Octrooiraad



(12) A **Terinzagelegging** (11) **8400091**

Nederland (19) **NL**

(54) **Werkwijze voor het vervaardigen van optische elementen met interferentielagen.**

(51) Int.Cl³.: G02B 5/28, G02B 1/10, C03C 17/34.

(71) Aanvrager: Leybold-Heraeus GmbH te Keulen, Bondsrepubliek Duitsland.

(74) Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

(21) Aanvrage Nr. 8400091.

(22) Ingediend 11 januari 1984.

(32) Voorrang vanaf 28 januari 1983.

(33) Land van voorrang: Bondsrepubliek Duitsland (DE).

(31) Nummer van de voorrangsaanvrage: P 3302827 .

(62) - -

(43) Ter inzage gelegd 16 augustus 1984.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

VO 5347

Werkwijze voor het vervaardigen van optische elementen met interferentielagen.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van optische elementen, in het bijzonder van filters, met interferentielagen uit dielektrische lagen met afwisselend hoge en lage breking op organische en anorganische substraten.

De vervaardiging van interferentielagen is sinds lang bekend. De afzonderlijke laagdikten liggen daarbij, afhankelijk van de aan het eindprodukt gestelde eis, tussen $\lambda/4$ en $\lambda/8$ van de zogenaamde referentie-golflengte, voor dewelke de berekening van het systeem werd uitgevoerd. Eindprodukten zijn bij voorbeeld optische elementen uit de groep gevormd door substractieve en additieve kleurscheidingsfilters, koud-lichtspiegels, warmte-reflectiefilters, filters voor het veranderen van de kleurtemperatuur, reflectors voor het veranderen van de kleurtemperatuur, dielektrische smalle-bandfilters en stralendelers. Als substraatmaterialen worden daarbij doorzichtige of doorschijnende materialen gebruikt uit de groep gevormd door glas,saffier en kunststof alsmede metalen. Als kunststof wordt bij voorkeur een materiaal gebruikt dat bekend is onder de aanduiding CR 39.

Dergelijke optische elementen moeten aan bepaalde eisen voldoen, en wel met betrekking tot hun optische eigenschappen zoals absorptievrijheid, stabiliteit van de hoekligging enz., en met betrekking tot hun mechanische-chemische eigenschappen, zoals wrijfvastheid, hechtsterkte, kookvastheid, een bestandheid tegen temperatuur alsmede bestandheid tegen zuren enz.

Met betrekking tot de hierboven genoemde eigenschappen zijn in de loop van de tijd steeds hogere eisen gesteld, zodat is afgestapt van het gebruik van "zachte" stoffen zoals ZnS, kryoliethenz., die thermisch kunnen worden verdampt, en is overgegaan tot het gebruik van "harde" oxydelagen, zoals TiO_2 en SiO_2 enz., voor het verdampen van dewelke elektronenstraalkanonnen worden gebruikt.

De tot dusver voor interferentielaagsystemen gebruikte laagmaterialen waren in het algemeen oxyden van titaan als laag met een hoge breking en oxyden van silicium als laag met een lage breking. Het opdampen werd gewoonlijk begonnen bij $< 1{,}3 \times 10^{-2}$ Pa en bij een substraattemperatuur tussen 200 en 350°C. De duur voor het bereiken van

de genoemde druk alsmede een temperatuur boven 250°C kon daarbij tot 90 minuten bedragen. Typische verdampingssnelheden lagen daarbij voor SiO_2 bij ongeveer 15 Å/sec en voor TiO_2 bij ongeveer 3 Å/sec. De opdamptijd voor het vervaardigen van 15 lagen voor een referentiegolflengte van λ_o = 400 nm kon bijgevolg gemiddeld tot 50 minuten bedragen. Daarbij kwam vanwege de sterk verhitte substraten een aanzienlijke afkoeltijd, die eveneens tot 150 minuten kon bedragen. Voor warmtegevoelige substraten, zoals substraten van kunststof, kwam het bekende laagvormingsysteem zonder meer niet in aanmerking. De kookvastheid beantwoordde bij effen substraatoppervlakken aan DIN 58196, Deel 2 C 60 en bij sterk gewelfde substraten aan DIN 58196, Deel 2 C 15. Bij sterk gekromde substraten werd na een behandeling volgens DIN 58196, Deel 2 C 15 in het geheel geen hechtsterkte meer bereikt volgens MIL C 675C.

