

# 光学三防膜真空制备法的研制

光学三防组

## 一、前言

光学仪器在使用和贮存过程中，一种严重的危害是光学元件遭受到，湿热、霉菌、盐雾等自然环境因素的腐蚀。多年来，对这个问题国内外光学仪器研制工作者都给予了极大的注视。为了制造具有“双防”或“三防”性能良好的光学仪器，工作者们考究了许多方法，探索了许多具有双防或三防性能的新材料，用于提高光学仪器的使用寿命。

目前，据我们了解，在光学元件上涂双防或三防膜，经常采用的是浸涂法，熏蒸法，手涂法及离心法等，这些方法都具有一定的优点，但也有一些缺点，如对大面积（0.5~1米）的均匀性问题；“难溶”材料（如氟塑料）的涂镀问题，从工艺上是难于解决的。针对这种情况，我们在“三防”研制的过程中，探索了真空法。

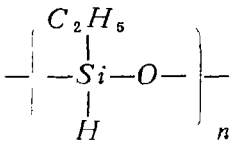
近两年来，我们采用真空镀膜法研制光学三防膜取得了一定效果。我们认为这个途径是可取的。但是，由于我们对这方面的研究工作底子还比较薄，所以结果还是初步的。

## 二、光学三防膜真空制备工艺

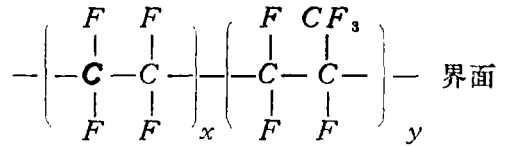
我们所用的光学三防膜材料有两种：

(1)、液态的——乙基含氢硅油；

其结构式为



(2) 固态的——聚全氟乙丙烯。  
其结构式为



表面张力16.5

蒸涂设备，我们采用了制备光学薄膜所用的一般真空镀膜机。蒸发源在真空室内的布局，如图(1)所示：

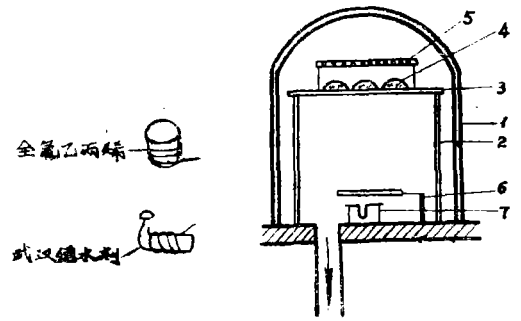


图1 真空装置示意图

- (1)钟罩 (2)支柱 (3)夹具 (4)镀件  
(5)烤帽 (6)挡板 (7)蒸发源

将蒸发材料直接装入到蒸发槽内，蒸发槽是采用自制的硬质玻璃做的。镀乙基含氢硅油，将材料装入到 $\frac{1}{3}$ 位置；如镀聚全氟乙丙烯则可装满槽子。

用沾有乙醇乙醚混合液（一般混合比为2:3）的纱布将元件擦干净放在真空室夹具上，盖罩进行抽真空，在 $2 \times 10^{-5}$ 托真空条件下进行予热。如果蒸镀乙基含氢硅油，予热到乙基含氢硅油平稳缓慢地沸腾后就可以打开挡板进行蒸镀。如果蒸镀聚全氟乙丙烯，予热到材料不排气时，即可打开挡板进行蒸镀。在蒸镀时其真空度在 $3 \sim 7 \times 10^{-5}$ 托

即可。蒸发时间为20分钟左右。然后进行加热固化（在真空室或烤箱内）加热时间从开始加温到停温（约120℃—200℃及250℃）时间为一小时左右。冷却后将元件取出，如有“余油”或者剩余附着物，可用沾有乙醇乙醚混合液的纱布擦干净即可。这样制备的薄膜，经测量其憎水角在80°~90°以上。

