

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C23C 14/50

C23C 14/56

C23C 14/06

C23C 14/08

G02B 1/10



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02804913.6

[45] 授权公告日 2005 年 10 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1223700C

[22] 申请日 2002.6.28 [21] 申请号 02804913.6

[30] 优先权

[32] 2001.7.13 [33] EP [31] 01810698.9

[86] 国际申请 PCT/EP2002/007141 2002.6.28

[87] 国际公布 WO2003/006704 德 2003.1.23

[85] 进入国家阶段日期 2003.8.13

[71] 专利权人 萨蒂斯真空工业销售股份公司

地址 瑞士库斯纳茨

[72] 发明人 F·布雷梅

审查员 张 亮

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

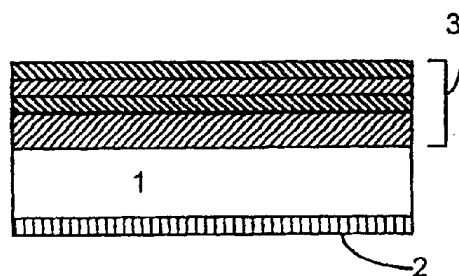
代理人 苏 娟 赵 辛

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 5 页

[54] 发明名称 一种光学效用层系统的制造方法

[57] 摘要

本发明涉及一种方法和一种装置,用于在具有第一面(1a)和第二面(1b)的基片(1)上制造一种光学效用的层系统(3),为此采用等离子体支持的固体靶雾化工艺(喷涂)。为了减小对反面的损害,在基片的正面(1a)上淀积层系统(3)之前,在基片的反面(1b)上喷涂一保护层(2)或者使用一种业已涂有保护层(2)的基片。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 采用等离子体支持的固体靶雾化工艺在一个基片(1)上制造一种光学效用层系统(3)的方法, 该基片具有一个第一面(1a)和一个第二面(1b),

5 其特征在于: 在基片(1)的第二面(1b)上喷涂一保护层(2), 或者使用业已涂有保护层(2)的基片(1); 在基片的第一面(1a)上喷涂出层系统(3), 该保护层(2)除了在涂敷所述层系统时被部分清除外被永久地保留在该基片上。

2. 按权利要求1所述的方法,

10 其特征在于: 保护层(2)是由一个单层或者涂在第二面上的附加的层系统所形成的。

3. 按权利要求1或2所述的方法,

 其特征在于: 在第一面(1a)上制造层系统(3)之后, 在第二面(1b)上喷涂出另一个层系统(4)。

15 4. 按权利要求3所述的方法, 其特征在于: 所述另一个层系统的喷涂是在制造层系统(3)所用的装置内实施的。

5. 按权利要求3所述的方法,

 其特征在于: 保护层(2)是如此选择的或者是如此制造的, 使得它的光学性质与另一个层系统(4)所满足的要求相匹配。

20 6. 按以上权利要求中的任一项所述的方法,

 其特征在于: 在第二面(1b)上喷涂保护层(2)。

7. 按权利要求6所述的方法, 其特征在于: 在制造层系统(3)所用的装置内实施喷涂保护层(2)。

8. 按权利要求6所述的方法,

25 其特征在于: 保护层(2)在使用一种无氧的等离子体条件下喷涂。

9. 按权利要求6-8中之一所述的方法,

 其特征在于: 保护层(2)在使用同一个靶体条件下制造, 该靶体也用于制造层系统(3、4)的至少单个的层。

10. 按权利要求9所述的方法,

30 其特征在于: 为制造保护层(2)和层系统(3、4)的各层, 使用同一个靶体, 因此, 用于产生等离子体的作业气体则根据待制造的层而加以更换。

11. 按以上权利要求中的任一项所述的方法，
其特征 在于：保护层（2）由氧化硅、氮化硅、氧化铝和/或氮化铝组成。

12. 按以上权利要求中的任一项所述的方法，
5 其特征 在于：喷涂保护层（2）的厚度为 10 至 40nm。

13. 按以上权利要求中的任一项所述的方法，
其特征 在于：保护层（2）的材料及它的厚度要根据在正面（1a）上喷涂层系统（3）的工艺参数加以如此选择，使得在该层系统（3）的喷涂之后有一个具有预定厚度的保护层（2）。

10 14. 按以上权利要求中的任一项所述的方法，
其特征 在于：在第二面（1b）上喷涂一个起保护层（2）作用的层系统，或者使用一种具有这样一个层系统的基片，第一面（1a）首先为了获得预定的光学性质而予以机械加工处理，随后在第一面（1a）上喷涂层系统（3）。