"C60" respectievelijk "C15" in de bepalingen betreffende de kookvastheid volgens DIN 58196, Deel 2 betekenen, dat de bekleding bij een kookduur van 60 minuten respectievelijk 15 minuten niet van zelf is losgekomen. Aldus waren TiO_2/SiO_2-lagen op effen substraten ongeveer 20 uren tegen de kookproef bestand, op sterk gewelfde substraten (halvebolvlakken) evenwel slechts gedurende ongeveer 15 minuten. Dit betekent evenwel nog niet, dat de betreffende laag ook heeft voldaan aan de hechtsterkteproef volgens MIL C 675 C.

In het bijzonder toont juist de laatste beschreven hechtsterkteproef aan, dat het bekende laagsysteem op sterk gekromde substraten, zoals in het bijzonder bij optische lenzen, koud-lichtspiegels enz. voorkomen, na een kookduur van slechts 15 minuten in het geheel geen hechtsterkte meer bezat.

Aan de uitvinding ligt derhalve het doel ten grondslag een werkwijze van het in de aanhef beschreven type te vinden, die op meer economische wijze kan worden uitgevoerd, die het mogelijk maakt om ook bij sterk gekromde substraatoppervlakken lagen te verkrijgen die bestand zijn tegen koken en goed hechten, en die eveneens geschikt is voor het bekleden van kunststoffen.

Het gestelde doel wordt bij de in de aanhef beschreven werkwijze volgens de uitvinding hierdoor bereikt, dat als eerste laag op het substraat Al_2O_3 als laag met een lage breking wordt aangebracht, waarop in afwisselende volgorde verdere lagen uit ZnS en Al_2O_3 worden aangebracht, en dat als laatste laag een laag uit Al_2O_3 wordt aangebracht.

Terwijl het aanbrengen van Al_2O_3-laag als dek- of beschermlaag, op zichzelf genomen, bekend is, is de daaronder liggende laagcombinatie nieuw en wel met inbegrip van de maatregel dat als eerste laag op het substraat een Al_2O_3-laag wordt aangebracht. Daarbij is verrassenderwijze gebleken, dat Al_2O_3 zeer duidelijk een uitstekend hechtmiddel is, dat ook bij extreme schuine bedamping zijn werking vervult, zoals bijvoorbeeld het geval is aan de rand van half-kogelvormige glazen kappen. De omgekeerde volgorde, namelijk als eerste laag ZnS aanbrengen, heeft in ieder geval niet geleid tot de uitstekende hechtsterkte, zoals die bij de onderhavige wijze van werken wordt bereikt. De grote hechtsterkte en kookvastheid wordt zeer duidelijk bewerkstelligd door de eerste Al_2O_3-laag, die als hechtverbindingsmiddel fungeert en dikten tussen 10 en 300 nm kan hebben, zonder dat daardoor noemenswaardige wijzigingen optreden in de waarden van de hechtsterkte en de kookvastheid. De overige mechanisch-chemische eigenschappen zijn in hoofdzaak afhankelijk van de buitenste Al_2O_3-laag, die een dikte kan hebben welke meerdere veelvouden van de referentiegolflengte kan bedragen.

De onderhavige werkwijze is geschikt voor de vervaardiging van optische elementen, die bij golflengten tussen 0,39 µm en 6 µm optisch werkzaam zijn. Op zichzelf is het bekend, dat ZnS voor optische elementen kan worden gebruikt, die optisch werkzaam zijn tussen 0,39 µm (het begin van de eigen absorptie) en 14 µm. Al_2O_3 kan worden gebruikt tussen 0,2 µm (begin van de eigen absorptie) en 7 µm.Daar Al_2O_3 evenwel de neiging heeft scheurtjes te vormen, is het bereik om praktische redenen beperkter. Door de toepassing van "zachte" ZnS-tussenlagen wordt thans verrassenderwijze de neiging tot het vormen van scheurtjes in die mate verminderd, dat het bereik kan worden uitgebreid tot circa 6 µm.

