



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105143930 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 09

(21) 申请号 201480023912. 9

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

(22) 申请日 2014. 02. 26

代理人 徐鑫 项丹

(30) 优先权数据

61/770, 548 2013. 02. 28 US

13/834, 230 2013. 03. 15 US

(51) Int. Cl.

G02B 5/08(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 10. 27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/018519 2014. 02. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/134105 EN 2014. 09. 04

(71) 申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 J·S·巴卢 F·J·加利亚尔迪

G·A·哈特 T·R·苏西

R·M·沃顿 L·G·万博尔特 J·王

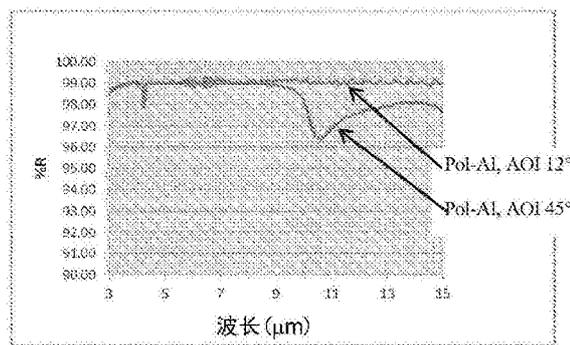
权利要求书3页 说明书14页 附图9页

(54) 发明名称

用于高反射镜子的增强、耐用银涂层堆叠

(57) 摘要

本发明涉及高反射多波段镜子, 其在VIS-NIR-SWIR-MWIR-LWIR波段是反射性的, 所述镜子是完全薄膜堆叠, 其是由选定基材上的多层构成的。从基材到最后层的顺序, 镜子由(a) 基材、(b) 阻隔层、(c) 第一界面层、(d) 反射层、(e) 第二界面层、(f) 调整层和(g) 保护层构成。多波段镜子比现有的设计用于类似应用的轻量化金属基材(例如, 6061-Al)上的镜子更为耐用。在每种5层类型中, 采用方法和材料来加工每种层, 从而实现所需的层特性, 这有助于增强堆叠的耐用性能。



1. 一种用于  $0.4\text{--}15\ \mu\text{m}$  波长范围的高反射镜子, 所述镜子包括: 基材, 所述基材上的阻隔层, 所述阻隔层的顶部上的第一界面层, 所述第一界面层的顶部上的反射层, 所述反射层的顶部上的第二界面层, 所述第二界面层的顶部上的至少一层调整层以及所述调整层的顶部上的至少一层保护层,

对于  $\text{AOI } 45^\circ$ , 所述镜子在  $0.4\text{--}1.8\ \mu\text{m}$  和  $3\text{--}15\ \mu\text{m}$  的波长范围具有至少 96% 的反射率。

2. 如权利要求 1 所述的镜子, 其特征在于, 所述镜子在  $0.4\text{--}1.8\ \mu\text{m}$  的波长范围上具有至少 97% 的反射率, 以及对于  $\text{AOI } 12^\circ$ , 所述镜子在  $0.4\text{--}1.8\ \mu\text{m}$  的波长范围上具有大于 98% 的反射率。

3. 如权利要求 1 所述的镜子, 其特征在于, 所述基材选择下组: 熔融二氧化硅、氟掺杂的熔融二氧化硅、钻石车削的铝合金、镁合金和钛合金。

4. 如权利要求 3 所述的镜子, 其特征在于, 所述基材是 6061-Al 合金。

5. 如权利要求 1 所述的镜子, 其特征在于, 所述阻隔层材料的厚度为  $100\text{nm}$  至  $50\ \mu\text{m}$ , 并且其选自下组:  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiAlN}$ 、 $\text{TiAlSiN}$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{DLC}$ 。

6. 如权利要求 1 所述的镜子, 其特征在于, 所述第一界面层材料的厚度为  $0.2\text{--}25\text{nm}$ , 并且其选自下组:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{ZnS}$  以及金属材料 Ni、莫内尔 (Ni-Cu)、Ti 和 Pt, 前提是当所述第一界面层是金属层时, 厚度为  $0.2\text{--}2.5\text{nm}$ , 当所述第一界面层是金属氧化物或硫化物时, 厚度大于  $2.5\text{nm}$ 。

7. 如权利要求 6 所述的镜子, 其特征在于, 所述第一界面层是金属氧化物或硫化物, 并且厚度为  $5\text{--}25\text{nm}$ 。

8. 如权利要求 6 所述的镜子, 其特征在于, 所述第一界面层是金属氧化物或硫化物, 并且厚度为  $10\text{--}20\text{nm}$ 。

9. 如权利要求 1 所述的镜子, 其特征在于, 所述反射层选自下组: Ag、Au、Al、Rh、Cu、Pt 和 Ni, 并且所述反射层的厚度为  $75\text{--}350\text{nm}$ 。

10. 如权利要求 9 所述的镜子, 其特征在于, 所述反射层选自下组: 零价 Ag、Au、Al 和 Ni。

11. 如权利要求 10 所述的镜子, 其特征在于, 所述反射层是 Ag, 并且所述反射层的厚度为  $80\text{--}150\text{nm}$ 。

12. 如权利要求 1 所述的镜子, 其特征在于, 所述第二界面层的厚度为  $0.2\text{--}50\text{nm}$ , 并且其选自下组:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnS}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

13. 如权利要求 12 所述的镜子, 其特征在于, 所述第二界面层的厚度为  $8\text{--}15\text{nm}$ 。

14. 如权利要求 12 所述的镜子, 其特征在于, 所述第二界面层的厚度为  $8\text{--}12\text{nm}$ 。

15. 如权利要求 1 所述的镜子, 其特征在于, 所述调整层是选自下组的至少一种材料:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{YbF}_3$ 、 $\text{Yb}_x\text{F}_y\text{O}_z$ 、 $\text{YF}_3$ 、 $\text{GdF}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 并且所述调整层的厚度为  $75\text{--}300\text{nm}$ 。

16. 如权利要求 1 所述的镜子, 其特征在于, 所述保护层是选自下组的至少一种材料:  $\text{YbF}_3$ 、 $\text{Yb}_x\text{F}_y\text{O}_z$ 、 $\text{YF}_3$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 并且所述保护层的厚度为  $60\text{--}200\text{nm}$ 。

17. 如权利要求 1 所述的镜子, 其特征在于, 将所述调整层和保护层结合成厚度为  $150\text{--}300\text{nm}$  的单层调整 / 保护层, 所述单层调整 / 保护层包含选自下组的至少一种材料:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{YbF}_3$ 、 $\text{Yb}_x\text{F}_y\text{O}_z$ 、 $\text{YF}_3$ 。

18. 如权利要求 1 所述的镜子,其特征在于,所述镜子按从基材 (a) 到顶保护层的顺序包括:(a) 基材,其选自熔融二氧化硅和 6061-Al 中的一种;(b) 阻隔层,其选自  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和 CrN 中的一种;(c) 第一界面层  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;(d) 反射层 Ag;(e) 第二界面层  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;(f) 调整层,其选自 (i)  $\text{YbF}_3$  加上  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和 (ii)  $\text{Yb}_x\text{F}_y\text{O}_z$ ; 以及 (g) 保护层  $\text{YbF}_3$ 。

19. 一种制造高反射镜子的方法,所述方法包括以下步骤:

提供基材,所述基材选自下组:二氧化硅、熔融二氧化硅、F 掺杂的熔融二氧化硅、铝合金、镁合金以及钛合金;

将所述基材抛光至粗糙度小于 10nm;

向所述基材的表面施加厚度为 100nm 至  $50\ \mu\text{m}$  的阻隔层;

向所述阻隔层的顶部施加厚度为 0.2-25nm 的第一界面层,该厚度取决于所述界面层材料;

向所述第一界面层的顶部施加厚度为 75-350nm 的反射层;

向所述反射层的顶部施加至少一种选择的材料的第二界面层,所述第二界面层的厚度为 5-20nm,前提是当所述第一界面层是金属层时,所述第二界面层的厚度为 0.2-2.5nm,当所述第一界面层是金属氧化物或硫化物时,所述第二界面层的厚度大于 2.5nm;

施加包含至少一种选择的材料的调整层,所述调整层的厚度为 75-300nm; 以及

向所述调整层的顶部施加至少一层保护层,所述保护层的厚度为 60-200nm,以制造高反射镜子;对于 AOI  $45^\circ$ ,所述高反射镜子在  $0.4-1.8\ \mu\text{m}$  和  $3-15\ \mu\text{m}$  的波长范围具有至少 96% 的反射率。

20. 如权利要求 19 所述的方法,其特征在于,所述调整层和所述至少一层保护层被结合成厚度为 150-300nm 的调整/保护层。

21. 如权利要求 19 所述的方法,其特征在于,所述阻隔层选自下组: $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 、TiAlN、TiAlSiN、 $\text{TiO}_2$ 、DLC、Al 和 CrN。

22. 如权利要求 19 所述的方法,其特征在于,所述第一界面层选自下组: $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  和 ZnS 以及金属材料 Ni、Bi、莫内尔 (Ni-Cu)、Ti 和 Pt,前提是当所述第一界面层是金属层时,所述第一界面层的厚度为 0.2-2.5nm,当所述第一界面层是金属氧化物或硫化物时,所述第一界面层的厚度大于 2.5nm。

23. 如权利要求 22 所述的方法,其特征在于,所述第一界面层是金属氧化物或硫化物,并且所述第一界面层的厚度为 5-20nm。

24. 如权利要求 22 所述的方法,其特征在于,所述第一界面层是金属氧化物或硫化物,并且所述第一界面层的厚度为 10-20nm。

25. 如权利要求 19 所述的方法,其特征在于,所述反射层是选自下组的材料:零价 Ag、Au、Al、Rh、Cu、Pt 和 Ni。

26. 如权利要求 25 所述的镜子,其特征在于,所选择的反射材料是选自下组的一种:Ag、Au、Al 和 Ni。

27. 如权利要求 26 所述的方法,其特征在于,所选择的反射材料是 Ag,并且 Ag 层的厚度为 80-150nm。

28. 如权利要求 19 所述的方法,其特征在于,所述第二界面层是选自下组的至少一种材料: $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、ZnS、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

29. 如权利要求 19 所述的方法,其特征在于,所述第二界面层包含  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 。

30. 如权利要求 19 所述的方法,其特征在于,所述调整层是选自下组的至少一种材料:  
 $\text{YbF}_3$ 、 $\text{Yb}_x\text{F}_y\text{O}_z$ 、 $\text{YF}_3$ 、 $\text{GdF}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 。

31. 如权利要求 19 所述的方法,其特征在于,所述至少一层保护层选自下组: $\text{YbF}_3$ 、 $\text{Yb}_x\text{F}_y\text{O}_z$ 、 $\text{YF}_3$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 。

32. 如权利要求 19 所述的方法,其特征在于,将所述调整层和保护层结合成厚度为 150-300nm 的单层调整 / 保护层。

## 用于高反射镜子的增强、耐用银涂层堆叠

[0001] 本申请根据 35U. S. C. § 120, 要求 2013 年 3 月 15 日提交的美国申请系列第 13/834230 号的优先权, 其根据 35U. S. C. § 119, 要求 2013 年 2 月 28 日提交的美国临时申请系列第 61/770548 号的优先权, 上述申请的内容是本申请的基础并通过参考完整地结合于此。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及用于高度反射镜子的增强、耐用、创新含银 (“EDIS”) 涂层堆叠, 以及此类堆叠的制造方法。

