные средства и которые можно выполнить в любом месте, таком как предприятие розничной продажи оптических изделий.

Способ напыления также приводит к нагреванию подложки, потому что конвективное охлаждение является неэффективным в вакууме, и нагретые элементарные вещества испускают тепловое излучение, которое может поглощаться подложкой. Нагревание может привести к повреждению подложки, такому как внутреннее механическое напряжение и деформация, особенно пластмассовых подложек. Поэтому, чтобы избежать такое повреждение, просветляющее покрытие необходимо наносить при комнатной температуре или близкой к ней.

В известных просветляющих покрытиях для уменьшения коэффициента отражения используется один или несколько слоев из тугоплавких материалов, таких как неорганические оксиды, нитриды или фториды. Широко используемые для таких просветляющих покрытий тонкопленочные вещества описаны в главе 9 и приложении I у Маклеода (Macleod) и включают в себя оксиды Al, Sb, Be, Bi, Ce, Hf, La, Mg, Nd, Pr, Sc, Si, Ta, Ti, Th, Y и Zr. Табличное представление Маклеода также включает в себя фториды Bi, Ca, Ce, Na, Pb, Li, Mg, Nd и Th, а также несколько сульфидов и селенидов. Подобное табличное представление представлено в таблице 4.1 на странице 179 в работе Ш.А. Фурмана и А.В. Тихонравова "Оптика многослойных систем", Франция, 1992 (Sh. A. Furman and A.V. Tikhonravov, Editions Frontieres: Gif-sur-Yvette, France, 1992).

Проблема, связанная с этими просветляющими покрытиями, заключается в том, что механические характеристики неорганических соединений, такие как коэффициент теплового расширения и модули упругости, значительно отличаются у пластмассовых подложек. Поэтому более предпочтительным является нанесение слоя из органического просветляющего покрытия. К тому же требуется получить слой просветляющего покрытия, свойства которого являются промежуточными между известными неорганическими просветляющими покрытиями и пластмассовыми подложками и который выполняет роль переходного слоя между органическими и неорганическими слоями.

RU 2204153 C2

Коэффициент отражения оптического изделия с покрытием сильно зависит от толщины слоя или слоев с просветляющим покрытием. В предшествующем уровне техники для измерения скорости осаждения массы толщины покрытия контролируют с использованием кварцевых микровесов по месту (*in situ*). Масса пленки не входит непосредственно в уравнения, которые описывают оптические свойства слоя. Представляется очень выгодным контролировать рост пленки с помощью оптического сигнала, который наиболее тесно связан со свойствами просветляющего покрытия, нанесенного на изделие.

Согласно настоящему изобретению разработано просветляющее покрытие с одним или несколькими тонкими слоями с использованием свойств преломления, зависящих от длины волны и угла падения. Воспринимаемый коэффициент отражения, который характеризует зависящий от длины волны и угла падения коэффициент френелевского отражения с помощью угловой и спектральной чувствительности системы зрения человека, минимизируется, подчиняясь ограничениям, которые накладываются на имеющиеся вещества слоев.

Слои (которые упоминаются так же как "покрытия" или "пленки") формируют с помощью плазменного химического осаждения из паровой фазы (ПХОПФ (RECVD)) летучих предшественников типа  $c\text{-C}_4\text{F}_8$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$  и  $\text{C}_6\text{H}_6$ . В состав предшественников входят органические и органометаллические соединения, и полученные в результате слои могут быть оптически дисперсионными (то есть, иметь изменение коэффициента преломления от длины волны). С другой стороны, результирующий слой (слои) может и не быть оптически дисперсионным.

Из компактной камеры, которая немного больше, чем подложка, на которую будут наносить покрытие, откачивают воздух и продувают химически инертным газом. Электрическую энергию передают непосредственно газу с использованием электродов и прикладывают статическое электрическое поле косвенно через емкостную или индуктивную связь с использованием изменяющихся во времени электрических полей. В результате получают плазму с низкой степенью ионизации. Подложки предпочтительно очищают, например, с помощью напыления на поверхности положительных ионов, полученных в плазме инертного газа (например,  $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ), или с помощью травления поверхности в химически активной плазме (например,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HBr}$ ). Затем в камеру подают один или несколько летучих молекулярных предшественников или смешанный с инертным газовым потоком и электрически возбужденный состав. Электрическая энергия приводит к возбуждению, диссоциации и ионизации предшественника (предшественников) и к получению химически активных фрагментов, которые транспортируются к поверхности линзы и полимеризуются или коалесцируются с образованием пленки.

В одном варианте осуществления изобретения просветляющий слой образуется

с помощью катионов (например,  $\text{C}_2\text{F}_4^+$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ ), которые ускоряются с помощью электростатической оболочки на границе плазмы до сверхтепловой кинетической энергии (более 0,025 эВ). Эти слои обладают свойствами преломления, которые зависят от предшественника, условий осаждения и толщины пленки. Таким способом получают одно- и многослойные просветляющие покрытия.

В предпочтительном варианте осуществления, просветляющая пленка имеет, по меньшей мере, один слой полимерного фторуглерода, например, полученного способом ПХОПФ из  $c\text{-C}_4\text{F}_8$ ,

$\text{C}_2\text{F}_4$ , или другие перфторированные вещества предшественника. Эти фторополимерные пленки имеют коэффициенты преломления обычно менее 1,4 и могут служить в качестве используемых однослойных просветляющих покрытий, а также как элементы в многослойных структурах.

В другом варианте осуществления органометаллический слой, например, сформированный способом ПХОПФ из  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  или  $(\text{CH}_3)_4\text{SiH}$ , используется для улучшения сцепления между органической подложкой или слоем и неорганической подложкой или слоем. В другом варианте осуществления, один или несколько оптически тонких металлических слоев, таких как слой хрома, можно осадить из органометаллического предшественника, такого как хлорид хромила, для улучшения адгезии слоя (слоев).

Настоящее изобретение также предусматривает способ для оптического контроля за чистотой подложки и выращиванием пленки с использованием светоизлучающего диода с поляризованным излучением, поляризационного оптического фильтра и фотодиода. Обратная связь с оптическим контрольно-измерительным прибором используется для управления процессами очистки и осаждения просветляющего покрытия, например, при управлении скоростью потока предшественника, давлением в камере или электрическим возбуждением поодиночке или в комбинации, для получения одно- и многослойных пленок или покрытий с заданными свойствами просветления.

Сущность изобретения иллюстрируется ссылкой на сопроводительные чертежи, на которых:

фиг. 1 изображает трехмерный график коэффициента отражения для s-поляризации ("поляризации, перпендикулярной плоскости падения пучка") в зависимости от длины волны и угла падения для просветляющего покрытия, согласно одному варианту осуществления изобретения;

фиг. 2 изображает трехмерный график коэффициента отражения для p-поляризации ("поляризации, параллельной плоскости падения пучка") в зависимости от длины волны и угла падения для рассматриваемого просветляющего покрытия (фиг.1);

фиг. 3 изображает график чувствительности зрения человека в зависимости от длины волны;

фиг. 4 изображает график чувствительности зрения человека в

RU 2204153 C2

зависимости от угла падения;

фиг. 5 изображает график коэффициента отражения в зависимости от длины волны для нескольких значений оптической толщины рассматриваемого просветляющего покрытия (фиг.6);

фиг. 6 изображает график коэффициента отражения в зависимости от длины волны для нескольких значений оптической толщины просветляющего покрытия, согласно другому варианту осуществления изобретения;

фиг. 7 изображает график коэффициента отражения для s-поляризации в зависимости от оптической толщины при нескольких углах падения для просветляющего покрытия, согласно другому варианту осуществления изобретения;

фиг.8 изображает график коэффициента отражения для p-поляризации в зависимости от оптической толщины при нескольких углах падения для рассматриваемого просветляющего покрытия (фиг.5);

фиг. 9 изображает схематический чертеж устройства для оптического контроля за процессом выращивания пленки на подложке;

фиг. 10 изображает схематический чертеж предпочтительного устройства для получения просветляющих покрытий на оптических подложках, согласно настоящему изобретению;

фиг. 11 изображает график коэффициента отражения в зависимости от длины волны для многослойного просветляющего покрытия, согласно другому варианту осуществления изобретения;

фиг.12 изображает график коэффициента отражения для s-поляризации в зависимости от длины волны для рассматриваемого просветляющего покрытия (фиг. 11);

фиг.13 изображает в схематическом виде поперечное сечение глазной линзы, изготовленной согласно настоящему изобретению, с одним просветляющим слоем и

фиг. 14 изображает схематически вид в поперечном сечении глазной линзы, изготовленной согласно настоящему изобретению, с двумя просветляющими слоями.

Настоящее изобретение предусматривает способы и устройство для уменьшения отражения от оптических подложек и новые одно- и многослойные просветляющие покрытия, нанесенные на оптические подложки. В этом описании термины "оптические материалы", "оптические подложки" и "оптические изделия" относятся к прозрачным или полупрозрачным материалам, таким как стекло и пластмасса, и изделиям, изготовленным из таких материалов. Не ограничивающие примеры таких изделий включают в себя линзы, окна, экраны телевизоров и мониторов компьютеров и ветровые стекла.

Коэффициент отражения R равен отношению интенсивности отраженной части светового пучка  $I_r$  к интенсивности падающего зондирующего светового пучка  $I_i$ :

$$R(\lambda, \theta, P) = \frac{I_r}{I_i} = pp^* = \frac{|v_0 - v_i|^2}{|v_0 + v_i|^2}. \quad (1)$$

Коэффициент отражения в зависимости от длины волны светового пучка  $\lambda$ , угла

падения  $\theta$  и поляризации Р светового пучка. Он равен произведению коэффициента френелевского отражения  $r$  на комплексно-сопряженный коэффициент френелевского отражения  $r^*$ , который можно также выразить в терминах оптической проводимости для среднего числа  $\eta_0$  подложки и среднего числа  $\eta_i$  для падающего пучка. Оптическая проводимость

$$Y=2,6544 \cdot 10^{-3}(n-ik)=(C/B), \quad (2)$$

где  $n$  - действительная часть показателя преломления,  $k$  - поглощающая (мнимая) часть показателя преломления и численная постоянная - коэффициент преобразования для величин SI. Оптическая проводимость оптического изделия в случае, когда одни или несколько тонких слоев образованы на подложке, проводимость которой  $\eta_m$  становится равной  $Y=(C/B)$ , где С и В вычисляют при решении матричного уравнения

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \left[ \prod_{r=1}^q \begin{bmatrix} \cos \delta_r & i \sin \delta_r / \eta_r \\ i \eta_r \sin \delta_r & \cos \delta_r \end{bmatrix} \right] \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_m \end{bmatrix}, \quad (3)$$

где  $\eta_r$  является наклонной оптической

проводимостью, в частности, одного из слоев. В уравнении (3) аргумент тригонометрических функций для каждого слоя  $r$ , физическая толщина которого равна  $d_r$ , имеет вид

$$\delta_r = 2\pi(n-ik)d_r \cos(\theta_r)/\lambda. \quad (4)$$

При нормальном падении ( $\theta = 0$ ) и проводимость является одинаковой для любой поляризации. При других углах падения падающая волна расщепляется на две поляризации  $p$  и  $s$  и определяет наклонные оптические проводимости

$$\eta_p = 2,6544 \times 10^{-3}(n-ik)/\cos(\theta);$$

$$\eta_s = 2,6544 \times 10^{-3}(n-ik) \times \cos(\theta), \quad (5)$$

которые приводят к общему коэффициенту отражения  $R$ , передаче  $T$  и поглощению  $A$  в виде формул:

$$R = \frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C} \left( \frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C} \right)^*;$$

$$T = \frac{4\eta_0 \operatorname{Re}(\eta_m)}{(\eta_0 B + C)(\eta_0 B + C)^*};$$

$$A = \frac{4\eta_0 \operatorname{Re}(BC' - \eta_m)}{(\eta_0 B + C)(\eta_0 B + C)^*}, \quad (6)$$

где нижние индексы 0 и  $m$  относятся к среде и подложке, на которые падает световой пучок, соответственно. Вывод этих уравнений описан в главе 1 у Х.А. Маклеода.