Bij het uitvoeren van de onderhavige werkwijze kan de druk bij het begin van de opdamptrap boven $1,3 \times 10^{-2}$ Pa zijn gelegen, bijvoorbeeld in het gebied tussen deze waarde en 1,05 Pa. Bovendien kan de bekledingstrap met koude substraten worden begonnen, namelijk substraten die zich op kamertemperatuur bevinden, zodat een voorverhittingstijd niet nodig is. Dientengevolge wordt de tijd tot het begin van de opdamping verminderd tot waarden beneden 30 minuten; dit is 1/3 van de eerder in deze beschrijving genoemde waarde volgens de stand van de techniek,

met dien verstande dat de gegevens van de opdampinrichting identiek zijn. Door de buitgenwoon grote mogelijke verdampingssnelheid van ZnS, die op typische wijze ongeveer 20 Å/sec bedraagt tegenover ongeveer 3 Å/sec voor TiO_2 kan de opdamptijd voor 15 lagen worden gereduceerd tot waarden beneden ongeveer 15 minuten. Dit is weerom minder dan 1/3 van de eerder in deze beschrijving genoemde tijd volgens de stand van de techniek. Tengevolge van de buitengewoon lage substraattemperatuur kan ook een afkoeltijd achterwege blijven.

Daardoor neemt de hoeveelheid vervaardigd materiaal, bij een vergelijkbare grootte van de opdampinrichting, toe tot ongeveer de drievoudige waarde per tijdseenheid, zodat de vervaardigingskosten aanzienlijk lager zijn.

De onderhavige werkwijze wordt daarbij op bijzonder gunstige wijze uitgevoerd bij substratentemperaturen tussen 20 en 180°C, waarbij de werkwijze doelmatig wordt uitgevoerd bij het onderste einddeel van het temperatuurgebied. Dit maakt het mogelijk, in tegenstelling tot volgens de stand van de techniek, om ook kunststoffen te bedampen, bijvoorbeeld het basismateriaal CR 39.

Door de geringe zuigtijd wegens het minder grote vacuum, het wegvallen van een opwarm- en afkoeltijd en door de grotere verdampingssnelheden wordt, zoals reeds gezegd, een aanzienlijk kortere procestijd bereikt dan bij de vervaardiging van de gebruikelijke oxydelagen.

Het is weliswaar bekend om interferentielagen te vervaardigen onder extreme schuine bedamping van substraatvlakken. Daarbij wordt als laagmateriaal naast ZnS MgF_2 of kryolieth onder strooigas opgedampt, waarbij ZnS ook door afzonderlijke verdamping van Zn en S kan worden gevormd. De aldus vervaardigde interferentielaagsystemen bezitten evenwel op verre na niet de mechanische-chemische en thermische eigenschappen van de volgens de onderhavige werkwijze vervaardigde lagen. Anderzijds moet men bij de vervaardiging van laagsystemen uit uitsluitend "harde" oxydelaagmaterialen vaststellen, dat bij sterke schuine bedamping de hechtsterkte en de kookvastheid nagenoeg tot nul afnemen.

Bij de onderhavige werkwijze werd de kookvastheid, zowel op effen substraten als op sterk gekromde substraten (bijvoorbeeld op halfkogelvormige substraten) onderzocht volgens DIN 58196, Deel 2 C60.

In beide gevallen vond ook na een voortgezette kookproef gedurende 60 uren geen enkel loskomen van de laag plaats en ook geen vermindering van de afwrijfsterkte en van de hechtsterkte, telkens bepaald volgens MIL C675 C.

De lage substratentemperatuur maakt het daarbij voor het eerst mogelijk alle optische elementen met dunne lagen, die een absorptie van nog circa 1 % toestaan, ook te vervaardigen uit voor temperatuur gevoelige kunststoffen, en wel met eigenschappen, zoals men die tot dusver slechts van oxydematerialen kent. Uitzondering op die eigenschappen vormen slechts de temperatuurstabiliteit, die vanwege de als een substraat gebruikte kunststof is beperkt, alsmede de kookproef.

