



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93103073.0

[51]Int.Cl⁶

[45]授权公告日 1996 年 12 月 4 日

G02B 1/10

[24]颁证日 96.9.21

[21]申请号 93103073.0

[22]申请日 93.3.18

[30]优先权

[32]92.3.19 [33]DE[31]P4208811.9

[73]专利权人 默克专利股份有限公司

地址 联邦德国达姆施塔特

[72]发明人 M·弗里茨 D·阿布雷克特

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商

C03C 17/23

标事务所

C01G 23/00

代理人 全 菁

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用于生产高折射率光学涂层的蒸镀用材料

[57]摘要

本发明涉及一种用于以真空蒸镀法在基体上制备高折射率光学涂层的蒸镀用材料。该材料是一种化学式为 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_{7-x}$ 的化合物, 其中的 $x=0.3-0.7$ 。

权 利 要 求 书

1. 用于以真空蒸镀法在基体上制备高折射率光学涂层的蒸镀用材料,其特征在于,该材料是一种化学式为 $La_2Ti_2O_{7-x}$ 的化合物,其中 $x=0.3-0.7$ 。

2. 如权利要求1所述的真空蒸镀用材料,其特征在于,该材料是一种化学式为 $La_2Ti_2O_{6.5}$ 的化合物。

3. 用于制备权利要求1和2所述的蒸镀用材料的方法,其特征在于,将镧和钛的氧化物,如果需要还加入金属钛,按照合适的化学计算比例混合,并在高真空和低于其熔点温度的条件下将该混合物烧结。

4. 如权利要求1和2所述蒸镀用材料的用途,其特征在于,该材料可用来制备高折射率的光学涂层。

5. 以真空蒸镀在基体上制备高折射率光学涂层的方法,其特征在于,该方法使用如权利要求1和2所述的蒸镀用材料。

说 明 书

用于生产高折射率光学涂层的蒸镀用材料

薄的氧化物涂层被广泛地用于工业中,特别是在光学领域中被用作保护涂层或被用于其他光学性能的目的。它们可用来作为光学元件和仪器的表面涂层,特别是例如作为透镜、反光镜、棱镜等的表面涂层,以防止它们受到腐蚀和机械损伤。另外,薄的氧化物涂层还被用来生产高一、中一和低一折射率的光学涂层以用来提高或降低反射率。主要应用领域是生产抗反射涂层,这种涂层常用于护目透镜、照相机镜头、双筒望远镜以及光学测量仪器和激光技术用的光学元件等器件的表面上,另外,它还可用来生产具有特定折射率和/或特定光吸收性质的涂层,例如,干涉反射镜、光束分离器、滤热器和透热镜上的涂层。

用于生产这些氧化物涂层的原料是公知的。常用的原料为 SiO_2 和广宽范围的金属氧化物,而它们又可以相互结合起来使用。对原料的选择基本上是凭经验,这主要取决于所需的光学性能和加工性能。采用真空蒸镀(*vacuum vapour—deposition*)法来生产涂层的方法是已知的。例如,德国专利 12 28 489 公开了一种可供使用的材料

及其加工方法以及所存在的与其有关的一些问题。

为了生产高折射率的涂层(即光折射率约等于 2 的涂层),必须选择基本上合适的原料。适用的原料主要有钛、锆、铪和钽的氧化物以及它们的混合物。用于高折射率涂层的优选原料是二氧化钛。

然而,这些适用的原料本身具有很多缺点,特别是从实际加工过程来看这些缺点尤为明显。

一方面,这些物质具有高的熔点和沸点,而且,它们的熔点和沸点又彼此接近。然而,从实际生产的观点来看,很重要的一点是在开始明显蒸镀之前必须使蒸镀用原料处于完全熔化的状态。只有这样才能保证达到均匀和合适的沉积速率。并且必须这样才能在待涂覆的物件上形成均质的和厚度均匀的涂层。然而,在锆和铪的氧化物的情况下以及在钛/锆混合氧化物的情况下,在实际生产条件中并不是这种情况。所说的物质在通常的生产条件下熔化不完全或者根本不熔化。它们一般难以蒸发,因此产生厚度不均匀的涂层。

因此希望通过加入适当添加剂的方法来降低基料物质的熔点。所说的添加剂可在特定范围内变化,并借助于一种专门方法改变所获涂层的折射率。

为此目的而选择的合适添加剂必须限定是一种不吸收光的物质。因此,只有那些在从可见光直到近紫外光波长(直至约 320nm 的光谱范围内不吸收光的金属氧化物才适合作为相应的添加剂。