### 背景技术

[0003] 在智能监视侦察 (ISR) 监测技术中存在持续改进, 例如, 增加波长监测范围、降低检测器足迹和降低像素尺寸, 它们都能够实现系统尺寸和重量的下降。这些改进产生了对 ISR 宽 - 多波段光学系统需求的增加, 特别是包括高清可见光波段 (VIS, 0.34  $\mu\text{m}$  至约 0.75  $\mu\text{m}$ ) 和近红外 (NIR, 0.74-1.4  $\mu\text{m}$ )、短波红外 (SWIR, 1.4-3  $\mu\text{m}$ )、中波红外 (MWIR, 3-8  $\mu\text{m}$ ) 以及长波红外 (LWIR, 8-15  $\mu\text{m}$ ) 波段的那些。此类系统的一个关键组件是在其上具有银涂层的反射光学件, 其使得系统能够实现该频谱性能。但是, 历史上来说, 银涂层是系统故障的来源, 这是由于银涂层随时间的“分解”或“腐蚀”性质导致的。可能无法保护未来的系统完全免受它们会在其中进行运行的部分苛刻环境, 特别是热、潮湿和含盐的环境。因此, 希望具有一种系统, 该系统具有高度耐用的宽波段银涂覆的光学件。

[0004] 存在数种用于评估薄膜涂覆的光学组件的耐用性能的测试方法。例子包括军用规范文件, 例如 MIL-C-48497、MIL-F-48616 和 MIL-PRF-13830B, 其包括涉及暴露于潮湿、盐雾、盐溶液、温度循环、磨损的测试, 以及其他测试过程。这些测试中最苛刻的是“24 小时盐雾”测试。虽然目前存在两组声称由具体工艺制造的高度反射镜子堆叠能够通过 24 小时盐雾测试 (量子涂料有限公司 (Quantum Coating Inc), 采用丹顿真空工艺 (未描述) 和劳伦斯·利弗莫尔实验室 (Lawrence Livermore Laboratories), 采用美国专利第 7, 838, 134 号所述工艺), 但是这些堆叠都不符合完整 ISR 光谱要求, 特别是它们不符合 LWIR 范围。量子 / 丹顿银涂层被双方称作“X-1 银”; 公开信息显示 0.4-0.7  $\mu\text{m}$  范围的性能 (2000 真空学会, 涂覆机 505/856-7188 ; 第 43 届年度技术会议录 (2000) ISSN0737-5921), 对于该涂层, 没有给出进入红外超出 LWIR 范围的更长波长的信息。该制品还暗示使用离子束辅助沉积和基材加热可能进一步改善性能。但是, 当采用一些金属基材 (例如, 6061-A1 基材) 时, 基材加热是不合乎希望的, 因为如果温度过高, 基材的机械强度和抗腐蚀性下降。因此, 优选将基材温度保持在低于 6061-A1 基材的热处理 (约 415°C) 和应力释放 (约 350°C) 温度。

[0005] 但是, 尽管存在上述现有技术, 仍然希望进一步提升银镜子的反射性, 包括进入 LWIR 的波长范围, 以及镜子耐用性。

### 发明内容

[0006] 本发明涉及高反射多波段镜子,其在 VIS-NIR-SWIR-MWIR-LWIR 波段是反射性的,所述镜子是完全薄膜堆叠,其是由基材上的五 (5) 种类型的层或六 (6) 种类型的层构成的。多波段镜子比现有的设计用于类似应用的轻量化金属基材 (例如,6061-Al) 上的镜子更为耐用。在每种层类型中,采用方法和材料来加工每种层,从而实现所需的层特性,这有助于增加堆叠的耐用性能。虽然任意给定层可能改善堆叠的耐用性,但是这五种层类型的组合导致本发明的镜子所展现出来的更高、增强水平的性能。表 1 显示这 6 种类型的层,它们是阻隔层、第一界面层、反射层、第二界面层、调整和保护层,并且限定了它们的性质。在一个实施方式中,可以结合保护层和调整层。多种材料可用于符合不同层类型中的每一种的特性要求。

[0007] 表 1 :涂层设计和材料

[0008]

层	层特性	示例性材料
保护层	同时具有高水平的化学和机械耐用性的层	$\text{YbF}_3$ 、 $\text{YF}_3$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Yb}_x\text{F}_y\text{O}_z$

[0009]

调整层	用于层调节的低折射率、高折射率设计。材料必须在 0.4-15.0 $\mu\text{m}$ 波长范围具有低吸收，并且具有中等至高水平的化学和机械耐用性。	$\text{YbF}_3$ 、 $\text{YF}_3$ 、 $\text{GdF}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_x\text{F}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnS}$
第二界面层 (第二层)	该层用于促进调整层与保护层的粘附，必须具有低吸收并且与反射层是电相容的。	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$
反射层	银 (Ag) 用作示例性反射层以在层的波长范围具有高反射率 (高的 %R)，同时具有高水平的化学和机械耐用性。	Ag、Au、Al、Rh、Cu、Pt、Ni
第一界面层 (第一层)	该界面层用于促进阻隔层和反射层之间的粘附，并且必须与阻隔层和反射层具有电相容性。	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnS}$ 、Ni、Bi、莫内尔 (Ni-Cu)、Ti、Pt
阻隔层	该层用于产生 Ag 反射层 (0.15 v) 与 Al 基材 (0.9 v) 之间的电相容性。虽然 Al 和 CrN 可以是阻隔层，但是需要界面层来实现与反射层和基材的电相容性。	$\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiAlN}$ 、 $\text{TiAlSiN}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、DLC、Al、CrN、 $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$
基材	轻量化的金刚石车削光学件/基材，例如 6061 铝 (6061-Al) 被用作示例性基材，但是可也使用其他 Al 合金和 Mg 合金、Ti 合金和陶瓷。对于金属合金需要阻隔层，其厚度依赖于基材。	二氧化硅、熔融二氧化硅和 F-掺杂熔融；以及 6061-Al 合金，其他轻量化 Al 合金、Mg 合金、Ti 合金、陶瓷
<p>1. 界面层也称作“粘附”层。</p> <p>2. 当沉积 <math>\text{TbF}_3</math> 的过程中，接纳氧形成 <math>\text{Yb}_x\text{F}_y\text{O}_z</math>。</p> <p>电学上来说，<math>n\text{Yb}^{+3} = y\text{F}^{-1} + z\text{O}^{-2}</math>，所以正价和负价是平衡的，涂层不存在净电荷。对于 <math>\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z</math> 也是同样的。</p>		

[0010] 因此，从基材到最后层的顺序，镜子由 (a) 基材、(b) 阻隔层、(c) 第一界面层、(d) 反射层、(e) 第二界面层、(f) 调整层和 (g) 保护层构成。在一些实施方式中，采用单种涂层

材料将调整层和保护层结合成单层。

#### [0011] 阻隔层

[0012] 阻隔层的厚度可以是 100nm 至 50  $\mu\text{m}$ 。在一个实施方式中,阻隔层的厚度是 500nm 至 10  $\mu\text{m}$ 。在另一个实施方式中,阻隔层的厚度是 1-5  $\mu\text{m}$ 。确定阻隔的厚度一个标准是制品将要耐受盐雾测试的小时数。盐雾测试的持续时间越长,阻隔层应该越厚,以保护免受腐蚀。对于 24 小时的盐雾测试,发现 10  $\mu\text{m}$  的阻隔层是足够的。在许多应用中,如果阻隔层过厚,则会导致完成的部件随着温度变化而变形,但是由于通常在规范中给出了运行温度,可以调整阻隔层的厚度以防止变形。阻隔层和基材的热膨胀系数差异会导致对于变化的  $\Delta T$  (温度变化) 的光学图形、功率和不规则性。在一些实施方式中,阻隔层足够厚,从而它会覆盖任意高且不规则的基材峰谷变化或者使其平滑。使得此类变化的平滑有助于表面抛光以优化表面质量。表面质量对于促进整个表面上的粘合以及使得可能由于峰谷变化引起的局部缺陷点位最小化是重要的。

#### [0013] 第一和第二界面层,也称作“粘附层”

[0014] 这些层的厚度取决于如下因素,包括:用于层的材料,层是否是第一粘附或粘合层(其上沉积反射层的层,也称作背镜面表面)或者第二界面或粘附层(其沉积在反射层的表面上,也称作前镜面表面)。当 Ni、Cr 和 Ti 材料用作界面层时,仅使用数埃“A”的材料薄层。对于前表面镜面(反射层的顶部上的界面层),即第二界面层,其需要足够厚以促进粘附,但是也需要足够薄,从而不会吸收任意反射的辐射。通常来说,背镜面表面上的第一界面层的厚度为 2-250A (0.2-25nm)。对于金属界面层,例如 Ni 和 Cr,厚度为 2A 至 <25A (0.2nm 至 <2.5nm)。在一个实施方式中,金属第一界面层厚度为 2-10A (0.2-1nm)。当金属氧化物或硫化物(例如,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或 ZnS) 用作第一界面层时,厚度大于 25A (>2.5nm)。在一个实施方式中,第一界面层是金属氧化物或硫化物,厚度是 50-250A (5-25nm)。在另一个实施方式中,第一界面层厚度是 10-20nm。

[0015] 反射层下面使用的界面-粘附层,即第一界面层,仅存在来促进粘附,因此不需要对光学考虑(例如,吸收反射辐射)进行考虑。因此,第一界面或粘附层的厚度取决于粘附而不是光学考虑。作为结果,第一界面层可以是提供粘附的最小厚度,但是没有最大厚度,因为不存在吸收或光学考量。但是,需要小心地控制第二界面层的厚度,从而使得反射损失最小化。对于第二界面层,厚度为 5-20nm。在一个实施方式中,第二界面层的厚度为 8-15nm。在当反射制品旨在用于 9.5-15  $\mu\text{m}$  的波长范围的另一个实施方式中,第二界面层的厚度为 8-12  $\mu\text{m}$ ,以使得最终反射制品的反射率最大化。

#### [0016] 反射层

[0017] 对于反射金属层,厚度必须足以提供最佳反射属性。如果反射层太薄,则膜不是连续和/或透射的,如果其太厚,则这会产生耐用性考虑。反射层的厚度为 75-350nm。在一个实施方式中,反射层的厚度为 80-150nm。在另一个实施方式中,反射层的厚度为 90-120nm。

[0018] 除了使用 Ag 作为反射材料,也可以使用其他反射材料(例如,Au、Al、Rh、Cu、Pt 和 Ni) 作为反射层,以提供增强耐用的化学和机械性能、但是光谱范围和反射强度变化。

#### [0019] 调整和保护层:

[0020] 这些层的厚度取决于实现所需光谱性能所必需的优化,同时对通过所需测试(例如,盐雾和潮湿测试)所必需的保护进行优化。取决于应用和使用的材料,这些层的厚度可

以明显改变。

[0021] 采用表 1 所述的方案和材料以及具有 Ag 作为反射层制备的镜子会具有如下优点 1-5。

[0022] 1. 对于 0-45 度以及在一些情况下 >45 度的入射角 (AOI), 在所有所需的波长波段 (VIS-NIR-SWIR-MWIR-LWIR), 会符合高反射性规格。如本文所述的用于制备 Ag 镜子的材料和厚度导致 LWIR 区域中的最小吸收, 而其他堆叠和现有技术在该范围内具有吸收问题。用作本发明中的调整层的材料包括  $\text{YbF}_3$ 、 $\text{YF}_3$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GdF}_3$ , 它们在限定的 LWIR 波段 (8-15  $\mu\text{m}$ ) 不具有吸收带。

[0023] 2. 证实  $\text{YbF}_3$  和  $\text{YF}_3$  对于盐雾环境具有高抗性, 并且通过规格适中的磨损测试, 所以它们是可用作保护包覆层的替代材料。

[0024] 3. 用作界面-粘附层的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnS}$  和  $\text{TiO}_2$  透明材料可以在前端界面上较厚; 从而相比于 Cr 或 Ni (或者相关合金) 的超薄层, 更容易控制沉积过程期间的层终止。相比于通常用于该目的的金属 (例如 Ni 和 Cr), 这些材料 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnS}$  和  $\text{TiO}_2$ ) 在所有波段具有小得多的吸收。

