

# 真空蒸发法制备聚全氟乙丙烯三防膜的一些条件试验与性能的关系

光学三防组

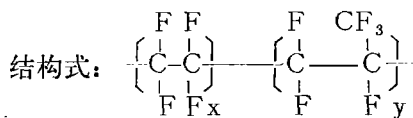
## 一、前言

目前据我们所了解，在光学元件上镀三防膜，常用的方法有浸渍法、熏蒸法、手涂法、离心法<sup>[1]</sup>以及最近的射频法<sup>[2]</sup>等。这些方法都具有一定的优点，因此，至今国内外仍然用这些方法研究出各种三防膜。我们遵照毛主席“自力更生为主，争取外援为辅，破除迷信，独立自主地干工业、干农业，干技术革命和文化革命”的教导，在研究光学三防膜的过程中探索了真空蒸镀法。另外，据我们所了解，在研究光学三防膜中，常用的材料是有机碳氢化合物、有机硅氧烷、有机氟硅烷<sup>[1]</sup>以及最近的四氟乙烯和三氟氯乙烯<sup>[2]</sup>等。这些材料（除四氟乙烯和三氟氯乙烯外）镀在硅酸盐光学玻璃上比较好，镀在氧化物膜层上（尤其镀在二氧化硅膜层上）有它的优越性，但镀在目前常用的增透膜层（即氟化镁膜层）上就显得差些，有的甚至镀不上去<sup>[1]</sup>。我们遵照毛主席“不同质的矛盾，只有用不同质的方法才能解决”的教导，探索了用真空法在氟化镁膜上蒸镀聚全氟乙丙烯材料作为三防膜。它与氟化镁膜的结合与有机硅氧烷相比是优越得多<sup>[3][4]</sup>。用真空法镀聚全氟乙丙烯三防膜的一些条件试验对三防膜性能的关系如何？尤其是固化温度与性能的关系如何？尚不够清楚。我们开展了这方面的工作，所得的结果是初步的，仅供参考。

## 二、材料、设备与操作工艺

聚全氟乙丙烯的一些物理化学性能：

药品名称：聚全氟乙丙烯。代号：FS-46



熔点：260℃~290℃

外观：白色粉末状或透明粒状。

化学稳定性：具有极高的化学稳定性，只有高温下的元素氟、碱金属以及二氟化氧、三氟化氯等能与它起作用外，其它的有机溶剂、无机酸等都与它不起作用。

我们所用的设备是北京仪器厂出品的DM-45OA型镀膜机。蒸发槽是采用石英玻璃制成的坩埚，外边用钨丝绕成电阻加热器。而FS-46装在另一个硬质玻璃制成的较小坩埚，然后将该装好FS-46的坩埚装入蒸发槽中。

操作工艺：蒸发槽装好后，用沾有乙醇乙醚混合液（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 $2 \times 10^{-6}$ 托真空的条件下进行予热，预热到材料不放气时开始进行蒸镀试验。

三防加速试验及所使用的设备见参考文献[3][4]。

## 三、试验结果

1. 蒸发温度的条件试验：我们所用的测温计是采用铂—铑热电偶。蒸发温度与憎水角关系的试验，其结果例如表（一）

从实践得知，在蒸发温度达到300℃时未发现分解发黑现象。从蒸发温度与憎水角的关系来看，蒸发温度在230℃就可得90°的憎水角，而在300℃可得90°以上的憎

水角。由此我们确定蒸发温度为 260℃~300℃ 最好，即聚全氟乙丙烯的熔点范围。

表（一）蒸发温度条件试验

蒸发温度	真空度	蒸发源电流	蒸发时间	憎水角
160℃	$3 \times 10^{-6}$ 毛	15A	26分	70°
230℃	$8 \times 10^{-5}$ 毛	18A	20分	90.
300℃	$4 \times 10^{-4}$ 毛	22.5A	20分	90°以上
300℃	$4 \times 10^{-4}$ 毛	22.5A	20分	90°以上

