



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114200552 B

(45) 授权公告日 2022.05.31

(21) 申请号 202111505244.1 *G23C 14/26* (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.10 *G23C 14/30* (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号 *G23C 14/58* (2006.01)  
 申请公布号 CN 114200552 A *G23C 14/02* (2006.01)  
*G23C 14/06* (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.03.18 *G23C 14/16* (2006.01)

(73) 专利权人 云南驰宏国际锗业有限公司 *G23C 14/22* (2006.01)  
 地址 655011 云南省曲靖市经济技术开发区

(72) 发明人 崔丁方 钱海东 陈琳 杨康  
 李俊仪 王博文 姜俊 王爽  
 刘勇

(74) 专利代理机构 北京名华博信知识产权代理有限公司  
 有限公司 11453  
 专利代理师 薛飞

(56) 对比文件

CN 112505803 A, 2021.03.16  
 CN 111443404 A, 2020.07.24  
 CN 111443404 A, 2020.07.24  
 CN 101620280 A, 2010.01.06  
 CN 111090134 A, 2020.05.01  
 CN 108627889 A, 2018.10.09

审查员 张文芬

(51) Int. Cl.

*G02B 1/115* (2015.01)

权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种锗基底8-12um红外波段窗口片及其制备方法

高透过率的同时增强膜层强度。

(57) 摘要

本发明涉及一种锗基底8-12um红外波段窗口片及其制备方法,属于红外光学领域。所述窗口片以单晶锗为基底,基底的正反两面均镀有相同的红外增透膜系结构;正反面的红外增透膜膜系结构均为:基底/0.281Ge/0.475ZnSe/0.4641Ge/0.644ZnSe/0.578YbF3/0.126ZnS/空气。根据光的干涉相消和干涉相长的原理,使用多层膜结构可以使光的干涉相长达到最大,进而最大化的提高镀膜镜片的透过率。在透过率方面,由于Ge、YbF3、ZnS等镀膜材料在该透光波段内均存在吸收,同时各膜层之间的张压应力也对波段内的光存在吸收,本发明将有吸收的膜层厚度降至最低同时在第二层和第四层镀膜采用透光性能更加完善的ZnSe材料,以此提高透过率,并在镀膜过程中采用离子源助镀及离子源镀前、镀后轰击的方式来降低膜层应力以减少吸收提

CN 114200552 B

1. 一种锗基底8-12um红外波段窗口片,其特征在于:所述窗口片以单晶锗为基底,基底的正反两面均镀有相同的红外增透膜系结构;

正反面的红外增透膜膜系结构均为:

基底/0.281H/0.475M/0.4641H/0.644M/0.578L/0.126N/空气;

式中,H表示一个 $\lambda_0/4$ 光学厚度的Ge膜层;M表示一个 $\lambda_0/4$ 光学厚度的ZnSe膜层;L表示一个 $\lambda_0/4$ 光学厚度的YbF<sub>3</sub>膜层;N表示一个 $\lambda_0/4$ 光学厚度的ZnS膜层, $\lambda_0$ 为中心波长,H、M、L和N前的数字均为膜层的厚度比例系数;

其中,锗基底的厚度为2-3mm。

2. 一种如权利要求1所述的锗基底8-12um红外波段窗口片的制备方法,其特征在于:

该方法包括:

步骤一:基片准备:将锗基片擦拭干净后装入镀膜机中;

步骤二:镀前准备:将镀膜材料分别加入钼舟和坩埚中,将镀膜机室体内加热、恒温、抽真空,将坩埚内的膜料手动预熔到熔融状态,其中,恒温温度为130-150℃,恒温时间为20-30min;

步骤三:镀膜:采用电阻加热蒸发与电子束蒸发结合的方法进行真空蒸镀,镀膜温度为130-150℃,镀膜过程中膜层沉积速率及膜层厚度采用石英晶体控制仪控。

3. 根据权利要求2所述的一种锗基底8-12um红外波段窗口片的制备方法,其特征在于:步骤三中,开始镀膜前使用霍尔离子源对锗基片进行清洁,清洁时间为400-600s,其中离子源阳极电压为100V,阳极电流为0.7A,发射级电流为1.2A。

4. 根据权利要求2所述的一种锗基底8-12um红外波段窗口片的制备方法,其特征在于:步骤三中,蒸镀过程中使用霍尔离子源助镀,其中离子源阳极电压为80V,阳极电流为0.5A,发射级电流为1A。