Een volgens de onderhavige werkwijze vervaardigde laagsysteem is nader toegelicht in figuur 1 van de tekening, waarin het uit glas bestaande substraat is aangeduid met "S". De lagen zijn genummerd in volgorde van aanbrengen, waarbij de laag "n" de bovenste of deklaag is, die bestaat uit Al_2O_3. De lagen 1, 3, ..., n-2 en n bestaan daarbij uit Al_2O_3, terwijl de lagen 2, 4, ..., n-1 uit ZnS bestaan.

Voorbeeld I.

Geelfilter op glas.

In een opdampinrichting van het type 1100 Q (fabrikant: Firma Leybold-Heraeus GmbH in Hanau, Duitse Bondsrepubliek) werden schijfvormige substraten uit glas gebracht en in 6 minuten werd de druk verminderd tot 10 Pa. Vervolgens werden de substraten op bekende wijze door een gloeiontlading gereinigd. Vervolgens werd de inrichting in 14 minuten op een vacuum van 5×10^{-3} Pa gebracht, waarna als strooigas zuurstof tot een druk van 2×10^{-2} Pa werd toegevoerd. Daarna werd Al_2O_3 met een elektronenstraalkanon gedurende 2 minuten ontgast, tot de druk stabiel bleef. Vervolgens werd het Al_2O_3 als eerste laag respectievelijk als hechtlaag opgedampt met een opdampsnelheid van 13 Å/sec. De regeling van de snelheid en de regeling van de diafragma's (voor het afdekken van de verdamper) geschiedden daarbij door middel van de oscillerende quarzmethode. Na de Al_2O_3-laag werd de eerste ZnS-laag opgedampt met een opdampsnelheid van 10 Å/sec, terwijl het Al_2O_3 door een geringe energietoevoer op een verhoogde temperatuurniveau werd gehouden. Na het sluiten van het diafragma voor de ZnS-verdamper (thermische verdamper) werd deze eveneens door een geringe energietoevoer op een verhoogd temperatuurniveau gehouden, en het elektronenstraal-

kanon werd weer op het verdampingsvermogen gebracht. Door afwisselende herhaling van deze bekledingswerkwijzen werden in totaal 17 afzonderlijke lagen met de hieronder weergegeven aard en laagdikten neergeslagen.

1. laag	Al_2O_3	1	x $\lambda/4$	voor 450 nm	(referentiegolflengte)
2. laag	ZnS	0,45	x $\lambda/4$	voor 450 nm	
3. laag	Al_2O_3	0,9	x $\lambda/4$	voor 450 nm	
4. laag	ZnS	0,95	x $\lambda/4$	voor 450 nm	
5. laag	Al_2O_3	1	x $\lambda/4$	voor 450 nm	
6. laag	ZnS	1	x $\lambda/4$	voor 450 nm	
7. laag	Al_2O_3	1	x $\lambda/4$	voor 450 nm	
8. laag	ZnS	1	x $\lambda/4$	voor 450 nm	
9. laag	Al_2O_3	1	x $\lambda/4$	voor 450 nm	
10. laag	ZnS	1	x $\lambda/4$	voor 450 nm	
11. laag	Al_2O_3	1	x $\lambda/4$	voor 450 nm	
12. laag	ZnS	1	x $\lambda/4$	voor 450 nm	
13. laag	Al_2O_3	1	x $\lambda/4$	voor 450 nm	
14. laag	ZnS	1	x $\lambda/4$	voor 450 nm	
15. laag	Al_2O_3	1	x $\lambda/4$	voor 450 nm	
16. laag	ZnS	1	x $\lambda/4$	voor 450 nm	
17. laag	Al_2O_3	2,1	x $\lambda/4$	voor 450 nm.	

De substratentemperatuur stelde zich daarbij gemiddeld in op circa 50°C.

Tijdens het gehele proces werd de druk constant gehouden. Na opdampen van de laatste (17) laag werden de verdampers uitgeschakeld en na afkoelen daarvan na 1 minuut liet men de inrichting weer volstromen.