2. 基底温度与憎水角关系的条件试验：我们所用的基底加热器是碘钨灯。结果如表（二）

表（二）基底温度与憎水角的关系

基底温度	真空度	蒸发源电流	蒸发时间	憎水角
300℃	$2 \times 10^{-4}$ 毛	20A	20分	106°
250℃	$2 \times 10^{-4}$ 毛	20A	20分	101°
160℃	$2 \times 10^{-4}$ 毛	20A	20分	90°
140℃	$3.5 \times 10^{-4}$ 毛	22A	20分	80~90°
120℃	$2 \times 10^{-4}$ 毛	20A	20分	76°

从实践得知，基底温度达到 300℃ 时未发现有黑色分解现象。从表(二)中可看出，基底温度在 140℃~300℃ 时，憎水角可达 90° 以上。

3. 机械牢固性试验：我们的三防膜是镀在光性膜上，所以其机械牢固性与光性膜的牢固性有很大关系。从试验中得知，镀三防膜比不镀三防牢固性可提高几倍甚至几十倍，其结果如表（三）：

表（三）机械牢固性试验

光性膜	镀光性膜时基底温度	镀光性膜时的条件	未镀三防膜的转数	镀三防膜后的转数
$K_2O \cdot SiO_2$ $MgF_2$	220℃ ~190℃	打高压，清洗	900转	1400转
$K_2O \cdot MgF_2$	220℃ ~190℃	打高压，清洗	5000转	10000转
$K_2O \cdot MgF_2$	220℃ ~190℃	没打高压，没清洗	1000转 6000转	10000转
$ZBaF_2 \cdot MgF_2$	无	没打高压，没清洗	10转	20转
$K_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot Au \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$	无	打高压，清洗	5转（未加砝码）	200转（未加砝码）

4. 固化温度的条件试验：我们选择光学玻璃化学稳定性最差的  $ZBaF_2$  和  $ZK_9$  作为基底。分别做了  $ZBaF_2$  镀  $FS_{-46}$ ， $ZK_9$  先镀  $MgF_2$  后再镀  $FS_{-46}$ ； $ZK_9$  镀  $FS_{-46}$  后再镀  $MgF_2$ ，最后再镀  $FS_{-46}$  等试验片。然后将试验片进行三防加速试验。其结果见图1，图2，图3。

