



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1792929 B

(45) 授权公告日 2012. 03. 28

(21) 申请号 200510128391. 6 0002, 0008 — 0012 段 .
US 4156622 , 1979. 05. 29, 全文 .
(22) 申请日 2005. 10. 14 H. JEHN. High temperature
solid-solubility limit and phase studies in
(30) 优先权数据 the system tantalum-oxygen. Journal of the
102004049996. 9 2004. 10. 14 DE less-common metals. 1972, 27(3), 297-309.
(73) 专利权人 默克专利股份有限公司
地址 德国达姆施塔特 审查员 刘鹏
(72) 发明人 马丁·弗里茨 乌韦·安特斯
赖纳·东布罗夫斯基
(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038
代理人 龙传红
(51) Int. Cl.
C03C 17/245(2006. 01)
C23C 16/40(2006. 01)
(56) 对比文件
CN 1346809 A, 2002. 05. 01, 全文 .
WO 2004/067463 A1, 2004. 08. 12, 全文 .
CN 1332703 A, 2002. 01. 23, 全文 .
JP 特开平 4-325669 A, 1992. 11. 16, 说明书
0002, 0008 — 0012 段 .
JP 特开平 4-325669 A, 1992. 11. 16, 说明书

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

用于生产高折射率层的汽相沉积材料

(57) 摘要

本发明涉及包含 Ta_2O_x , 其中 $x = 4.81 \sim 4.88$ 的汽相沉积材料, 这种汽相沉积材料的制备方法, 以及该材料在生产高折射率层方面的应用。

1. 由 Ta_2O_x 构成且其中 $x = 4.81 \sim 4.88$ 的气相沉积材料在生产玻璃或塑料基底上高折射率层方面的应用。
2. 根据权利要求 1 的应用, 其中 $x = 4.82$ 。
3. 根据权利要求 1 的应用, 其中所述气相沉积材料可通过混合 Ta_2O_5 和按混合物重量计 1.9 ~ 3.1% 的 Ta, 压实或悬浮、成型并随之减压烧结混合物而获得。
4. 根据权利要求 2 的应用, 其中所述气相沉积材料可通过混合 Ta_2O_5 和按混合物重量计 3% 的 Ta, 压实或悬浮、成型并随之减压烧结混合物而获得。
5. 根据权利要求 1 至 4 任一项的应用, 其特征在于其中所述气相沉积材料为片、丸或者截头圆锥。
6. 根据权利要求 1 至 4 任一项的应用, 其特征在于其中所述气相沉积材料为盘、棒或者球状。
7. 根据权利要求 1 至 4 任一项的应用, 其特征在于其中所述气相沉积材料为细粒。
8. 根据权利要求 1 至 4 任一项的应用, 其特征在于其中所述气相沉积材料为颗粒。
9. 制备玻璃或塑料基底上高折射率层的方法, 包括:
 - (a) 通过将 Ta_2O_5 和按混合物重量计 1.9 ~ 3.1% 的 Ta 混合, 将混合物压实或悬浮、成型并随之进行减压烧结制备由 Ta_2O_x 构成且其中 $x = 4.81 \sim 4.88$ 的气相沉积材料,
 - (b) 将根据 (a) 制得的气相沉积材料与需涂覆的基底一起送至真空设备中,
 - (c) 将真空设备抽真空,
 - (d) 进行加热和 / 或电子束轰击, 引起气相沉积材料蒸发。
10. 制备用于生产高折射率层的由 $Ta_2O_{4.82}$ 构成的气相沉积材料的方法, 其特征在于将 Ta_2O_5 和按混合物重量计 3% 的 Ta 混合, 将混合物压实或悬浮、成型并随之进行减压烧结。
11. 根据权利要求 9 或 10 的制备方法, 其中烧结在 1300 ~ 1800°C 温度下减压进行。
12. 根据权利要求 9 或 10 的制备方法, 其中烧结在 1400 ~ 1700°C 温度下减压进行。
13. 根据权利要求 9 或 10 的制备方法, 其中将混合物成型为片、丸、或者截头圆锥。
14. 根据权利要求 9 或 10 的制备方法, 其中将混合物成型为盘、棒或者球状。
15. 根据权利要求 9 或 10 的制备方法, 其中将混合物成型为细粒。
16. 根据权利要求 9 或 10 的制备方法, 其中将混合物成型为颗粒。