Op alle substraten werden interferentielagen verkregen, die voldeden aan de eerder hierboven beschreven proeven met betrekking tot de wrijfvastheid, de hechtsterkte en de kookvastheid. Bovendien werd een absorptie verkregen beneden 1 %, een lange-duurstabiliteit van de hoekligging (steile daling van de meetkromme bij de transmissiemeting) van 10 nm vanaf het openen van de inrichting tot de stilstand.

Voorbeeld II.

Geelfilter op CR 39.

Voorbeeld I werd herhaald, met als enig verschil, dat in plaats van de substraten van glas substraten uit de kunststof CR 39 werden ge-

bruikt. De kunststofsubstraten warmden tijdens de duur van de bekleding op vanaf kamertemperatuur tot circa 50°C. Het eindprodukt beantwoordde vlekkeloos aan de gestelde optische en mechanische eisen; slechts de kookproef werd achterwege gelaten. In het bijzonder werd een uitstekende afwrijf- en hechtsterkte volgens MIL C 675 C verkregen.

Voorbeeld III.

Koud-lichtspiegel op halve-bolvlak.

In de opdampinrichting volgens voorbeeld I werden substraten voor koud-lichtspiegels uit glas gebracht. Het ging daarbij om halve bollen met een diameter van respectievelijk 32 en 54 mm en een centrale opening, zoals die bijvoorbeeld voor projectorlampen worden gebruikt.

De werkwijzeparameters voor het vacuumzuigen, het reinigen door gloeiontlading en voor de werkwijzedruk, met inbegrip van het binnenlaten van zuurstof als strooigas, kwamen, evenals de opdampsnelheden voor de afzonderlijke lagen, overeen met die in voorbeeld I. Bij het "verhoogde temperatuurniveau" ging het om een zodanig temperatuurniveau, van waaruit een spontane verdamping kon worden ingeleid, zonder dat de betreffende stoffen evenwel een voor een beduidende verdamping toereikende dampdruk konden ontwikkelen. Door afwisselende herhaling van de afzonderlijke bekledingstrappen werden in totaal 35 afzonderlijke lagen van de in de onderstaande tabel aangegeven aard en laagdikten neergeslagen.

De substratentemperatuur stelde zich daarbij gemiddeld in op circa 50°C. Tijdens het gehele proces werd de druk constant gehouden. Na het opdampen van de laatste (35) laag werden de verdampers uitgeschakeld en na het afkoelen daarvan na 1 minuut werd de inrichting volgestroomd.

Op alle substraten werden interferentielagen verkregen, die beantwoordden aan de hierboven beschreven proeven met betrekking tot de wrijfvastheid, hechtsterkte en de kookvastheid. Dit was eveneens en in het bijzonder het geval voor de koud-lichtspiegels met een diameter van 32 mm, die vanwege de geringe krommingsstraal met betrekking tot de kookvastheid zeer in het bijzonder kritisch zijn. Bovendien werd een absorptie beneden 1 % verkregen alsmede een lange-duurstabiliteit van de hoek ligging van 10 nm vanaf het openen van de inrichting tot aan de stilstand.

