



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103668086 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201310659021. X

C23C 14/06 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 12. 09

(71) 申请人 西南技术物理研究所

地址 610041 四川省成都市武侯区人民南路
四段七号

(72) 发明人 王平秋 祝冰 张玉东 代礼密
于清 杨柳 林莉 周九林
曾旺辉

(74) 专利代理机构 成飞(集团)公司专利中心
51121

代理人 郭纯武

(51) Int. Cl.

C23C 14/30 (2006. 01)

C23C 14/32 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

在玻璃球罩上镀制高增透保护硬膜的方法

(57) 摘要

本发明提出的一种在玻璃球罩内外镀制高增透保护硬膜的方法,利用本发明可以提高膜层的牢固性能力,实现中红外光学波段宽范围的硬膜镀制。本发明通过下述技术方案予以实现:以玻璃球罩为基底,采用公式: $G/1.08M3.08H5.08L0.58M/A$ 计算每层膜的光学厚度值;用光学真空镀膜机按公式列表顺序和厚度值装填膜料,将上述 M、H、L 颗粒状晶体膜料排布顺序依次放入电子枪蒸发源坩锅中,将与球罩基底粘接的 1.08M 层膜料 Al_2O_3 镀制在第一层,在电子枪作用下,形成蒸气分子,依次附着生长在玻璃球罩基底表面;在真空环境下,加温烘烤镀膜基底,在镀膜前和镀膜过程用离子源轰击基底到镀膜完成。本发明解决了在形状不规则球罩表面镀增透膜指标不高和膜层不牢的难题。

1. 一种在玻璃球罩上镀制高增透保护硬膜的方法,其特征在于包括如下步骤,

(1) 以玻璃球罩球形玻璃材料为基底,用膜系设计公式: $G/1.08M \ 3.08H \ 5.08 \ L \ 0.58M/A$ 计算每层膜的光学厚度值,并按上述顺序列表,其中,G为氟镱玻璃材料基底,M为 Al_2O_3 膜料,H为 SiO 膜料,L为 MgF_2 膜料,A为折射率 $N_A=1$ 的空气介质,膜系参考波长 $\lambda_c=800nm$;用光学真空镀膜机按公式列表顺序和厚度值装填膜料,将上述M、H、L颗粒状晶体膜料排布顺序依次放入可旋转的电子枪蒸发源坩锅中,然后对光学膜层进行应力匹配和粘接打底,将与球罩基底粘接的1.08M层膜料 Al_2O_3 镀制在第一层,各光学膜层膜料在电子枪高压、高温的电子束作用下,形成蒸气分子,依次附着生长在玻璃球罩基底表面;

(2) 超声波清洗镀膜基底,然后放入真空室抽真空,在真空环境下,加温烘烤镀膜基底,采用30℃起始温度,缓慢升温至230℃后保温100~120分钟,然后进入

(3) 考夫曼离子源辅助蒸镀工艺,在镀膜前和镀膜过程用离子源轰击基底;让其产生的离子束轰击基底到镀膜完成。

2. 如权利要求1所述的在玻璃球罩上镀制高增透保护硬膜的方法,其特征在于:所述的镀膜基底超声波清洗,是将球罩放入盛有乙醇作清洗液的超声波清洗机内,选用中档位清洗10分钟,再换用丙酮清洗液清洗10分钟,用高纯氮气吹干,放入洁净的真空室载盘架并关门抽真空待镀。

3. 如权利要求1所述的在玻璃球罩上镀制高增透保护硬膜的方法,其特征在于,所述的光学膜层粘接打底是将与球罩基底粘接的1.08M层膜料(Al_2O_3)镀制在第一层。

4. 如权利要求1所述的在玻璃球罩上镀制高增透保护硬膜的方法,其特征在于:所述的光学膜层应力匹配是将上述H、M、L三种膜料按照其检测到的应力性质,使压应力膜料和张应力膜料交替排布。