[0025] 4. 厚的阻隔层增加了整体堆叠对于盐雾和延长的潮湿环境的抗性。成功用于实现该抗性的材料是  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 、DLC (钻石状碳)、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CrN}$ 、 $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 、 $\text{TiAlN}$  或  $\text{TiAlSiN}$  或者类似复合膜。此外, 如果需要优化电相容性, 可以构造任选的多层阻隔并用作金属/基材表面的非传导层, 外加厚的传导层 (例如,  $\text{SiO}_2$ - $\text{CrN}$ )。例如,  $\text{CrN}$  是非常好的阻隔层, 这是由于其对于碱的抗性和低应力, 以及易于沉积过程 (控制和沉积速率), 但是  $\text{CrN}$  与 Al 或金属合金的电相容性不是最佳的, 因为它是传导性的。采用较薄的介电层, 如  $\text{SiO}_2$  或  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 其具有高的内在应力, 会将  $\text{CrN}$  与金属基材隔离, 从而产生最佳电相容性。此外, 还可设计并使用不同材料的组合, 以产生“阻隔堆叠”, 从而具有最小应力。例如, 堆叠有高度拉伸应力膜层的高度压缩应力膜层会相互抵消, 导致零应力或最小应力。

[0026] 5. 6061-Al 钻石车削的基材顶部上厚的 Al 层以及薄的阻隔层增加了整体堆叠对于盐雾和延长的湿度环境的抗性。此外, 可以将 6061-Al 基材的顶部上沉积的 Al 层视作其自有权利的阻隔层, 或者作为阻隔堆叠的第一层。此外, 可以在沉积额外的层之前, 对这些厚度的层进行抛光。抛光会导致改进的表面质量, 这是裸 6061-Al 基材所无法实现的。出于该目的使用厚的  $\text{SiO}_2$  层是已知的 (美国专利第 6, 921, 177 号)。

[0027] 如上所述, 采用其他反射材料制备的镜子会具有类似的优点, 但是光谱范围和反射强度发生改变。

[0028] 阻隔层、第一和第二界面层、银层和调整层可以分别、独立地采用离子辅助进行沉积。在一些实施方式中, 没有使用离子辅助, 或者仅对于部分的沉积过程使用了离子辅助。在本文所揭示的所有实施方式中, 采用离子辅助沉积保护层。但是, 应理解的是, 这些材料也可使用其他工艺进行沉积并且会在 0.34-15  $\mu\text{m}$  的波长范围上良好运行, 前提是所述其他工艺对于所需特性是最优化的。校正条件下的离子辅助优化了化学计量和密度以及可能的结构。例如, 表 2 描述了用于制备具有本文所述的 0.34-15  $\mu\text{m}$  波长范围特性的镜子的一些不同的技术。选择的技术取决于使用的材料和待实现的目标。

[0029] 表 2: 示例性材料和技术

[0030]

材料	工艺评论
DLC	RF-PECVD 工艺
厚的 Al 阻隔	超高速率热沉积或喷溅。无 IAD。基材源距离临界接近。
第二界面 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(a) 无初始 IAD, 然后在最初 2-4 nm 之后 IAD 沉积; 或者 (b) 完全无 IAD
YbF <sub>3</sub> 或 YbF <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	IAD, 使用或者不使用 O <sub>2</sub>
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	电子束 IAD 或美国专利第 5,851,365 号
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 或 SiO <sub>2</sub>	电子束 IAD 或美国专利第 5,851,365 号

#### 附图说明

[0031] 图 1A 显示相比于没有使用 IAD 制备的相同结构, Ag 层的离子辅助沉积 (AID) 对于基材 /CrN/Ag 镜子在 2 小时盐雾 (SF) 测试之前和之后的性能的影响。

[0032] 图 1B 显示镜子暴露于盐雾 2 小时之后的表面劣化 (箭头 18 所指示的暗点) 的光学显微图 (放大倍数 374x), 其中银涂层的沉积没有 IAD 辅助。

[0033] 图 1C 是显示镜子暴露于盐雾 2 小时之后的表面劣化 (箭头 18 所指示的暗点) 的光学显微图 (放大倍数 374x), 其中银涂层的沉积具有 IAD 辅助, 作为在银层沉积过程中使用离子辅助的结果, 劣化相对于图 1B 得到缓解。

[0034] 图 2A 是 Ag/Cr/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 Ag/Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 镜子在 0、4、6 或 10 小时的盐雾 (SF) 暴露之后的反射率 vs 波长关系图; 数字 20 和 22 分别是 0 和 4 小时 SF 暴露之后的含 Cr 镜子, 以及数字 24、26 和 28 是 0、6 和 10 小时 SF 暴露之后的含 Ni 镜子。

[0035] 图 2B 是镜子照片, 显示电势差对于玻璃基材上的受控涂层堆叠的影响, 堆叠分别是 4 小时和 5 小时盐雾暴露之后的 Ag/Cr/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (上方照片) 和 Ag/Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (下方照片)。

[0036] 图 3 显示对于大于 100nm 厚的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 约为 10.7 μm 处的 Al-O 吸收带。

[0037] 图 4 分别是对于小于 100nm 厚的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜, 约为 9.1 μm 和 10.7 μm 处的 Si-N 和 Al-O 的吸收带。

[0038] 图 5A 是部分堆叠图, 显示当在覆盖了 Ag 层的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 第二界面层的顶部上放置 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的单层薄的保护层时反射率的下降, 该图显示不仅仅是 0.5 μm 至 0.8 μm 的反射率下降, 还向外至 1.6 μm。这不是由于分散性质的吸收部分 (k), 而是由于折射率 n 和在堆叠设计中匹配这些折射率。图 5B 显示理论堆叠并显示对材料进行调节是如何影响反射率的。

[0039] 图 5B, 作为在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 第二界面层的顶部上仅仅具有 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的替代 (所述 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 第二

界面层在 Ag 层顶部上,如图 5A),具有由  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 构成的三部分涂层,代替了图 5A 的单层  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 层放置在  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 层的顶部上,图 5B 显示要将保护层设计成不仅仅保护反射涂层并使其更为耐用,还要优化或增强所需波长波段的反射率。

[0040] 图 6A 显示(仅)Ag 以及 Ag- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 和 Ag  $\text{YF}_3$ 的吸收带,当这些材料的涂层厚度在 Ag 层的顶部上 >100nm 时。

[0041] 图 6B 和 6C 显示实际堆叠的光学性能,该实际堆叠具有由 Ag- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{YbF}_3$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $\text{YbF}_3$ 构成的反射层至最后层,其针对 VIS-SWIR-MWIR-LWIR 波段性能进行设计,对  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 层进行调节,以使得 LWIR 波段中的吸收最小化;Pol-Al 表示“经抛光的 6061-Al 合金”。

[0042] 图 7(从 Ag 层到最后层由 Ag- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{YbF}_3$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $\text{YbF}_3$ 构成,基材是 6061-Al)是反射率 vs 波长图,其显示在所需的 MWIR 和 LWIR 波段中使用高折射率材料(例如  $\text{YF}_3$ ),产生较高的 % R 性能。

[0043] 图 8A 提供并显示在大于 23 小时的盐雾暴露之后的镜子、熔融二氧化硅基材,其具有含阻隔层的 EIDS 涂层,显示在盐雾暴露之后没有可测得的性能变化;从基材 S 到顶层 T 的构造是熔融二氧化硅,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 或 CrN,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ag,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{YbF}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{YbF}_3$ 。

[0044] 图 8B 提供并显示在大于 23 小时的盐雾暴露之后的镜子、6061-Al 基材,其具有 EIDS 涂层和厚的阻隔层;该图显示引起规格外的  $\Delta$  图像和  $\Delta$  温度性能的可能性;从基材 S 到顶层 T 的构造是 6061-Al,超薄 Ni 阻隔,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ag,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{YbF}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{YbF}_3$ 。

[0045] 图 8C 显示 6 小时盐雾测试之后的类似于图 8B 的镜子,不同之处在于镜子具有薄的阻隔层;镜子显示在水平箭头的左侧的瑕疵和垂直箭头点上的污点。

[0046] 图 8D 显示镜子,以及对于形成在车削的 6061 铝上的完整堆叠的 % R vs 波长的关系图,其在暴露于 120 小时的潮湿暴露 Mi1-C-48497(3.4.1.2),中等磨损 Mi1-C-48497(3.4.1.3)以及粘附测试 Mi1-C-48497(3.4.1.1)之后,通过所有测试。

[0047] 图 9 是干涉仪结果,显示钻石车削和抛光的 6061-Al 在涂覆之前的表面上的沉淀峰或结节;采用 EDS 进行表征,鉴定为 6061-Al 合金中的杂质。这些大的沉淀产生非均匀表面,这使得难以获得小于 60Å rms 的表面精整,最佳结果约为 30Å rms,其获得也是具有难度的。

[0048] 图 10A 是本文所揭示的镜子的示意图,其包括:基材 10,基材 10 上的阻隔层 12,阻隔层 12 的顶部上的第一界面层 14,第一界面层 14 的顶部上的反射层 16,反射层 16 的顶部上的第二界面层 18,第二界面层 18 的顶部上的至少一层调整层 20 以及调整层 20 的顶部上的至少一层保护层 22。

[0049] 图 10B 是本文所揭示的镜子的示意图,其包括:基材 10,基材 10 上的阻隔层 12,阻隔层 12 的顶部上的第一界面层 14,第一界面层 14 的顶部上的反射层 16,反射层 16 的顶部上的第二界面层 18,以及第二界面层 18 的顶部上的层 24,该层 24 是组合的调整层 20 和保护层 22。

## 具体实施方式

[0050] 本文所用术语“高反射性”指的是至少在 0.4-15  $\mu\text{m}$  的波长范围至少 95%的反射系数的反射率。本文的表述“盐雾”也简称为“SF”。6061-Al 铝基材或者其他金属基材,

是在施涂任意涂层材料之前经过钻石车削和抛光的。玻璃、玻璃陶瓷或陶瓷基材在施涂任意涂层之前经过研磨、碾磨和抛光。缩写“AOI”指的是入射角,单位是度,术语“pol”指的是“经抛光的铝基材”。在本文所述的方法中,希望在涂层材料的沉积过程中,基材温度最小化。当使用 6061-A1 基材时,温度应该低于 6061-A1 的热处理和应力释放温度,其分别是 415°C 和 350°C。

#### [0051] 反射层:

[0052] 由于多波段反射要求,从可见光 (VIS) 到长波红外 (LWIR), 0.40  $\mu\text{m}$  向外至 15  $\mu\text{m}$ , 对于反射层采用银的薄膜层。已知银具有通过这整个波长范围最低的发射系数、最低的偏振分光以及最高的反射系数。

[0053] 以下特性通用于许多多波段成像系统。

[0054] (1) 银层必须具有最小厚度以获得最佳反射系数。文献中建议厚度约为 150nm, 取决于用于沉积银的工艺。例如,银层厚度为 135-175nm。

[0055] (2) 用于沉积银层的工艺影响银层的耐用性。

[0056] (3) 图 1A-1C 显示银的离子辅助沉积 (IAD) 如何改善其化学耐用性。注意到在预测试的 IAD 扫描的 400nm 范围存在一些反射损耗,这可能是由于俘获了用于轰击的气体原子。

[0057] 在图 1A-1C 中,2 小时暴露之后的盐雾测试结果,基材是二氧化硅玻璃,在玻璃的顶部上具有 CrN 阻隔层,在阻隔层的顶部上沉积银层。在银层的顶部上没有施加涂层。数字 10 表示没有采用离子辅助将银层沉积到阻隔层的顶部上的制品,在沉积之后但是在盐雾测试之前测量反射率。数字 12 表示暴露于盐雾 2 小时之后的数字 10 的制品。数字 14 表示采用离子辅助将银沉积到阻隔层的顶部上的制品,在沉积之后但是在盐雾测试之前测量反射率。数字 16 表示暴露于盐雾 2 小时之后的数字 14 的制品。附图清晰地表明在仅仅是 2 小时的盐雾测试之后,没有离子辅助的银层的反射系数的劣化比具有离子辅助沉积的涂层快得多。在图 1B 中,采用 374x 光学放大倍数,箭头所指示的暗“点”是在银涂层表面上发生的腐蚀。在图 1C 中,腐蚀点少得多,并且它们小得多,表明在银反射层的沉积过程中的离子辅助的明显优势。