用于生产高折射率层的汽相沉积材料

[0001] 本发明涉及包含 Ta_2O_x 、其中 $x = 4.81 \sim 4.88$ 的汽相沉积材料,制备这种汽相沉积材料的方法以及该材料在生产高折射率层中的应用。

[0002] 为了保护表面或者为了获得特定的光学性质,光学元件通常被镀覆薄膜。此类光学元件是,例如,光学透镜、眼镜片、照相机镜头、双目望远镜或用于其他光学器件的光束分离器、棱镜、镜子、窗玻璃等。涂层主要是处理所述表面,通过硬化和/或提高耐化学品性来降低或防止因机械、化学或环境影响所带来的损害,但是经常地也被用来实现低反射,后者特别是用于眼镜片和照相机镜头的情况。

[0003] 在为一点上,氧化钽(V) (Ta_2O_5) 是一种已知并经常被用来生产高折射率层的材料。通常通过真空蒸发来涂覆 Ta_2O_5 层。在该方法中,首先将需要涂覆的基底和含有 Ta_2O_5 的容器放置在适当的高真空汽相沉积设备中,随后将该设备抽真空,并通过加热和/或电子束轰击导致汽相沉积物质蒸发,伴有汽相沉积材料沉淀在基底表面上而形成薄层。相应的设备和工艺都是常规的现有技术。

[0004] 上述方法中的缺点在于 Ta_2O_5 在熔化和蒸发时释放出大量的氧气。这通常发生直到形成分子式为 Ta_2O_{5-x} ,其中 $x = 0.2 \sim 0.4$ 的组成为止。确切的组成主要取决于蒸发过程中物质的温度。氧气的释放引起汽相沉积单元的压力升高,这会极大地依赖反应条件并会导致蒸发终止。

[0005] 为防止蒸发过程中压力的这种升高,通常在预处理步骤中将 Ta_2O_5 预熔化。为了这一目的,将一定量的 Ta_2O_5 放置在容器中, Ta_2O_5 在减压下熔化,并允许熔化物冷却。接着,同样为了用上述处理步骤进行预熔化,进一步将 Ta_2O_5 放置在容器中。反复进行该步骤,直到获得所需数量的用于蒸发过程的熔化材料。根据熔化温度和熔化持续的时间,所得汽相沉积材料具有的组成为 $Ta_2O_{4.6} \sim Ta_2O_{4.8}$ 。预熔化是一个昂贵且持续很久的过程,因而不适合供应相对大量的汽相沉积材料。

[0006] US4156622 公开了在太阳能电池上的 Ta_2O_5 和元素钽混合物的电子束蒸发能获得分子式为 Ta_2O_y 的钽的低价氧化物,其中 $y = 2.5 \sim 4.8$,优选 $y = 3.3 \sim 4.5$ 。

[0007] 但是,由于混合物中的局部非均一性导致各种组成的钽的低价氧化物的沉积,如果要获得均一组成的层—如果可行的话,证明上述方法是不利的。因此,采用上述方法不能实现层组成的特定控制。

[0008] JP04-325669 描述了一种 Ta 比例在 4 ~ 55% 重量百分比的 Ta_2O_5 和 Ta 的烧结混合物。这相当于分子式为 $Ta_2O_2 \sim Ta_2O_{4.6}$ 的钽的低价氧化物。获得的钽的低价氧化物通过电子束蒸发并应用于基底上。JP62-207937 公开了 Ta_2O_5 与 Ta 的比为 9:1 的 Ta_2O_5 /Ta 烧结混合物。这相当于根据分子式 $Ta_2O_{4.73}$ 的组成。