### 三、环境试验考验情况

#### 1. 湿热试验：

我们所使用的仪器为HF-45型化工气体腐蚀试验箱（哈尔滨理化仪器厂产）。此设备工作温度范围在30℃至40℃±2℃相对湿度95±3%。根据我们任务要求，我们将温度提高到45℃下交变温度使用，具体交变温度及湿度见表（一）

表（一）：湿热交变温度范围及时间控制表

升降情况	升降温度范围	相对湿度%	控制时间
升 温	30℃—40℃	≥85有凝露	2小时
升 温	40℃—45℃	≥85有凝露	2小时
高温高湿	45℃—45℃	95±3%	8小时
降 温	45℃—40℃	85	2小时
降 湿	40℃—30℃	85	4小时
低温高湿	30℃—30℃	95±3	6小时

注：本试验每24小时交变一次为一周期。

#### 2. 盐雾试验：

我们使用的盐务箱（国营哈尔滨理化仪器厂产）是YL-40A型离心式盐务腐蚀试验箱。

（1）海水的配制：（盐水成分）

氯化钠(NaCl) 27克/升

氯化镁(MgCl<sub>2</sub>) 无水6克/升

氯化钙(CaCl<sub>2</sub>) 无水1克/升

氯化钾(KCl) 1克/升

（2）实验条件及周期：

① 试验箱内温度：35°±2℃

② 海水温度：37°~39℃

③ 喷雾周期为每小时连续喷雾15分钟，停喷45分钟，箱内相对湿度95±3%以上。雾的粒度：1~5微米。沉降量每小时23毫克/（厘米）<sup>2</sup>。

④ 每小时观察记录一次，试验七昼夜为一个周期。

#### 3. 霉菌试验：

霉菌试验我们采用了两种方法：①“查氏法”②“悬挂法”，试验周期一般为28天，其具体条件如下：

（1）查氏琼脂培养基的配方：

硝酸钠(NaNO<sub>3</sub>) 3克

硫酸镁(MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) 0.5克

氯化钾(KCl) 0.5克

硫酸亚铁(FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)0.01克

磷酸氢二钾(K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) 1克

琼脂 15克

蔗糖 30克

蒸馏水 1000毫克

（2）湿度为95%以上恒湿液的配制：

配制恒湿液330毫升时取蒸馏水270毫升，甘油60毫升，加硫酸铜14滴（起杀菌作用）比重达1.045为标准。

（3）光学仪器中光学元件上的霉菌目前常见的主要有八种：

①黑曲霉 ②土生曲霉 ③杂色曲霉

④西氏曲霉 ⑤青霉状曲霉 ⑥阿姆斯特丹曲霉

⑦顶青霉 ⑧黄青霉

（4）用恒温箱来控制温度，其温度范围在28℃~30℃

（5）试验方法：

①查氏法：查氏琼脂培养基，是提供霉菌生长和旺盛繁殖的良好营养条件。将试验片放在用硬质玻璃（如K8）做垫片的培养基上，这样能使霉菌菌丝尽量爬上试片。通过霉菌新陈代谢过程中所产生的酶对玻璃及光学膜层的腐蚀情况来考验镀三防膜后的抗霉菌腐蚀的能力。

② 悬挂法：用鱼头夹夹好清洁处理过的试片悬挂在已接菌的查氏脂培养基上，菌孢借助于空气扩散到玻璃试片表面上。28天后观察霉菌是否生长（萌发）和腐蚀情况。

#### 四、试验结果

据我们所收集的国内外资料尚未发现采用真空法来制备乙基含氢硅油或聚全氟乙丙

烯光学三防膜。对该膜的环境试验考验的时间长短和环境试验后其质量的标准，均无参考。因此，我们只能根据自己试验室的条件进行了环境试验。实验周期初步定为湿热试验4昼夜；盐雾试验7昼夜，霉菌试验28昼夜。