Примеры решения этих уравнений с использованием длин волн в интервале 300 и 750 нм и углов вплоть до  $60^\circ$  для поликарбонатовой подложки с покрытием  $\text{SiO}_2$  толщиной 200 нм и полимера  $\text{CF}_x$  толщиной 135 нм показаны на фиг.1 и 2 для s- и p-поляризованных световых пучков. Изменения в подложке, свойств преломления слоев или порядка, в котором их наносят на подложку, приводят к сложным, но легко вычисляемым изменениям коэффициента отражения  $R(\lambda, \theta, P)$ .

Чувствительность зрения человека изменяется от оптической длины волны и угла

R U ? 2 0 4 1 5 3 C 2

слоев.

Согласно одному аспекту изобретения, статистически определенные средние значения  $S(\lambda, \theta)$  для заданной совокупности людей используются для определения предпочтительного коэффициента чувствительности, который будет использоваться при разработке просветляющего покрытия. Однако построение индивидуальных профилей для отдельного человека с такими специфическими ограничениями по  $S(\theta)$ , которые могут возникать, например, у отдельных людей, которые являются слепыми на один глаз или которые страдают от пятнообразного вырождения, также предусмотрено настоящим изобретением.

Воспринимаемый коэффициент отражения  $F$  численно оценивается для одного или нескольких слоев на оптической подложке в зависимости от толщины, состава и порядка, в котором они наносятся на подложку.  $R(\lambda, \theta)$  вычисляют во всем диапазоне значений толщины для каждого слоя просветляющего покрытия. Для многослойного просветляющего покрытия  $R(\lambda, \theta)$  вычисляют во всем диапазоне значений толщины для каждого слоя при сохранении постоянными значений толщины других слоев, тогда как для однослойного просветляющего покрытия  $R(\lambda, \theta)$  просто вычисляют во всем диапазоне значений толщины для одного слоя.

Например, при разработке оптимального многослойного просветляющего покрытия, содержащего первый слой TiO на подложке, с физической толщиной  $d_1$ , и второй слой  $CF_x$ , с физической толщиной  $d_2$ ,  $R(\lambda, \theta)$  вычисляют для данной толщины  $d_2$  слоя  $CF_x$ , например, 10 нм, и так далее, так что область значений  $d_1$  вычисляют во всем диапазоне  $d_2$ , то есть, во всем диапазоне 5-300 нм с интервалами 5 нм. Из уравнения (7) воспринимаемый коэффициент отражения  $F$  вычисляют для этого просветляющего покрытия из произведения  $R(\lambda, \theta)S(\lambda, \theta)$  для вычисленных значений  $R(\lambda, \theta, d)$  во всем диапазоне значений толщины  $d=5-300$  нм и  $d_2=5-300$  нм. Один или несколько минимальных значений  $F$  затем определяют из вычисленных значений  $F$  во всем диапазоне значений толщины  $d_1, d_2$ .

Состав и порядок может ограничиваться другими характеристиками вещества, такими как адгезия, поверхностная энергия, стойкость к хемическому воздействию и так далее. Согласно настоящему изобретению, предпочтительная толщина, состав и порядок слоев в просветляющем покрытии позволяют минимизировать значение  $F$ , удовлетворяющее указанным ограничениям.

Согласно одному варианту осуществления изобретения, на оптическую подложку, имеющую воспринимаемый усредненный коэффициент отражения  $F_0$ , наносят просветляющее покрытие, разработанное так, как описано выше, так что воспринимаемый усредненный коэффициент отражения  $F_{AR}$  изделия с покрытием меньше  $F_0$  и, предпочтительно, меньше или равно приблизительно половине  $F_0$ . В этом случае "воспринимаемый усредненный коэффициент отражения" равен воспринимаемому коэффициенту отражения, вычисленному из

R U 2 2 0 4 1 5 3 C 2

падения, как обусловлено, например, в работах Гюнтера Вайжески и У.С. Стайлза, "Наука цвета: понятия и методы, количественные данные и формулы", Нью-Йорк: Уилей, 1982 (Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae by Gunter Wyszecki and W.S. Stiles (New York: Wiley) (1982) и Николаса Уейда и Михаэля Суэн-стона "Зрительное восприятие", Лондон: Роутледж, 1991 (Visual Perception by Nicholas Wade and Michael Swanston (London: Routledge)(1991)). Однако оптическая система глаза человека не чувствительна к поляризации. График  $S(X)$  чувствительности зрения человека в зависимости от длины волны графически изображен на фиг.3, на котором показана чувствительность для каждой зоны цветоразличения (обычно красной, зеленой и синей), а также суммарная чувствительность. Эта суммарная чувствительность называется дневной чувствительностью. На фиг.4 изображены средние значения для чувствительности зрения человека для светового пучка в зависимости от угла  $S(\theta)$  во всем диапазоне углов. Хотя глаз человека обнаруживает световой пучок, который преломляется при прохождении через роговую оболочку во всем диапазоне горизонтальных угловых отклонений  $208^\circ$  и вертикальных отклонений  $120^\circ$ , глаз не ощущает световой пучок во всем этом диапазоне углов с равной чувствительностью и точностью, при этом такое изменение описывается чувствительностью  $S(\theta)$ . Как и в случае для глазных рецепторов, имеются средние значения и стандартные отклонения от этих средних значений, которые представлены в работе Брайэна Уандела "Основы зрения", Сандерленд, МА: Синауэр Ассошиэйтс, 1955 (Brian Wandell, Foundations of Vision (Sunderland, MA: Sinauer Associates) (1995). Как показано на фиг.3, зрение человека имеет самую высокую спектральную чувствительность приблизительно на длине волны 550 нм. Как показано на фиг.4, зрение человека имеет самую высокую чувствительность в диапазоне углов приблизительно  $20^\circ$  относительно центрального фиксированного положения. Функция  $S(\theta)$  зависит от физиологических переменных особенностей, таких как размер и положение носа, структура роговой оболочки и оптическая однородность и другие факторы, похожие на те, которые известны из практики предшествующего уровня техники, связанного с психофизическим восприятием.

Согласно настоящему изобретению, структура просветляющего покрытия основана на воспринимаемом отражении. Воспринимаемое наблюдателем отражение  $F$  светового пучка от поверхности определяется как интеграл от произведения коэффициента отражения  $R(\lambda, \theta)$  на функцию чувствительности человека  $S(\lambda, \theta)$ :

$$F = \int S(\lambda, \theta)R(\lambda, \theta)d\lambda d\theta, \quad (7)$$

где  $R(\lambda, \theta)$  - средний коэффициент отражения для р- и s-поляризаций и используется потому, что оптическая система зрения человека не чувствительна к поляризации.

Значение  $F$  зависит от показателей преломления, которые зависят от длины волны, сред подложки и слоя и от толщины

R U ? 2 0 4 1 5 3 C 2

статистически определенных средних значений характеристики чувствительности  $S(\lambda, \theta)$  человека.

Сразу после определения предпочтительных систем подложки и слоя (слоев) (в терминах составов, толщины и порядка осаждения) следует этап подготовки изделия с покрытием.

Согласно настоящему изобретению, одну или несколько подложек, таких как глазные линзы, помещают в компактную камеру, которая немного больше, чем подложка (подложки), на которую будут наносить покрытие. Предпочтительно, чтобы камера имела объем не более приблизительно двух объемов подложек, на которые будут наносить покрытие. Из камеры откачивают воздух и продувают химически инертным газом, таким как аргон или азот. Для получения плазмы инертный газ возбуждают с помощью электрической мощности. Поверхность подложки очищают, с распылением над ней инертного газа (например, He, N<sub>2</sub>, Ar) или с помощью химического травления поверхности с использованием химически активного газа (например, O<sub>2</sub>, HBr), как известно из предшествующего уровня техники обработки плазмой.

Для получения плазмы один или несколько молекулярных предшественников (которые описываются ниже) смешивают с потоком инертного газа и возбуждают с помощью электрической энергии. Плазма приводит к возбуждению, диссоциации и ионизации предшественника, а также к получению химически активных фрагментов, которые транспортируются к поверхности подложки и полимеризируются с образованием пленок. Эти пленки обладают свойствами преломления, которые зависят от предшественников, условий осаждения и значений толщины пленки, поэтому можно синтезировать достаточно много разнообразных однослойных и многослойных покрытий, которые уменьшают отражение.

Не ограничивающие примеры молекулярных предшественников, состава получившейся в результате пленки и средний коэффициент преломления пленки представлены в таблице.

Обнаружено, что конкретно используемый класс предшественников содержит перфторированные органические соединения, такие как перфторалифатические, перфторциклоалифатические и другие фторуглеродные соединения. Не ограничивающие примеры включают в себя перфторциклогексан, гексафторметан, тетрафторэтилен и гексафторметан. Полимерные фторуглеродные пленки, изготовленные посредством плазменного осаждения таких предшественников, имеют очень низкие коэффициенты преломления, обычно менее 1,4, что делает их хорошо подходящими для использования в просветляющих покрытиях. Теоретическая база для получения низкого коэффициента преломления фторполимерных материалов обсуждена в работе У. Гроха и А. Циммермана "Макромолекулы", 24, 6660-3, 1991 (W. Groh and A. Zimmerman in *Macromolecules*, 24, 6660-3 (1991)). Предпочтительно, фторполимерные пленки широко используются благодаря их полезным

маслянистым свойствам, таким как способность отталкивать воду и повышать чистоту подложки. Такие свойства обычно не изменяются заметно от толщины фторполимерной пленки.

Типичный пример изменения коэффициента отражения от толщины однослоистого просветляющего покрытия показан на фиг. 5. Коэффициент отражения от слоя толщиной 250 нм на оптической длине волны 500 нм равен коэффициенту отражения подложки без покрытия, хотя слой толщиной 387 нм (3/4 от длины волны 516 нм) уменьшается до значения, равного коэффициенту отражения, который наблюдается для 1/4 слоя волны (125 нм) на длине волны 500 нм. Другими словами, фторуглеродный состав, не отвечающий, сам по себе, требованиям получения свойств просветления. Толщину слоя необходимо выбирать и точно управлять для того, чтобы достигнуть свойства просветления. В случае однослоистой фторполимерной пленки, локальные минимумы функции воспринимаемого коэффициента отражения F получают тогда, когда оптическая толщина становится кратной 550/4. (Оптическая толщина  $n_d$ , равна произведению коэффициента преломления  $n$  слоя на физическую толщину  $d_f$ ).

Важной особенностью настоящего изобретения является то, что отражение поляризованного светового пучка на одной или нескольких длинах волн и под одним или несколькими углами падения используется для контроля и управления процессом выращивания просветляющего покрытия. После выбора толщины (нескольких значений толщины) и состава (составов), уравнения (2)-(6) решают для дискретных значений толщины слоя вплоть до и включая предпочтительную толщину. Для каждой промежуточной толщины, результат выглядит в виде трехмерных поверхностей, одна для коэффициента отражения для s-поляризации, а другая для коэффициента отражения для p-поляризации (фиг.1 и 2). На фиг.6 изображены поперечные сечения этих поверхностей при нормальном падении ( $\theta = 0$ ) для полимерной фторуглеродной пленки на поликарбонате в диапазоне значений оптической толщины от 90 до 180 нм и оптических длин волн в пределах 350 и 750 нм. На фиг.7 и 8 изображены поперечные сечения (через одинаковые поверхности) при углах падения 0, 10, 20, 30, 40 и 50° и фиксированной длине волны 500 нм. (Из уравнения (5) следует, что коэффициенты отражения для p- и s-поляризации являются идентичными при нормальном падении).

Используя изменение коэффициента отражения  $R(\lambda, \theta, P)$  за счет выбора толщины пленки, одну или несколько зондирующих длин волн и один или несколько зондирующих углов выбирают для оптического мониторинга по месту за процессом нанесения просветляющего покрытия. Выбор основывается на изменении коэффициента отражения во всем диапазоне толщины, где необходимо производить управление, например, в случае, когда выполняют переключение между двумя предшественниками пленки. Кроме того, длину волны зондирующего пучка выбирают предпочтительно так, чтобы избежать

R U ? 2 0 4 1 5 3 C 2

излучения на длинах волн, на которых эмиссия плазмы оказывала бы помеховое влияние на детектор. Подобным способом, угол падения зондирующего пучка ограничивается геометрией реактора и общей чувствительностью, при этом необходимо избегать углы менее приблизительно  $5^\circ$  или равные приблизительно  $90^\circ$ , так как под этими углами электроды или другие конструктивные элементы могут мешать передаче или приему зондирующего светового пучка.