另一个问题如下所述:

尽管作为原料的所说氧化物在可见光波长范围内对光的吸收率很低或者根本不吸收(这是对相应光学应用的一个先决条件),但是,当采用真空蒸镀法以这些原料来生产薄涂层时,如果没有特殊的预防措施,最终也可能获得一种在可见光区域内具有高吸收的涂层。当选用二氧化钛作为制备高折射率涂层用的原料时,情况尤其如此,这一情况的发生要归因于在高真空蒸镀过程中氧的损失和因此沉积出一种其氧含量为亚化学计量的氧化钛涂层。

为了克服这一问题,可以使蒸镀在具有一定的氧剩余压力(约 10^{-4} — 10^{-5} mbar),即具有氧化特征的真空下进行,和/或使所获涂层在氧或空气中经受后续处理。根据上述的德国专利 12 28 489,对于将稀土元素中的某些元素或其氧化物添加到待蒸发的原料中的工艺来说,上述的措施特别有利。

虽然上述问题可以通过适当地选择添加剂或选择合适的某些物质的混合物来解决,但是,混合物体系在真空蒸镀法中使用是不理想的。其理由是,混合物体系通常在蒸发时互不相容,也就是说,在蒸发过程中它们的组成要发生变化,因此沉积涂层的组成也发生相应的变化。为了避免发生这种情况,所说的混合体系必须是一种在蒸发时不发生物质变化并且可以重新冷凝的离散化合物。

本发明的目的是寻找一种适合于以真空蒸镀法来制备高折射率光学涂层的蒸镀用材料,这种材料没有已知材料的那些缺点,并且,特别是用这种材料可以制备出一种具有均质组成并且在可见光范围

内不吸光的均质涂层。

经过研究,发现一种以钛和镧的氧化物为基的体系,特别是一种以钛酸镧化合物($La_2Ti_2O_7$),在这方面显示出较大的意义。

化学文摘 CA112(24):226980n 摘录了一篇关于在真空中蒸发和冷凝钛酸镧的文献。化学文摘 CA106(14):119159y 摘录了一篇关于钛酸镧的光学/物理性质的文献。

然而,我们自己对镧/钛的真空蒸发行为的研究得出了令人失望的结论,结果表明,这种化合物象二氧化钛本身和其他含二氧化钛的混合体系一样,具有特别强的自发释氧倾向。这种氧的释放通常伴随发生猛烈的溅射,这样就使得该过程难以进行,这也意味着难以获得适用的涂层。由于氧的损失,所获涂层对于氧含量来说不再是化学计量的。这种在可见光区域发生的强吸收必然导致需要在氧或空气中进行后续的氧化处理。

出乎意料,我们现已发现,一些化学式为 $La_2Ti_2O_{7-x}$ (其中, $x=0.3-0.7$) 的化合物十分适合于通过真空蒸镀来制备高折射率光学涂层的蒸镀用材料。现已发现,这些材料可以在真空中蒸发而不会发生问题,也不会溅射,并且在真空蒸镀的常规工作条件下不需要作进一步处理就可以获得一种不吸收光的涂层。

因此,本发明涉及一种通过真空蒸发淀积在基体上来制备高折射率光学涂层的蒸镀用材料,这种材料是一种化学式为 $La_2Ti_2O_{7-x}$ (其中, $x=0.3-0.7$) 的化合物。

本发明还涉及一种用于生产高折射率光学涂层的方法,该方法是在真空中将所说类型的材料蒸镀到基体上。

与一种具有精确化学计量组成的钛酸镧($La_2Ti_2O_7$)化合物相比,按照上述化学式的定义,本发明用于蒸镀的材料含有亚化学计量的氧。有意地使本发明的材料中的氧等于亚化学计算量,一方面可以使得在真空蒸发时不再有氧放出,因此就不会导致熔融金属的不希望的溅射。另一方面,亚化学计算的氧含量的选择范围应使得在真空蒸发时的常规工作条件下能形成不吸收光的涂层而不需作进一步的处理。同时还发现,所获涂层的光学性能几乎不受在真空蒸发过程中氧剩余压力变化的影响。但是,如果氧的含量大于所规定的亚化学计量,其结果将导致涂层产生不希望的光吸收。