15

一种光学效用层系统的制造方法

技术领域

- 5 本发明涉及一种用于制造一种光学效用层系统的方法。

背景技术

为了制造一个具有确定光学性质的光学元件，已知的做法是：一个基片，按预定方式使它具备一种层系统，该系统由多个具有不同光学性质特别是不同折射率的层组成。视层系统的结构而定，例如可以在很大程度上抑制一定波长范围内的光反射或透射。这类层系统例如作为消反射涂层而应用在眼镜玻璃片领域，或者用于光学滤光片或滤光镜。常用的涂层材料是特定的介电物质，如氧化硅或氮化硅。用于眼镜玻璃片的消反射涂层结构的实例如在 H. Pulker 所著《玻璃上的光学涂层》一书中就有介绍-《Optical Coatings on Glass》，第2版，Elsevier, Amsterdam 1999。为了制造出高质量的光学元件，在整个基片表面上的层系统的各个层都必须具有预定的厚度。另一方面，基片也必须具有预定的表面结构。

为了制造出薄的层，例如可采用喷涂法。一种固体靶体用离子束或在等离子体中用离子加以轰击，从而使各个原子从靶体中被释放出来并淀积在基片上。为了制造出光学涂层，往往向喷涂气体例如氩气添加一种反应气体如氧或氮，淀积的原子可与该反应气体起反应。例如 M. Ruske 等人的著作“Properties of SiO_2 and Si_3N_4 layers deposited by MF twin Magnetron sputtering using different target materials, Thin solid Films 351” 1999 版，158-163 页，做了介绍：使用单一的靶体材料添加例如氧或氮作为反应气体制造出不同成分如 SiO_2 和 Si_3N_4 的光学涂层。在喷涂时只有朝向靶体的一边得到涂层。对于一种需要双面涂层的基片例如眼镜玻璃片，基片因此在正面涂层之后得进行转向，以便对其背面实施涂层。

30 采用等离子体支持的喷涂法在一种基片上制造光学层系统的情况下，成问题的是所谓的反面负荷，就是说由于例如材料去除、分解、污染等造成的损害。在基片的一边进行涂层时，基片的另一面由于周

围的等离子体之故而有不希望的变化。特别是含氧的等离子体会损害基片表面。含氧的等离子体用于各种通用的反应性喷涂法，以用于淀积至少一种涂层材料例如 SiO_2 。反面负荷对于这样的光学元件来说是关键性的，就是那些前后面都必须配有十分确定的层系统的光学元件。也就是说，表面变化会导致下述后果：所涂敷的层不能牢固粘合。

为了保护背面免除不希望淀积物，已知的做法是：将基片尽可能匹配地插入到一个基片支架中，使其背面不与等离子体或靶体材料相接触。为此，基片支架的轮廓要与基片表面形状相匹配，使得存在一个最大为 2mm 的相对间距（暗区间距），在这个区域内不可能形成等离子体。由于眼镜透镜片的曲率变化甚大，所以需要大量各种不同的基片支架，这些支架在每次涂层过程之前都得加以检查，必要时加以更换。

US 6 143 143 中介绍：采用一些机械措施保护一块光学玻璃的其未受喷涂的一面免除非所希望的淀积。为此提出：与被喷涂的一面相背的那一面要么贴上一片薄膜要么涂上或喷上一层保护胶加以遮盖。作为另一个解决方案，提出一种用弹性材料做成的基片支架，例如用泡沫材料或氯丁橡胶，这种材料可紧贴在基片上。这样做的缺点是：将这种材料涂上去而随后对另一面进行涂层时又得将之清除，这是很费事的。此外，喷涂室在操作过程中还必须通风。另外，所用的材料如粘贴上去的薄膜还可能干扰喷涂室中的反应条件，从而导致产生非所希望的淀积，或者造成涂层结构上的变化。

发明内容

因此，本发明的任务是提供一种等离子体支持的喷涂方法，用于在一平面的基片上制造出一种光学效用层系统，依此法可避免基片背面上的损害或者在很大程度上防止在基片上所淀积的层系统受损害。

上述任务是通过一种采用等离子体支持的固体靶雾化工艺在一个基片上制造一种光学效用层系统的方法实现的，该基片具有一个第一面和一个第二面，其中在基片的第二面上喷涂一保护层，或者使用业已涂有保护层的基片；在基片的第一面上喷涂出层系统，该保护层除了在涂敷所述层系统时的部分清除外被永久地保留在该基片上。

