



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 930**

51 Int. Cl.:
C23C 14/08 (2006.01)
C01G 23/04 (2006.01)
C01F 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01128949 .3**
96 Fecha de presentación : **06.12.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1219724**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.07.2002**

54 Título: **Material para la deposición de vapor para la obtención de capas ópticas de alto índice de refracción.**

30 Prioridad: **29.12.2000 DE 100 65 647**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.06.2011

73 Titular/es: **Merck Patent GmbH**
Frankfurter Strasse 250
64293 Darmstadt, DE

72 Inventor/es: **Anthes, Uwe y**
Friz, Martin

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 361 930 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material para la deposición de vapor para la obtención de capas ópticas de alto índice de refracción

La presente invención comprende un material para la deposición de vapor para la obtención de capas ópticas de alto índice de refracción, de óxido de titanio, titanio y óxido de lantano al vacío y un procedimiento para la obtención del material para la deposición de vapor.

Las capas de óxido se utilizan en gran medida en la técnica, especialmente, en la óptica, como capas de protección o para fines de función óptica. Sirven como protección contra la corrosión y el daño mecánico, o para el tratamiento antirreflexión de componentes ópticos e instrumentos, como lentes, espejos, prismas, objetivos y similares. Además, las capas de óxido se utilizan para la fabricación de capas ópticas de un índice de refracción alto, medio y bajo, para el incremento o la reducción de la reflexión. Las áreas de aplicación más importantes son la fabricación de capas antirreflectantes en lentes de gafas, así como en lentes para objetivos de cámaras, para anteojos y para componentes ópticos de elementos de construcción ópticos y para la técnica láser. Otras utilizaciones son la obtención de capas con un determinado índice de refracción y/o determinadas características de absorción óptica, por ejemplo, para espejos de interferencia, divisores de haz, espejos de luz fría y filtros de protección térmica.

Por la memoria DE 42 08 811 A1 se conoce un material para la deposición de vapor para la obtención de capas ópticas de alto índice de refracción a través de la deposición de vapor de sustratos por alto vacío. En el caso del material, se trata de un compuesto de la fórmula de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_{7-x}$ en donde $x = 0,3$ a $0,7$. Se trata, sobre todo, de un compuesto de la fórmula $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_{6,5}$. Dichos materiales para la deposición de vapor se obtienen de modo que los óxidos de lantano y titanio, así como el titanio metálico, son mezclados en una proporción estequiométrica correspondiente y sinterizados en alto vacío por debajo de su temperatura de fusión.

Por la memoria DE-PS 1 228 489 se conoce un procedimiento para la elaboración de capas de óxido delgadas, en el rango de longitudes de onda visibles, prácticamente libres de absorción, con fines ópticos, especialmente, sobre bases de vidrio, a través de la deposición de vapor de sustancias oxídicas y/o oxidables en vacío. La deposición de vapor puede llevarse a cabo, eventualmente, en presencia de una atmósfera oxidante. Con las sustancias oxídicas y/u oxidantes se efectúa la deposición de vapor de uno o múltiples elementos y/u óxidos del conjunto de tierras raras, inclusive itrio, lantano y cerio. A su vez, las sustancias iniciales son sometidas a deposición de vapor como mezcla o separadas entre sí. Como sustancias oxídicas y/u oxidables se utilizan, entre otros, titanio y/u óxido de titanio.

Para la fabricación de capas con un alto índice de refracción, que presentan un índice de refracción óptico de un valor aproximado de 2, la selección de materias primas adecuadas es muy limitada. Como material inicial para ello se puede utilizar, principalmente, los óxidos de titanio, circonio, hafnio y tantalio así como sus sistemas de mezcla. Un material inicial preferido para capas de alto índice de refracción es el dióxido de titanio.

En el estado actual de la técnica se utilizan, además de óxido de titanio, los compuestos como óxido de tantalio, óxido de circonio, óxido de hafnio y sulfuro de zinc, y mezclas de óxidos, por ejemplo, óxido de circonio y óxido de titanio, óxido de titanio y óxido de praseodimio y óxido de titanio y óxido de lantano.