1.	laag	Al_2O_3	2,27	x $\lambda/4$ voor	400 nm
2.	laag	ZnS	1,80	x " " "	"
3.	laag	Al_2O_3	1,67	x " " "	"
4.	laag	ZnS	1,21	x " " "	"
5.	laag	Al_2O_3	1,85	x " " "	"
6.	laag	ZnS	1,63	x " " "	"
7.	laag	Al_2O_3	1,81	x " " "	"
8.	laag	ZnS	1,62	x " " "	"
9.	laag	Al_2O_3	1,60	x " " "	"
10.	laag	ZnS	1,78	x " " "	"
11.	laag	Al_2O_3	1,65	x " " "	"
12.	laag	ZnS	1,59	x " " "	"
13.	laag	Al_2O_3	1,44	x " " "	"
14.	laag	ZnS	1,63	x " " "	"
15.	laag	Al_2O_3	1,52	x " " "	"
16.	laag	ZnS	1,43	x " " "	"
17.	laag	Al_2O_3	1,40	x " " "	"
18.	laag	ZnS	1,34	x " " "	"
19.	laag	Al_2O_3	1,40	x " " "	"
20.	laag	ZnS	1,32	x " " "	"
21.	laag	Al_2O_3	1,40	x " " "	"
22.	laag	ZnS	1,46	x " " "	"
23.	laag	Al_2O_3	1,28	x " " "	"
24.	laag	ZnS	1,12	x " " "	"
25.	laag	Al_2O_3	1,13	x " " "	"
26.	laag	ZnS	1,14	x " " "	"
27.	laag	Al_2O_3	1,14	x " " "	"
28.	laag	ZnS	1,08	x " " "	"
29.	laag	Al_2O_3	1,06	x " " "	"
30.	laag	ZnS	0,91	x " " "	"
31.	laag	Al_2O_3	1,08	x " " "	"
32.	laag	ZnS	1,26	x " " "	"
33.	laag	Al_2O_3	1,05	x " " "	"
34.	laag	ZnS	0,55	x " " "	"
35.	laag	Al_2O_3	1,06	x " " "	"

Voorbeeld IV.

Antireflexlagen.

In de opdampinrichting volgens voorbeeld I werden verschillende plaatvormige substraten gebracht met afmetingen van 50 mm x 50 mm x 2 mm en uit de volgende materialen:

Glas (BK7)

Polycarbonaat ("Makrolon" van Bayer)

CR 39.

De werkwijzeparameters kwamen daarbij overeen met die van voorbeeld I, evenwel met het verschil, dat geen zuurstof werd ingebracht en dat de diafragmaregeling plaatsvond door fotometer-meting.

Er werden in totaal zeven lagen volgens de onderstaande tabel opgedampt, waarbij als verrassend was te beschouwen, dat, alhoewel beide componenten brekingsindexen bezaten, die groter waren dan die van het substraat, foutloze ontspiegelingslagen konden worden gevormd, die bovendien nog een uitstekende mechanische en chemische bestandheid hadden.

1. laag	Al_2O_3	1 x λ/4 voor 913 nm
2. laag	ZnS	1 x λ/4 voor 127 nm
3. laag	Al_2O_3	1 x λ/4 voor 556 nm
4. laag	ZnS	1 x λ/4 voor 264 nm
5. laag	Al_2O_3	1 x λ/4 voor 242 nm
6. laag	ZnS	1 x λ/4 voor 619 nm
7. laag	Al_2O_3	1 x λ/4 voor 616 nm

De reflectie-eigenschappen zijn grafisch weergegeven in figuur 2, waarbij de reflectie-waarden in procenten zijn aangebracht op het ordinaat. Het gaat om een goede brede-bandontspiegeling tussen ongeveer 460 en 640 nm, die voor kunststofsubstraten zelfs als zeer goed valt aan te merken.

C O N C L U S I E S:

1. Werkwijze voor het vervaardigen van optische elementen, in het bijzonder van filters, met interferentielagen uit dielektrische lagen met afwisselend lage en hoge breking op organische en anorganische substraten, met het kenmerk, dat als eerste laag op het substraat Al_2O_3 als laag met een lage breking wordt aangebracht, waarop in afwisselende volgorde verdere lagen uit ZnS en Al_2O_3 worden aangebracht, en dat als laatste laag een laag uit Al_2O_3 wordt aangebracht.