Выращивание пленки на подложке контролируется оптическим способом с использованием источника оптического излучения, например, светоизлучающего диода с поляризованным излучением, и детектора, например, поляризационного оптического фильтра, в комбинации с фотодиодом. Результаты измерений, полученные с помощью прибора, предназначенного для контроля за процессом выращивания пленки, используются с системой обратной связи, предназначеннной для управления скоростью осаждения пленок, что позволяет получать пленки с заданными свойствами просветления. Система обратной связи управляет скоростью осаждения с помощью управления скоростью потока предшественника, возбуждения плазмы и/или давлением в камере.

Один вариант осуществления оптического контрольно-измерительного прибора 14 схематично изображен на фиг.9. Источник 36 света излучает зондирующий световой пучок 37 с определенной длиной волны и поляризацией. В этом варианте осуществления, источником 36 света является лампа 38 с поляризационным фильтром 40 и интерференционным фильтром 42. С другой стороны, источником света является лазер или светоизлучающий диод с поляризованным излучением. Зондирующий световой пучок может быть монохроматическим, однако это не является обязательным требованием. Длина волны зондирующего светового пучка может иметь узкую или даже среднюю ширину полосы, так как это позволяет легко обнаружить изменения коэффициента отражения в требуемой толщине осажденного слоя для системы обратной связи, которая обсуждается более подробно ниже. Длину волны или ширину полосы фильтрованного зондирующего светового пучка выбирают так, чтобы он отличался от длин волн окружающего света или света, который излучается с помощью активной плазмы во время процесса ПХОПФ. Зондирующий световой пучок имеет определенный угол  $\theta$  падения на поверхность подложки. Зондирующий световой пучок проходит через окно 44 и падает на подложку. Лицевая сторона окна 44 позиционируется перпендикулярно падающему зондирующему световому пучку, и окно устанавливается в конце узкой трубы 46, которая должна быть достаточно длинной для того, чтобы препятствовать осаждению пленки на его внутреннюю поверхность, например, обычно ее длина должна быть в четыре раза больше диаметра окна.

Угол падения зондирующего светового пучка, падающего на подложку, ограничивается частично за счет размещения

и оптических свойств окна 44. Угол может принимать значения в диапазоне от  $0$  до  $90^\circ$ , с предпочтительным углом в пределах приблизительно  $5$  и  $50^\circ$  для избежания интерференции за счет отражения от поверхностей окна и облегчения юстировки.

Часть зондирующего светового пучка отражается от поверхности подложки, тогда как неотраженная часть пучка преломляется и/или поглощается, поскольку он проходит через осажденную пленку и подлежащую подложку. Отраженная часть зондированного светового пучка проходит через подходящее размещение позиционированного детектора, которое включает в себя трубку 48, окно 50, интерференционный фильтр 52, поляризационный фильтр 54 и детектор 56, например, компактный фотоэлектронный умножитель или фотодиод. Длина трубы 48 также должна быть приблизительно в четыре раза больше его диаметра для защиты поверхности окна от предшественников пленки. Влиянием светового излучения плазмы управляют с помощью выбора зондирующей длины волны, или ширины полосы, в которой плазма не излучает. Интерференционный и поляризационный фильтры позволяют пропускать только длину волны зондирующего светового пучка, обеспечивая, таким образом, точное считывание интенсивности отраженной части зондирующего светового пучка.

На фиг. 10 схематически изображено устройство 10 способа плазменного химического осаждения из паровой фазы (ПХОПФ), согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, с физическими размерами, подходящими для размещения пары глазных (очкивых) линз, которые могут быть стеклянными или пластмассовыми (например, поликарбонат, смолы бис-фенол А, такие как CR-39<sup>TM</sup>, поставляемые фирмой ППГ Индастриэз (PPG Industries) и так далее). Устройство ПХОПФ включает в себя микропроцессор 12, оптический контрольно-измерительный прибор 14, источник 16 реактивов, выпускной коллектор 18, нагнетательный клапан 20, расходный клапан 22, плазменный реактор 24, источник питания 26, держатель 28 подложек, вакуумный насос 30 и выпускной фильтр 32. Пластмассовые или стеклянные глазные подложки 34 (в этом случае пара глазных линз) устанавливают или размещают на держателе 28 подложек и вводят в камеру плазменного реактора, которая предпочтительно имеет объем меньше, приблизительно, в два раза, чем у подложки (подложек), предназначеннной для нанесения покрытия.

В способ ПХОПФ входят следующие операции: размещают подложку в камере реактора, пропускают, по меньшей мере, один материал предшественника, позволяющий формировать требуемый слой через камеру в ламинарном потоке, относящемся к поверхности покрытия и при соответствующем давлении, и затем вырабатывают электрическое поле для образования плазмы с предшественником (предшественниками). Связь энергии в газе происходит посредством электрических полей, которые могут быть статическими (связанными с постоянным током) или динамическими (связанными с переменным

R U ? 2 0 4 1 5 3 C 2

током). Связь по переменному току может быть и/или ёмкостной, индуктивной. Предшественник (предшественники) распадаются на части и реагируют в плазме и на поверхности покрытия для формирования требуемого слоя. В зависимости от состава предшественника (предшественников), напряженности электрического поля и других параметров, пленка может иметь расширенный массив с регулярно повторяющимися молекулярными компонентами, аморфными областями или смесями с упорядоченными и неупорядоченными полимерными областями.

Большинство из соединений предшественников, приведенных в таблице, являются жидкостями при комнатной температуре и давлении. В предпочтительном варианте осуществления, жидкий предшественник дегазируют путем его охлаждения и затем воздействуют на него с помощью вакуума. В зависимости от его температуры кипения, жидкость затем нагревают до температуры окружающей среды или выше для получения достаточного положительного давления пара, необходимого для протекания через систему каналов. С другой стороны, газ-носитель, такой как гелий, можно доставить через жидкость для получения разбавленной смеси пара с необходимым составом.

Газообразные предшественники, которые образуют просветляющее покрытие в соответствии с изобретением, можно подавать из внешнего источника через ряд впускных трубок в камеру реактора. Технические особенности системы образования каналов для различных газов в камере реактора хорошо известны в технике.

Потоком носителя и газами реагентов в реакторе можно управлять с помощью расходных клапанов, которые хорошо известны в технике и служат как для измерения потока газов, так и управления таким потоком. Кроме того, газ-носитель во время использования можно предварительно смешать с газообразными реагентами или подать в центральную магистраль подачи с помощью отдельного ввода.

Как показано на фиг.10, давление и поток газа предшественника в плазменном реакторе 24 управляют электронным способом с помощью расходных клапанов 22. Температура в камере, предпочтительно, равна или приблизительно равна температуре окружающей среды.

Устройство 10 включает в себя систему обратной связи, которая позволяет точно управлять процессом осаждения просветляющего покрытия на подложку. Просветляющее покрытие может состоять из одного слоя или многочисленных слоев, причем каждый слой имеет заданную толщину. Важно, чтобы толщина каждого слоя точно соответствовала заданной толщине конструкции для максимизации свойств просветляющего покрытия. Система обратной связи позволяет измерять толщину каждого слоя в процессе его осаждения и управлять скоростью осаждения, соответственно, для того, чтобы точно управлять толщиной осажденного слоя. Система обратной связи включает в себя микропроцессор 12, оптический контрольно-измерительный прибор 14 и один (или несколько)

нагнетательный клапан 20, расходный клапан 22 и плазменный реактор 24, который включает в себя плазменный генератор и камеру реактора и источник питания 26. Предпочтительно, микропроцессор связан со всеми элементами управления и источником питания. Первичными управляющими элементами, регулируемыми с помощью микропроцессора 12 в ответ на сигнал обратной связи из оптического контрольно-измерительного прибора 14, являются скорости газовых потоков, проходящие через расходный клапан 22 и плазменное возбуждение с помощью источника питания 26 для плазменного реактора 24. В некоторых вариантах осуществления это является преимуществом для регулировки давления камеры с помощью нагнетательного клапана 20 при переходе между этапами очистки или травления подложки (подложек) и осаждения многочисленных слоев материала покрытия.

Ниже приводятся некоторые примеры профилей коэффициента отражения, вычисленные из уравнений (1)-(6) для различных просветляющих покрытий. Предполагается, что эти примеры рассматриваются для иллюстрации изобретения, а не ограничения того, что раскрыто здесь в описании и формуле изобретения.

На фиг.1 и 2 изображен коэффициент отражения для составляющих s- и p-поляризации неполяризованного светового источника из типичного двухслойного просветляющего покрытия, нанесенного на пластмассовую глазную подложку. Вычисление показано для слоя 135 нм фторполимера ( $CF_x$ ), расположенного над слоем 200 нм  $SiO_2$  на поликарбонатовой подложке.

На фиг. 7 показан коэффициент отражения для s-поляризации при отражении от тонких фторполимерных пленок на оптической длине волны 500 нм, вычисленный при шести различных углах падения в диапазоне от 0 до 50°.

На фиг. 8 показан коэффициент отражения для p-поляризации при отражении от тонких фторполимерных пленок на оптической длине волны 500 нм, вычисленный при шести различных углах падения в диапазоне от 0 до 50°.

Изменение p-поляризованного отраженного светового пучка с толщиной покрытия и углом падения по существу отличается от изменения s-поляризованного светового пучка, как видно при сравнении фиг.7 и 8. Ниже рассматривается случай, когда необходимая оптическая толщина пленки 125 нм измерялась с помощью зеленого зондирующего светового пучка (500 нм) под углом 50°, в качестве примера такой диагностики. Коэффициент отражения для s-поляризации уменьшается с 9,6% при оптической толщине 90 нм до 6%, так как толщина образца изменяется от 80 до 125 нм (фиг.7). В этом одинаковом диапазоне значений толщины пленки, коэффициент отражения для p-поляризации уменьшается с 0,5 до 0,4% (фиг.8), который намного меньше по значению и который более трудно измерить точно. При всех других равных факторах, s-поляризованный сигнал выбирается для управления обратной связью

R U ? 2 0 4 1 5 3 C 2

R U  
2 2 0 4 1 5 3 C 2

в процессе осаждения при угле падения 50 ° зондирующего светового пучка.

Другими словами, в одном аспекте изобретения, оптическая толщина образца идентифицируется для одного или нескольких слоев, и затем решают уравнения (1)-(6) для нахождения изменения поляризованных коэффициентов отражения в пределах длины волны, угла падения и толщины слоя. Один или несколько углов и одну или несколько длин волн выбирают для зондирования (контроля) слоя во время осаждения. Когда интенсивность отраженного светового пучка достигает значения, вычисленного для толщины образца на выбранной длине волны (длин волн) и угле (углах), процесс осаждения завершается с помощью, например, микропроцессора 12. Этот метод легко обобщить для более чем одного слоя.

В некоторых вариантах осуществления, выгодно формировать многослойное, а не однослойное покрытие. Многослойные покрытия позволяют получить более широкую спектральную область с низким коэффициентом отражения, по сравнению с однослойным покрытием. Другие рассматриваемые вещества включают в себя адгезию, стойкость к царапинам, стойкость к химическому воздействию (такую как стойкость к травлению), сопротивление износу и другие необходимые свойства. На фиг.11 представлены расчетные данные усредненного коэффициента отражения для одного не ограничивающего примера двухслойного покрытия, нанесенного на поликарбонатовую подложку. Первым слоем является TiO с оптической толщиной 180 нм (физическая толщина 81,8 нм), который наносится способом химического осаждения из паровой фазы  $Ti(i\text{-PrO})_4$ . Он следует за слоем пленки фторуглерода ( $CF_x$ ) (оптическая толщина 125 нм), который получают с использованием  $C_4F_8$  в качестве предшественника. Следует отметить, что область с низким коэффициентом отражения расширяется по сравнению с той, которая находится для простого покрытия  $CF_x$  (фиг.6).

Как и в случае просветляющих покрытий или пленок с одиночным слоем, для управления процессом осаждения при подготовке многослойной просветляющей пленки можно использовать коэффициент отражения поляризованного излучения при различных углах и длинах волн. Например, на фиг.12 показан коэффициент отражения для s-поляризации при углах 0-50 ° для законченного двухслойного покрытия. Для одного фторполимерного

покрытия можно использовать семейство кривых (фиг.7 и 8) для того, чтобы вычислить коэффициент отражения поляризованного излучения, при этом выбранные значения коэффициента отражения поляризованного излучения соответствуют необходимой толщине, вызывающей переключение от предшественника TiO к предшественнику  $CF_x$ .