5. 根据权利要求2或4所述的一种锗基底8-12um红外波段窗口片的制备方法,其特征在于:步骤三中,蒸镀结束后使用霍尔离子源对膜层表面进行轰击,其中离子源阳极电压为80V,阳极电流为0.5A,发射级电流为1A。

6. 根据权利要求2所述的一种锗基底8-12um红外波段窗口片的制备方法,其特征在于:步骤二中,ZnS和ZnSe膜料置于钼舟中进行电阻加热蒸发,Ge膜料和YbF<sub>3</sub>膜料置于坩埚中进行电子束蒸发。

7. 根据权利要求6所述的一种锗基底8-12um红外波段窗口片的制备方法,其特征在于:步骤三中,ZnS膜层采用电阻加热蒸发的方式进行蒸镀,其中阻蒸电流为550-600A,ZnS膜层沉积速率为0.8-1nm/s。

8. 根据权利要求6所述的一种锗基底8-12um红外波段窗口片的制备方法,其特征在于:步骤三中,Ge膜层采用电子束蒸发的方式进行蒸镀,其中电子束流为180-200mA,Ge膜层沉积速率为0.3-0.4nm/s,Ge膜料蒸镀时电子束光斑直径为2-3mm。

9. 根据权利要求6所述的一种锗基底8-12um红外波段窗口片的制备方法,其特征在于:步骤三中,YbF<sub>3</sub>膜层采用电子束蒸发的方式进行蒸镀,其中电子束流为40-50mA,YbF<sub>3</sub>膜层沉积速率为0.8-1nm/s,YbF<sub>3</sub>膜料蒸镀时电子束光斑直径为18-20mm。

10. 根据权利要求6所述的一种锗基底8-12um红外波段窗口片的制备方法,其特征在于:步骤三中,ZnSe膜层采用电阻加热蒸发的方式进行蒸镀,其中阻蒸电流为400-500A,

ZnSe膜层沉积速率为0.5-0.7nm/s。

11.根据权利要求2所述的一种锗基底8-12um红外波段窗口片的制备方法,其特征在于:步骤二中,在每层膜料蒸镀前,均需要在镀膜机中进行镀前预熔,各层膜料均分为三个梯度进行,其中ZnS膜料熔料时的电阻电流和时间依次为350A-120s、500A-130s、600A-150s,Ge膜料熔料时的电子束电流和时间依次为100mA-30s、170mA-30s、200mA-30s,YbF3膜料熔料时的电子束电流和时间依次为20mA-30s、40mA-30s、50mA-30s,ZnSe膜料熔料时的电阻电流和时间依次为350A-120s、400A-130s、450A-150s。

## 一种锗基底8-12um红外波段窗口片及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于红外光学领域,具体涉及一种锗基底8-12um红外波段窗口片及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 增透膜又称减反膜,在光学元件中,由于元件表面的反射作用而使光能损失,为了减少元件表面的反射损耗,常在光学元件表面沉积透明介质薄膜,使得元件达到减反增透的效果。最初的增透膜是通过在元件表面沉积单层增透薄膜材料实现的,这只能对单一特定波长的电磁波增透。为了在更大范围内和更多波长实现增透,可以利用沉积多层膜来实现。随着对增透膜的研究经验,发现了更多的可以作为增透膜的材料,同时由于镀膜技术的发展,增透膜的应用广泛涉及工业、农业、科研等多个行业。

[0003] 作为一种优质的红外光学材料,锗单晶是目前世界上使用最为普遍、应用范围最广的红外光学材料,其成品主要有红外锗镜头和锗窗口;其中,红外锗镜头根据用途不同,其含有的锗镜片数量也各异。军用红外锗镜头对精度、工艺的要求较高,一般含有6至10多片锗镜片,而民用红外锗镜头的技术要求相对较低,一般含有2至3片锗镜片。锗窗口一般用于军事装备。为此,对锗窗口片的红外光透过率和膜层牢固度提出了更高的要求,而采用目前现有的生产工艺生产的锗窗口片光学薄膜透过率和膜层牢固度低,无法满足军事装备的要求。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供一种8-12um波段的高透过率、高膜层牢固度的锗红外窗口片及其光学薄膜制备方法。