5. 如权利要求1所述的在玻璃球罩上镀制高增透保护硬膜的方法,其特征在于:在加温烘烤基底时,当抽真空到 $10^{-3}Pa$ 数量级时,从30℃开始加烘烤,每10℃恒温10分钟,缓慢升温至到230℃保温100~120分钟,工件旋转100~120转/分钟。

6. 如权利要求1所述的在玻璃球罩上镀制高增透保护硬膜的方法,其特征在于:所述的离子源辅助蒸镀是在镀膜前将离子源参数调到:屏极电压700~730V,束流90~100mA,充纯度四个9的高纯氩气Ar或氧气 O_2 ,将真空度控制在 $8 \times 10^{-3}Pa \sim 9 \times 10^{-3}Pa$ 之间,用产生的离子束轰击球罩基底20分钟。

7. 如权利要求1所述的在玻璃球罩上镀制高增透保护硬膜的方法,其特征在于:镀膜完成后进行高低温退火工艺,将镀完膜的球罩自然冷却到室温后,再从真空室转移到干燥箱进行退火处理。

8. 如权利要求7所述的在玻璃球罩上镀制高增透保护硬膜的方法,其特征在于:退火处理的起始温度为40℃,每升温10℃,恒温10分钟,温升到130℃,恒温8~10小时后降温,每降温10℃,恒温10分钟,降到常温40℃,取出检测待用。

9. 如权利要求1所述的在玻璃球罩上镀制高增透保护硬膜的方法,其特征在于:电子枪高压灯丝发射的电子束以270°角度打到膜料上,使膜料蒸发。

10. 如权利要求1所述的在玻璃球罩上镀制高增透保护硬膜的方法,其特征在于:按顺序完成膜料蒸发;根据膜系设计公式从第1到第4层的顺序表格计算出的各层膜的光学厚度值开始镀膜;光学厚度值的判断以石英晶体振荡膜厚控制仪显示的各层光学厚度值为

准,石英晶体振荡膜厚控制仪显示的各层膜几何厚度值为计算光学厚度值的参考,公式各层膜前的系数是光学膜厚控制仪走四分之一波长极值的倍数值。

在玻璃球罩上镀制高增透保护硬膜的方法

技术领域

[0001] 本发明是属于光学薄膜制造领域中,关于氟镱玻璃球罩中红外光学波段高增透保护硬膜的膜系及其镀制方法。

背景技术

[0002] 目前用于空中高速飞行体最前端的球罩(整流罩)通常是形状不规则的大尺寸球型罩几何体。为对付空中飞鸟沙石的撞击和暴雨雷电等恶劣的气候环境,其球罩表面必须镀制无色差、抗损伤和腐蚀能力强,能在空中恶劣环境使用长久的高增透保护硬膜。这种高增透保护硬膜增透膜指标高(透过率 $T \geq 99\%$),不仅要求特定波段(如中红外 $3.7 \sim 4.8\mu\text{m}$),还要求膜层非常牢固而且坚硬。该高增透保护硬膜光学波段须兼顾中远红外($3.7 \sim 4.8\mu\text{m}$),即高增透波段非常的宽,通常在 $1\mu\text{m}$ 以上,其指标要求又很高,如单面透过率 $T \geq 99\%$ 。然而现有技术中涉及红外宽波段高增透膜可适用的红外膜料极为稀有,膜系设计和工艺难度很大。由于球罩基底多为不规则的球形状,又在空中高速飞行,使得必须对球罩表层红外宽波段高增透膜的牢固性有很高的要求。一般,常规高增透镀膜技术仅限于在较小尺寸的平板或微凸/凹材料基底上镀制单点或波长范围比较窄,通常带宽不超过 $1\mu\text{m}$,其平面型的基底膜层牢固性也容易解决。目前作为光学薄膜制造技术最普通常用的增透膜,高增透范围较窄,光学波段大多为可见光和近红外,镀制在平整的光学元件表面,比较容易,而在大体积尺寸球罩中镀制红外高增透保护硬膜,不同于普通的增透膜,技术要求极高,难度非常大。