#### [0058] 阻隔层

[0059] 由于 6061-A1 是用于这些应用的基材材料(但是,也可使用其他轻量化、钻石机械加工的合金、二氧化硅、熔融二氧化硅和 F 掺杂的二氧化硅),在银层和基材之间必须使用阻隔层,或者 Al 层沉积到任意前述基材上,以产生电相容性。对于预期要暴露于苛刻环境(例如热和潮湿和/或含盐)的系统,不应该结合或界面接触不相似金属,如果它们超过 0.25V 的电势差的话,这是由于快速腐蚀的原因(在没有盐的高湿度环境中,电势差可以 >0.45V)。6061-A1 被认为是具有 0.90V 电势的阳极材料,而银(阴极材料)的电势为 0.15V,导致 0.75V 的电势差。将阳极金属与 Al 界面接触作为阻隔材料,例如镉、铁和碳,导致 <0.25V 的低电势差。对于锡电势差 >0.25V,对于铬为 0.33V,对于锌为 0.33V,对于镍为 0.63V,对于镁为 0.83V。还有效地使用 TiAlN(其可以制造成性能类似于金属或者类似于电介质,取决于 Ti-Al 比),非金属涂层(例如钻石状碳(DLC)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$ ) 来代替金属阻隔层。虽然使用 CrN 取得了一些成功,但是对于目标应用必须小心操作,这是由于其电相容性是边界线。

[0060] 6061-A1 的表面质量也起了重要的角色。6061-A1 中的“杂质”形成大的沉淀点位，一些来自为了符合强度特性的材料规格所需要的材料的受控添加，其他杂质只是污染物。大的沉淀使得难以实现光滑表面 ( $< 30\text{\AA} \text{ rms}$ )，一些高峰或结节可能导致基材和涂层堆叠（银层或不同覆盖的银层）之间差的粘附（或来自应力或空穴的开裂），导致一旦完成的镜子暴露于同时采用盐雾和长期潮湿条件的环境测试时的缺陷电位。管理该条件的一个方法是沉积非常厚的阻隔层，这导致这些点位上的有效涂层。图 9 显示 6061-A1 基材在对其涂覆任意材料之前的精整表面，显示存在这些结节。阻隔层材料选自下组： $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiAlN}$ 、 $\text{TiAlSiN}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$  和 DLC，以及额外地，Al 或  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

[0061] 6061-A1 上存在的这些大沉淀产生非均匀表面，这使得难以获得小于  $60\text{\AA} \text{ rms}$  的表面精整，最佳结果约为  $30\text{\AA} \text{ rms}$ ，其获得也是具有难度的。结节的存在说明了为何阻隔层的存在具有改善反射系数的作用。不希望受到任意特定理论的限制，相信当暴露于这些苛刻环境时，结节会变成发生局部腐蚀的缺陷点位。这可能导致差的粘附，从而涂层在点位发生开裂或脱落，使得区域暴露或者产生发生腐蚀的路径。足够厚的阻隔层可使得该粗糙表面平滑并在整个表面上产生具有良好粘附的连续膜。如果该阻隔层表面足够厚，在放置额外的涂层之前对层进行抛光会导致约为  $5\text{--}15\text{\AA}$  的较好的表面精整。

[0062] 阻隔涂层的厚度可以是  $10\text{nm}$  至  $100\ \mu\text{m}$ 。当在基材上存在结节或其他表面缺陷并且无法去除时，阻隔涂层处于范围的上限，并且必须足以覆盖结节。如果基材基本不含结节，则阻隔涂层可以处于范围的下限。此外，在阻隔层的沉积过程中使用离子辅助会使得阻隔涂层致密化并且有助于提供光滑表面。

#### [0063] 第一和第二界面

[0064] 相比于其他金属如钛、铝、铬和镍，银和金具有相当低的氧化物形成能，因为这原因，银和金不能与许多材料良好地粘附。一段时间之前就已经知道 Cr 和 Ni 的超薄膜，或者这些金属的合金对于银是优秀的粘附促进层，这是由于与 Ag（或金）的金属-金属扩散，以及 Ag 或 Au 与 Cr 或 Ni 之间的金属键合强度。由于本文所揭示的镜子将要暴露的环境，电相容性是关键，因此在选择界面材料时必须得到考虑。银-Cr 和银-Ni 的界面处的电势差分别为  $0.45\text{V}$  和  $0.15\text{V}$ 。图 2B 显示当暴露于盐雾环境时，电势差对于涂层堆叠的性能的显著作用。镍或  $\text{Al}_2\text{O}_3$  被用作阻隔和银层之间的第一界面层，因为这两种材料是相容的。

[0065]  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对于某些金属是粘合促进材料，W. Zhang 和 J. R. Smith, “Nonstoichiometric interfaces and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  adhesion with Al and Ag (非化学计量界面以及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与 Al 和 Ag 的粘附)”, *Physical Review Letters* (物理评论快报), 第 85 卷, 第 15 期, 2000 年 10 月 9 日, 第 3225-3228 页; Jiwei Feng 等人, “Ab initio study of Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  interfaces (Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  界面的 Ab 开头研究)”, *Physical Review B* (物理评论 B), 72, 115423, 2005 年 9 月 21 日, 研究了 Ag- $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 Al- $\text{Al}_2\text{O}_3$  的非化学计量界面, 以及它们是如何影响粘附的。文章表明,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在界面处偏离化学计量会显著地影响与 Ag 或 Al 金属的粘附, 选择这两种金属是它们的形成氧化物的热处于范围的相对端。M. A. Scobey, 题为 “Low Pressure Reactive Magnetron sputtering apparatus and method (低压反应性磁喷溅设备和方法)” 的美国专利第 5, 851, 365 号描述了两种类型的沉积工艺 (离子辅助沉积 (IAD) 和电子束沉积) 的条件, 以及低压反应性磁喷溅工艺, 其产生  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ag 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Al 之间的最佳粘附。由于第一界面层是在反射层的背侧上, 在基材和 Ag 层之间, 其厚度上限

不受到吸收的限制,但是要出于应力考虑进行监测。在反射层的正侧上是第二界面层,其是沉积在 Ag 层的顶部上的层,该界面层的厚度必须得到限制以使得其在 LWIR 波段的吸收带最小化同时获得与 Ag 的最佳粘附。该吸收带如图 3 所示,似乎谷位于约为  $10.7 \mu\text{m}$  处。ZnS 是额外的非传导材料,其可用作粘附层,避免电相容性问题。例如,发现 ZnS 是成功的界面材料,例如,在金界面 Au-ZnS-YbF<sub>3</sub>或 Ag-ZnS-YbF<sub>3</sub>。

#### [0066] 保护层和调整层

[0067] 银可以与大气中可能存在的各种物质反应,例如盐、酸和硫化物。众所周知的例子是银生锈,这是由于 Ag<sup>0</sup>与含硫化合物反应形成黑色硫化银 (Ag<sub>2</sub>S),以及银腐蚀,这是由于 Ag<sup>0</sup>与大气中的含卤素物质(最常见的可能是 NaCl 和 HCl)反应产生的。大气中湿度和臭氧的存在都会加速腐蚀和生锈。

[0068] 银的维氏硬度 (HV) 是 100HV (电积),这相比于 HV 谱的其他端(钻石的值为 10000HV)是低的。作为银相比于其他材料较为柔软的结果,处理系统组件的银涂覆的光学件或者对包括镜子的光学件进行清洁通常会导致银表面的损坏。作为结果,需要保护层以使得银表面的破损最小化。保护层应该 (1) 足够致密,使得不提供从光学件表面到银和界面层的路径;(2) 不溶于碱性和酸性环境;(3) 机械上是硬的,以提供抗划痕性;以及 (4) 具有 (a) 在整个感兴趣的波长范围(本发明情况下  $0.34\text{--}15 \mu\text{m}$ ) 具有最小吸收,或者 (b) 在  $0.34\text{--}15 \mu\text{m}$  波长范围没有吸收。测试氮化硅 (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 的碱扩散性、碱溶液的溶解度及其机械硬度属性,发现提供非常耐用和抗化学性的涂层。但是,不幸的是,发现该材料在约  $9.1 \mu\text{m}$  具有吸收带;但是如果 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>层足够薄的话,则它是可以使用的。确切厚度取决于系统对于波段范围的容许能力。对于一些应用,该波段是不感兴趣的,所有厚度具有有限的后果。

[0069] 单层保护层连同超薄界面层降低了 VIS 范围至进入 SWIR 波段的堆叠反射性能,如图 5A-B 所见。由于本文所揭示的镜子的不同应用要求施加调整层从而对限定的波长区域内的反射进行优化,这些调整层需要具有类似于保护层的特性,但是对于这些材料的耐用性方面可做出一些最小权衡。为了调整所需的反射波段,会需要改变调整层的厚度,使用了低、中等和高折射率材料的组合。调整层的厚度为 75-300nm。将保护层施加到调整层的顶部上,厚度为 60-200nm,折射率与调整层相容。

[0070] 康宁公司建立了薄膜沉积工艺,例如,美国专利第 7,242,843 号所述的工艺,其可用于沉积氟化镱 (YbF<sub>3</sub>, n 约为 1.5) 和氟化钇 (YF<sub>3</sub>, Y 约为 1.5),它们都是低折射率材料。当该工艺用于涂覆高反射银镜子时,获得的镜子对于碱性溶液具有高度抗性,同时还提供抗划痕性,这符合军事规格中等磨损测试方案;该性质会有助于保护银层。低折射率材料结合高折射率材料(例如,五氧化二铌 (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, n = 2.32) 和硫化锌 (ZnS, n = 2.36)) 使用。图 6A 显示 (a) 仅有 Ag 涂层, (b) Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>涂层和 (c) Ag-YbF<sub>3</sub>涂层,在  $3\text{--}19 \mu\text{m}$  波长范围上的反射率。在图 6A 中, (仅) Ag 膜在附图的波长范围 ( $3\text{--}19 \mu\text{m}$ ) 上具有至少 98% 的反射系数,除了在约  $18.6 \mu\text{m}$  处具有小的下降,并且在  $3 \mu\text{m}$  至约  $17 \mu\text{m}$  的波长范围上基本上 99% 的反射率。Ag-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>涂层显示 Nb-O 吸收,其在约为  $10\text{--}13 \mu\text{m}$  的波长范围上具有降至低于 96% 的反射系数。Ag-YbF<sub>3</sub>涂层显示 Yb-F 吸收,其在  $3\text{--}16.5 \mu\text{m}$  的波长范围具有大于 98% 的反射系数。所有三种涂层的反射率都是在 AOI = 45° 测得的。

[0071] 采用 YbF<sub>3</sub>作为示例性低折射率氟化物材料, YbF<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-YbF<sub>3</sub>的涂层组合调整到 VIS 范围 ( $0.34\text{--}0.75 \mu\text{m}$ ) 以及  $3\text{--}11.3 \mu\text{m}$  的 MWIR-LWIR 范围内的高反射系数。图 6B,