[0005] 为实现上述目的,本发明是通过如下技术方案实现的:

[0006] 一种锗基底8-12um红外波段窗口片,以单晶锗为基底,基底的正反两面均镀有相同的红外增透膜系结构;

[0007] 正反面的红外增透膜膜系结构均为:

[0008] 基底/0.281H/0.475M/0.4641H/0.644M/0.578L/0.126N/空气;

[0009] 式中,H表示一个 $\lambda_0/4$ 光学厚度的Ge膜层;M表示一个 $\lambda_0/4$ 光学厚度的ZnSe膜层;L表示一个 $\lambda_0/4$ 光学厚度的YbF<sub>3</sub>膜层;N表示一个 $\lambda_0/4$ 光学厚度的ZnS膜层, $\lambda_0$ 为中心波长,H、M、L和N前的数字均为膜层的厚度比例系数。

[0010] 其中,锗基底的厚度为2-3mm。

[0011] 一种锗基底8-12um红外波段窗口片的制备方法,包括:

[0012] 步骤一:基片准备:将锗基片擦拭干净后装入镀膜机中;

[0013] 步骤二:镀膜前准备:将镀膜材料分别加入钼舟和坩埚中,将镀膜机室内加热、恒温、抽真空,将坩埚内的膜料手动预熔到熔融状态,其中,恒温温度为130-150℃,恒温时间为20-30min;

[0014] 步骤三:镀膜:采用电阻加热蒸发与阻电子束蒸发结合的方法进行真空蒸镀,镀膜温度为130-150℃,镀膜过程中膜层沉积速率及膜层厚度采用石英晶体控制仪控。

[0015] 进一步,步骤三中,开始镀膜前使用霍尔离子源对锗基片进行清洁,清洁时间为400-600s,其中离子源阳极电压为100V,阳极电流为0.7A,发射级电流为1.2A。

[0016] 进一步,步骤三中,蒸镀过程中使用霍尔离子源助镀,其中离子源阳极电压为80V,阳极电流为0.5A,发射级电流为1A。

[0017] 进一步,步骤三中,蒸镀结束后使用霍尔离子源对膜层表面进行轰击,其中离子源阳极电压为80V,阳极电流为0.5A,发射级电流为1A。

[0018] 进一步,步骤二中,ZnS和ZnSe膜料置于钼舟中进行电阻加热蒸发,Ge膜料和YbF3膜料置于坩埚中进行电子束蒸发。

[0019] 进一步,步骤三中,ZnS膜层采用电阻加热蒸发的方式进行蒸镀,其中阻蒸电流为550-600A,ZnS膜层沉积速率为0.8-1nm/s。

[0020] 进一步,步骤三中,Ge膜层采用电子束蒸发的方式进行蒸镀,其中电子束流为180-200mA,Ge膜层沉积速率为0.3-0.4nm/s,Ge膜料蒸镀时电子束光斑直径为2-3mm。

[0021] 进一步,步骤三中,YbF3膜层采用电子束蒸发的方式进行蒸镀,其中电子束流为40-50mA,YbF3膜层沉积速率为0.8-1nm/s,YbF3膜料蒸镀时电子束光斑直径为18-20mm。

[0022] 进一步,步骤三中,ZnSe膜层采用电阻加热蒸发的方式进行蒸镀,其中阻蒸电流为400-500A,ZnSe膜层沉积速率为0.5-0.7nm/s。

[0023] 进一步,步骤二中,在每层膜料蒸镀前,均需要在镀膜机中进行镀前预熔,各层膜料均分为三个梯度进行,其中ZnS膜料熔料时的电阻电流和时间依次为350A-120s、500A-130s、600A-150s,Ge膜料熔料时的电子束电流和时间依次为100mA-30s、170mA-30s、200mA-30s,YbF3膜料熔料时的电子束电流和时间依次为20mA-30s、40mA-30s、50mA-30s,ZnSe膜料熔料时的电阻电流和时间依次为350A-120s、400A-130s、450A-150s。

[0024] 本发明的有益效果:

[0025] 该窗口片以锗单晶为基底,基底两面均镀有相同的红外增透膜结构,每面共镀六层膜。根据光的干涉相消和干涉相长的原理,使用多层膜结构可以使光的干涉相长达到最大,进而最大化的提高镀膜镜片的透过率。在透过率方面,由于Ge、YbF3、ZnS等镀膜材料在该透光波段内均存在吸收,同时各膜层之间的张压应力也对波段内的光存在吸收,本发明将有吸收的膜层厚度降至最低同时在第二层和第四层镀膜采用透光性能更加完善的ZnSe材料,以此提高透过率,并在镀膜过程中采用离子源助镀及离子源镀前、镀后轰击的方式来降低膜层应力以减少吸收提高透过率的同时增强膜层强度。

## 附图说明

[0026] 图1是本发明的膜系结构示意图;

[0027] 图2本发明锗基片的红外光谱图;

[0028] 图3本发明镀膜成品的红外光谱图。

## 具体实施方式

[0029] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步的说明,但不以任何方式对本发明加以

限制,基于本发明教导所作的任何变换或替换,均属于本发明的保护范围。

[0030] 一种锗基底8-12um红外波段窗口片,以单晶锗为基底,基底的正反两面均镀有相同的红外增透膜系结构;

[0031] 正反面的红外增透膜系结构均为:

[0032] 基底/0.281H/0.475M/0.4641H/0.644M/0.578L/0.126N/空气;

[0033] 式中,H表示一个 $\lambda_0/4$ 光学厚度的Ge膜层;M表示一个 $\lambda_0/4$ 光学厚度的ZnSe膜层;L表示一个 $\lambda_0/4$ 光学厚度的YbF<sub>3</sub>膜层;N表示一个 $\lambda_0/4$ 光学厚度的ZnS膜层, $\lambda_0$ 为中心波长,H、M、L和N前的数字均为膜层的厚度比例系数。

[0034] 其中,锗基底的厚度为2-3mm。

[0035] 一种锗基底8-12um红外波段窗口片的制备方法,包括:

[0036] 步骤一:基片准备:

[0037] 基片检测,使用傅里叶光谱仪测量未镀基片的透过率,如图2所示,8-12um波段内平均透过率47%左右。

[0038] 将锗基片擦拭干净后装入镀膜机中。镀膜前使用霍尔离子源进行清洁,清洁时间为400-600s,其中离子源阳极电压为100V,阳极电流为0.7A,发射级电流为1.2A。然后采用配比为3:1的乙醚乙醇混合液,并用无尘洁净布进行对锗基片表面的擦拭,并将擦拭完的锗基片放入镀膜工件盘中。

[0039] 步骤二:镀前准备:用吸尘器清洁镀膜机真空室,然后将镀膜材料分别加入钨舟和坩埚中,ZnS和ZnSe膜料置于钨舟中,Ge膜料和YbF<sub>3</sub>膜料置于不同的坩埚锅位中,并将放有锗基片的镀膜工件盘装入镀膜机中,并关闭室门。ZnS和ZnSe膜料置于钨舟中进行电阻加热蒸发,Ge膜料和YbF<sub>3</sub>膜料置于坩埚中进行电子束蒸发。

[0040] 将镀膜机室内加热、恒温、抽真空,具体如下:抽真空,打开烘烤,打开工转,烘烤工转为5转/分钟,其中,恒温温度为130-150℃,恒温时间为20-30min。本实施例优选,烘烤基片,当烘烤温度达到150℃后,真空室内以该温度恒温30min。

[0041] 将坩埚内的膜料手动预熔到熔融状态:

[0042] 预熔Ge膜料:待室内真空度到达 $8 \times 10^{-3}$ Pa时候,坩埚位置旋转至Ge膜料锅位,打开高压高压,关闭电子枪挡板,打开电子枪,调节电子枪束流大小、光斑大小、光斑位置,对Ge膜料进行预熔,直至Ge膜料为熔融状态,关闭高压,关闭电子枪。

[0043] 预熔YbF<sub>3</sub>膜料:Ge膜料预熔完成后,坩埚位置旋转至YbF<sub>3</sub>膜料锅位,打开高压高压,关闭电子枪挡板,打开电子枪,调节电子枪束流大小、光斑大小、光斑位置,对YbF<sub>3</sub>膜料进行预熔,直至YbF<sub>3</sub>膜料为熔融状态,关闭高压,关闭电子枪。