一种等离子体支持的喷涂方法，用于在一基片上制造出一种光学

效用层系统，该基片具有一个正面和一个反面，特别在一种平面的、透明的基片例如用塑料或玻璃做的光学元件上制造出一种光学效用层系统，依本发明，在对基片的第一面例如正面进行涂层之前，先在它的第二面例如反面上涂敷一层保护层，或者使用一种业已有一层保护层的基片。在基片的第一面上制造出层系统之后，必要时将基片加以转向，以便在基片的第二面上淀积出另一个层系统。保护层保护着基片使之免于因第一面涂层时的反应气氛而造成的非所希望的变化影响。保护层可以由单个的层形成，或者由在第二面上所涂敷的附加层系统形成。保护层保留着，除了在基片上涂敷另外的永久性的涂层时需要部分地清除。因此，与已知的防护膜不同的是，本发明提出的保护层是永久性的。由于保护层最好与待制造的层系统的功能相结合，所以就没有必要采取例如那种清除防护膜的步骤了。

有利的是，在第二面上喷涂保护层。这种方法的特别优点在于：在第一面上制造层系统所采用的装置范围内进行的，所以不需要对喷涂室重新抽真空，而且两个面可以直接依次加以处理。在涂敷完保护层之后，基片最好自动地转向以实现正面的喷涂。

制造保护层的工艺条件或者说它的厚度和材料应如此加以选择，使得基片的正面不会因制造保护层而受到损害，当然还要有足够的保护作用，依此在第一面进行涂层时至多是保护层但不是基片加以清除。最好如此满足第一个条件：保护层在一种含氮的等离子体中进行淀积，而且例如由氮化硅 Si_xN_y 组成。必要时也可以使用氧等离子体，这是因为基片的正面的负荷可以通过淀积时间保持很短和/或通过淀积压力的提高来进行控制。最大厚度为大约 40nm 是适宜的。第二个条件例如可如此满足：保护层所具有的最小厚度约为 10nm。

保护层的成分例如是氧化硅、氮化硅、氧化铝和/或氮化铝。这些材料的优点在于：保护层和层系统的其它高低折射率层都可用单一的含硅或含铝靶体进行制造。如果用不同靶体工作，那么对保护层而言，原则上在基片反面上所涂敷的另一个层系统的第一层。可考虑例如常用的高折射率材料氧化钛 TiO_2 、氧化锆 ZrO_2 、五氧化钽 Ta_2O_5 。

在对基片的两个面涂层情况下，根据本发明的一个优选方案，保护层用作为在反面上所涂的层系统的第一层。其工艺条件是如此选择的，使得保护层的光学性质在满足保护功能之后还得与由另一个层系

统来满足的要求相匹配。于此，必要时须将正面涂层过程中的材料损失计算进去。特别在消反射涂层方面，最下面的一层通常是由一个光学上高折射的层如氮化硅 Si_3N_4 组成，并可承担保护层的功能。

5 如果保护层是在使用同一个靶体情况下制造出来的，即这个靶体也是用于制造层系统的至少一个单层最好是所有的层的，则该方法的实施是特别简单的。在此情况下，就能不用换靶体而喷涂出全部涂层包括保护层。各个层的不同折射率的材料可通过更换反应气体的办法加以实现。例如，一个纯的硅靶体或一个硅-铝靶体可交替地在含 O_2 和 N_2 的等离子体中使用。

10 本发明提出的用于实施本方法的装置包括一个可抽真空的喷涂室和一个用于基片的带有可旋转容纳元件的基片支架，基片利用这些容纳元件既可以围绕一个基本上平行于基片表面定向的回转轴线旋转，又可以围绕一个基本上垂直于基片表面定向的旋转轴线旋转。在一种圆形的凹或凸基片情况下，旋转轴线例如是通过最高点延伸的平面法线，而回转轴线则是一条与之垂直的垂直线。借助本发明提出的装置，
15 在采用位置固定的靶体时，可用转动基片的方式来有选择地喷涂基片的正面或反面，而不要打开喷涂室。旋转运动有助于产生均质的和均匀的层厚度分布。特别可取的是，两种运动可利用同一传动装置来实现。

20 除了在唯一的一台设备上对基片两个面实现完全涂层之外，本发明方法特别适合于眼镜店验光人员根据客户要求的涂层来最后加工“半成品的”或“成品的”透镜片。在此情况下，依本发明，在基片上业已存在的一个涂层起着保护层的作用。