[0009] 但是,由于其汽相沉积层经常在光谱的可见区表现出吸收,采用上述组成的钽的低价氧化物被证明是不利的。这一效果是不希望的并且只能通过 400°C 左右的空气中进行后续的涂覆加热来消除。这意味着需要消耗能量进行额外的步骤,并且这还会延长所需层的生产过程。另一个避免形成吸收层的方法是采用包括在其中形成电离氧的离子或等离子支持的汽相沉积过程。所需的这些特殊方法和设备是非常复杂且昂贵的,并且为得到所

需结果还需要精确的过程控制。因而这些方法不适宜大规模的工业应用。

[0010] 大量研究表明提高汽相沉积材料中的氧含量有利于形成非吸收层。相反,过高的氧含量导致上述不希望的压力升高。因而,本发明的目的是提供能够克服这一矛盾而又无需改变现行蒸发过程的汽相沉积材料。

[0011] 利用本发明的汽相沉积材料,可以创造性地实现本发明的目的。本发明因此涉及包含 $x = 4.81 \sim 4.88$ 的 Ta_2O_x 汽相沉积材料。本发明还涉及可通过混合 Ta_2O_5 和按混合物重量计 1.9 ~ 3.1% 的 Ta、压实或悬浮、成型以及随后在减压下烧结混合物而获得的包含 $x = 4.81 \sim 4.88$ 的 Ta_2O_x 的汽相沉积材料。

[0012] 本发明还涉及一种制备本发明汽相沉积材料的方法,其中 Ta_2O_5 与按混合物重量计 1.9 ~ 3.1% 的 Ta 混合,将混合物压实或悬浮、成型并随后在减压下烧结。

[0013] 本发明同样涉及本发明的汽相沉积材料在生产高折射率层方面的应用。

[0014] 本发明的汽相沉积材料在很多方面占有优势。用来制备汽相沉积材料的 Ta_2O_5 和 Ta 的混合物在形成均匀而致密的熔体的熔化过程中表现出很好的性能。要获得均匀的涂层并且涂层的组成不发生变化,这一点尤为重要。使用本发明的汽相沉积材料,采用电子束蒸发,不需要经过其他的后处理获得了非吸收层。同时,在汽相沉积材料的蒸发中仅观察到少许的压力升高,也就是仅有少量的氧释放出来并且能简单而改善地控制和保持所需的工艺参数。在本发明的汽相沉积材料中,钽与氧的特定比例使得结合上述优点完全成为可能,因而对本发明是必要的。

[0015] 本发明的汽相沉积材料包含 Ta_2O_x , 其中 $x = 4.81 \sim 4.88$; 该汽相沉积材料优选包括 $Ta_2O_{4.82}$ 。后者可通过将 Ta_2O_5 和按混合物重量计 3% 的 Ta 混合、压实或悬浮、成型及随后在减压下烧结混合物而得到。令人惊奇地发现,这种组成的汽相沉积材料特别适合生产高折射率的非吸收层。

[0016] 在根据本发明制备上述汽相沉积材料的方法中, Ta_2O_5 和按混合物重量计 1.9 ~ 3.1% 的 Ta 混合,混合物经压实或悬浮、成型及随后在减压下烧结。为制备包含 $Ta_2O_{4.82}$ 的优选方案, Ta_2O_5 和按混合物重量计 3% 的 Ta 混合,混合物经压实或悬浮、成型及随后在减压下烧结。

[0017] 上述 Ta_2O_5 和 Ta 的混合物通过本身已知的适当压实措施压制和成型。但是,在适当的载体介质中制备混合组分的悬浮体也是可行的,该悬浮体被成型并随之被干燥。适当的载体介质为,例如水,如果需要,向其中加入诸如聚乙烯醇、甲基纤维素或聚乙二醇之类的粘合剂 (binder), 及加入任选的诸如例如润湿剂或消泡剂之类的助剂。之后,将悬浮体成型。在此,可以使用各种已知技术,如挤压、注塑或喷雾干燥。将所得成型物干燥并脱除粘合剂,例如烧尽。为了便于混合物更好的可操作性和可计量性而采用该方法。所以对混合物的形状没有要求。适宜的形状是所有那些利于简单操作和良好计量的形状,这一点特别重要,尤其是采用本发明的汽相沉积材料对基底进行连续涂覆时,为此需要补足 (topping-up) 工序。优选的形状是各种片状、丸、盘、截头圆锥、细粒或颗粒、棒或者还有球。