6061-A1 上的  $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3\text{-YbF}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-YbF}_3$ , 其具有阻隔层, 显示在  $0.4\text{-}1.7\ \mu\text{m}$  的 VIS-SWIR 范围内测量时, 对于  $45^\circ$  的 AOI, 涂层的反射系数大于  $96\%$ , 当以  $12^\circ$  的 AOI 测量时, 反射系数基本上是  $97\%$ 。图 6C, 6061-A1 上的  $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3\text{-YbF}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-YbF}_3$ , 其具有阻隔层, 显示在  $4\text{-}15\ \mu\text{m}$  的 MWIR-LWIR 范围内测量时, (a) 对于  $12^\circ$  的 AOI, 反射系数在该波长范围基本上是  $99\%$ ; 以及 (b) 对于 AOI  $45^\circ$ , 反射系数在该波长范围大于  $96\%$ , 在  $3\text{-}15\ \mu\text{m}$  的基本上整个波长范围大于  $98.5\%$ 。当  $\text{YbF}_3$  材料的沉积过程中使用氧时, 沉积层变成镜的氟氧化物材料, 其在本文中称作  $\text{Yb}_x\text{F}_y\text{O}_z$ , 该层的厚度与  $\text{YbF}_3$  处于相同范围。当不存在氧时,  $\text{YbF}_3$  材料作为  $\text{YbF}_3$  沉积。

[0072] 也可将调整层和保护层整合成单层, 采用单种材料 (其是  $\text{Yb}_x\text{F}_y\text{O}_z$ ), 当仅使用单层调整 / 保护层时, 层厚度为  $150\text{-}350\text{nm}$ 。

[0073] 发现  $\text{YbF}_3$  (低折射率) 和  $\text{ZnS}$  (高折射率) 的组合提供了整个所需波长范围的最小化吸收。图 7 是对于 6061-A1 基材上的  $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3\text{-YbF}_3\text{-ZnS-YbF}_3$  涂层堆叠的反射率 vs 波长关系图, 其具有前述堆叠下方的第一界面层以及阻隔层。附图显示来自  $\text{Al}_2\text{O}_3$  界面层的约为  $11\ \mu\text{m}$  处的 LWIR 吸收。实现最佳粘附所需的最小  $\text{Al}_2\text{O}_3$  厚度仍然导致可观察到的吸收谷, 但是反射率在谷位置仍大于  $97\%$ 。

[0074] 发现可用作保护层的材料是  $\text{YbF}_3$ 、 $\text{YF}_3$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 。  $\text{YbF}_3$  和  $\text{YF}_3$  (都是低折射率,  $n$  约为  $1.5$ )、 $\text{GdF}_3$  (VIS 范围中等折射率,  $n$  约为  $1.6$ ) 以及  $\text{ZnS}$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (都是高折射率,  $n$  分别为  $2.36$  和  $2.5$ ) 是可用于调整的材料, 并且在包括 LWIR 的所有波段都具有最小吸收。此外,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (中等折射率,  $n$  约为  $2$ ) 以及  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (这三种都是高折射率,  $n$  分别是  $2.336$ 、 $2.5$  和  $>2.0$ ) 可用作调整层材料, 但是需要基于镜子会使用的应用来考虑它们的 LWIR 吸收带。

[0075] 将层结合在一起, 并测试耐用性和光谱性能

[0076] 不同组合可用于符合各种军事规格环境测试。最难以成功通过的是 24 小时盐雾测试。用于图 6A 和 6B 的涂层堆叠都沉积到熔融二氧化硅基材和钻石车削的 6061-A1 基材上, 在 (分别的) 根据 Mil-C-48497 规格的  $>23$  小时盐雾测试和约为  $98\%$  的相对湿度 (RH) 的 120 小时潮湿测试之后的测试结果如图 8A (二氧化硅基材) 和 8D (6061-A1 基材) 所示。对于这两个测试 (盐雾和潮湿), 都没有检测到光谱性能的可测得的变化。因此, 图 8A 表明熔融二氧化硅基材上的涂层堆叠导致通过  $>23$  小时的盐雾暴露, 根据 Mil-C-48497 规格, 从而符合规格。在图 8D 中, 将用于图 8A 的相同堆叠和阻隔层沉积到 6061-A1 基材上, 所得到的镜子暴露于根据相同的 Mil-C-48497 规格的 120 小时的潮湿, 同样通过规定。

[0077] 图 8B 和 8C 显示当涂层堆叠沉积到 6061-A1 上并且所得到的镜子暴露于盐雾环境时, 阻隔层的作用。对于薄的阻隔层, 堆叠对于盐雾测试的抗分裂性是低的, 并且随着阻隔层变得较厚而增加。图 8B 的镜子 (其具有厚的阻隔层) 通过盐雾测试, 而图 8C 的镜子 (其具有薄的阻隔层), 建立起了缺陷, 其如图中的箭头所指。如上所示, 阻隔层可使用不同材料, 包括  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 、DLC 和  $\text{CrN}$ 。这些材料可采用不同工艺进行沉积, 包括 IAD 电子束、低压 DC 磁喷溅 (美国专利第 5, 851, 365 号, 康宁有限公司 (Corning Incorporated))、CVD、溶胶凝胶和金属镀覆。在盐雾测试之后, 图 8B 的镜子没有观察到瑕疵。通过无电镀覆将 Ni 沉积到 6061-A1 基材上。关于经涂覆的镜子对于温度变化的性能, 这与基材和阻隔层的 CTE 都特别相关。两者之间的差异会导致温度的变化产生光学件的变形或者图像变化。阻隔层越

厚,图像变化越大,基材和阻隔层的 CTE 差异越大,图像变化的增加越多。因此,需要对 CTE 和厚度进行设计,从而使得  $\Delta$ -图像和  $\Delta$ -温度最小化。图 8C 显示 6 小时盐雾测试之后的类似于图 8B 的镜子,不同之处在于镜子具有薄的阻隔层;显示箭头左侧的缺陷/瑕疵。

[0078] 必须考虑沉积堆叠的工艺考量,这些考量是材料和界面依赖性的。在沉积过程中使用离子束轰击。必须适当地调节离子能和密度,从而致密化但是不损坏膜。对 Ar、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 的气体比进行调节以控制所需的化学计量,要提醒的是,O<sub>2</sub>应该是:(a) 在 Ag 层和后续的第二界面层的沉积过程中不使用;或者(b) 在 Ag 层的沉积过程中不使用,以及在第二界面层的沉积开始时不使用,但是在向 Ag 层施加了非常薄的、3-5nm 的第二界面层之后,加入到第二界面层的沉积工艺中。目的是使得第二界面层(例如,氧化物,如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)与银层粘附,同时在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>沉积之前不使得银表面暴露于过量的 O<sub>2</sub>,同时将基本所有的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>维持在 Al:O 的化学计量比或者接近化学计量比。以下是用于堆叠的工艺标准。

[0079] 1. 如果 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>用作阻隔层,则其 Ar-O<sub>2</sub>气体的初始分压必须调节至产生优化 Al-Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>界面处的粘附所需的合乎希望的 Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>化学计量。Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Ag 界面分压不同于 Al-Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>界面实现最佳粘附,所以必须对该阻隔层端调节工艺。Al 或 Ag 界面处的最佳粘附所需的 Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>化学计量如上文参见 4 和 5 所述。它们的分压或气流比会取决于沉积速率、泵送速度和沉积体积。参见 Cheng-Chung Lee 等人的“*Ion-assisted deposition of silver thin films(银薄膜的离子辅助沉积)*”,Thin Solid Films(固体薄膜),第 359 期,(2000),第 95-97 页;以及 Chang Kwon Wingbow 等人的“*热蒸发的 Ag 和 Al 膜的离子辅助沉积 (On assisted deposition of thermally evaporated Ag and Al films)*”,Applied Optics(应用光学),第 28 期,第 13 号,1989 年 7 月 15 日。

[0080] 2. 为了获得最佳粘附,氧化物-氟化物界面处的化学计量也是重要的。在氧化物材料的情况下,终止层从而使得其是化学计量的氧化物是重要的;而界面处的氟化物应该是氧氟化物。

[0081] 3. 当在银沉积过程中使用 IAD 时应该有如下考虑:重要的是不超过特定离子能和密度,因为这会导致将 Ar 俘获到膜中。这些缺陷会作为散射中心,这会降低较低可见光波长波段的反射系数。

[0082] 4. 应该调节轰击能和气体比以获得最佳膜密度。当对氟化物材料进行致密化时,需要考虑不会使得生长膜的氟原子分离的离子能。如果发生这种情况的话,膜会变得非常不稳定,并且会观察到光谱偏移。

[0083] 因此,在一个方面,本发明涉及用于 0.4-15  $\mu$ m 波长范围的高反射镜子,所述镜子包括:(a) 基材,(b) 基材上的阻隔层,(c) 阻隔层的顶部上的第一界面层,(d) 第一界面层的顶部上的反射层,(e) 反射层上的第二界面层;(f) 第二界面层的顶部上的至少一层调整层,以及(g) 调整层的顶部上的至少一层保护层,在 AOI 45°,所述镜子在 0.4-1.8  $\mu$ m 和 3-15  $\mu$ m 的波长范围上具有至少 96%的反射系数。在一个实施方式中,镜子在 0.4-1.8  $\mu$ m 的波长范围上具有至少 97%的反射系数,以及在 AOI 12°,在 0.4-1.8  $\mu$ m 的波长范围上具有大于 98%的反射系数。基材选择下组:熔融二氧化硅、氟掺杂的熔融二氧化硅和钻石车削的铝合金、镁合金和钛合金。在一个实施方式中,基材是 6061-Al 合金。在另一个实施方式中,基材是熔融二氧化硅。阻隔层的厚度为 100nm 至 50  $\mu$ m,其选自下组:Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>、TiAlN、TiAlSiN、TiO<sub>2</sub>和 DLC。第一界面层的厚度为 0.2-25nm,并且其选自:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、

TiO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 ZnS,以及金属材料 Ni、Bi、莫内尔 (Ni-Cu)、Ti 和 Pt,前提是当第一界面层是金属层时,厚度为 0.2-2.5nm,当第一界面层是金属氧化物或硫化物时,厚度大于 2.5nm。在一个实施方式中,第一界面层是金属氧化物或硫化物,厚度是 5-25nm。在另一个实施方式中,第一界面层是金属氧化物或硫化物,厚度是 10-20nm。反射层选自下组:零价 Ag、Au、Al、Rh、Cu、Pt 和 Ni,反射层的厚度为 75-350nm。在一个实施方式中,反射层选自下组:Ag、Au 和 Al。在另一个实施方式中,反射层是银,厚度为 80-150nm。第二界面层选自下组:SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnS 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,并且第二界面层的厚度是 0.2-50nm。在一个实施方式中,第二界面层的厚度为 8-15nm。调整层是选自下组的至少一种材料:YbF<sub>3</sub>、Yb<sub>x</sub>F<sub>y</sub>O<sub>z</sub>、YF<sub>3</sub>、GdF<sub>3</sub>和 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,并且调整层的厚度为 75-300nm。保护层是选自下组的至少一种材料:YbF<sub>3</sub>、Yb<sub>x</sub>F<sub>y</sub>O<sub>z</sub>、YF<sub>3</sub>和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,并且保护层的厚度为 60-200nm。在一个实施方式中,调整层和保护层结合成单层调整/保护层,其厚度为 150-300nm。在一个实施方式中,第二界面层是 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。根据本发明的一个示例性镜子从基材到顶保护层包括:(a) 熔融二氧化硅,(b) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>或 CrN,(c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) Ag, (e) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (f) 以下一种:(i) YbF<sub>3</sub>加上 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和 (ii) Yb<sub>x</sub>F<sub>y</sub>O<sub>z</sub>,以及 (g) YbF<sub>3</sub>。

[0084] 本发明还涉及制造高反射镜子的方法,所述方法包括以下步骤:

[0085] 提供基材,所述基材选自下组:铝合金、二氧化硅、熔融二氧化硅、F 掺杂的熔融二氧化硅、镁合金以及钛合金;

[0086] 将基材抛光至粗糙度小于 10nm;

[0087] 向基材表面施加厚度为 10nm 至 100 μm 的阻隔层;

[0088] 向阻隔层的顶部施加厚度为 0.2-50nm 的第一界面层,所述厚度取决于界面层材料;

[0089] 向粘附层的顶部施加厚度为 100-300nm 的反射层;