就所谓的“半成品的”透镜片而言，其正面从工厂出来时就具有一定形状和所希望的光学性质，而它的反面则由眼镜店验光人员通过
25 研磨分别地如此进行机械加工，使得透镜片能满足个别情况下的要求例如关于折射率和/或镜面的要求。这类透镜片的涂层同样可由验光人员来执行。根据本发明，对这类透镜片首先在其正面上涂层出一个完全的消反射层系统，在此情况下是在“第二个”面上，该层系统起着
30 保护层作用。在该层系统制造过程中出现的反面负荷可通过随后该反面的机械加工来加以消除。继后在透镜片的反面-在此情况下指的是“第一个”面上喷涂出一个消反射层系统。于此，透镜片的正面就受

到先行喷涂的完全消反射涂层的保护。在正面上喷涂起保护层作用的层系统是可取的。从制造工艺方面说，正面涂层当然也可以在一个分开的大设备中进行，例如在一个所谓的箱式涂层机中。依此，层系统也可以利用电子束蒸涂法进行制造。

- 5 作为对上述工艺过程的替代，可以在正面（“第二”面）涂以作为起保护层作用的层系统之前，对反面（“第一”面）进行完全机械加工。在涂上保护层之后，在也许受到加载的反面上涂一种硬漆以改善其抗刮伤强度。这种硬漆在一个也许受到加载的表面上没有粘附问题，而它对于随即喷涂上去的层系统来说，却是一个未受加载的新的表面。利用这一方法也可对所谓的“成品的”透镜片进行涂层，就是那种具有工艺上预定的光学效用不要机械再加工处理的透镜片，它们在反面上没有涂硬漆。
- 10

- 不言而喻，作为起保护层作用的层系统的材料和厚度或者层系统最上层的材料和厚度，如上所述，得如此加以选择，使得光学性质不会受到在另一面上进行本来的层系统喷涂时的加载所损害，或者说按照控制的方式加以调整。
- 15

附图说明

- 本发明的其它实施例见附图中所示，其中纯粹以示意图表示：
- 20 图 1A-E 一个基片的正反面喷涂的各个工艺步骤；
- 图 2 本发明提出的基片支架在工作位置（涂层）上的三维视图；
- 图 3 图 2 所示的基片支架处于转向位置中；
- 图 4 图 2 所示基片支架处于工作位置中的纵截面；
- 图 5 图 2 所示基片支架处于转向位置中的纵截面。

25

具体实施方式

- 下面将参照图 1A-E 说明一种涂层工艺方法的例子，即平面而透明的基片 1 特别是眼镜玻璃片的涂层，在其正面 1a（“第一”面）和反面 1b（“第二”面）上涂以消反射层 3、4。图中所示的尺寸是纯粹示意的；基片 1 的常有曲率未表示出来。
- 30

典型的反应气体流处于例如 2 至 50sccm（标准立方厘米）范围内，视用途和所用的泵之不同，也可以小于或大于上述范围。在涂层室中

由此得出的压力在 $5 \cdot 10^{-2}$ 至 $8 \cdot 10^{-4}$ mbar (毫巴)。等离子体功率例如为大约 1.0-2.5KW。

作为喷涂方法,采用脉冲 DC-喷涂法(脉冲直流喷涂法)。于此,等离子体是以一个电子直流产生的,该电子直流按一定的频率实施接通和关断。在一个周期内,等离子体每次关断一定时间(脉冲暂停时间 PPT)。

层系统 3、4 的各个层分别是按以下成规加以淀积的:首先调定反应气流。等待一个短时间之后,例如等待 10 秒钟,将等离子体点燃。靶体和基片 1 之间的一个阀门在经过用于等离子体稳定化的另一等待时间例如 10 秒钟之后,保持打开预定的涂层时间,然后加以关闭。

首先将基片的凹面 1b 涂以本发明提出的 Si_xN_y 保护层 2。为此例如选择以下的工艺参数:

10 sccm Ar_2 , 30 sccm N_2 , 功率: 1750W, 频率: 90kHz, 脉冲转向时间(PPT): $5\mu\text{s}$ 。在涂层时间为 22S 条件下,可淀积出一个 15nm 厚的 Si_xN_y -层 2 (图 1A)。

随后将基片 1 翻转过来(图 1B),按已知方式对基片的凸面 1a 涂以消反射层系统 3,在这里该层系统由四个层组成(图 1C)。一个典型的层系统从里向外包含例如 35nm Si_xN_y 、20nm SiO_2 、61nm Si_xN_y 、92nm SiO_2 。