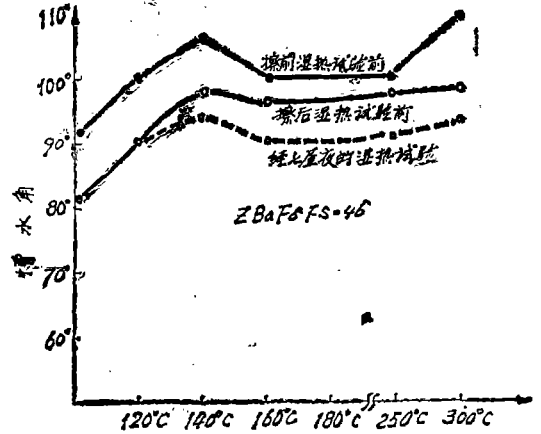


图 1

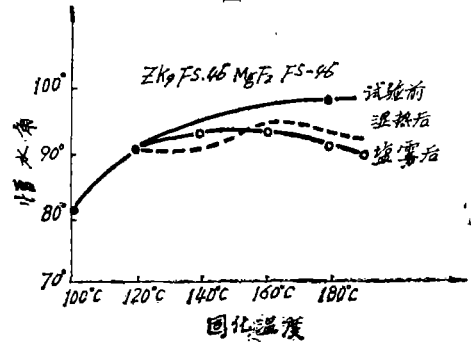


图 2

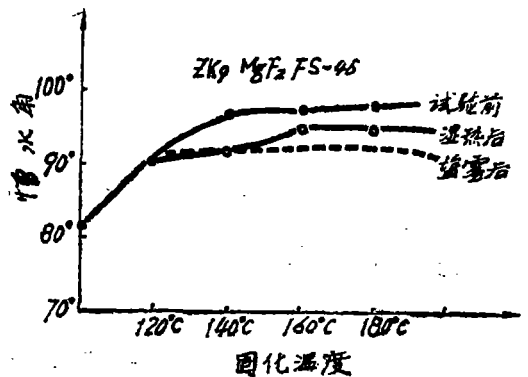


图 3

从试验中得知，当固化温度在 120℃ 以下时，其憎水角随着温度的下降而下降，到

120℃以上基本上稳定，在ZBaF<sub>2</sub>基底上镀FS-46可以镀得相当厚，其憎水角也可以达100°以上（见图1），但厚的一部分其牢固性不好，用力擦时能将较厚的部分擦掉而只剩下薄薄的一层，该层就不易擦掉，其憎水角在95°左右。另外，我们在ZBaF<sub>2</sub>基底上镀相当厚的FS-46进行光谱测定见图5、4。

玻璃上是起增透作用，其增透量相当于镀MgF<sub>2</sub>，由此可推论FS-46的折射率相当于MgF<sub>2</sub>即1.38左右。从图4、图5中还可看到，当经过用力擦试后，厚的那一部分被擦掉，其光性降到与基底相重合，其憎水角在95°左右（除基底不加温外）。

从图1—5中可知，固化温度一定要在120℃以上而不能在120℃以下，一般在140~160℃是最适合。在该固化温度下的试片经过三防加速试验后其憎水角仍然相当稳定，在90°以上。

经过上述的条件试验后，我们选定了蒸发温度为260℃~300℃，固化温度为140℃~160℃，制备了一批试片然后进行三防加速试验，试验结果见图6。从图中得知，用上述选定的条件所制备的三防膜经三防加速试验后其光性基本上不变。