经环境试验后光学膜层质量的要求：

- ① 光学玻璃不被腐蚀
- ② 光学膜层其光学性不变。

具体的试验结果见表1表2表3表4

表一 湿 热 试 验 结 果

玻 璃 牌 号 试 片 及 代 号	光 学 膜 系	三 防 膜	试 验 前 憎 水 角	试 验 后 憎 水 角	试 验 后 表 面 情 况	试 验 后 光 性
$K_9$ 1-9 1-8	$SiO_2, MgF_2$	乙基含氢硅油	90°-69°	59°-54°	膜层有轻猪皮点 玻璃无腐蚀	无变化
$K_9$ 31 32	$SiO_2, MgF_2$	聚全氟乙丙烯	94° 92°	91° 91°	无腐蚀	无变化
$K_9 \phi$ -2	$SiO_2, MgF_2$	无	无	无	双面腐蚀	基本 无本 变上 化
$LaK$ 5 16	$MgF_2$	聚全氟乙丙稀	91° 95°	82° 85°	无腐蚀	无变化
$LaK_1$ 288	$MgF_2$	乙基含氢硅油	62° 81°	无	双面腐蚀	基本 无本 变上 化
$LaK_1$ 1	$MgF_2$	无	无	无	一面腐蚀轻 一面云状腐蚀	基本 无本 变上 化
$ZF_4$ 66 67	$MgF_2$	聚全氟乙丙稀	93° 88°	81° 62°	基本上无腐蚀	基本 无本 变上 化
$ZF_4$ 318	$MgF_2$	乙基含氢硅油	86° 86°	44° 51°	轻腐蚀	基本 无本 变上 化
$ZF_4$ 62	$MgF_2$	无	无	无	双面发污腐蚀	基本 无本 变上 化
$KF_3$ 53 54	$SiO_2, MgF_2$	聚全氟乙丙稀	94° 95°	91° 89°	基本上无腐蚀	无变化
$KF_3$ 75	$SiO_2, MgF_2$	乙基含硅油	79° 90°	30° 61°	腐蚀脱膜	有变化
$KF_3$ 49	$SiO_2, MgF_2$	无	无	无	腐蚀脱膜	有变化

从表1中可知：硬质玻璃如 $K_9$ 为基底的光性膜镀上乙基含氢硅油或聚全氟乙丙稀结果都好。而软质玻璃（如 $LaK_1$ ， $ZF_4$ ，

$KF_3$ 玻璃）为基底的光性膜镀乙基含氢硅油差，镀聚全氟乙丙稀较好。凡没有镀三防膜的试片全被腐蚀或脱膜。

表二 盐 务 试 验 结 果

玻 璃 牌 号 及 试 片 代 号	三 防 膜	光 性 膜 系	试 验 前 憎 水 角	试 验 后 憎 水 角	试 验 后 的 表 面 情 况	试 验 后 光 性
$K_9$ 9 23	乙基含氢硅油	$SiO_2, MgF_2$	88°~90°	65° 73°	无腐蚀	无变化
$K_9$ 34 35	聚全氟乙丙稀	$SiO_2, MgF_2$	92°~93°	93° 93°	无腐蚀	无变化



从表三、表四可知：聚全氟乙丙烯不长霉，乙基含氢硅油基本上不提供营养物质。所以聚全氟乙丙烯和乙基含氢硅油基本上具有抗霉菌腐蚀的能力。

三防膜层的强度测定，我们采用国营318厂出品的MG—1型光学元件膜层强度测定仪。元件转速为496—648转/分，磨擦头对试片的作用力为200g，磨擦点距转盘轴心（半径）为5mm。测定结果如表五：

表五 经过环境试验后三防膜层的强度

试片号	光性膜系	三防膜系	经磨擦后表面情况
9号	$MgF_2$	聚全氟乙丙烯	3500转以上未破
8号	$MgF_2$	乙基含氢硅油	一面1500转未破 另一面800转已破
34号	$SiO_2, MgF_2$	聚全氟乙丙烯	3500转未破
29号	$SiO_2, MgF_2$	无	120转破