La ventaja de estas sustancias es que, por ejemplo, el dióxido de titanio presenta un elevado índice de refracción, y los óxidos de hafnio y de zinc, una absorción reducida. Las desventajas de dichas sustancias conocidas son la fuerte formación de gas y las salpicaduras de los óxidos de titanio, la absorción relativamente elevada del óxido de tantalio Ta_2O_5 , en el caso de una mezcla de óxido de titanio y óxido de praseodimio, así como de la fundición incompleta de óxido de circonio, dióxido de hafnio y una mezcla de óxido de circonio y óxido de titanio, pero también la dureza reducida de, por ejemplo, el sulfuro de zinc. En el caso de una mezcla de óxido de titanio y óxido de lantano se obtienen las ventajas de una absorción reducida, ausencia de formación de gas y de salpicaduras así como una fundición relativamente buena. Sin embargo, el índice de refracción de dicha mezcla es notablemente inferior que en el óxido de titanio y el sulfuro de zinc. En lo que respecta al procesamiento práctico, también es una desventaja el hecho de que dichas sustancias presentan elevados puntos de fundición y de ebullición, que además son relativamente próximos entre sí. Para garantizar una tasa de deposición de vapor uniforme y suficiente, es necesario que el material para la deposición de vapor sea fundido por completo antes de comenzar una deposición sensible. Dicha condición es necesaria para que en los objetos a someter a la deposición se formen capas homogéneas y de grosor regular. En el caso de los óxidos de circonio y de hafnio, así como en el caso de sistemas de mezcla de titanio y circonio, éste no es el caso, debido a condiciones prácticas de aplicación. Las sustancias mencionadas no se funden o no se funden por completo en las condiciones de trabajo habituales, en general, es difícil someterlas a la deposición por vapor y se producen oscilaciones en el grosor de las capas aplicadas por deposición. En el estado actual de la técnica, se desea reducir el punto de fundición de las materia primas mediante aditivos adecuados, en donde dichos aditivos sirve, además, para variar el índice de refracción en las capas obtenidas dentro de determinados límites y regularlo adecuadamente. La selección de los aditivos adecuados para estos fines está limitada por la necesidad de libertad de absorción. Por ello, sólo se pueden utilizar como aditivos correspondientes

aquellos óxidos de metal que no presenten absorción en el rango espectral visible, hasta casi el rango de longitud de onda de UV.

Como material inicial, los óxidos mencionados no presentan absorción, o presentan sólo una absorción reducida en el rango de longitud de onda visible, lo cual es el requisito básico para la correspondiente aplicación óptica. Sin embargo, en el caso de la deposición de vapor de alto vacío se produce una pérdida de oxígeno y la precipitación de capas de óxido de titanio subestequiométricas en relación al tenor de oxígeno. Esto significa que sin una medida de precaución especial, la fabricación de capas delgadas por deposición de vapor con estos materiales provoca capas con una absorción elevada en el área visible. Acorde a la memoria mencionada, DE-PS 1 228 489, este problema se resuelve de manera tal que la evaporación se lleva a cabo en un vacío con cierta presión restante de oxígeno de $5 \cdot 10^{-5}$ a $5 \cdot 10^{-4}$ mbar, es decir, se regula una atmósfera oxidante. Otra posibilidad para resolver este problema consiste en someter las capas obtenidas a un templado posterior en oxígeno u aire.

Aunque a través de la selección adecuada de sustancias adicionales o la selección de correspondientes mezclas de sustancias se puedan resolver los problemas mencionados, en sí no se debe preferir la utilización de sistemas mixtos en la técnica de deposición de vapor al vacío. El motivo es que los sistemas mixtos en general se evaporan de manera incongruente, es decir, modifican su composición durante el transcurso del proceso de evaporación, y se modifica correspondientemente la composición de las capas precipitadas. Esto se puede evitar si los sistemas de mezclas consisten en compuestos químicos discretos que se evaporan sin modificar la sustancia y se condensan nuevamente.

Es objeto de la presente invención presentar un material para la deposición de vapor del tipo descrito al comienzo, a partir del cual se puedan obtener capas ópticas con el mayor índice de refracción posible y una baja absorción, en donde el material para la deposición de vapor presente un buen comportamiento de fundición y evaporación y se pueda evaporar prácticamente sin emisión de gases ni salpicaduras.

El objeto se logra, acorde a la invención, gracias a que el material es una mezcla sinterizada de 58,9 % en peso de óxido de lantano, 37,9 % en peso de dióxido de titanio y 3,2 % en peso de titanio en relación al peso total de la mezcla.