[0018] 随后烧结成型的混合物。烧结过程在 $1300 \sim 1800^\circ\text{C}$ 下减压进行,并且残余压力低于 1Pa, 优选的温度在 $1400 \sim 1700^\circ\text{C}$ 。

[0019] 烧结好的成型制品在存储、运输及输送到蒸发设备的过程中形状保持不变并且其组成在随后的熔化和蒸发过程是稳定的。

[0020] 本发明同样涉及汽相沉积材料在生产高折射率层方面的应用。可将本发明的汽相沉积材料涂覆在任何适当的基底上,特别是盘、棱柱、薄膜状基底,诸如由已知适当材料如各种玻璃或塑料组成的光学透镜、眼镜片和物镜及类似物。只要能将基底输送到真空设备中并且在通常的温度和压力环境下保持稳定,应用本发明的汽相沉积材料就根本不受待涂覆的基底性质、尺寸、形状、材料和表面条件方面的任何限制。但是,为提高涂覆层的密度,已经证明有利的措施是在涂覆前和涂覆过程中加热基底,以使汽相沉积材料碰撞预热的基底。根据其性质,将所用基底加热到最高 300°C。而这种方法本身是已知的。

[0021] 所用的汽相沉积过程通常是一个高真空的汽相沉积过程,其中装在适当容器(也称为蒸发坩埚或蒸发舟皿)中的汽相沉积材料与需涂覆的基底一起送至真空设备中。

[0022] 随后,将设备抽真空,进行加热和/或电子束轰击,引起汽相沉积材料的蒸发。在这一过程中,汽相沉积材料以薄层的形式沉淀在基底上。

[0023] 使用本发明的汽相沉积材料无需采用复杂的涂覆方法,例如离子轰击(离子辅助沉积,等离子辅助沉积)。这降低了设备的复杂度,从而在获得优质高折射率层的同时降低了涂覆成本。

[0024] 下面的实施例意在更详细地解释本发明,而不对其进行限制。

[0025] 实施例

[0026] 实施例 1 :汽相沉积材料的制备

[0027] 将 97wt% 的氧化钽 (Ta_2O_5) 和 3wt% 的 Ta 金属粉末加水后在球磨机中强力混合。之后,将混合物干燥并转化为粒径为 1 ~ 4mm 的颗粒。在压力低于 1×10^{-4} mbar 的真空下以 1K/min 的加热速率将颗粒在高温真空炉中加热到 1650°C,并保温 32 小时。随后,以 5K/min 的速率冷却该材料。当冷却至 25°C 后,将真空炉充满空气,并移出该材料。所得汽相沉积材料由成分为 $Ta_2O_{4.82}$ 的硬质深黑色颗粒组成。

[0028] 实施例 2 :汽相沉积材料在生产高折射率层方面的应用

[0029] 在可从商业获得的汽相沉积装置(来自 Leybold 的 L560)中装入清洁的石英基底。将实施例 1 的汽相沉积材料加入电子束蒸发装置的水冷铜制坩埚中。将汽相沉积装置抽真空至压力为 1×10^{-5} mbar。然后将基底加热温度设定在 200°C。1 小时后,基底达到约 160°C 的均匀温度。随后,通过控制阀向装置中通入氧气直至压力达到 2×10^{-4} mbar。然后将汽相沉积材料在屏蔽下熔化并加热至蒸发温度。在熔化和蒸发过程中,压力未升高且未出现熔化微滴的飞溅。随后打开屏蔽。用振动石英层厚度测量仪将沉积速率调整到 0.2nm/s。之后,物质以此汽相沉积速率蒸发,直至层厚达到 230nm。然后结束蒸发。

[0030] 汽相沉积材料涂覆层在 500nm 的折射率为 2.05。涂层均匀,即整个层厚上折射率是常数。涂层在波长大于 350nm 的可见光区不发生吸收。吸收仅在从约 300nm 至紫外光区急剧增加。