对于 Si_xN_y -层,工艺参数除了涂层时间之外,例如可以选择相应用于制造保护层的参数。

对于 SiO_2 -层,例如可选择以下参数: 10 sccm Ar_2 、25sccm O_2 ; 1750W、90kHz、 $5\mu\text{s}$ PPT。

涂层时间(阀门处于“开”位置)对于各个层从里向外例如是:

1. 41s, 2. 25s, 3. 72s, 4. 115s。

在基片的凸面上淀积出完全的层系统之后,重新将基片翻转过来(图 1D),将凹面 1b 涂以余下的消反射层系统 4(图 1E),该消反射层系统同凸面 1a 的层系统 3 是一致的。由于等离子体的反面加载,从保护层除去了大约 5nm,因此还留下 10nm Si_xN_y (厚度损失未在图中示出)。为此,作为第一层淀积了 25nm Si_xN_y ,然后如前所述接着是其余的三个层。这一点由下述事实做了概括性说明:与图 1 中的保护层 2 相邻的层与层系统 3 的对应内层相比具有的厚度较小。由于凹的透镜

面离靶体的距离较大，所以涂层速率要降低大约 10%。

对于由里向外的各个层的涂层时间例如是：

1. 32s, 2. 27s, 3. 79s, 4. 126s。

图 2-5 中绘出了作为本发明提出的装置的核心部分的基片支架
5 5. 除了本发明提出的涂层方法外，该基片支架也可用于所有涂层过程，在这些过程中一个基片既须在真空中旋转，又必须翻转。

基片支架 5 包含四个环形的容纳元件 6，基片例如一块眼镜玻璃片可如此插置到该容纳元件中，使得它的主表面或者说它的正面和反面是便于接触的。容纳元件 6 由一个内环件 6a 和一个外环件 6b 组成，
10 这两个环件可彼此相对地旋转。内环件 6a 具有凸块 16，利用这些凸块该内环件便可相对于外环件置入旋转中。外环件 6b 在其周边上有两个定位销 23a、23b，利用这两个定位销外环件被支承在基片支架 5 的护板 21 中。定位销 23a、23b 限定回转轴线。定位销之一 23a 配有一个耦合元件 22 例如一个齿轮，并与一个回转传动装置 9 配合作用（见下文）。
15 文）。

容纳元件 6 在工作位置上（图 2 和 4）时，贴靠在容纳盘 8 上。这些容纳盘是行星齿轮装置 7 的一部分，借助一个驱动装置 10 而置于旋转运动之中。这一旋转运动通过内环件 6a 上的凸块 16 和容纳盘 8 上的凸块 15 而被传递到容纳元件 6 的内环件 6a 上。当一个同容纳盘 8
20 相耦联的轴 14 由驱动装置 10 转动时，行星齿轮装置 7 即被驱动。容纳盘 8 可围绕它们的纵轴线旋转和被旋转，这是由于在轴旋转时容纳盘 8 上的齿环 18 在一个不随同旋转的外行星齿轮 19 上滚动所致。在下述情况下，外行星齿轮 19 被止住：它至少间接地与朝下突出的带槽导杆 13 相连，与这些导杆配合起作用的是一个抗扭转地安置在基片支架 5 的下部 5b 上的开关销 11。通过一个升降汽缸 20，基片支架 5 的上部 5a 可相对于其下部 5b 移动。
25

在工作位置上时，距离是这样的：虽然开关销 11 同导杆 13 配合作用，所以行星齿轮装置投入运转，但开关销 11 不会伸到外行星齿轮 19 的范围内。这样，容纳元件 6 在工作位置上时如前所述就能围绕一个通过其中点延伸的旋转轴线旋转。
30

为了翻转容纳元件，上部 5a 和下部 5b 之间的距离被减小。开关销 11 这时啮合到上部 5a 中，并将它的在其中支承着容纳元件 6 的护

板 21 向上推压。如是，容纳元件 6 被从容纳盘 8 中抬出，不再被旋转。在这个位置上，容纳元件 6 的耦联元件 22 分别与一个翻转传动装置 9 相啮合。该传动装置又与一个开关盘 12 相连。当开关销 11 处在翻转位置上（5a、5b 的距离减小），在轴旋转从而使翻转传动装置 9 围绕
5 轴的纵轴线旋转的情况下，周期地碰触到开关盘 12 或者说布置在开关盘上的一个凸块时，翻转传动装置便被置于围绕其本身的纵轴线的旋转运动中。这一旋转运动通过耦联元件 22 而被转换成容纳元件 6 的翻转运动。