发明内容

[0003] 本发明任务是提供一种均匀无色差,抗损伤和腐蚀能力强,膜层坚硬牢固,能在空中恶劣环境使用长久,并能够满足形状不规则的大尺寸球罩表面镀制高增透硬膜系的镀制方法。

[0004] 本发明的上述目的可以通过以下措施来达到:一种在玻璃球罩上镀制高增透保护硬膜的方法,其特征在于包括如下步骤,

(1) 以玻璃球罩球形玻璃材料为基底,用膜系设计公式: $G/1.08M \ 3.08H \ 5.08 \ L \ 0.58M/A$ 计算每层膜的光学厚度值,并按上述顺序列表,其中, G 为氟镱玻璃材料基底, M 为 Al_2O_3 膜料, H 为 SiO 膜料, L 为 MgF_2 膜料, A 为折射率 $N_A=1$ 的空气介质,膜系参考波长 $\lambda_c=800\text{nm}$;用光学真空镀膜机按公式列表顺序和厚度值装填膜料,将上述 M、H、L 颗粒状晶体膜料排布顺序依次放入可旋转的电子枪蒸发源坩锅中,然后对光学膜层粘接打底,将与球罩基底粘接的 $1.08M$ 层膜料 Al_2O_3 镀制在第一层,各层膜料在电子枪高压、高温的电子束作用下,形成蒸气分子,依次附着生长在玻璃球罩基底表面;

(2) 超声波清洗镀膜基底,然后放入真空室抽真空,在真空环境下,加温烘烤镀膜基底,采用 30°C 起始温度,缓慢升温至 230°C 后保温 $100 \sim 120$ 分钟,然后进入

(3) 考夫曼离子源辅助蒸镀工艺,在镀膜前和镀膜过程用离子源轰击基底;让其产生的

离子束轰击基底到镀膜完成。

[0005] 本发明相比于现有技术具有如下有益效果

(1) 本发明以球形氟铯玻璃材料为基底完成的中红外宽波段高增透膜的最优化膜系设计和工艺技术镀制的高增透硬膜, 不仅膜层牢固, 膜层均匀无色差, 并在 $3.7 \sim 4.8\mu\text{m}$ 整个红外光学波段同时达到膜层单面平均透过率 $\geq 99\%$, 整个宽波段范围透明无吸收。解决了现有技术只能在较小尺寸的平板或微凸/凹材料基底上镀制单一波长或小于 $1\mu\text{m}$ 波段高增透膜的不足。

[0006] (2) 利用本发明可以在形状不规则的大尺寸球型罩表面镀制波段范围很宽的高增透保护硬膜。由于允许镀膜工艺中各层膜厚控制有 6% 以内的误差范围, 可使硬膜产品的成品率提高到接近 100% 。

[0007] (3) 本发明采用的 A: 球罩基底超声波清洗工艺, B: 考夫曼离子源辅助蒸镀工艺, C: 光学膜层粘接打底工艺, D: 光学膜层应力匹配工艺, E: 高低温退火工艺等专门的工艺技术。解决了大尺寸球罩中红外宽波段高增透膜的膜层牢固度和均匀性工艺难题。硬膜产品通过 $+70 \sim -55^\circ\text{C}$ 高低温冲击实验和长期野外及空中飞行实验证明, 膜层坚硬牢固。

[0008] (4) 膜层对球罩基底具有优良的防潮和保护功效。由于硬质防潮膜层隔绝了氟铯玻璃球罩表面与空气水分的接触, 使高增透膜同时具有对氟铯玻璃球罩在空气中防止其进一步腐蚀潮解的保护功能, 为球罩在野外恶劣环境长久使用提供了保证; 这种球罩高增透保护硬膜的膜系最外层使用了硬度极高的蓝宝石材料 (Al_2O_3), 可以保证球罩及其膜层在空中飞行时抗受雷电暴雨和飞鸟沙石等撞击能力。