Неполяризованный зондирующий световой пучок можно также различить с использованием поляризационного расщепителя луча, установленного между поляризационным фильтром 54 и двумя согласованными детекторами, заменяющими одиничный детектор 56 (фиг.9). Отношение

выходных сигналов детектора равно отношению квадратов соответствующих коэффициентов френелевского отражения, вычисленных из уравнений (1)-(6). Это отношение позволяет получить поверхность чувствительности, которая характеризуется отношением (фиг.1 и 2) для однослойной пленки и семейства таких поверхностей для выращивания пленки или многослойной пленки.

5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60

В этих вариантах осуществления выгодно выбрать более одной длины волны для падающего зондирующего светового пучка и/или поляризацию, в частности, если используется более чем один предшественник, или если одна длина волны является оптимальной для этапа очистки и другая длина волны является предпочтительной для осаждения.

Состав подложки входит в уравнение (2) через свою оптическую проводимость  $Y_0$ . Очевидно, что различия по толщине подложки не входят в уравнения, так как толщина глазных подложек намного больше, чем оптические длины волн падающего светового пучка. Форма подложки не входит в уравнения, поскольку отношение радиуса кривизны подложки к радиусу пятна светового пучка в месте, где зондирующий световой пучок падает на линзу, намного больше единицы, то есть, всегда соблюдается условие достаточно маленького пятна зондирующего пучка, падающего на глазные подложки.

Согласно первому варианту осуществления, перед осаждением пленки подложку очищают с помощью плазмы ионов инертных газов, химически активных радикалов или с помощью других средств, известных в технике. Способ выработки и прикладывания электрического поля для создания плазмы не является критическим в этом процессе. Например, поле можно выработать с помощью систем прямой, индуктивной или емкостной связи. Не ограничивающие примеры таких систем приведены в работе Дона Смита "Осаждение тонких пленок", Нью-Йорк: МакГроу Хил, 1995 (Thin-Film Deposition, Principle and Practice by Don Smith, (New York: McGraw Hill) 1995).

Этап (этапы), который используется для очистки подложки, изменяется от состава подложки, степени и типа загрязнения и диапазона параметров плазмы, которую получают в результате из потока и электрических ограничений для конкретно используемой плазменной камеры. Общим случаем, например, является вытравливание органического материала с помощью кислородной плазмы в течение нескольких минут перед осаждением тонкой пленки. Травление органических загрязнений и поверхности оксидной пленки можно также выполнить с помощью разреженных галогенизированных газов, таких как  $N\text{Br}_2$ .

В одном варианте осуществления этап очистки инициализируется с помощью активизации вакуумного насоса 30 и ввода газа Ar в трубку при давлениях 1-20 миллибар. Плазма зажигается при подаче электрической энергии с частотой 50 кГц на кольцевые электроды, установленные внутри (для прямой связи) или снаружи (для емкостной или индуктивной связи)

плазменного реактора 24. Электроны, ионы  $\text{Ar}^+$ , возбужденные частицы и световой пучок падают на обе стороны подложки, устранив поглощенные примеси и активизируя поверхность для адгезии просветляющего покрытия.

Эта подготовка поверхности может привести к изменению коэффициента преломления поверхностных слоев. Изменение коэффициента преломления можно также использовать для оптического мониторинга на этапе очистки. Изменение коэффициента преломления поверхностного слоя вызывает изменение френелевского отражения от этой поверхности, изменение можно измерить с помощью оптического контрольно-измерительного прибора 14. Таким образом, этапом очистки можно управлять с использованием системы обратной связи по настоящему изобретению, которая описана выше за счет продолжения этапа очистки до тех пор, пока не будет обнаружен необходимый коэффициент преломления, соответствующий достаточно чистой подложке.

Согласно другому варианту осуществления, процесс очистки контролируют с помощью наблюдения флюoresценции, которая возникает из загрязнений, которые очищаются с помощью плазменного реактора 24. Например, возбужденный OH образуется путем диссоциативного возбуждения водяного пара за счет бомбардировки электронов, которая позволяет наблюдать флуoresцентное излучение. Так как концентрация водяного пара в плазменном реакторе 24 уменьшается во время очистки плазмы, то уменьшается интенсивность этого флуoresцентного излучения.

Из камеры реактора откачивают воздух перед вводом газообразных реагентов. Давление в камере, которое подходит для процесса в соответствии с настоящим изобретением, обычно меньше, чем одна двадцатая одной атмосферы и обычно находится в диапазоне приблизительно от 50 мТорр до приблизительно 10 Торр.

Так как предшественник (предшественники) вводятся в камеру реактора после очистки и подготовки поверхности для покрытия, как описано выше, электрическое поле вырабатывается при условиях предварительно выбранной частоты и мощности для ионизации смеси газов, таким образом образуя плазму. Когда разряд производится при низком давлении в пленочно-образующем газообразном предшественнике (предшественниках), предшественник (предшественники) становятся ионизированными, образуя при этом плазму. Часть вещества находится в виде ионов, электронов и нейтральных свободных радикалов, которые вырабатываются в плазме перед формированием пленки по или на подложке. Способы выработки электрического поля между электродами хорошо известны в технике и описаны, например, в работе "Осаждение тонких пленок: основы и практика" (Thin Film Deposition: Principal and Practice (ibid)).

Предпочтительная скорость осаждения находится в пределах приблизительно 0,1 и 10 нм/с, однако, можно увеличить скорость до

приблизительно 65 нм/с. Скорость осаждения ограничивается только скоростью, при которой можно получить однородную плазму для того, чтобы сформировать однородный осажденный слой.

Предпочтительно, просветляющее покрытие непрерывно осаждается без прерывания между слоями. Это выполняют за счет уменьшения скорости потока первого предшественника при одновременном инициировании увеличения скорости потока второго предшественника так, что оба материала при этом осаждаются одновременно. Этим способом можно создать более плавные изменения профиля коэффициента преломления. С другой стороны, могут возникнуть случаи, в которых может потребоваться этап промежуточной очистки или активации, например, для ослабления внутренних напряжений или улучшения адгезии на поверхности между слоями.

Предпочтительно, чтобы многослойное просветляющее покрытие было "закрыто" оптически тонким (например,  $nd_f < 20$  нм) слоем из гидрофобного материала. Например, гидрофобную, полимерную фторуглеродную пленку можно изготовить из предшественника, такого как перфторированное органическое соединение, например, перфторциклогексан ( $\text{C}_6\text{F}_{14}$ ), трифторметан ( $\text{HCF}_3$ ), тетрафторэтилен ( $\text{C}_2\text{F}_4$ ) или гексафтормарганец ( $\text{C}_3\text{F}_6$ ). Наличие такого слоя позволяет облегчить очистку подложки с покрытием и препятствует образованию водяных и жирных пятен.

Согласно другому варианту осуществления изобретения, имеется плавный переход между этапом очистки и этапом осаждения. Ближе к концу цикла очистки осаждаемое вещество предшественника смешивается в камере, и реагент очистки, например, кислород, постепенно ограничивается сбалансированным способом так, чтобы поверхность непрерывно подвергалась бомбардировке частицами высокой энергии во время образования первого слоя пленки. Это важно, так как присутствие загрязнения с концентрацией даже  $10^{-6}$  Торр приведет к образованию одного слоя менее чем за одну секунду. Плавное переключение от очистки к осаждению этим способом также улучшает адгезию пленки.

Способ ПХОПФ с помощью химически активных ионов является подходящим для нанесения покрытий на подложки с поверхностями правильной, а также неправильными формами, включая выступы, которые находятся на бифокальных глазных линзах. Во время осаждения направление потока ионов, приводящего к получению тонкопленочного покрытия, определяется с помощью электростатической оболочки и отношение тепловой температуры ионов (в эВ) к потенциальну оболочки. Оболочка ориентирована нормально к тангенциальной плоскости на поверхности подложки и не изменяется в случае, когда пространственный масштаб структуры является меньше приблизительно 10 длин Дебая. Длина Дебая является параметром плазмы, который описывает расстояние, на котором электрическое поле можно поддерживать в среде электрически проводящей плазмы.

RU 2204153 C2

Если число электронов в кубическом сантиметре составляет  $N_e$  и температура электронов в эВ равна  $T_e$ , то длина Дебая 1 в сантиметрах равна

$$l=525 (T_e N_e^{-1})^{1/2} \quad (8)$$

при типичном наборе условий плазмы, с плотностью электронов  $10^9 \text{ см}^{-3}$  и электронной температурой 2 электрон-вольта (эВ), эта длина Дебая составляет 0,02 см, так как признаки с радиусом кривизны менее чем приблизительно  $10 l = 2 \text{ мм}$  не будут влиять на направление электрического поля оболочки. Угловая расходимость потока ионов равна арктангенсу от квадратного корня отношения тепловой энергии ионов к потенциальну оболочки:

$$\theta = \tan^{-1}(T_i V^{-1} / \text{оболочки})^{1/2}. \quad (9)$$

Эта угловая расходимость равна  $9^\circ$  для типичной температуры ионов 600К и потенциала оболочки 2 эВ. Это угловое усреднение позволяет получить наиболее одинаковый охват по топографии, чем в случае для моноэнергетического пучка ионов без поперечной энергии.

Конформный охват по этапам, который имеет практический интерес для глазных подложек, например, выступы для бифокальных линз, можно получить путем изменения условий плазмы, путем увеличения  $T_e$  или уменьшения  $N_e$  для увеличения пространственного масштаба для конформного покрытия.

Следует оценить, что в дополнение к способам и устройству, описанному выше, изобретение также предусматривает уникальные изделия производства, которые характеризуются низким коэффициентом отражения. Изделия обычно являются прозрачными, например, глазные линзы, окна, ветровые стекла, телевизионные экраны и мониторы компьютеров и так далее. Прозрачные изделия и подложки не поглощают свет во всем диапазоне спектра, в котором система зрения человека является чувствительной, то есть в пределах приблизительно 350 и приблизительно 750 нм. Однако, в некоторых вариантах осуществления, изделие может быть полупрозрачным. Полупрозрачные изделия и подложки пропускают свет в тех же самых длинах волн видимого диапазона спектра, но поглощают некоторую часть или весь свет на одной или нескольких длинах волн видимого диапазона спектра. Не ограничивающие примеры полупрозрачных изделий включают в себя тонированные и теневые солнцезащитные очки, стеклянные окна и тонированные ветровые стекла.

В одном варианте осуществления прозрачное или полупрозрачное изделие с низким коэффициентом отражения содержит оптическую подложку и один или несколько слоев из просветляющего материала. Предпочтительно, чтобы по меньшей мере один из слоев представлял собой тонкую фторполимерную пленку. На фиг.13 схематически изображено одно такое изделие, а именно очковая линза 100. Линза состоит из оптической заготовки 102, которая имеет противоположные по отношению друг к другу первую и вторую поверхности 104, 106 и слой просветляющего материала 108 (более точно осажденного) на, по меньшей мере, части первой поверхности 104 глазной линзы.

В других вариантах осуществления (не показано) просветляющий материал осаждается на нижнюю поверхность линзы, на обе верхнюю и нижнюю поверхности линзы и/или край линзы.

На фиг. 14 схематически изображено поперечное сечение другого изделия с низким коэффициентом отражения, а именно глазной линзы 100. Линза состоит из оптической заготовки 102 с двумя нанесенными различными слоями 110 и 112 из просветляющего материала. Оба слоя рассматриваются как осажденные или "нанесенные" на оптическую подложку, хотя, как показано, только один такой слой 110 расположен рядом с подложкой, а другой слой 112 расположен рядом с первым слоем просветляющего материала. Легко оценить, что изделия с низким коэффициентом отражения, имеющие больше чем два слоя материала, осажденного на подлежащую оптическую подложку, находятся также в пределах объема настоящего изобретения.

Изобретение описано в предпочтительных и образцовых вариантах осуществления, но не ограничено ими. Множество модификаций, режимов работы и варианты осуществления, понятные специалистам, можно выполнить без отклонения от настоящего изобретения. Например, просветляющие покрытия и способы конструирования и их приложения можно использовать на большом разнообразии оптических подложек в дополнение к глазным линзам. Даже на большие изделия, подобные автомобильным ветровым стеклам, можно нанести просветляющие покрытия, если изготовить подходящий большой реактор.