[0090] 向反射层的顶部施加至少一种选定材料的第二界面层,所述第二界面层的厚度为 0.2-50nm,前提是当第一界面层是金属层时,所述厚度为 0.2-2.5nm,当第一界面层是金属氧化物或硫化物时,所述厚度大于 2.5nm;

[0091] 施加调整层,所述调整层由至少一种选定的材料构成(包括至少一种选定的材料),所述调整层的厚度取决于所述至少一种选定的材料,所述调整层的厚度为 75-300nm;以及

[0092] 向调整层的顶部施加至少一层保护层,所述保护层的厚度为 60-200nm,从而制造高反射镜子,其在 45° 的 AOI,在 0.4-1.8 μm 以及 3-15 μm 的波长范围具有至少 96% 的反射系数。在一个实施方式中,可以调整层和保护层结合成单层调整/保护层,其厚度为 150-300nm。

[0093] 在前述方法中,阻隔层材料选自下组:Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiAlN、TiAlSiN、TiO<sub>2</sub>、DLC、Al 和 CrN;第一界面层材料选自下组:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 ZnS 以及金属材料、Ni、莫内尔 (Ni-Cu)、Ti 和 Pt;反射层是选自下组的材料:Ag、Au、Al、Rh、Cu、Pt 和 Ni;第二界面层是选自下组的至少一种材料:SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnS、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;调整层是选自下组的至少一种材料:YbF<sub>3</sub>、Yb<sub>x</sub>F<sub>y</sub>O<sub>z</sub>、YF<sub>3</sub>、GdF<sub>3</sub>和 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;以及所述至少一层保护层选自下组:YbF<sub>3</sub>、Yb<sub>x</sub>F<sub>y</sub>O<sub>z</sub>、YF<sub>3</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。在一个实施方式中,反射层是银。在一个实施方式中,第二界面层包含 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。在另一个实施方式中,调整层和保护层结合成单层调整/保护层,其厚度为 150-300nm。

[0094] 尽管已经参考有限数量的实施方式描述了本发明,但是受益于本公开的本领域技术人员可以理解能够在不背离本发明所揭示的范围的前提下进行其他的实施方式。因此,本发明的范围应仅由所附权利要求书限定。