En la configuración de la invención, la proporción de dióxido de titanio TiO_2 respecto del titanio determina la estequiometría en relación al oxígeno en el óxido de titanio TiO_x en $x = 1,75$. A su vez, la relación en peso entre óxido de titanio y óxido de lantano se puede determinar agregando óxido de lantano a la mezcla de dióxido de titanio y titanio. Gracias a la sinterización en vacío se garantiza que no se mezcle la estequiometría de la mezcla en relación al oxígeno. El material para la deposición de vapor acorde a la invención presenta, en comparación con el compuesto básico de composición estequiométrica exacta, titanato de lantano, un déficit de oxígeno en el marco de la definición de la fórmula mencionada anteriormente. A través de una regulación adecuada del déficit de oxígeno en el material para la deposición de vapor acorde a la invención, por un lado, durante la evaporación al vacío no se presentan otras emisiones de oxígeno que provocarían salpicaduras indeseadas del material para la deposición de vapor fundido. Por otro lado, déficit de oxígeno se halla en un rango tal que bajo las condiciones usuales de trabajo en la técnica de evaporación al vacío se forman sin más capas libres de absorción. Se han realizado pruebas que demostraron que ya agregando una cantidad relativamente reducida de óxido de lantano se puede mejorar el comportamiento durante la fundición y evaporación. La mezcla acorde a la invención puede ser fundida y evaporada gracias a la regulación de una estequiometría óptima, en relación al oxígeno, sin salpicaduras y sin emisiones de gases, en un dispositivo de evaporación de haz de electrones. En este caso, podemos observar que las características ópticas de las capas obtenidas apenas son influenciadas por las variaciones de la presión de oxígeno durante la evaporación al vacío. En comparación con ello, en el caso del óxido de titanio(IV) TiO_2 y también en el caso de los subóxidos de titanio, como $TiO_{1,7}$, Ti_3O_5 o Ti_4O_7 no se pueden evitar del todo las salpicaduras durante la fundición. El índice de refracción de las capas obtenidas con el material para la deposición de vapor acorde a la invención sólo es algo más bajo que en el caso de capas de óxido de titanio puro. Sobre todo el índice de refracción es considerablemente mayor que en el caso de capas de óxido de tantalio, óxido de circonio, óxido de hafnio o de mezclas de óxidos, como óxido de circonio y óxido de titanio, óxido de titanio y óxido de praseodimio y óxido de titanio y óxido de lantano. Gracias al buen comportamiento de fundición, es posible regular y mantener una superficie de fundición plana para la evaporación del material para la deposición de vapor. De esta manera, se puede ajustar una distribución regular y reproducible del grosor de capas en los sustratos a revestir. Esto es muy difícil, o imposible, especialmente, en el caso de la implementación de materiales que no presentan una buena fundición, por ejemplo, óxido de hafnio, óxido de circonio, una mezcla de óxido de circonio y óxido de titanio.

En el marco del objeto de la invención se desea presentar, además, un procedimiento que posibilite obtener material para la deposición de vapor que puedan ser procesados sin salpicaduras ni emanación de gases, para obtener capas ópticas con un elevado índice de refracción. Esto se logra de manera tal que una mezcla de dióxido de titanio, titanio y óxido de lantano con la siguiente composición 58,9 % en peso de óxido de lantano, 37,9 % en peso de dióxido de titanio y 3,2 % en peso de titanio en relación al peso total de la mezcla, es mezclada homogéneamente, granulada hasta alcanzar un tamaño de grano de 1 a 4 mm, o comprimida y posteriormente sinterizada al vacío. En

la ejecución del procedimiento, la sinterización se lleva a cabo en un vacío de 1×10^{-4} mbar a una temperatura de 1500 a 1600 °C durante un periodo de tiempo de 5,5 a 6,5 horas.

Además, se desea presentar un procedimiento que posibilite que, a partir del material para la deposición de vapor, se puedan obtener capas ópticas con un elevado índice de refracción y una amplia libertad de absorción. Esto se logra gracias a que los sustratos a revestir son limpiados, secados y dispuestos sobre dispositivos de soporte de sustrato en una instalación de deposición de vapor, porque la instalación de deposición de vapor se evacua a 1×10^{-5} mbar, los sustratos se calientan a entre 280 y 310 °C, se ingresa el oxígeno en la instalación de deposición de vapor hasta alcanzar una presión de 1 a 2×10^{-4} mbar, porque el material para la deposición de vapor se fundido en un dispositivo evaporador de haz de electrones, cerrado por una pantalla, que pertenece a la instalación de deposición de vapor, y es calentado a su temperatura de evaporación, de aproximadamente 2200 a 2300 °C y porque tras la apertura de la pantalla, los sustratos son revestidos con el material para la deposición de vapor hasta alcanzar un grosor predeterminado. En ese caso, a partir del material para la deposición de vapor se obtienen capas ópticas con un índice de refracción de 2,15 a 2,25, especialmente, de 2,20, para una longitud de onda de 500 nm. Dichas capas ópticas están muy difundidas y tienen una amplia aplicación como capas antirreflejo de lentes de gafas, lentes para instrumental óptico, componentes ópticos de construcción para la técnica láser, así como capas con un elevado índice de refracción predeterminado y/o características absorción óptica para divisores de haz, espejos de interferencia, espejos de luz fría y filtros de protección térmica.