Все ссылки, приведенные здесь, представлены ссылкой так, как если бы она была изложена здесь в полном объеме. Как в тексте, так и в формуле изобретения, использование слова "приблизительно" относится к диапазону численных значений и предназначено для модификации высоких и низких устанавливаемых значений.

#### Формула изобретения:

1. Прозрачное или полупрозрачное изделие с покрытием, имеющее воспринимаемый коэффициент отражения  $F$ , в котором

$$F = \int S(\lambda, \theta) R(\lambda, \theta) d\lambda d\theta,$$

где  $\lambda$  - длина волны;

$\theta$  - угол падения;

$S(\lambda, \theta)$  - функция чувствительности зрения человека от длины волны и угла падения;

$R(\lambda, \theta)$  - среднее значение коэффициентов отражения для p- и s-поляризации,

и содержащее оптическую подложку и один или несколько слоев просветляющего покрытия, нанесенного по меньшей мере на часть оптической подложки, причем толщину одного или нескольких слоев выбирают такой, чтобы воспринимаемый коэффициент отражения  $F$  изделия с нанесенным покрытием был минимальным.

2. Изделие с покрытием по п. 1, отличающееся тем, что по меньшей мере один слой просветляющего материала содержит фторуглеродную пленку.

3. Устройство для осаждения просветляющей пленки на оптическую подложку, содержащее плазменный реактор, имеющий плазменный генератор и камеру

реактора для приема оптической подложки, источник питания, подсоединеный к плазменному реактору, расходный клапан, подключенный к камере реактора, нагнетательный клапан, подсоединеный к камере реактора, оптический контрольно-измерительный прибор, расположенный в непосредственной близости к камере реактора, адаптированный для управления толщиной просветляющей пленки, при этом оптический контрольно-измерительный прибор содержит источник излучения поляризованного светового пучка для направления пучка поляризованного света с выбранной длиной волны или шириной полосы длин волн на подложку при выбранном угле падения, фотоприемник для измерения интенсивности отраженной части поляризованного светового пучка, направленного из подложки, и микропроцессор, связанный с фотоприемником, с расходным клапаном, нагнетательным клапаном и источником питания, при этом микропроцессор позволяет одновременно управлять указанными расходным клапаном, нагнетательным клапаном и источником питания в соответствии с интенсивностью отраженной части поляризованного светового пучка, обнаруженного с помощью фотоприемника.

4. Устройство по п. 3, отличающееся тем, что источник излучения выполнен в виде лазера и соединен с интерференционным фильтром и поляризационным фильтром или в виде диода, испускающего поляризованный свет.

5. Способ осаждения просветляющего покрытия на оптическую подложку, содержащий следующие этапы: инициализируют осаждение слоя по меньшей мере одного просветляющего материала на подложку, осуществляют оптический контроль за толщиной слоя в ходе его осаждения и завершают осаждение, когда слой достигает необходимой толщины, при этом толщину слоя контролируют оптическим способом посредством отражения поляризованного

светового пучка, имеющего выбранную интенсивность и выбранную длину волны или ширину полосы длин волн, от поверхности подложки, на которую был осажден слой материала при выбранном угле падения, обнаружения интенсивности отраженной части поляризованного светового луча и определения толщины слоя из интенсивности отраженной части светового пучка, и необходимую толщину просветляющей пленки вычисляют таким образом, что оптическая подложка имеет конечный воспринимаемый коэффициент отражения  $F_{AR}$  при условии, что  $F_{AR} \leq 1/2 F_0$ , где  $F_0$  - воспринимаемый коэффициент до нанесения покрытия, при этом  $F_{AR}$  и  $F_0$  определяются в соответствии с формулой воспринимаемого коэффициента отражения

$$F = \int |S(\lambda, \theta)|R(\lambda, \theta)d\lambda d\theta,$$

где  $\lambda$  - длина волны;

$\theta$  - угол падения;

$S(\lambda, \theta)$  - функция чувствительности зрения человека от длины волны и угла падения;

$R(\lambda, \theta)$  - среднее значение коэффициентов отражения для  $p$ - и  $s$ -поляризации.

6. Способ по п. 5, отличающийся тем, что дополнительно содержит следующие этапы: генерируют плазму рядом с подложкой, инициализируют поток ионизированного первого материала в плазме для осаждения на подложку и образования первого слоя, осуществляют оптический контроль толщины первого слоя в ходе осаждения, завершают поток первого материала в случае, когда первый слой достигает первой необходимой толщины, инициализируют поток второго материала в плазме для осаждения на подложку и образования второго слоя, осуществляют оптический контроль толщины второго слоя в ходе осаждения и завершают осаждение второго материала в случае, когда второй слой достигает второй необходимой толщины.

7. Способ по п. 5, отличающийся тем, что  $S(\lambda, \theta)$  имеет статистическим способом определенное среднее значение.

45

50

55

60

Типичные предшественники для синтеза плаズмы

низкого давления просветляющих пленок

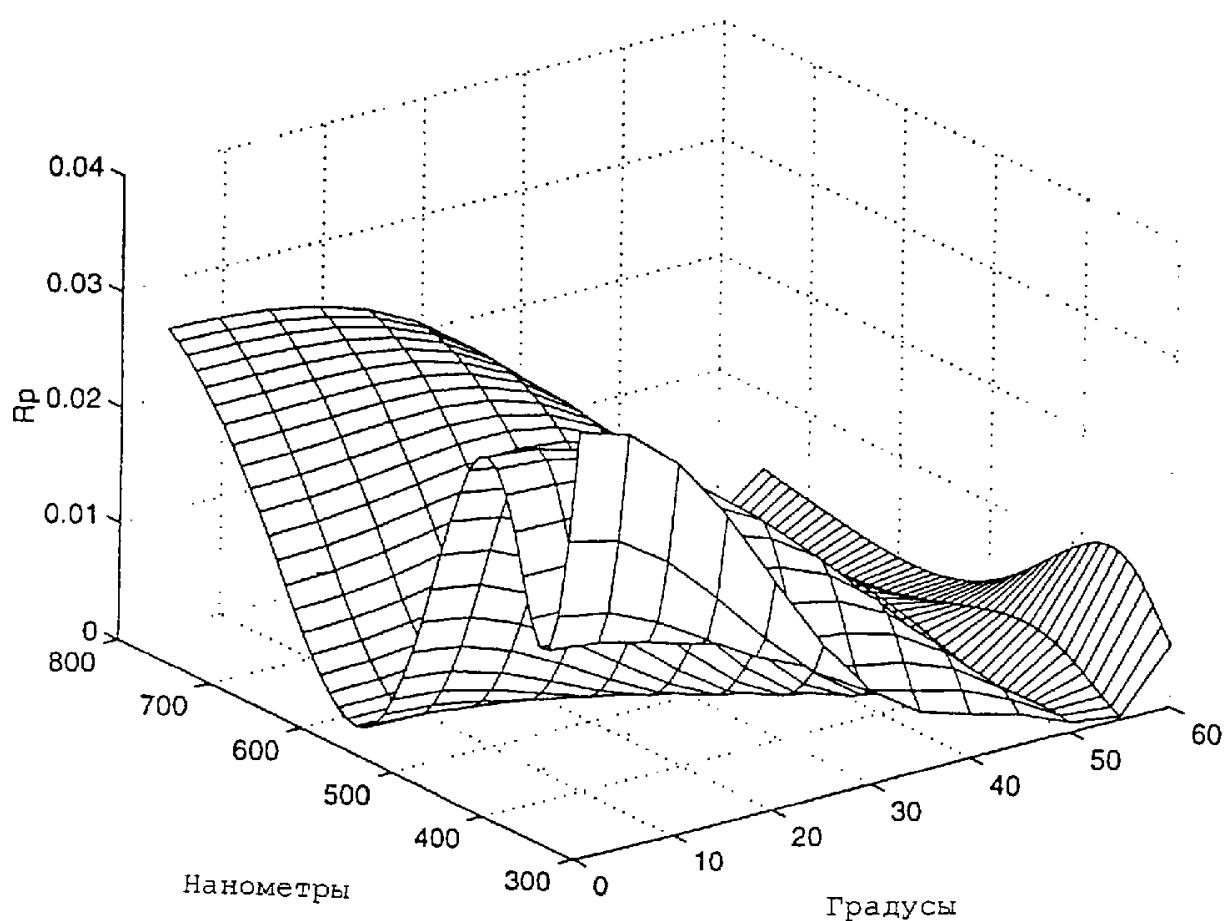
<u>Пленки</u>	<u>Предшественник</u>	<u>Коэффициент</u> <u>преломления</u>	<u>Фаза</u>
$\text{SiO}_2$	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	1,52	жидкость
$\text{SiC}_3$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	1,45	жидкость
$\text{SiC}_3$	$\text{HSi}(\text{CH}_3)_3$	1,45	газ
$-\text{CSC}_2\text{H}_2\text{C}-$	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ (тиофен)	1,60	жидкость
$-\text{COC}_2\text{H}_4\text{C}-$	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ (фуран)	1,55	жидкость
$-\text{C}_6\text{H}_4-$	$\text{C}_6\text{H}_6$ (бензол)	1,65	жидкость
$\text{TiQ}_x$	$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	2,2	жидкость
$\text{TiN}_x$	$\text{Ti}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$	2,3	жидкость
$\text{CF}_x$	$\text{C}_2\text{F}_4$	1,35-1,4	газ
$\text{CF}_x$	другие фторуглероды	1,35-1,4	переменная
$\text{CF}_x$	$\text{C-C}_4\text{F}_8$	1,35	газ