[0044] 步骤三:镀膜:采用电阻加热蒸发与阻电子束蒸发结合的方法进行真空蒸镀,镀膜温度为130-150℃,镀膜过程中膜层沉积速率及膜层厚度采用石英晶体控制仪控。蒸镀过程中使用霍尔离子源助镀,其中离子源阳极电压为80V,阳极电流为0.5A,发射级电流为1A。具体镀膜如下:

[0045] 开始镀膜前使用霍尔离子源对锗基片进行清洁,清洁时间为400-600s,其中离子源阳极电压为100V,阳极电流为0.7A,发射级电流为1.2A。

[0046] ZnS膜层镀制:镀前采用镀膜机自动预熔程序对ZnS膜料进行预熔,分三个梯度进行,其电阻电流和时间依次为350A-120s、500A-130s、600A-150s,预熔完成后,打开阻蒸挡

板,采用电阻加热方式进行蒸镀,其中阻蒸电流为550-600A,ZnS膜层沉积速率为0.8-1nm/s。作为本实施例优选方案,阻蒸电流为560A,ZnS膜层沉积速率为0.8nm/s。

[0047] Ge膜层镀制:镀前采用镀膜机自动预熔程序对Ge膜料进行预熔,分三个梯度进行,其电子束电流和时间依次为100mA-30s、170mA-30s、200mA-30s,预熔完成后,打开电子枪挡板,采用电子束蒸发的方式进行蒸镀,其中电子束流为180-200mA,Ge膜层沉积速率为0.3-0.4nm/s,Ge膜料蒸镀时电子束光斑直径为2-3mm。作为本实施例优选方案,电子束流为190mA,电子束光斑直径大小为2mm,Ge膜层沉积速率为0.3nm/s。

[0048] YbF<sub>3</sub>膜层镀制:镀前采用镀膜机自动预熔程序对YbF<sub>3</sub>膜料进行预熔,分三个梯度进行,其电子束电流和时间依次为20mA-30s、40mA-30s、50mA-30s,预熔完成后,打开电子枪挡板,采用电子束蒸发的方式进行蒸镀,其中电子束流为40-50mA,YbF<sub>3</sub>膜层沉积速率为0.8-1nm/s,YbF<sub>3</sub>膜料蒸镀时电子束光斑直径为18-20mm。作为本实施例优选方案,电子束流为45mA,电子束光斑大小为18mm,YbF<sub>3</sub>膜层沉积速率为0.8nm/s。

[0049] ZnSe膜层镀制:镀前采用镀膜机自动预熔程序对ZnSe膜料进行预熔,分三个梯度进行,其电阻电流和时间依次为350A-120s、400A-130s、450A-150s,预熔完成后,打开阻蒸挡板,采用电阻加热方式进行蒸镀,其中阻蒸电流为400-500A,ZnSe膜层沉积速率为0.5-0.7nm/s。作为本实施例优选方案,阻蒸电流为460A,ZnS膜层沉积速率为0.6nm/s。

[0050] 根据上述膜系结构及膜层镀制工艺参数依次镀制锆基底正反两面的各膜层。蒸镀结束后使用霍尔离子源对膜层表面进行轰击5min,以增强膜层牢固度。其中离子源阳极电压为80V,阳极电流为0.5A,发射级电流为1A。镀膜结束后,当真空室内温度不高于70℃时,打开真空室,取出镀膜元件。

[0051] 对镀膜元件进行性能测试如下:

[0052] 透过率测试:使用傅里叶光谱仪测量镀膜元件的透过率,如图3所示,8-12um波段内平均透过率大于98.3%。

[0053] 附着力试验:用2cm宽,剥离强度不小于2.74N/cm的胶带牢牢贴在膜层表面,垂直迅速拉起后,无脱膜现象。

[0054] 高低温试验:将镀膜元件放入高低温试验中,分别在-65℃的低温和70℃的高温中保温5h后,取出镀膜元件检测膜层均无起皮、起泡、裂纹、脱膜等现象。

[0055] 耐磨试验:在橡皮摩擦头外包装两层干燥脱脂纱布,保持4.9N压力下顺着同一轨迹对膜层进行摩擦,往返50次,膜层均无擦痕等损伤。

[0056] 湿热试验:将镀膜元件放置在湿热试验箱中(温度50℃,湿度95%),静置24h后取出,再将其放置在常温下4h后,用3M胶带垂直方向拉扯5次,测试后膜层表面无变色、龟裂、脱膜现象。