在使用情况下，基本上只有上部 5a 和开关销 11 处在喷涂室内。
10 通过共同的驱动装置 10，只须实现彼此对向移动的构件这里指的是轴 14 和围绕它的套从真空室中出来的通行，并加以密封。

利用上面所介绍的基片支架 5，可以快速地实施本发明提出的方法，而且不要进行当时通风。由于能同时对多个基片实现涂层和翻转，所以可获得高的产量。

15

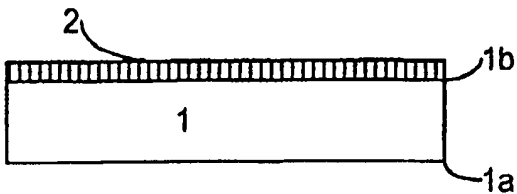


图 1A

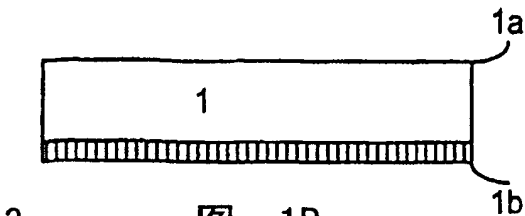


图 1B

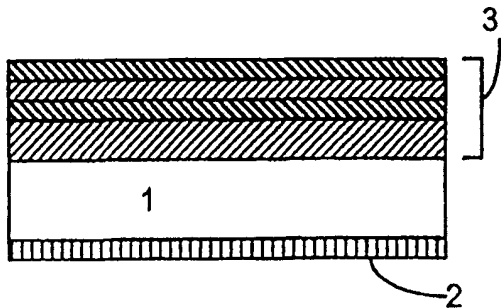


图 1C

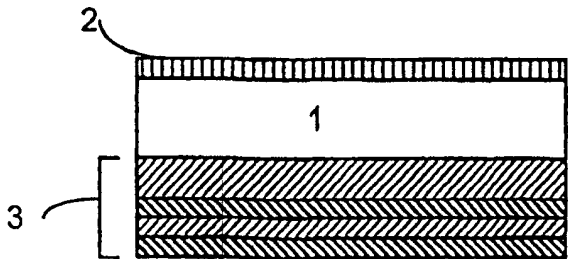


图 1D