R U ? 2 0 4 1 5 3 C 2

R U 2 2 0 4 1 5 3 C 2

R U ? 2 0 4 1 5 3 C 2

Коэффициент отражения для р-поляризации

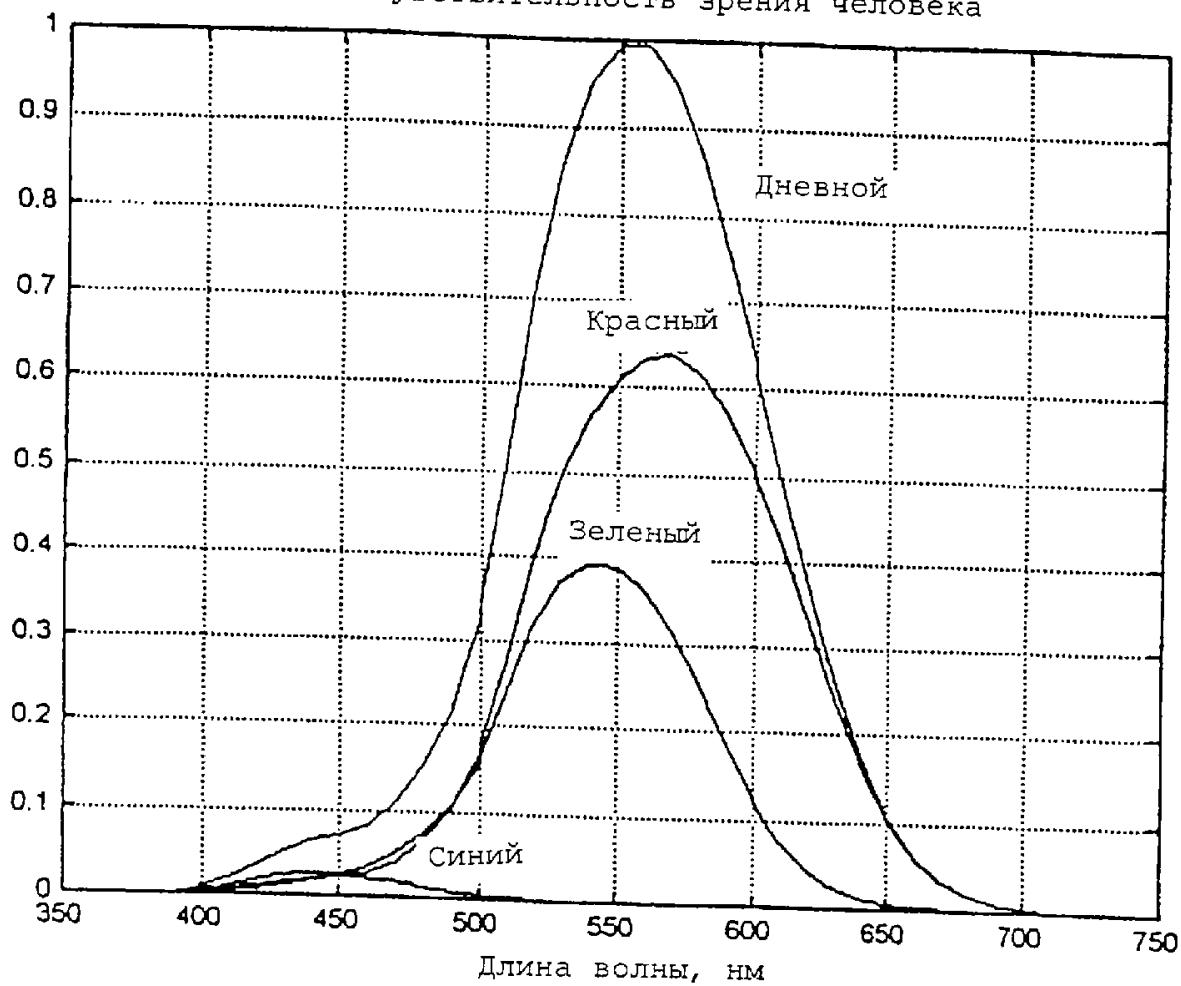


Фиг. 2

R U 2 2 0 4 1 5 3 C 2

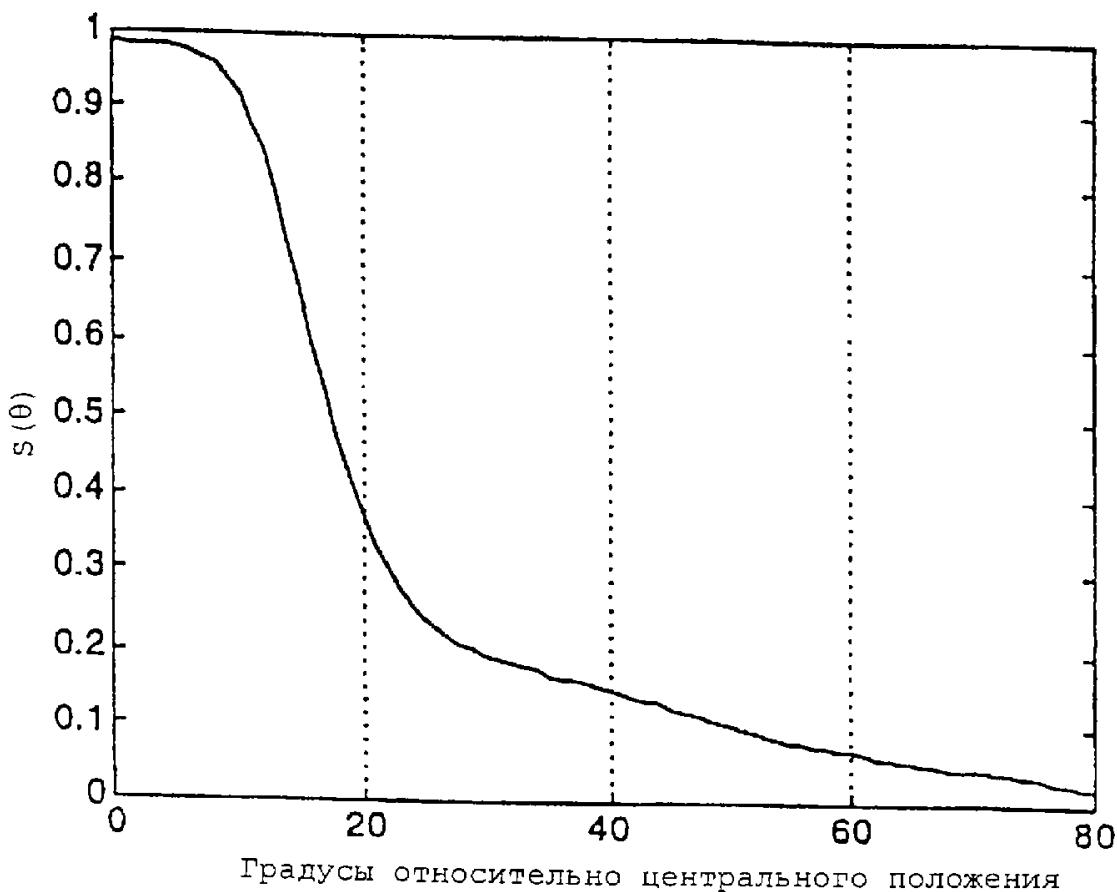
R U ? 2 0 4 1 5 3 C 2

Чувствительность зрения человека



Фиг. 3

R U 2 2 0 4 1 5 3 C 2

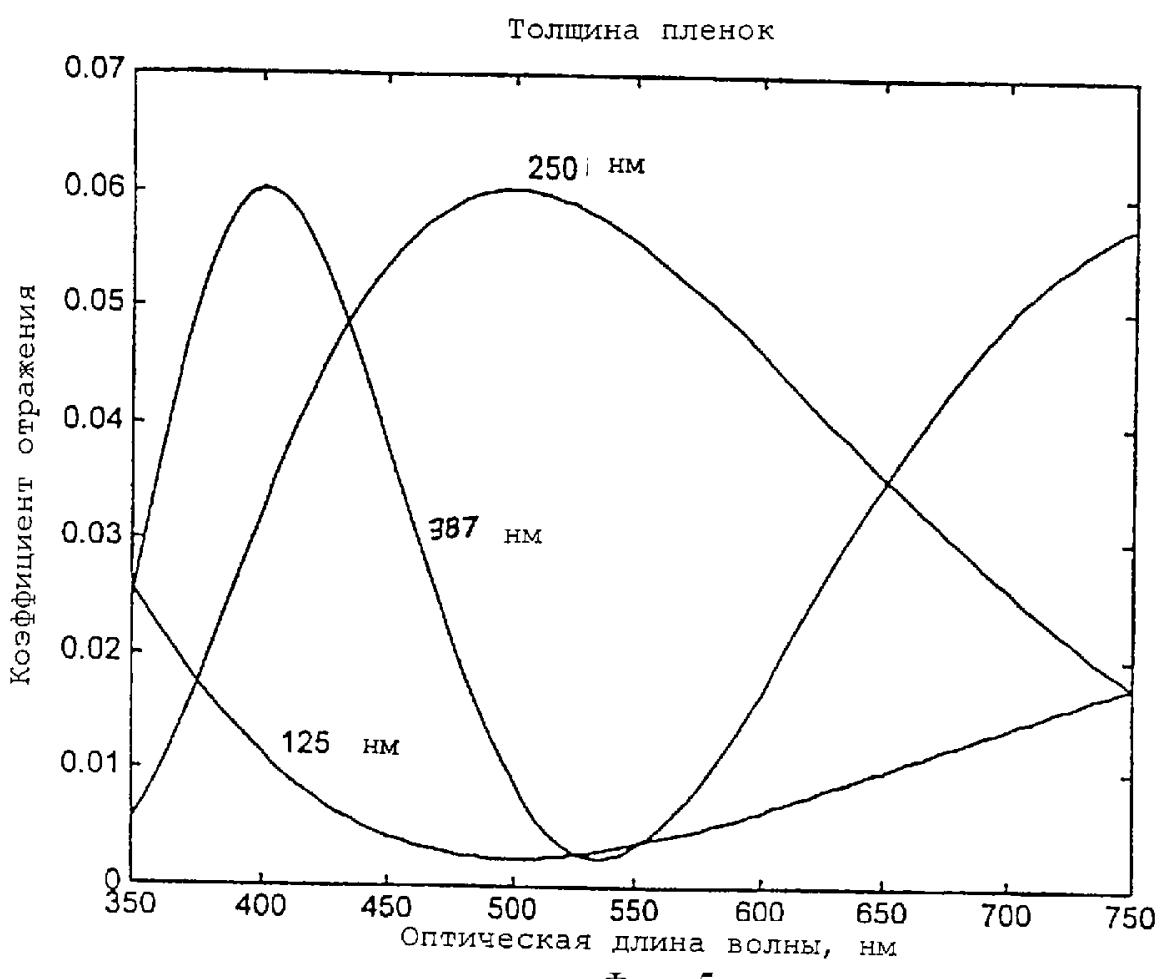


Фиг. 4

R U 2 2 0 4 1 5 3 C 2

R U ? 2 0 4 1 5 3 C 2