具体实施方式

[0009] 下面通过实施例进一步说明本发明。在以下实施例中,

实施例 1

首先用光学薄膜设计软件 (TFCalc) 设计符合本发明技术指标要求的最优化膜系。以经过光学加工的氟铯玻璃球罩球形为基底, 在其表面镀膜, 用膜系设计公式: $G/1.08M \ 3.08H \ 5.08L \ 0.58M/A$ 计算每层膜的光学厚度值, 并按顺序列表, 式中 G 是折射率为 $N_G=1.67$, 代表氟铯玻璃材料的基底, M 是折射率 $N_M=1.60$ 的 Al_2O_3 膜料, H 是折射率 $N_H=1.80$ 的 SiO_2 膜料, L 是折射率 $N_L=1.38$ 的 MgF_2 膜料, A 为折射率 $N_A=1$ 的空气介质, 膜系参考波长 $\lambda_c=800\text{nm}$ 。以上 M、H、L 均为纯度 99.99% 的颗粒状膜料。该膜系从里到外可以是由 4 层膜组成, 按上述公式计算设计的 4 层膜各层的光学厚度值见表 1:

表 1 (实施例 1 中根据膜系公式计算的氟铯玻璃球罩 4 层膜光学厚度理论平均值列表)

膜层序号	第一层 1.08M	第二层 3.08H	第三层 5.08L	第四层 0.58M
膜层光学厚度 (nm)	216	616	1016	116

(1) 表 1 是取氟铯玻璃球罩基底折射率的平均值并根据膜系设计公式计算的 4 层膜光学厚度理论值列表。

[0010] (2) 为了保证膜层牢固度, 膜系设计公式中三种膜料 M、H 和 L 的排布顺序, 应符合“光学膜层粘接打底工艺”和“光学膜层应力匹配工艺”等工艺的技术要求。光学膜层粘接打底工艺是: 将与氟铯玻璃球罩基底粘接的 1.08M 层膜料 (Al_2O_3) 镀制在第一层, 可以对整个膜层牢固度起到关键作用。光学膜层应力匹配工艺是: 在膜系设计和膜料排布上, 将上述 H、M、L 三种膜料按照其应力性质, 使压应力膜料和张应力膜料交替排布 (应力匹配) 可以对

整个膜层牢固度起到重要作用。

[0011] 完成表 1 的工艺,可用普通的真空镀膜设备完成。

[0012] 光学镀膜的专用设备:真空镀膜机,使用时,可以用真空泵将真空室抽真空至 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Pa 数量级,预先放入真空室的坩锅内的各种膜料在电子枪产生高压、高温的电子束作用下,形成蒸气分子,按设计要求依次附着生长在光学零件基底表面。

[0013] 光控,即光学膜厚控制系统,作为真空镀膜机的关键配件,“光控”仪器根据光的干涉原理,将镀膜的光信号转换成电信号,准确识别记录光学镀膜的厚度值。

[0014] 晶控,即石英晶体振荡膜厚控制系统。“晶控”仪器根据石英晶体的振荡频率与不同膜料附着厚度(重量)成正比的原理转换成光学厚度值,也用于真空室内探测光学镀膜的几何厚度值。

[0015] 离子源,可选用考夫曼型离子源辅助沉积装置。在真空室内镀膜过程中,该装置可产生高能离子束,辅助膜料分子快速且高能地沉积在基底表面。它是提高膜层牢固度的重要手段。

[0016] 电子枪,是 e 型电子束蒸发源,是最常用的一种圆形多孔蒸发膜料的铜质坩锅,高压灯丝发射的电子束以 270° 角度打到膜料上,使膜料蒸发。

[0017] 烘烤,可以用加热烘烤装置来实现。可选用普通的电阻丝或石英管通电加热装置,用于真空室(包括镀膜基底)的温度升温。

[0018] 镀制工艺步骤包括:

(1)清洁真空室并装填膜料。在镀膜机真空室内完成大清洁后,将上述膜系设计公式中三种膜料:M 为 Al_2O_3 ,H 为 SiO_2 ,L 为 MgF_2 ,均为纯度 99.99% 的颗粒状晶体膜料,依次放入可旋转的电子枪蒸发源坩锅中,等待后面镀膜蒸发时使用。

[0019] (2)清洁被镀基底,将球罩 A 放入盛有乙醇(纯度 $\geq 99.9\%$ 的分析纯)作清洗液的超声波清洗机内,用中档位清洗 30 分钟;再换用纯度 $\geq 99.9\%$ 的分析纯丙酮清洗液清洗 30 分钟,用高纯氮气吹干,放入洁净的真空室载盘架并关门抽真空待镀。

[0020] (3)加温烘烤基底,当抽真空到 10^{-3} Pa 数量级时,开启加热烘烤装置。从 30°C 开始加温烘烤,按: $40^\circ\text{C}-5'$ 、 $50^\circ\text{C}-5'$ 、 $60^\circ\text{C}-10'$ 、 $80^\circ\text{C}-10'$ 、 $100^\circ\text{C}-10'$ 、 $120^\circ\text{C}-10'$ 、 $140^\circ\text{C}-10'$ 、 $160^\circ\text{C}-10'$ 、 $180^\circ\text{C}-10'$ 、 $200^\circ\text{C}-10'$ 、 $220^\circ\text{C}-10'$ 、 $230^\circ\text{C}-120'$ 顺序缓慢升温,可确保软晶体不炸裂,一直升到 230°C 保温 100 ~ 120 分钟,整个升温过程中,装置球罩基底的载盘按 20 转/分钟速率均匀旋转。

[0021] (4)离子源镀前轰击基底:正式镀膜前,将考夫曼型离子源辅助沉积装置的离子源参数调到:屏极电压 700 ~ 730V,束流 90 ~ 100mA,充纯度四个 9 的高纯氩气 Ar 或氧气 O_2 ,用充气和真空控制系统将真空度控制在 8.0×10^{-3} Pa ~ 9.0×10^{-3} Pa 之间,让离子源产生的离子束轰击球罩基底 20 分钟。

[0022] (5)按顺序完成膜料蒸发:根据前述膜系设计公式从第 1 到第 4 层的顺序和表格计算出的各层膜的光学厚度值开始镀膜。光学厚度值的判断以“光控”显示的各层光学厚度值为准,“晶控”显示的各层膜几何厚度值为计算光学厚度值的参考,公式各层膜前的系数是“光控”走四分之一波长极值的倍数。期间,考夫曼型离子源辅助沉积装置一直处于工作状态,参数与上述步骤(4)完全一样。在整个膜料蒸发过程中,镀膜机的真空室内真空度为 8.0×10^{-3} Pa ~ 9.0×10^{-3} Pa 之间,“电子枪”蒸发速率为: Al_2O_3 0.15 ~ 0.3nm/s, SiO_2

1 ~ 1.5nm/s, MgF_2 0.8 ~ 1.0nm/s ;基底膜片载盘工件旋转速率为 100 ~ 120 转 / 分钟。在紧接的整个镀膜过程中,保持上述离子源参数不变,一直让其产生的离子束轰击基底到镀膜完成,并且镀膜完成再继续用离子束轰击基底 7 分钟,恒温 60 分钟后从 230℃ 开始降温,即按 :220℃ -10'、200℃ -10'、180℃ -10'、160℃ -10'、140℃ -10'、120℃ -10'、100℃ -10',关闭高真空阀门停止扩散泵自然冷却到室温,缓慢降温,可确保球罩不炸裂。整个降温过程中,装置球罩基底的载盘按 20 转 / 分钟速率均匀旋转。

[0023] (6)退火处理:镀完膜的球罩在真空室自然冷却到室温后,充高纯氩气或氧气进入真空室,打开门后取出转移到普通干燥箱开始退火处理。从 40℃ 开始升温,每升温 10℃ 再恒温 10 分钟,一直升到 130℃,恒温 10 至 13 小时后开始降温,每降温 10℃ 后恒温 10 分钟,一直降到常温 40℃ 可取出检测待用。