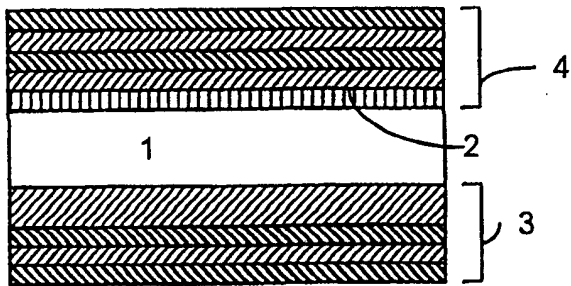


图 1E

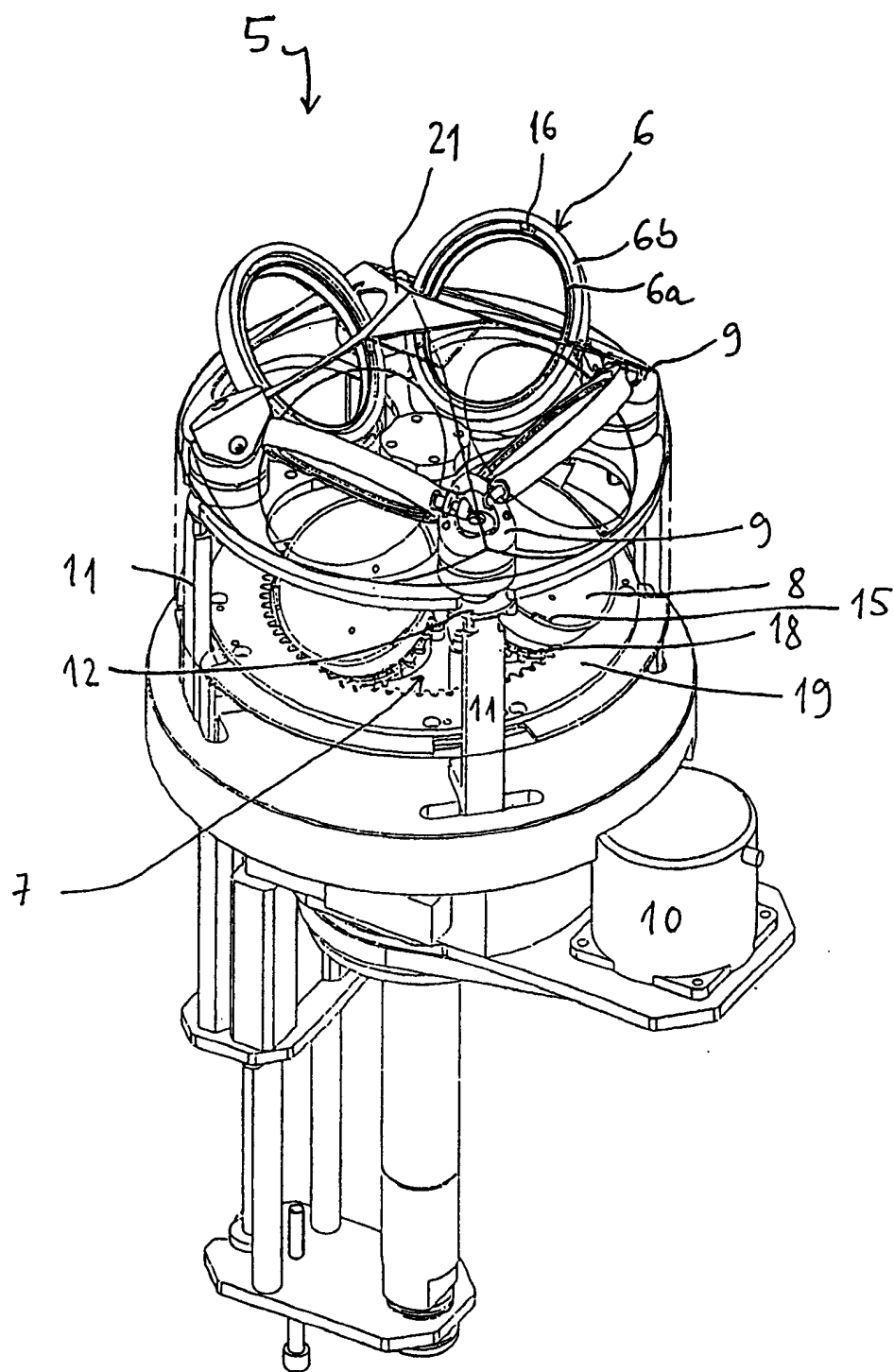


图 3

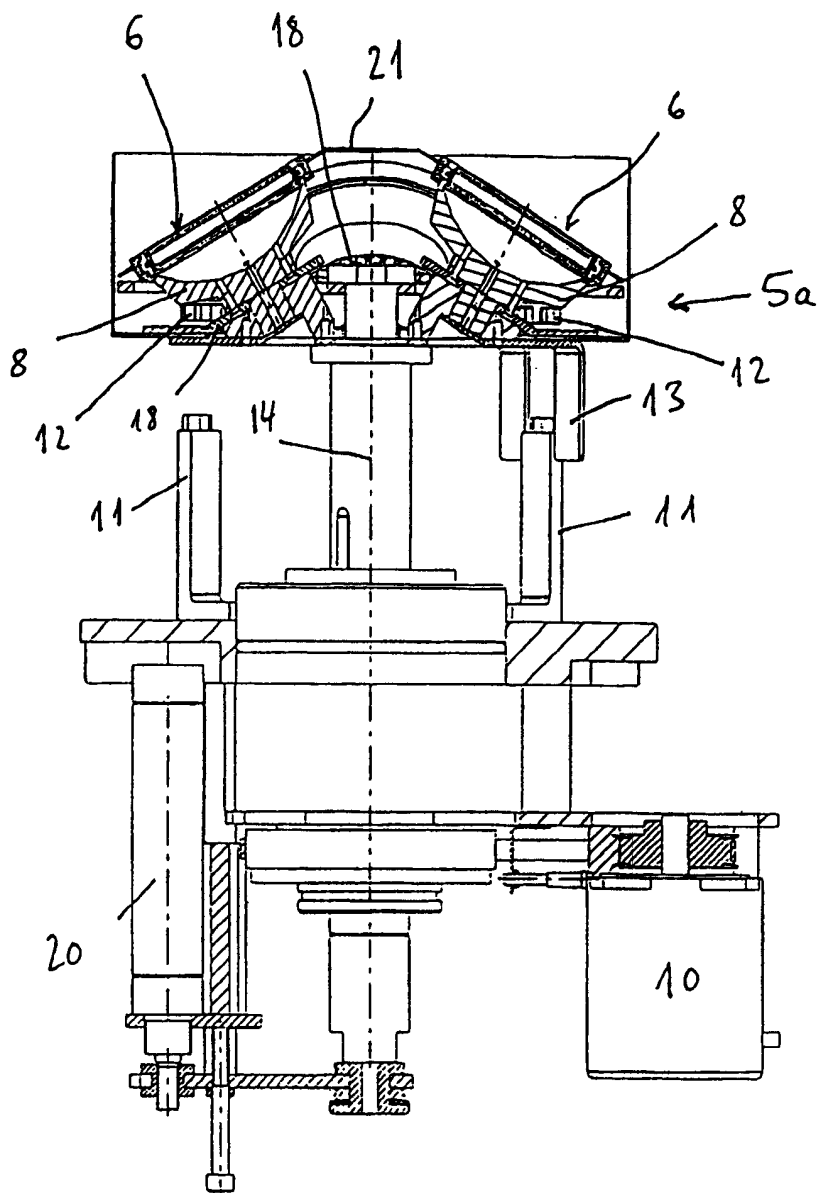


图 4

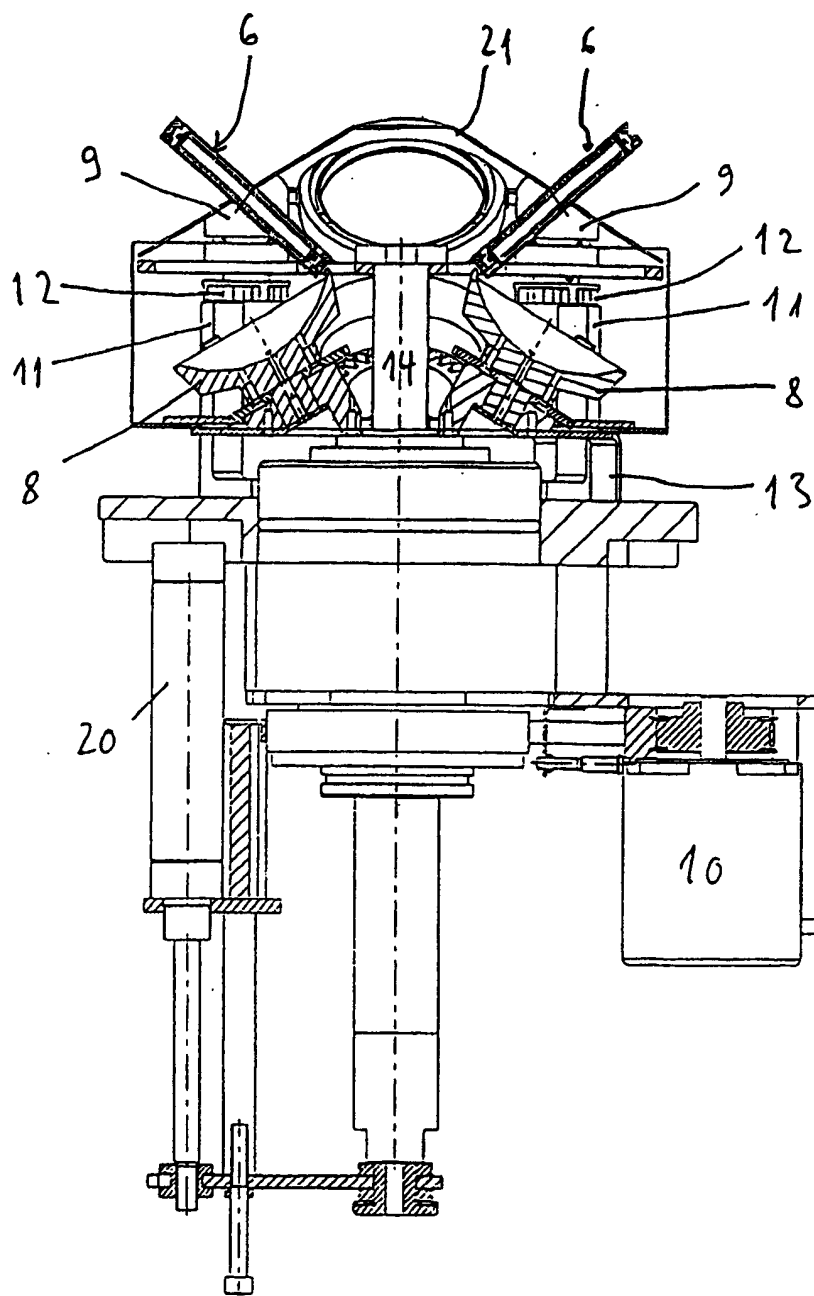


图 5