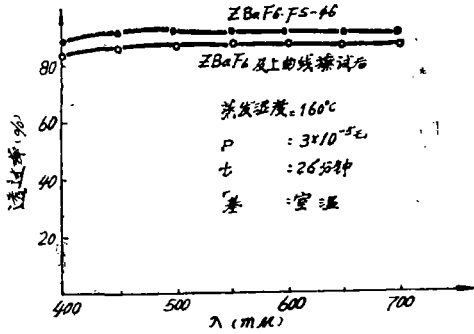


图 4

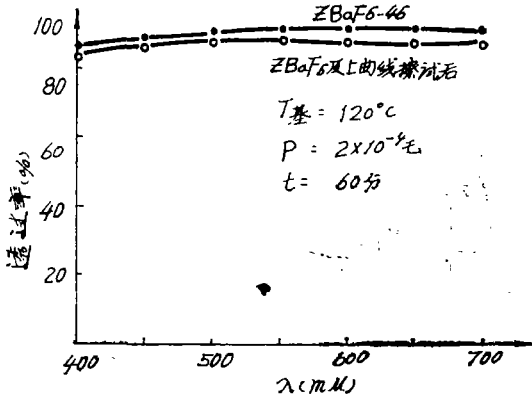


图 5

从图中可知，FS-46镀在n<sub>d</sub>为1.69的ZBaF<sub>2</sub>。

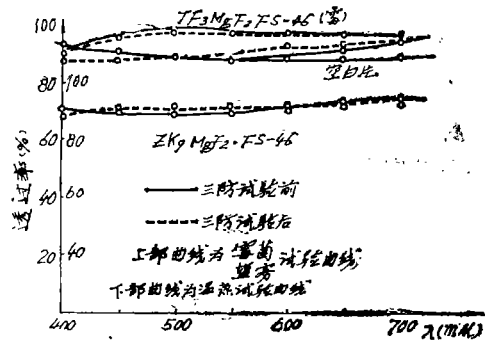


图 6

5. 红外吸收光谱：我们将FS-46镀

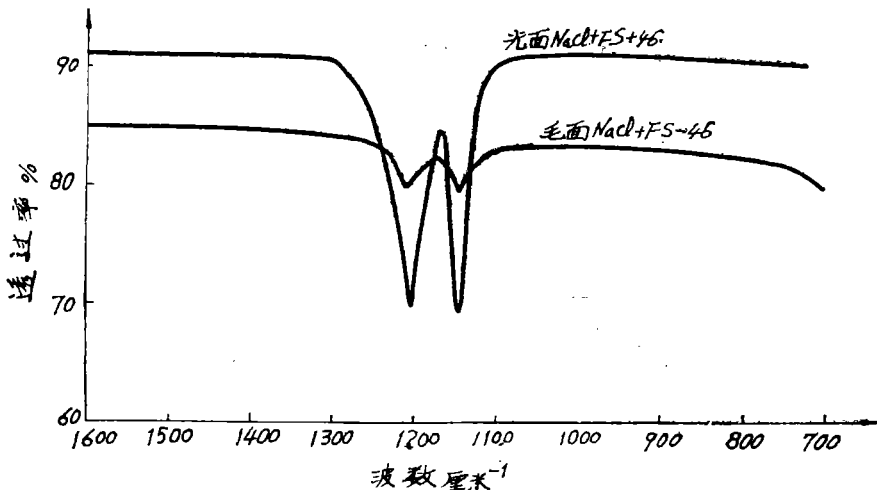


图 7 FS-46的红外吸收光谱

氯化钠晶体上进行了红外吸收光谱测定，其结果见图7。从图中可以看到，用真空法镀出的聚全氟乙丙烯在 $1210\text{cm}^{-1}$ 和 $1150^{-1}$ 左右有吸收峰，此吸收峰相当于 $\text{CF}_2$ 基团的振动谱，可知镀上去的膜层是全氟高分子。

## 四、小 结

经上述试验，我们初步得到如下结果：

1. 真空法镀 FS-46时，蒸发温度最好是在 $260^\circ\text{C}$ 到 $300^\circ\text{C}$ ，用眼睛看 FS-46料时，在该温度下可看出软化及熔化。

2. 在基底加温时进行蒸镀 FS-46，基底温度最好在 $140^\circ\text{C}$ 以上。但不能超过其分解点。

3. 固化温度必须在 $120^\circ\text{C}$ 以上，一般最好是在 $140^\circ\text{C}\sim 160^\circ\text{C}$ 。

4. 光性膜镀一层三防膜后，其机械牢固性，能提高几倍。

5. 我们所镀的 FS-46三防膜，在 $1210\text{cm}^{-1}$ 和 $1150\text{cm}^{-1}$ 左右有吸收峰。

6. 用 FS-46镀在 $n=1.7$ 的基底上可起增透作用，但厚膜部分的牢固性差。

伟大领袖毛主席教导我们：“在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。”目前我们的光学三防膜的研究是初步的，我们将在毛主席革命路线指引下，努力奋斗，研究出更好的光学三防膜，为社会主义祖国作出更大的贡献。

## 参 考 文 献

1. 防霉防雾专题文集。  
云光技术1974年第5期
2. “Combination Moisture Resistant and Antireflection Plasma Polymerized Thin Films for Optical Coatings Appl. Optics, Vol. 13, No. 8, 1974, P1844.  
译文见：光学机械，1975年第2期
3. 用手涂法在 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 为底膜镀乙基含氢硅油的实验报告
4. 光学三防膜真空制备法的研制。  
光学机械1976年第2期

(上接第36页)

## 6.0 结束语

在建立相机系统的分析/设计计算机程序中，很明显从光学和相机工程人员的输入是不可缺少的。像实际上所有计算机最佳化那样，必须特别注意为了实现进行对输出设计的估价。计算机设计的详细从光学和机械分析得来的结果将送回程序。事实上，不能想象程序会看作是完整的。

因为这程序能分析这许多情况（作为第

一次调定超过100,000），有这许多变数，程序的主要作用还是消除不包含有效解答的相机设计空间的那些区域。这允许光学和相机工程人员甚至在初步设计中，搞更多细节，因为（1）从最佳化着眼，已经限定他们的设计范围。（2）已经用计算机说明关键问题的范围

译自“Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers” Vol. 54, 1974, P. 32.

(吴桂英译)