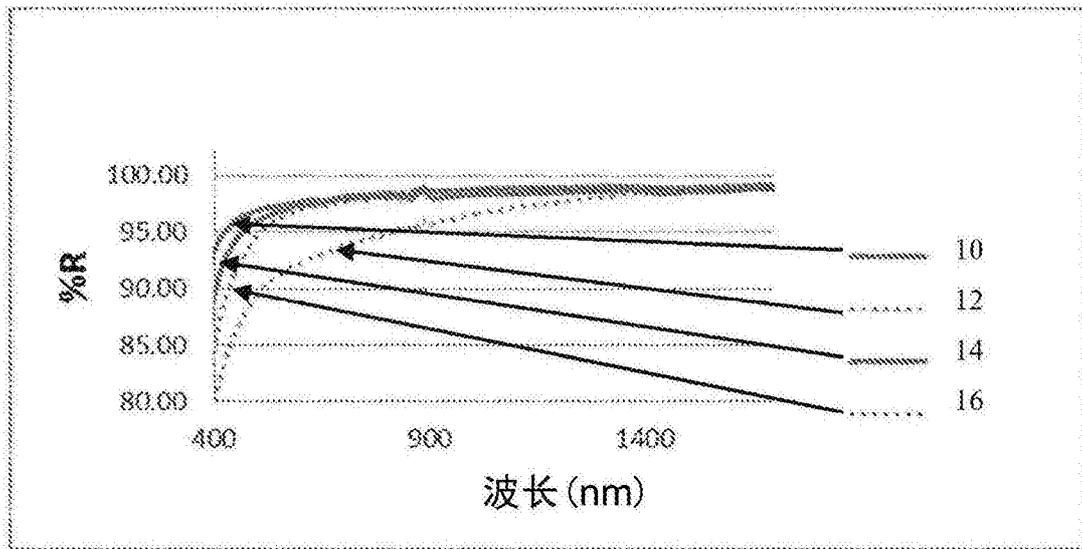


图 1A

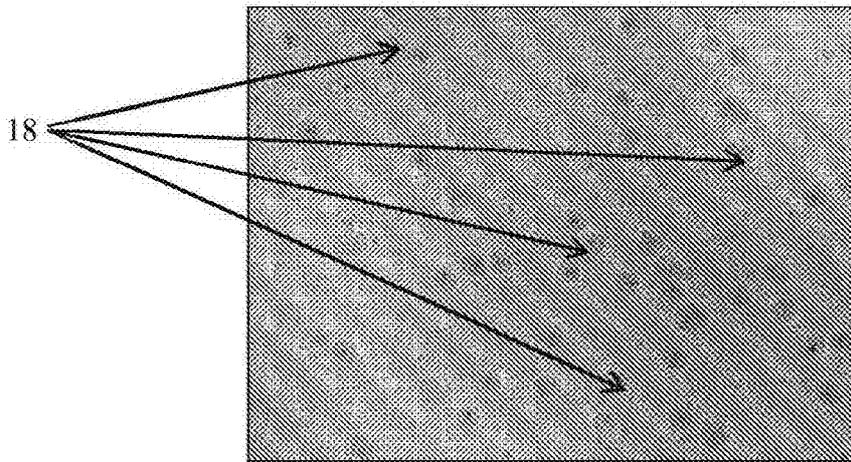


图 1B

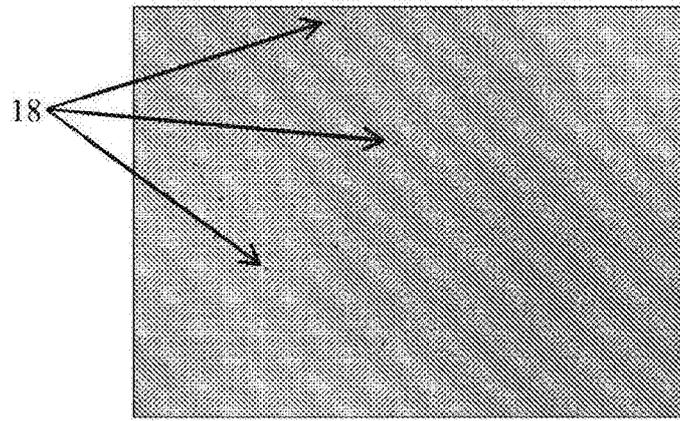


图 1C

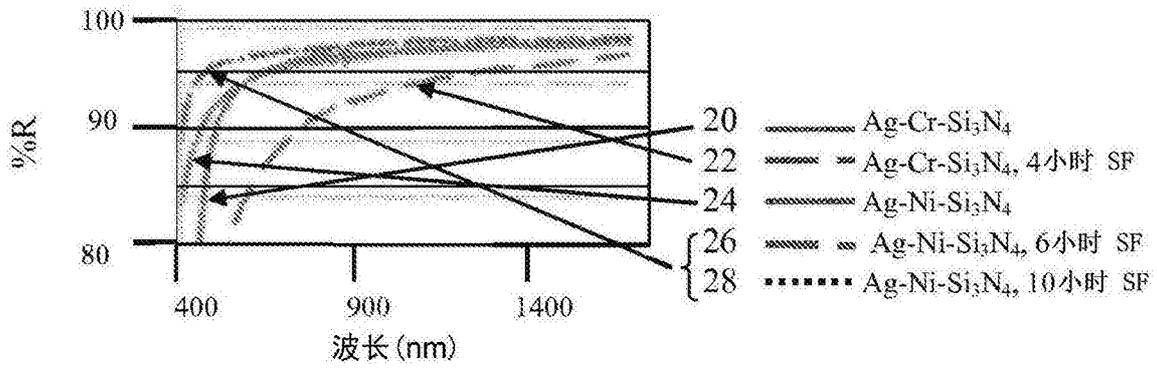


图 2A

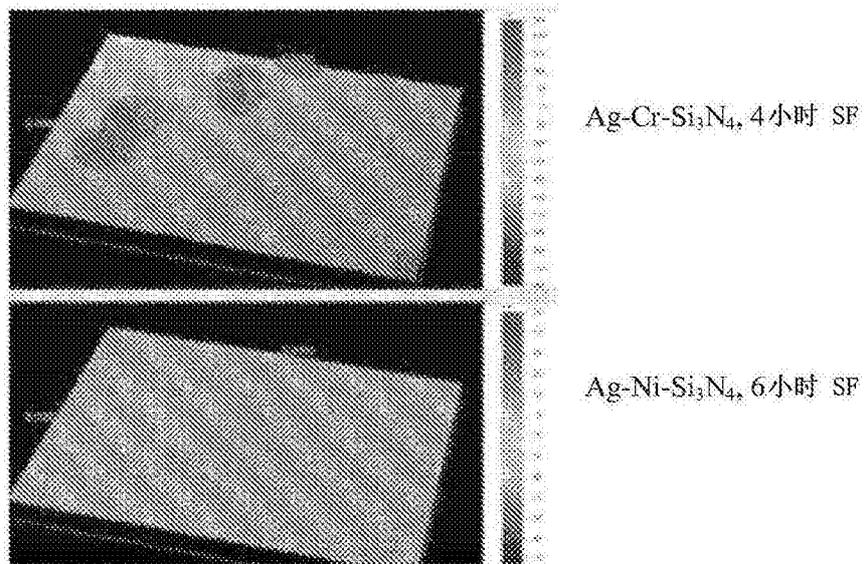


图 2B

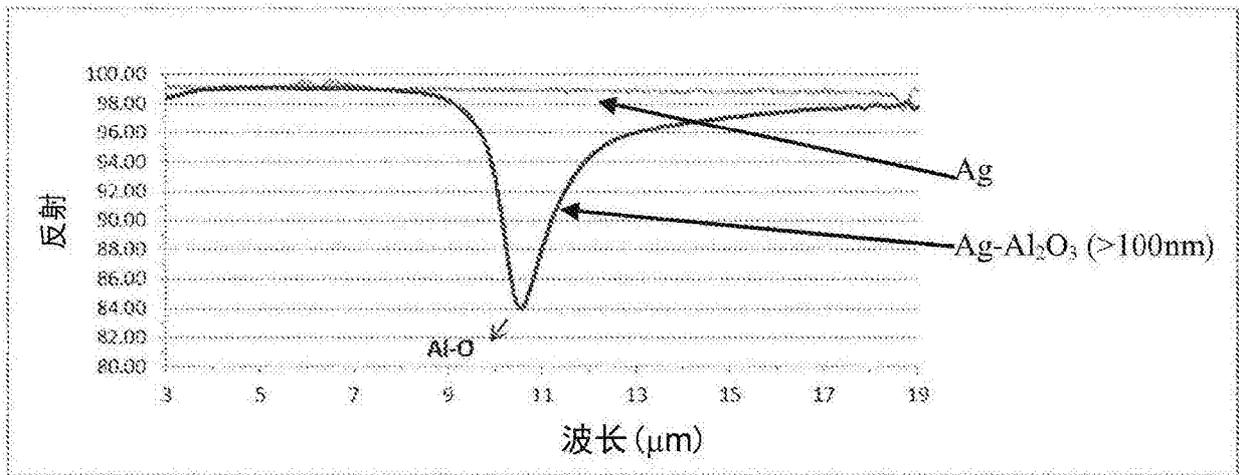


图 3

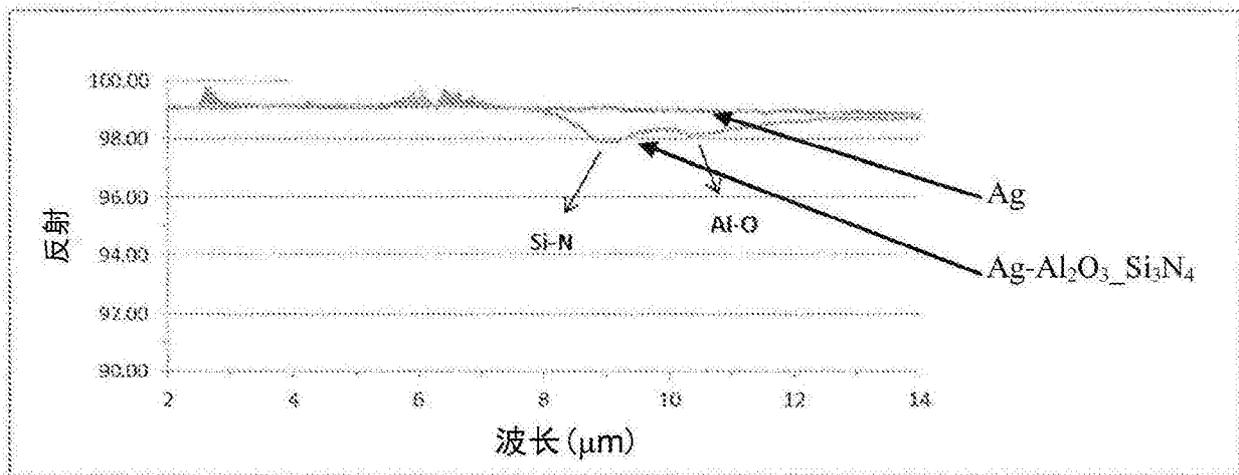


图 4

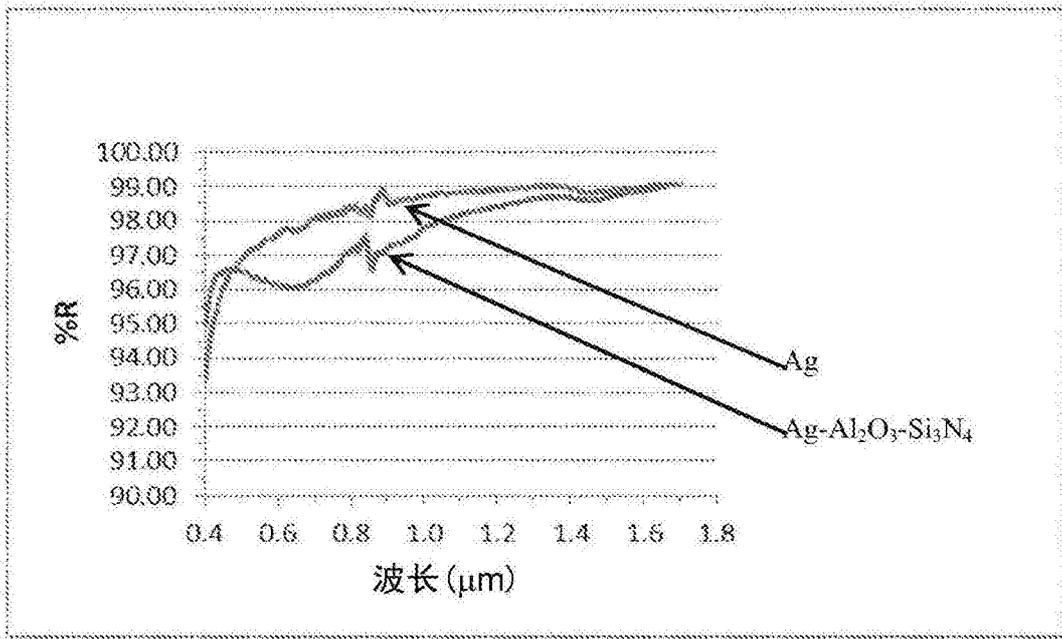


图 5A

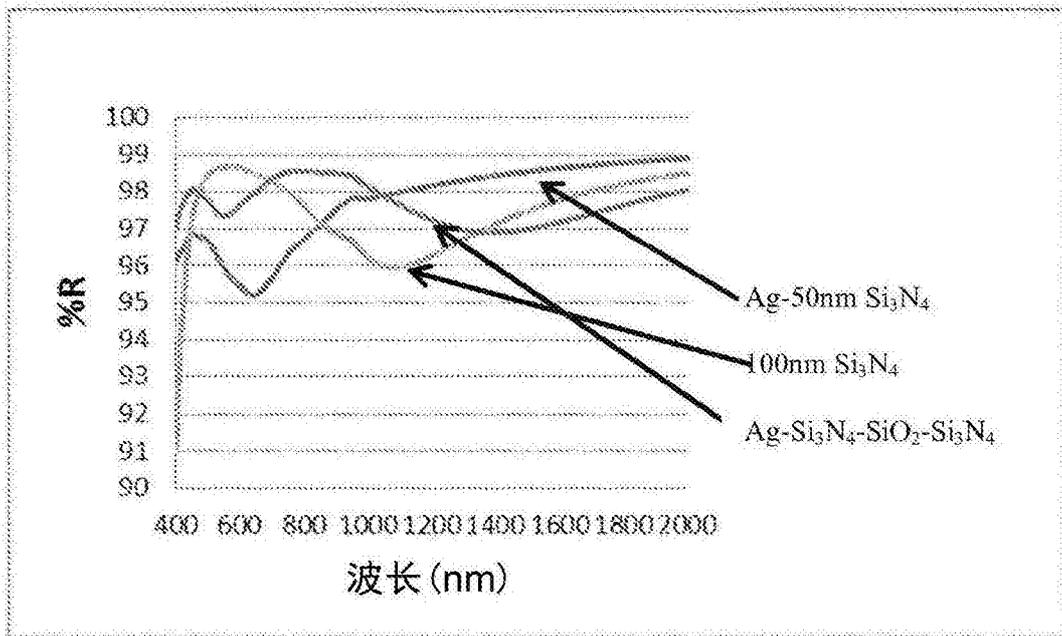


图 5B

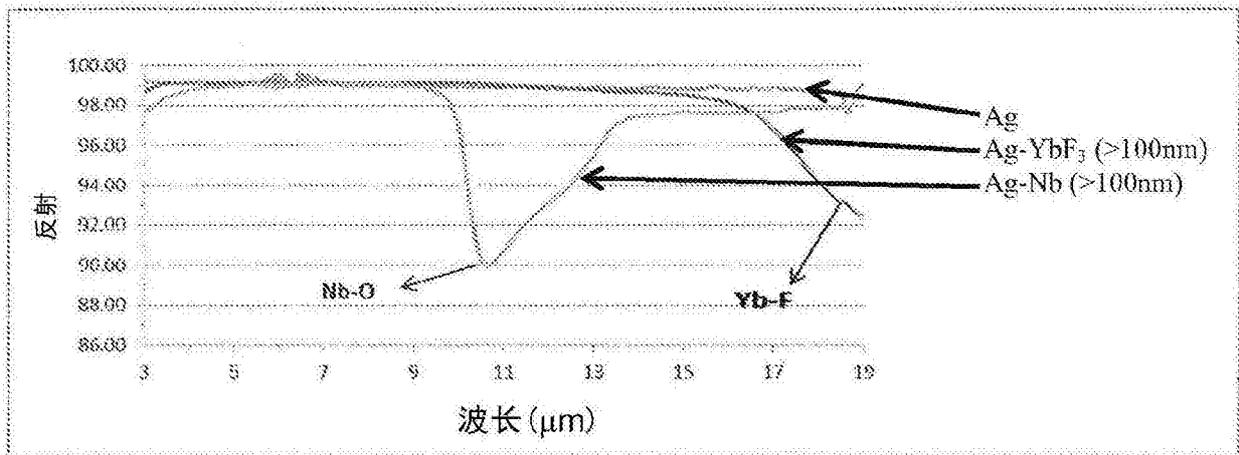


图 6A