从表五可知：没有镀三防膜的光学膜层其强度很差，镀乙基含氢硅油强度较好，镀聚全氟乙丙烯膜层强度更好。基本上满足使用要求。

经试验前后元件的光性变化情况见图2~12。

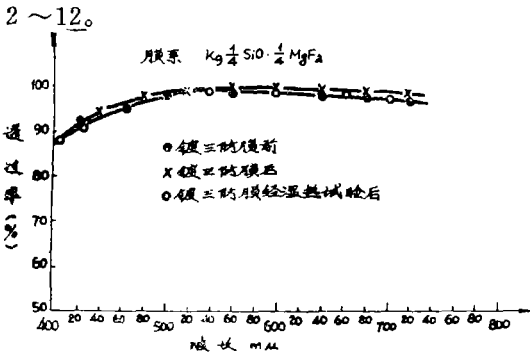


图2 湿热腐蚀试验前后的光谱曲线

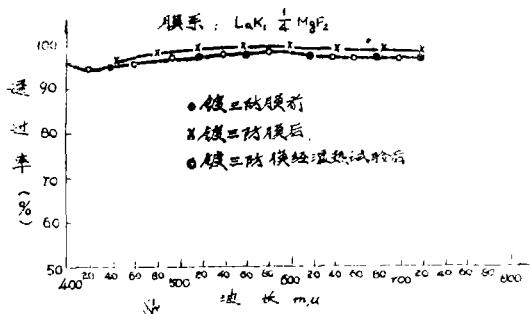


图3 湿热腐蚀试验前后的光谱曲线。

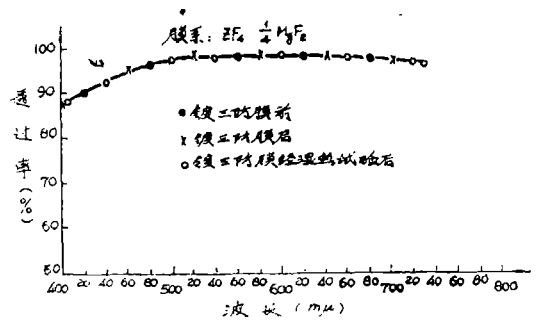


图4 湿热腐蚀试验前后的光谱曲线。

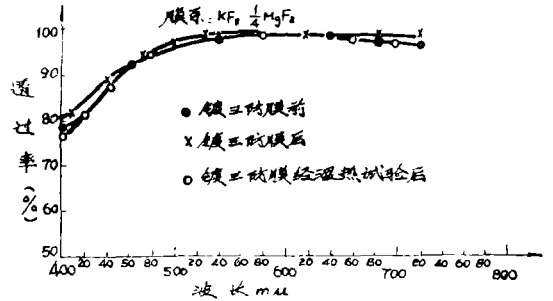


图5 湿热腐蚀试验前后的光谱曲线。

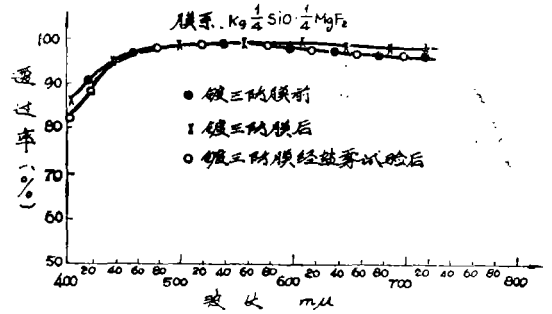


图6 盐雾腐蚀试验前后的光谱曲线。

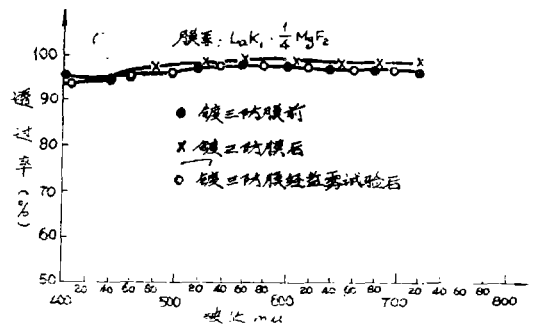


图7 盐雾腐蚀试验前后的光谱曲线。

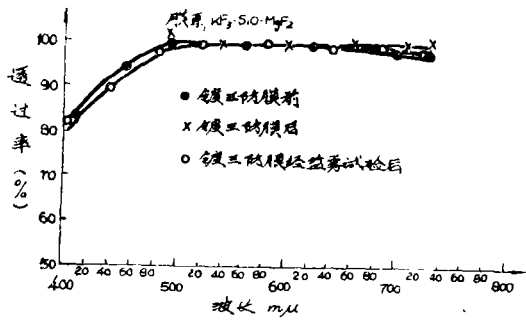


图8 盐雾腐蚀试验前后的光谱曲线。

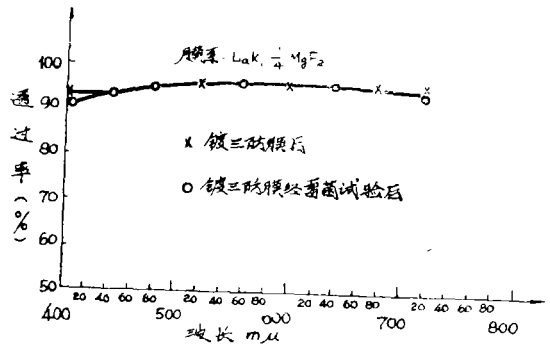