这些发现是特别令人惊讶的并且是未能事先预料到的。

一种特别理想的蒸镀用材料是一种以化学式 $La_2Ti_2O_{6.5}$ 为特征的化合物。

本发明的蒸镀用材料可按下述方法来制备,即将镧和钛的氧化物,如果需要还可加入金属钛,按照合适的化学计算比例混合并在高真空和低于其熔点温度的条件下将该混合物烧结。制备本发明的这类蒸镀用材料的方法同样也是本发明的一个主题。这种原料的主要成分是氧化镧 (La_2O_3) 和二氧化钛;为了使氧符合于所需的亚化学计量,可以使用钛的低价氧化物,即 Ti_2O_3 和 TiO , 或者也可使用金属钛。该烧结产物具有黑色的外观,在约 $1800^{\circ}C$ 的温度下完全熔化,

它在温度为 2200 至 2300℃ 之间和真空度约为 10^{-4} mbar 的条件可以蒸发。

本发明的蒸镀用材料可以应用于有关技术领域常见的真空蒸镀设备和装置中，蒸镀时可以采用已知的方法和在为此目的而习惯使用的工艺条件下进行。进行真空蒸发时不仅可以采用热蒸发，同时也可采用电子束蒸发。

使用本发明的材料，可以在任何合适的基体上制备出均质的，厚度均匀的薄涂层，这种涂层具有强的结合力而且特别是具有抵抗机械和化学作用的性能。该涂层具有强的折射作用；其折射率约为 2.0，这要决定于它的组成和用于测定的光的波长。该涂层在从近紫外线(从约 360nm)开始，通过可见光区域，直至近红外线(约 7000nm)的一个宽广的波长范围具有很高的透光率，尤其是在可见光波长范围内无吸光作用。

本发明的蒸镀用材料特别有利于用作那些不能加温或者只能轻微加温(例如加温至约 80℃)的基体上的涂层。这类热敏基体包括塑料的和粘合玻璃的光学元件。这类光学元件要求使用这样一种蒸镀材料，这种材料即使在不加热基体的情况下也能形成一层寿命长、粘结力强和不吸光的均质涂层。

当将一些已知的物质，例如氧化钽、氧化钛、氧化锆及混合物如氧化锆和氧化钛的混合物，用作未加热基体的涂层时，就会产生涂层吸光和涂层不均质的问题。

出乎意料,本发明的材料即使在不加热基体的情况下也能形成一种不吸光和均质的涂层。

实施例 1: 制备

将下列物质:

68.2%(重量)的镧(III)氧化物

29.3%(重量)的钛(IV)氧化物

2.5%(重量)的钛(金属)

制成粉末状混合物并将该混合物研细。组分的选择是为了使其能形成一种化学式为 $La_2Ti_2O_{6.5}$ 形式的化合物。

将这些细粒物质在 1800°C 的温度和在高真空 (10^{-4}mbar) 下烧结 5 小时。所获得黑色产品的密度为 5.9g/cm^3 , 熔点为 1800°C 。

实施例 2: 应用

把在实施例 1 中获得的细粒状产品加入一个蒸发用钼坩埚中, 然后将此坩埚安放在一台市售的以电子束蒸发的真空蒸镀设备中。

被涂覆的基体是石英。

蒸镀操作所用的温度为 $2200^{\circ}\text{C} - 2300^{\circ}\text{C}$, O_2 的剩余压力为 $2 \times 10^{-4}\text{mbar}$, 基体的温度为 250°C 以及沉积速率为 0.4nm/sec , 一直蒸镀到涂层厚度达到 250nm 为止。

所获涂层在波长为 500nm 处的折射率 n 为 2.12。该涂层在从可见光区域直至波长 375nm 的范围内皆显示出对光没有吸收作用。

实施例 3: 塑料基体的涂覆

把在实施例 1 中获得的细粒状产品加入一个蒸发用钼坩埚中，然后将此坩埚放入一个以电子束蒸发的真空蒸镀设备中。

待涂覆的基体是塑料(聚碳酸酯)。

蒸镀操作所用的温度为 2200°C — 2300°C 。 O_2 的剩余压力为 $2 \times 10^{-4} \text{mbar}$ ，基体没有加热，沉积速率为 0.4nm/sec ，直至涂层的厚度达到约 250nm 为止。

所获涂层在波长为 500nm 处的折射率 n 约为 1.98(未加热)或 2.02(加热至约 50°C)。该涂层是均质的并且在直到波长为 390nm 的范围内皆显示出对光没有吸收作用。