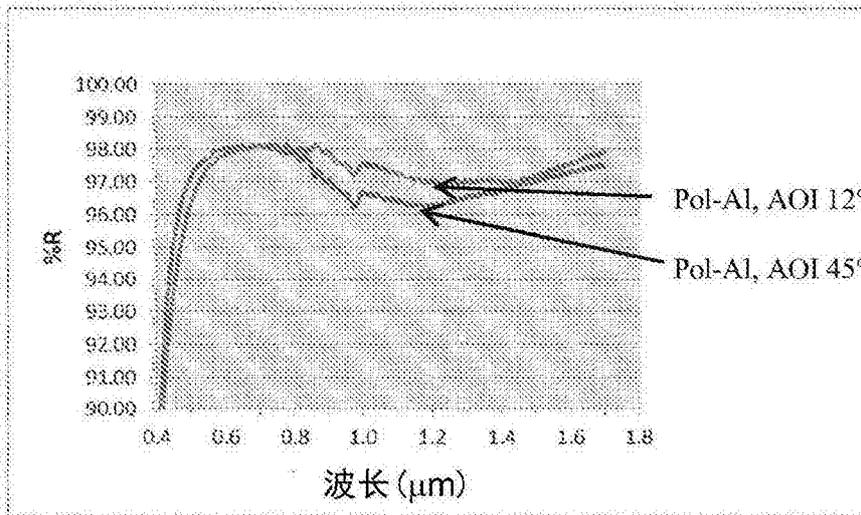


图 6B

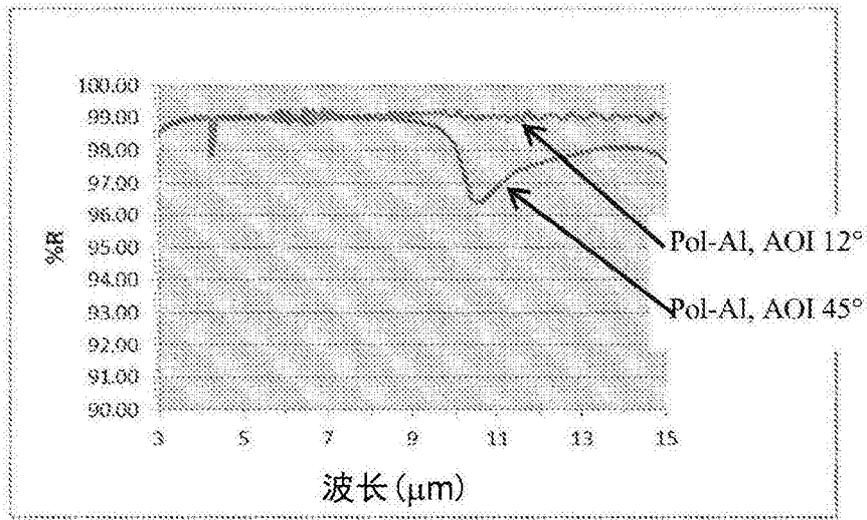


图 6C

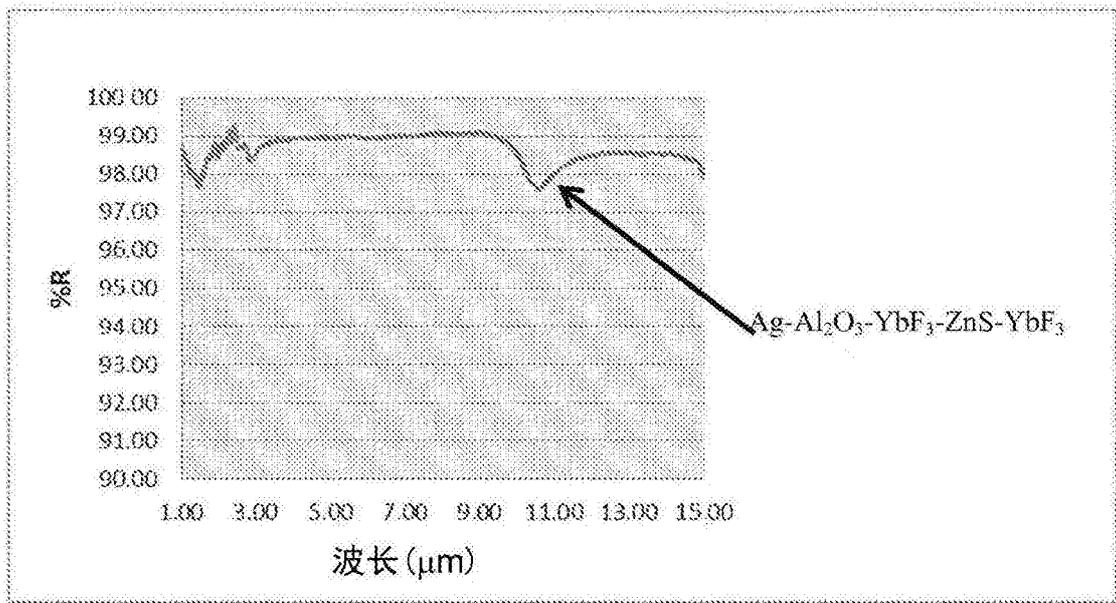


图 7

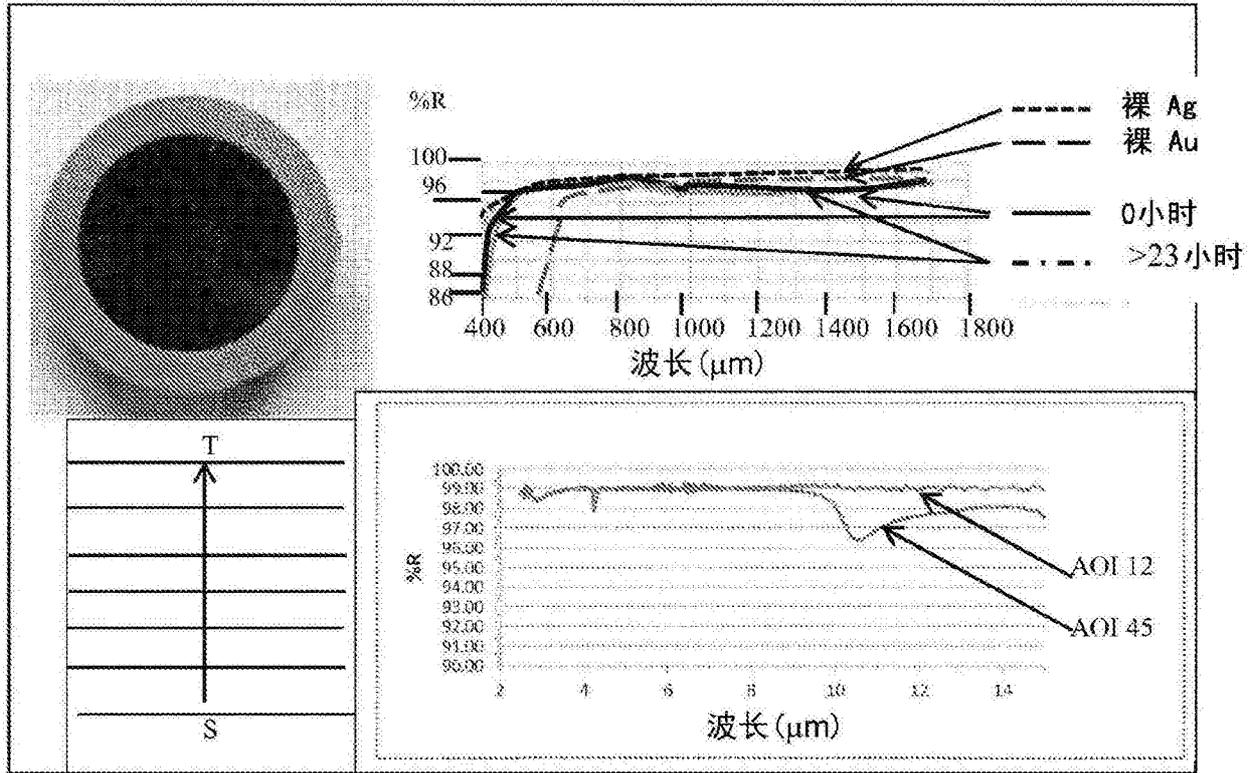


图 8A

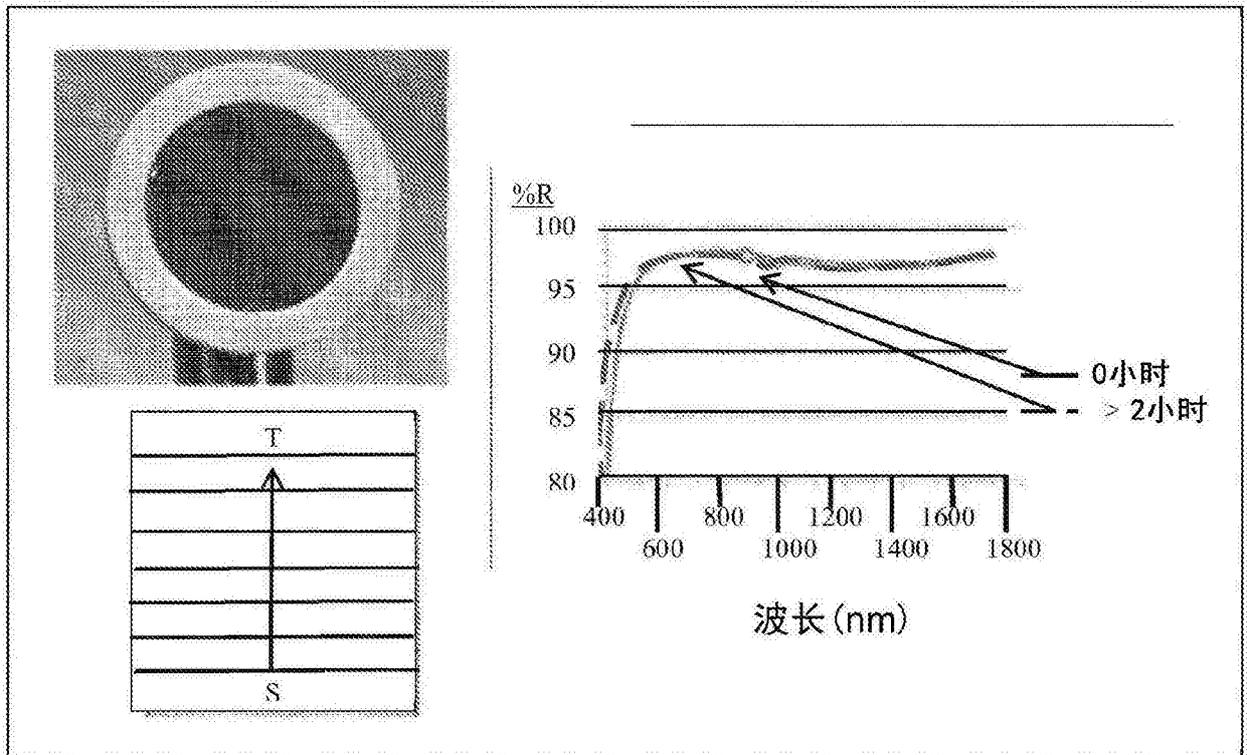


图 8B

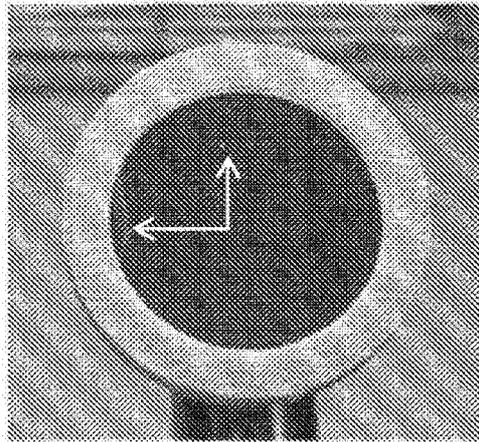


图 8C

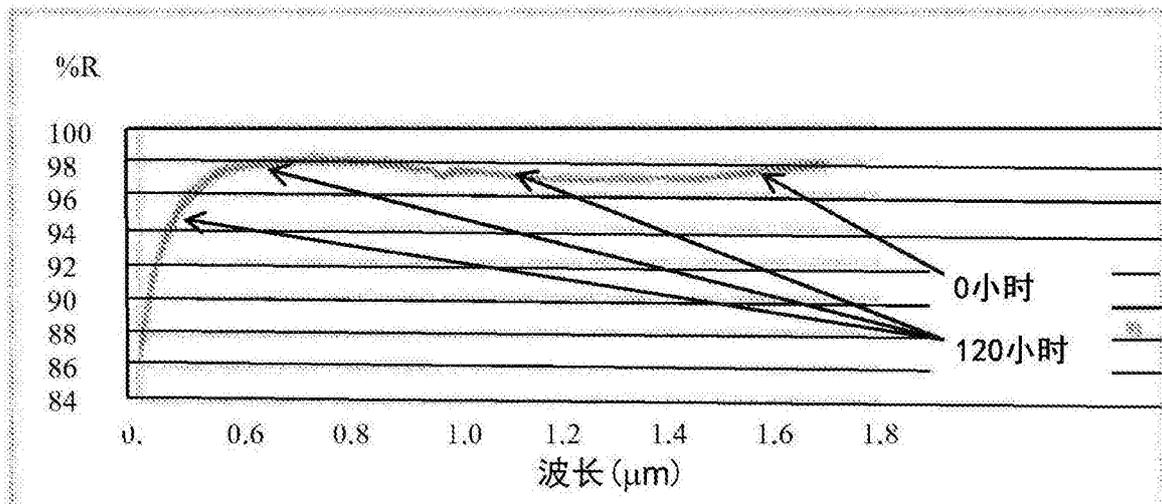
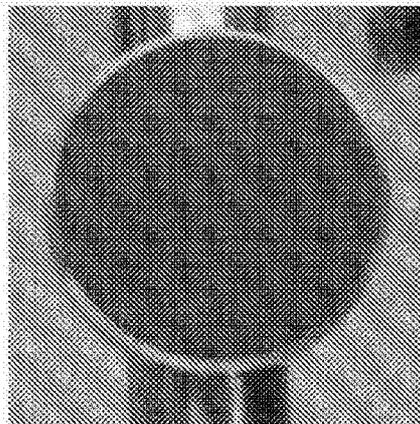


图 8D

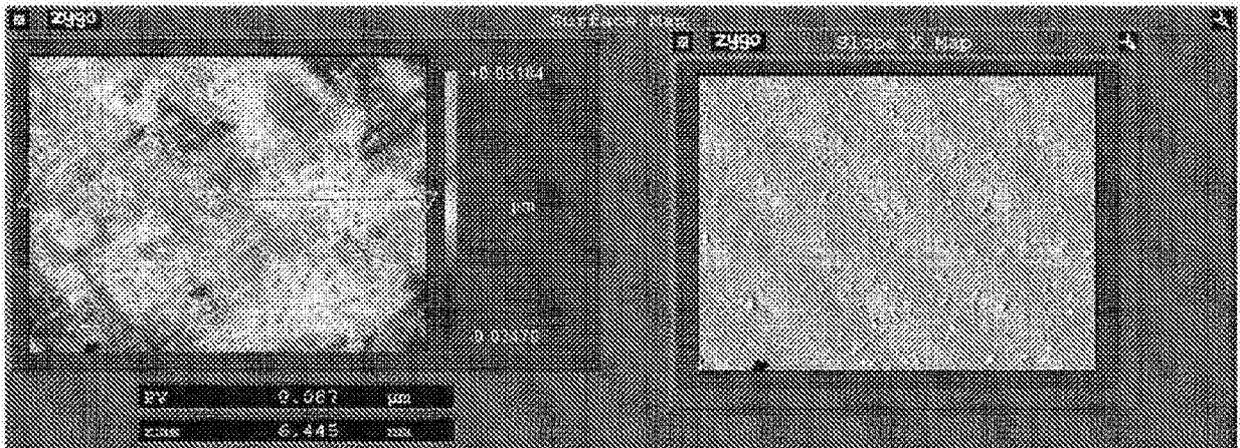


图 9

22
20
18
16
14
12
10

图 10A

24 (= 20 + 22)
18
16
14
12
10

图 10B