[0024] 实施例 2

按上述表 1 中计算设计的 4 层膜各层的光学厚度值重复实验实施例 1 的方法,采用本发明的最优化膜系公式和表 1 的各层光学厚度,在镀膜工艺步骤中:

- (1) 重复实施例 1 中工艺步骤(1);
- (2) 重复实施例 1 中工艺步骤(2),只是将被镀基底换为另一个球罩 B;
- (3) 重复实施例 1 中工艺步骤(3),只是将加温烘烤基底的温度最后保温 100 分钟;
- (4) 重复实施例 1 中工艺步骤(4),参数方面在正式镀前将离子源参数调到屏极电压固定为 715V,速流固定为 90mA,充纯度四个 9 的高纯 Ar 气,将真空度控制在 8.0×10^{-3} Pa,产生的离子束轰击球罩基底表面 20 分钟;
- (5) 重复实施例 1 中工艺步骤(5),参数方面:蒸镀时真空度固定为 8.0×10^{-3} Pa,蒸发速率固定为: Al_2O_3 0.15nm/s, SiO_2 1nm/s, MgF_2 0.8nm/s,工件旋转速率固定为 100 转 / 分钟;

镀膜完成后记录各层膜实际光学厚度见表 2:

表 2 (实施例 2 实际镀制的氟铯玻璃球罩 4 层膜的光学厚度值表)

膜层序号	第一层 1.05M	第二层 3.05H	第三层 5.05L	第四层 0.55M
膜层光学厚度 (nm)	210	610	1010	110

(6) 退火处理:重复实施例 1 中工艺步骤(6),只是退火升温到 130℃ 后,固定恒温 10 小时后开始降温。

[0025] 实施例 3

按上述表 1 中计算设计的 4 层膜各层的光学厚度值重复实验实施例 1 的方法,采用本发明的最优化膜系公式和表 1 的各层光学厚度,在镀膜工艺步骤中:

- (1) 重复实施例 1 中工艺步骤(1);
- (2) 重复实施例 1 中工艺步骤(2),只是将被镀基底换为另一个球罩 C;
- (3) 重复实施例 1 中工艺步骤(3),只是将加温烘烤基底的温度最后保温 120 分钟;
- (4) 重复实施例 1 中工艺步骤(4),参数方面正式镀前将离子源参数调到屏极电压固定为 730V,速流固定为 100mA,充纯度四个 9 的高纯 O_2 气,将真空度控制在 9.0×10^{-3} Pa,产生的离子束轰击球罩基底表面 20 分钟;
- (5) 重复实施例 1 中工艺步骤(5),参数方面:蒸发速率固定为: Al_2O_3 0.3nm/s, SiO_2 1.5nm/s, MgF_2 1.0nm/s,工件旋转速率固定为 120 转 / 分钟;

镀膜完成后记录各层膜实际光学厚度见表 3:

表 3 (实施例 3 实际镀制的氟镱玻璃球罩 4 层膜的光学厚度值表)

膜层序号	第一层 1.10M	第二层 3.10H	第三层 5.10L	第四层 0.60M
膜层光学厚度 (nm)	220	620	1020	120

注 :没有取个位小数点之后的值,因精度已足够达到设计方案。

[0026] (6) 退火处理 :重复实施例 1 中工艺步骤 (6),只是退火升温到 130℃后,固定恒温 13 小时后开始降温。

[0027] 上述实施例镀制膜层的各项特性指标测试结果如下 :

(1) 在中红外光学波段的单面平均透过率为 :3.7 ~ 4.8um $T \geq 99\%$

(2) 膜层牢固度测试 :均满足光学薄膜国家标准规定的要求,并通过航空技术标准 +70 ~ -55℃ 高低温冲击实验。满足设计要求并能够适应野外和空中飞行的实际使用。