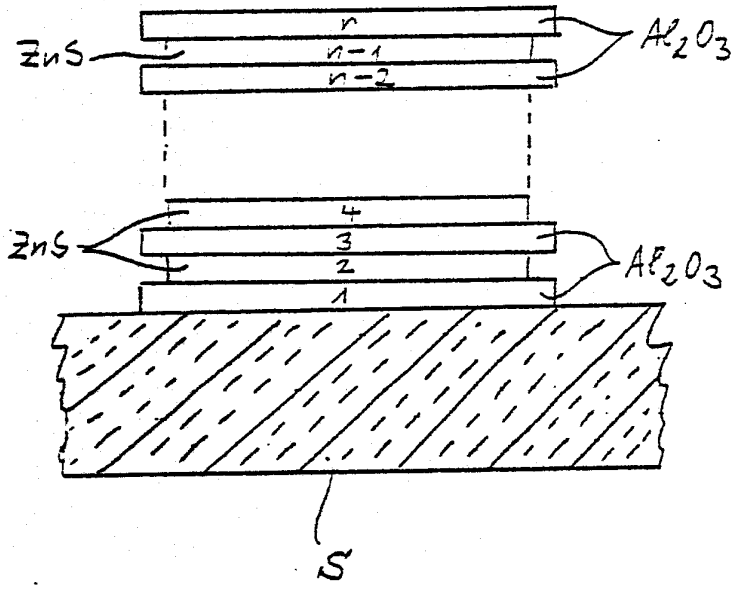
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de eerste laag wordt aangebracht bij een substraattemperatuur van 20 - 180°C.

3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de bekleding wordt uitgevoerd door een opdampwerkwijze bij drukwaarden tussen 1,3 x 10^{-3} en 1,05 Pa.

4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat het Al_2O_3 bij een opdampsnelheid tussen 10 en 15 Å/sec. en het ZnS bij een opdampsnelheid tussen 10 en 30 Å/sec. wordt opgedampt.

5. Toepassing van de werkwijzen volgens conclusies 1 - 4 bij de vervaardiging van filters uit de groep gevormd door substractieve en additieve kleurscheidingsfilters, koud-lichtspiegels, warmte-reflectiefilters, filters voor het veranderen van de kleurtemperatuur, reflectors voor het veranderen van de kleurtemperatuur, dielektrische smalbandfilters en stralendelers in combinatie met substraten uit de groep gevormd door glas, saffier en kunststof.

FIG. 1



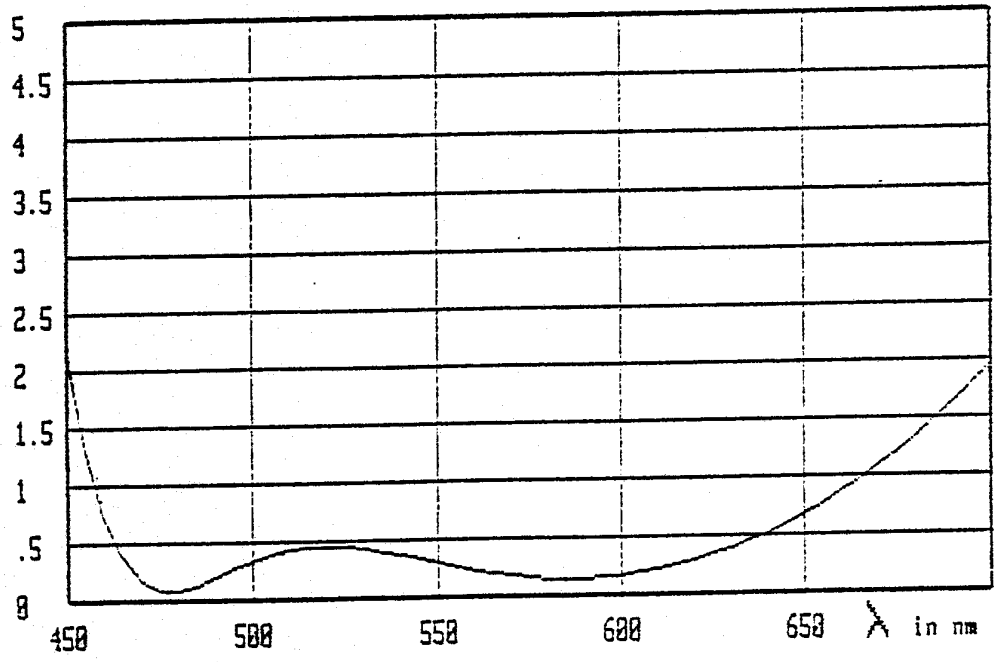


FIG. 2

8400091

Leybold-Heraeus GmbH