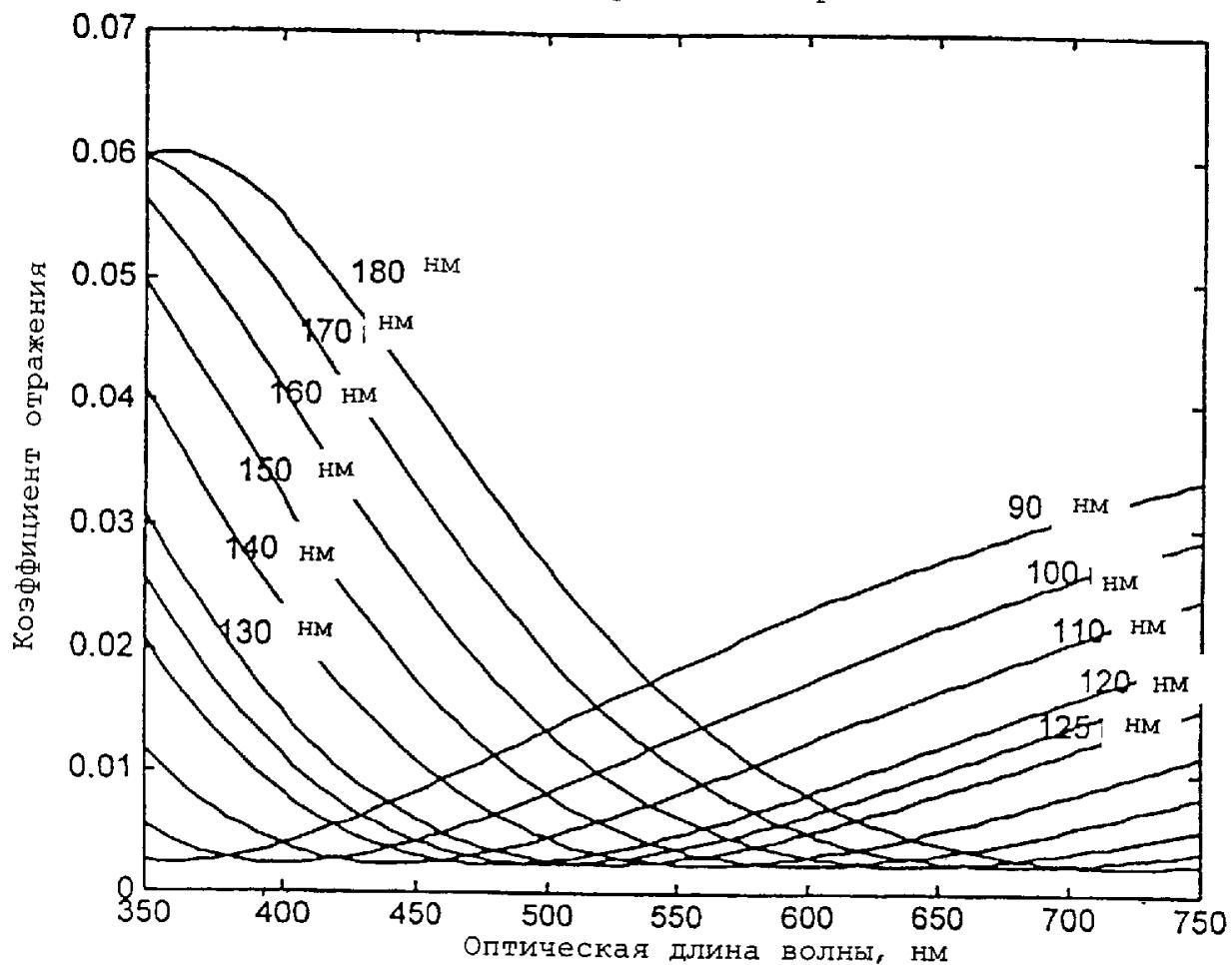
R U ? 2 0 4 1 5 3 C 2



R U 2 2 0 4 1 5 3 C 2

R U ? 2 0 4 1 5 3 C 2

Фторполимер на поликарбонате

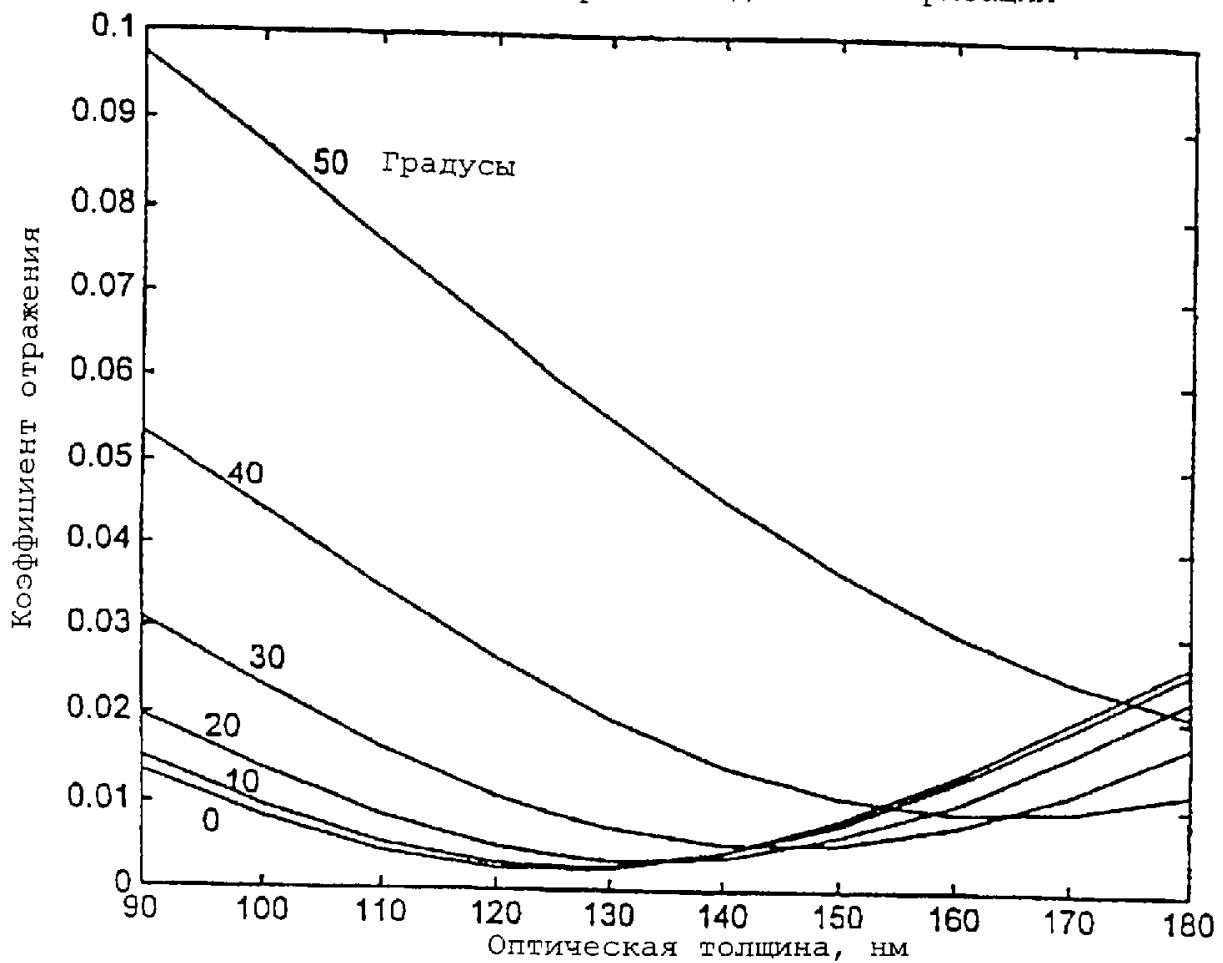


ФИГ. 6

R U 2 2 0 4 1 5 3 C 2

R U ? 2 0 4 1 5 3 C 2

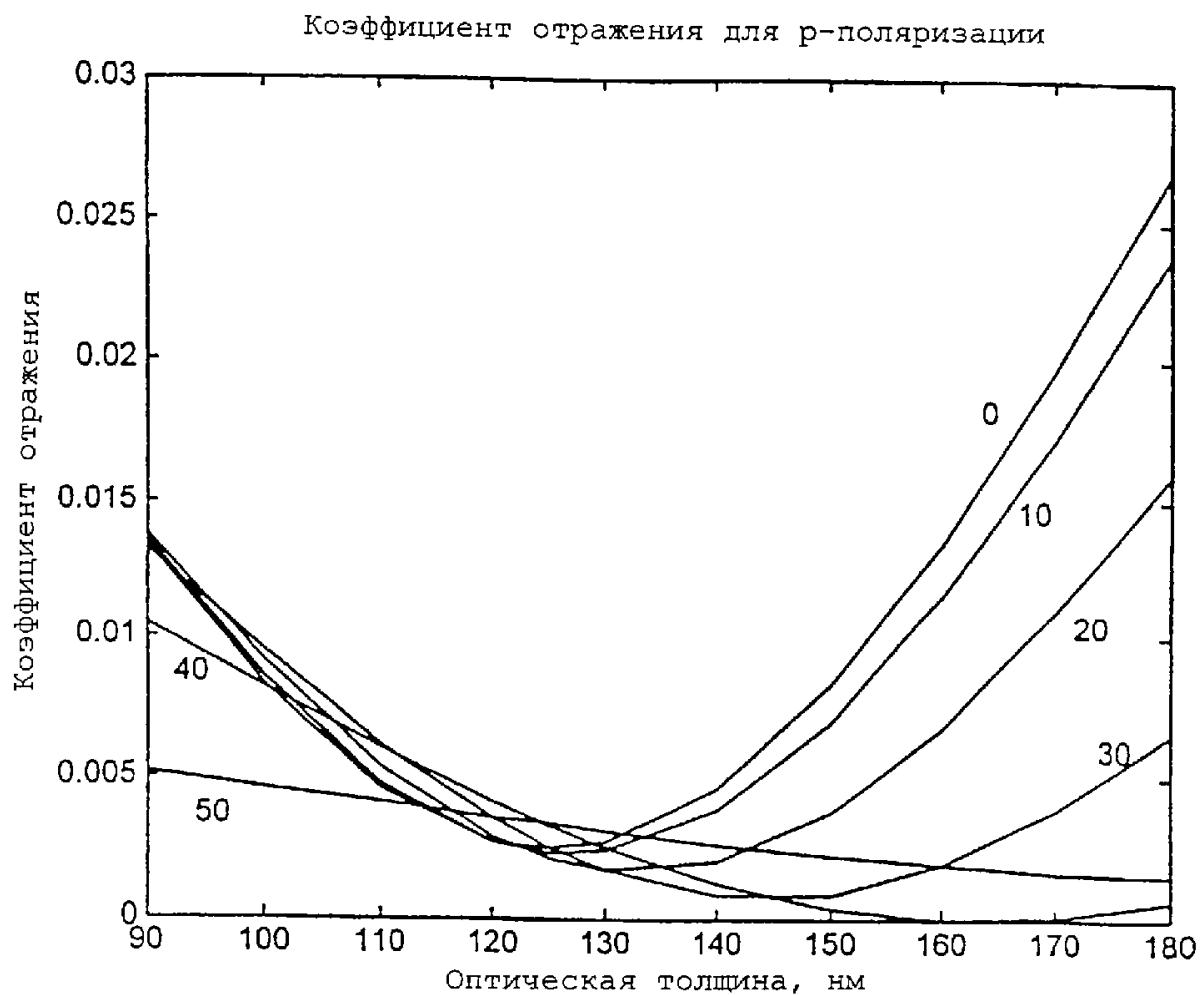
Коэффициент отражения для s-поляризации



ФИГ. 7

R U 2 2 0 4 1 5 3 C 2

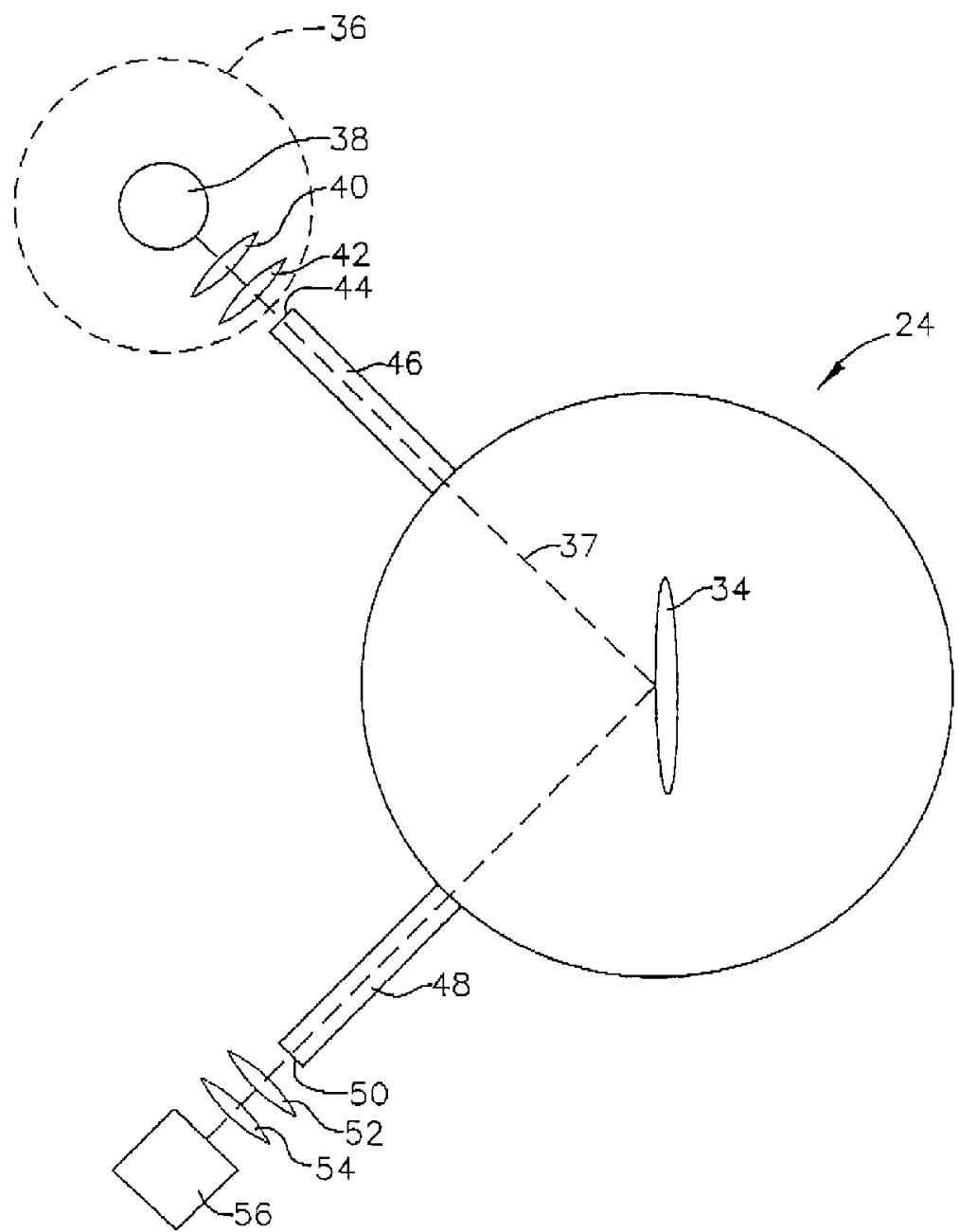
R U ? 2 0 4 1 5 3 C 2



Фиг. 8