[0057] 水煮试验:将镀膜元件置于恒温水浴锅中,将蒸馏水温度加热至80℃,并保持3h后取出镀膜元件置于室内2h后,膜层表面无变色、脱落、裂纹等现象。

[0058] 盐雾试验:将镀膜元件置于盐雾试验箱中,温度保持为35℃,PH为6.5-7.2范围,用5%的NaCl溶液连续24h对膜层表面进行盐水喷雾,结束后取出镀膜元件并用纯水冲洗干净,将其静置在室内2h后,表面无变色、脱膜现象。

[0059] 该窗口片以锆单晶为基底,基底两面均镀有相同的红外增透膜结构,每面共镀六层膜。根据光的干涉相消和干涉相长的原理,使用多层膜结构可以使光的干涉相长达到最

大,进而最大化的提高镀膜镜片的透过率。在透过率方面,由于Ge、YbF<sub>3</sub>、ZnS等镀膜材料在该透光波段内均存在吸收,同时各膜层之间的张压应力也对波段内的光存在吸收,本发明将有吸收的膜层厚度降至最低同时在第二层和第四层镀膜采用透光性能更加完善的ZnSe材料,以此提高透过率,并在镀膜过程中采用离子源助镀及离子源镀前、镀后轰击的方式来降低膜层应力以减少吸收提高透过率的同时增强膜层强度。

[0060] 最后说明的是,以上优选实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管通过上述优选实施例已经对本发明进行了详细的描述,但本领域技术人员应当理解,可以在形式上和细节上对其做出各种各样的改变,而不偏离本发明权利要求书所限定的范围。



图1

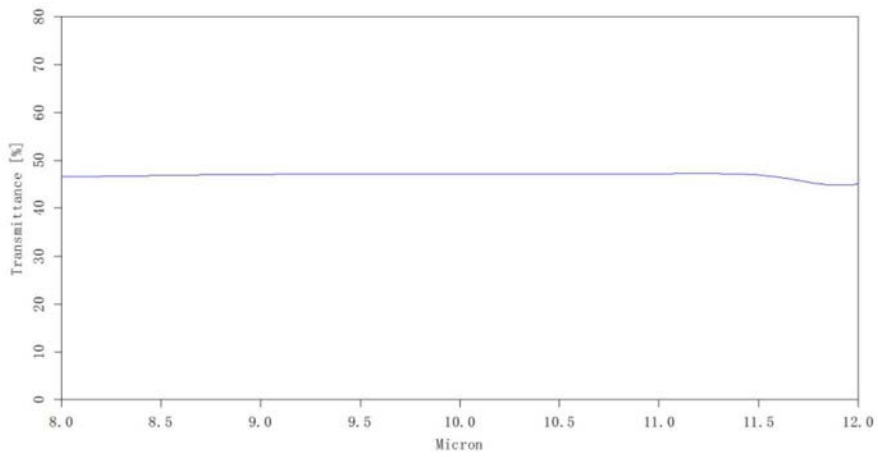


图2

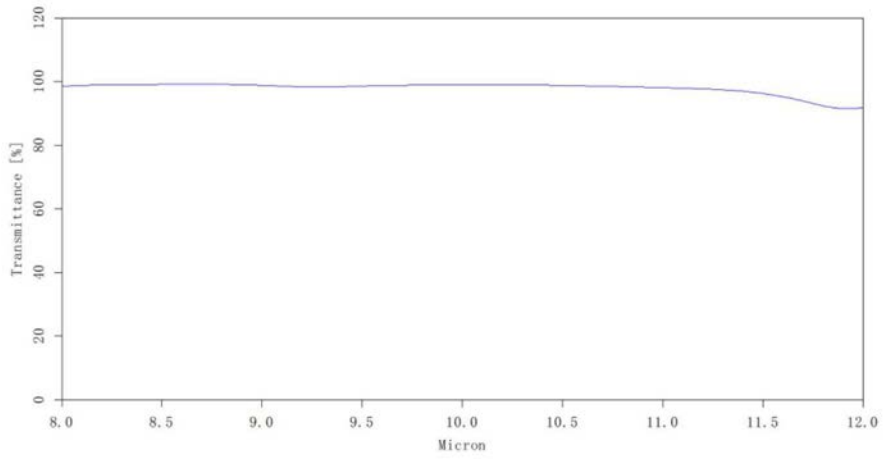


图3