图12 霉菌试验前后的光谱曲线。

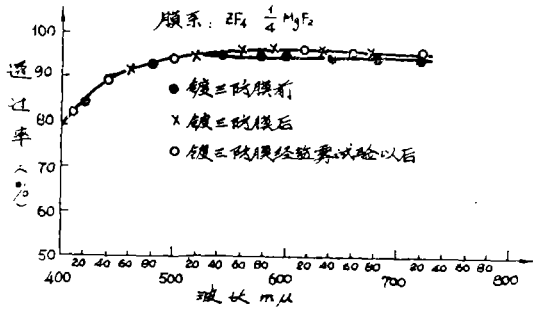


图9 盐雾腐蚀试验前后的光谱曲线。

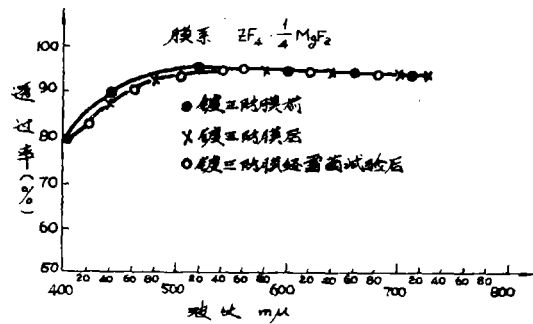


图10 霉菌试验前后的光谱曲线。

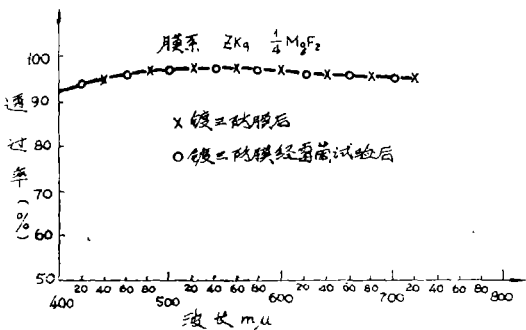


图11 霉菌试验前后的光谱曲线。

## 五、讨 论

国内外对光学元件三防膜的研究已做出大量的工作，从酸洗法、酸石腊法到镀钛酸乙脂，硅酸乙脂，又从硅烷、硅油到含氢硅烷、含氢硅油。自从全氟塑料的研究成果出世以后，人们从实践中基本掌握了全氟塑料的优越特性。曾经有人想将全氟塑料用于光学三防，但是苦于无溶剂。因此从旧观念出发用全氟塑料来获取三防膜，感到困难很多，因此便在有机硅分子中引进氟烷基基团来代替有机硅中的烷基基团，从而可以降低三防膜层的表面能量来提高三防性能。这样，含有氟烷基的有机硅化合物具有一定的溶剂，就可以按这个途径制备三防膜。1973年至今兄弟单位在这方面做了大量的研究工作、取得了一定的成绩。我们为了直接获得全氟三防膜进行了真空蒸镀法原理的实验研究，经过了大量实验研究，制备了三防性能良好的全氟三防膜。