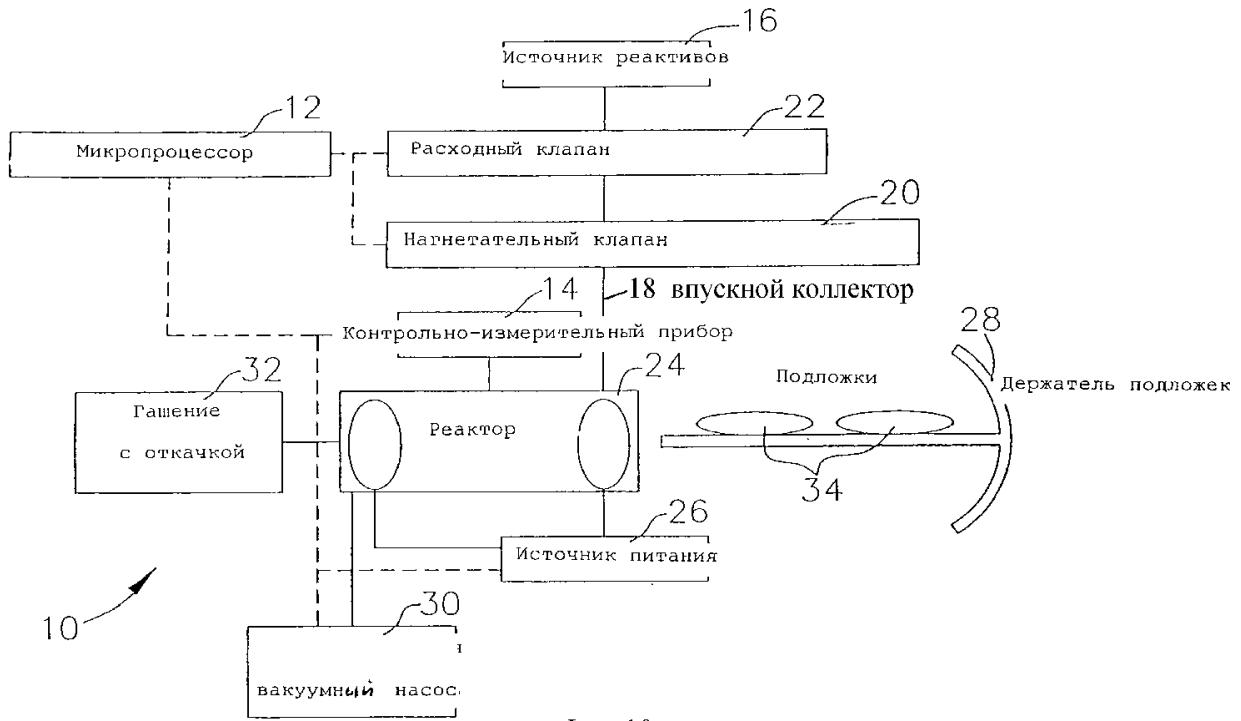
R U 2 2 0 4 1 5 3 C 2

Р У ? 2 0 4 1 5 3 С 2



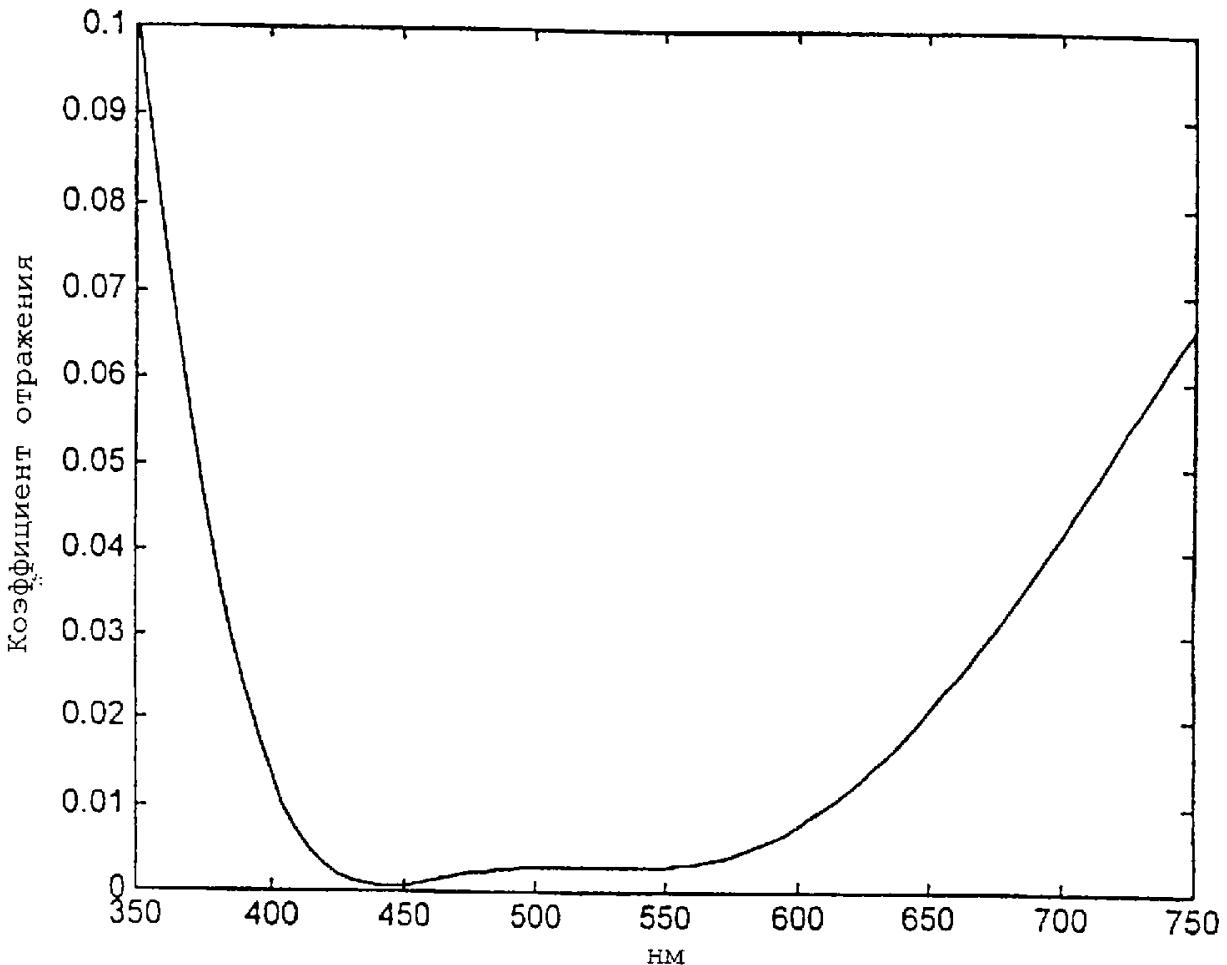
ФИГ. 9

Р У 2 2 0 4 1 5 3 С 2



Фиг. 10

Поликарбонат: 180 нм TiO: 125 нм CFx

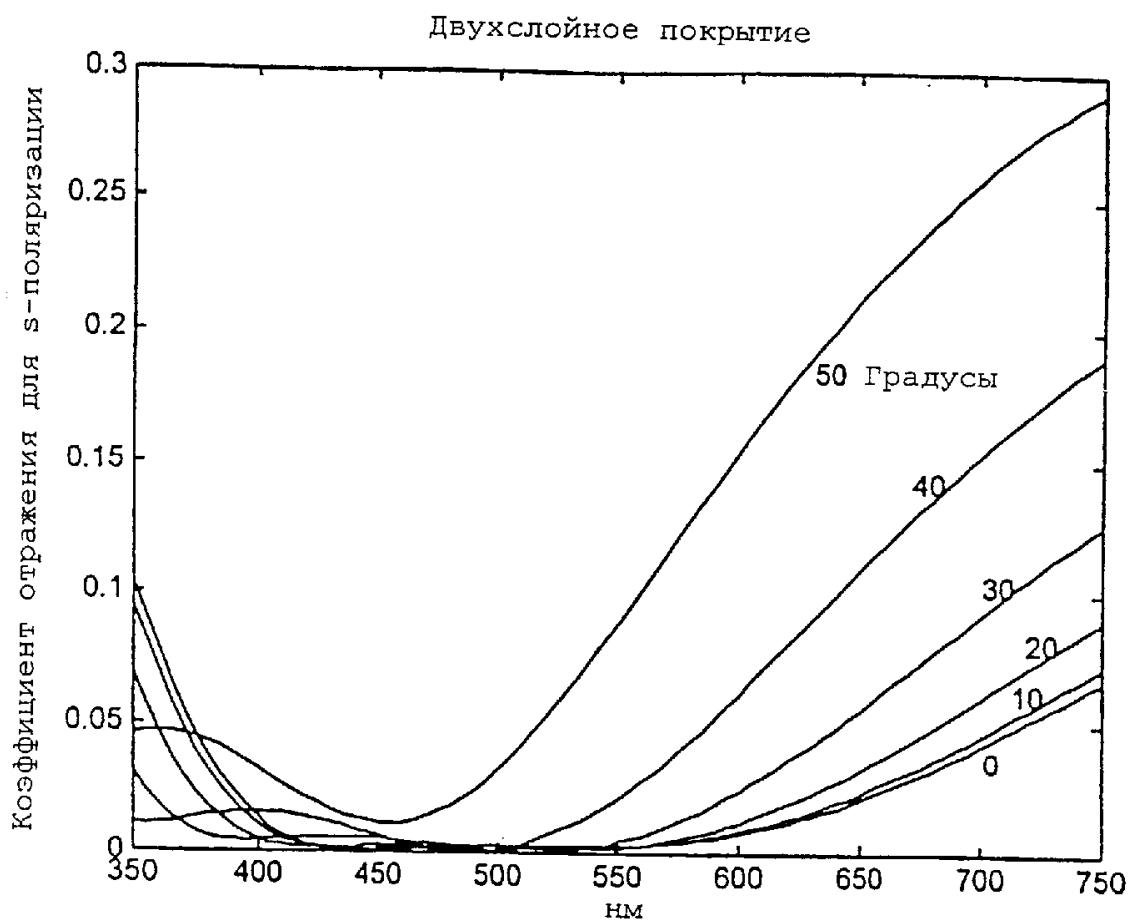


Фиг. 11

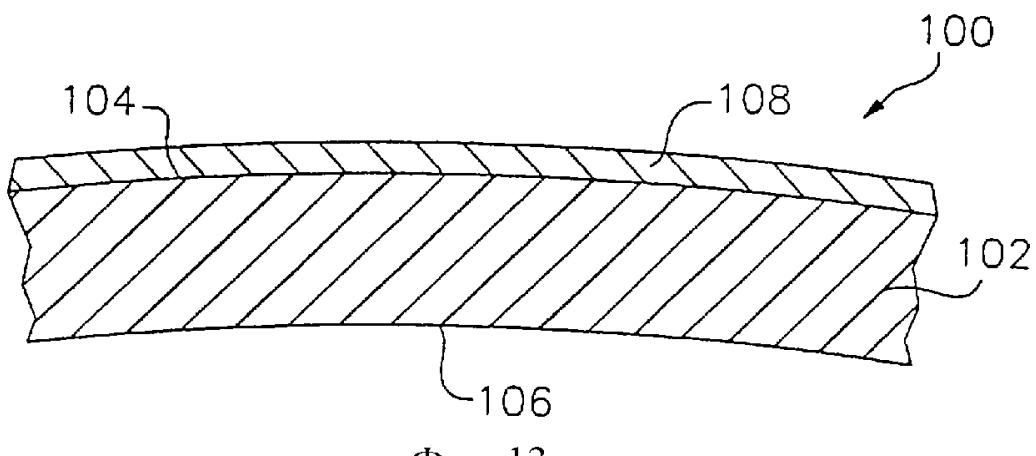
R U 2 2 0 4 1 5 3 C 2

R U ? 2 0 4 1 5 3 C 2

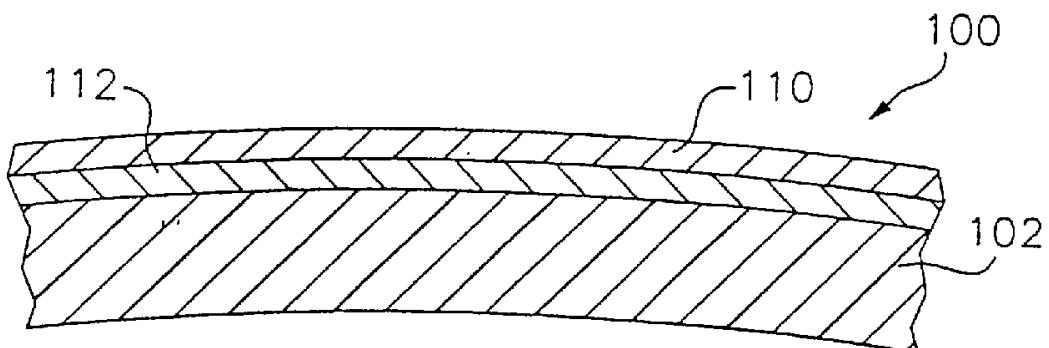
R U ? 2 0 4 1 5 3 C 2



Фиг. 12



Фиг. 13



Фиг. 14