全氟塑料到目前为止已经研究出相当多的类型，但能适用于光学元件上的种类不多，我们与兄弟所对国内能生产的全氟塑料进行了初步的筛选，确定了几种，由于任务的急需我们先采用聚全氟乙丙烯塑料。在研制阶段聚全氟乙丙烯是由兄弟所提供，目前聚全氟乙丙烯国内有生产。

目前我们镀光学膜与镀三防膜是分开镀的。从原理上来讲应该是在同一个真空室内

(下转第29页)

料，然而，它的造价却是很高的，同时在加工中亦存在着一些问题。

把回转棱镜装置于驱动系统中时，对于驱动轴的回转精度（偏心等）以及回转棱镜固定的畸变都要特殊注意。

对于高精度的回转棱镜，因为回转速度也要求高的精度，最理想的是由电机直接驱动棱镜、但是，采用一般的电机轴驱动时，即使是采用超精密的轴承，要想得到 $3''$ 以内的倾斜度是很困难的。鉴于这种情况下，驱动系统中的轴承如果采用空气轴承还是能够保障回转精度的。棱镜轴的直径以及棱镜的法兰面应按着驱动系统本身的轴承一起进行加工。由于棱镜的变形比较小，所以法兰盘的直径应尽可能做小，而且，由于所使用的法兰面不是整个的面，所以采用狭小的环状面还是有必要的。

## 5. 结 束 语

精密光学部件或者说精密光学元件，目前正在形成一个新的技术领域。对于这项技术的出现，前面仅以2~3个具体的实例予以介绍，并对其内容和技术特性等方面的问题作了简要说明。今后，对于它的产品，随着科学技术与光电技术的飞跃发展、就越发需要增加其品种了。目前日本在这个新的技术领域中的经验还不足，还需要进一步继续努力，以满足于新的要求。

此外，从另一个方面来说，这种技术不仅是对光学仪器的发展有利，而它又给更广泛的各种各样的精密技术奠定了极为有利的条件。

译自日本《画像技术》 Vol.5, 1975, p32—40.

(王历译，韩昌元，缪祥松校)

(上接第20页)

一次完成，即镀完光学膜后接着镀三防膜一锅出。前阶段我们进行了初步实验认为是可行的；这项工作，有待今后进一步通过实验来实现。

## 六、小 结

在现在的工艺条件下，乙基含氢硅油或聚全氟乙丙烯镀在单层膜 ( $MgF_2$ ) 双层膜 ( $SiO_2$ 、 $MgF_2$ 、 $TiO_2$ 、 $SiO_3$ ) 上，不改变其光学性质，经过环境实验后其光性仍然不变，光学玻璃基底也没有被腐蚀。不镀乙基含氢硅油或聚全氟乙丙烯三防膜的光学膜层，经过环境实验后基本上玻璃基底被腐蚀或者光学膜层被腐蚀，甚至脱落。特别是软质玻璃为基底的更为明显。

在目前条件下，如从乙基含氢硅油和聚

全氟乙丙烯对比来看，凡底膜为  $SiO_2$  膜层者镀乙基含氢硅油较好，凡底膜为  $MgF_2$  膜的，镀聚全氟乙丙烯较好。但底膜为  $SiO_2$  膜的镀聚全氟乙丙烯膜的潜力相当大，待今后进一步探讨。

运用真空法原理镀有机高分子膜是行之有效，虽然我们所得结果是初步的，但为光学三防膜在制备原理上提供了新的途径；在光学薄膜新材料的研制增加了新的内容。

关于膜层性质、结构、反应机理等问题待今后深入开展研究工作时逐步加以探讨。

我们镀三防膜的镀膜机是专用，因为目前对清洗的问题尚未解决但是我们所采用的三防膜材料对机械泵油，扩散泵油无影响，我们的镀膜机从1972年开始镀三防膜，至今没有清洗过一次，其真空度未见有变化，仍然很好用。(在  $1 \times 10^{-5}$  以上)。