Con el material para la deposición de vapor acorde a la invención se pueden aplicar capas delgadas y homogéneas de grosor regular sobre sustratos adecuados, adherentes y resistentes, en gran medida, contra influencias mecánicas y químicas. Como ya hemos mencionado, dichas las capas presentan un alto índice de refracción y, en general, presentan una elevada transmisión en un rango de longitud de onda de casi el UV, que es, aproximadamente, de una longitud de onda de 360 nm en el área visible, hasta casi el infrarrojo, con una longitud de onda de, aproximadamente, 7000 nm. En el rango de longitud de onda visible, dichas capas ópticas están bastante libres de absorción.

A continuación, se comenta en detalle la invención a partir de de un ejemplo.

Ejemplo 1

Una mezcla de 58,9 % en peso de óxido de lantano, 37,9 % en peso de dióxido de titanio y 3,2 % en peso de titanio se mezcla en forma homogénea, se granula hasta alcanzar un tamaño de grano de, aproximadamente 1 - 4 mm y se sinteriza en vacío a, aproximadamente, 1500 °C durante 6 horas. El producto sinterizado es de un color negro intenso.

Para la obtención de capas ópticas el producto sinterizado es vertido en un crisol de molibdeno de una instalación de deposición de vapor y se utiliza el dispositivo evaporador de haz de electrones. Los sustratos a revestir, por ejemplo, cristales de vidrio cuarzoso con un diámetro de 25 mm y un espesor de 1mm, se limpian y secan y se fijan en un soporte del sustrato en la instalación de deposición de vapor. En el caso de la instalación de deposición de vapor, se trata de una instalación conocida en el estado actual de la técnica que no está representada en ningún gráfico ni se describe en detalla. Tras la evacuación, hasta alcanzar una presión de 1×10^{-5} mbar, los sustratos son calentados hasta alcanzar una temperatura de, aproximadamente, 300 °C. Entonces a la instalación de deposición de vapor se hace ingresar oxígeno a través de una válvula de regulación hasta alcanzar una presión de 1 a 2×10^{-4} mbar. El material para la deposición de vapor se funde bajo una pantalla del dispositivo evaporador de haz de electrones, y se lleva a una temperatura de evaporación de 2200 °C. Tan pronto como se alcanza dicha temperatura de evaporación, se abre la pantalla y los sustratos se revisten con una capa óptica del espesor deseado. Tras la refrigeración, los sustratos revestidos se extraen de la instalación de deposición de vapor. Se determinó la transmisión de las capas con un fotómetro espectral. En el desarrollo de la transmisión se determinó el índice de refracción de 2,20 con una longitud de onda de 500 nm. El grosor de la capa fue de 267 nm.

45

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material para la deposición de vapor para la obtención de capas ópticas de un alto índice de refracción, de dióxido de titanio, titanio y óxido de lantano en vacío, **caracterizado** porque se trata de una mezcla sinterizada de 58,9 % en peso de óxido de lantano, 37,9 % en peso de dióxido de titanio y 3,2 % en peso de titanio en relación al peso total de la mezcla.
2. Material para la deposición de vapor acorde a la reivindicación 1, **caracterizado porque** la mezcla contiene partículas con un tamaño de grano de 1 a 4 mm.
- 10 3. Procedimiento para la obtención de material para la deposición de vapor, acorde a las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** una mezcla de dióxido de titanio, titanio y óxido de lantano con la siguiente composición: 58,9 % en peso de óxido de lantano, 37,9 % en peso de dióxido de titanio y 3,2 % en peso de titanio en relación al peso total de la mezcla, es mezclada homogéneamente, granulada hasta alcanzar un tamaño de grano de 1 a 4 mm o comprimida y posteriormente sinterizada al vacío.
- 15 4. Procedimiento acorde a la reivindicación 3, **caracterizado porque** la sinterización se lleva a cabo en un vacío de 10^{-4} mbar a una temperatura de 1500 a 1600 °C durante un periodo de tiempo de 5,5 a 6,5 horas.
- 20 5. Procedimiento para la obtención de capas ópticas a partir del material para la deposición de vapor acorde a las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** los sustratos a revestir son limpiados, secados y dispuestos sobre dispositivos de soporte de sustrato en una instalación de deposición de vapor, porque la instalación de deposición de vapor se evacua a 1×10^{-5} mbar, los sustratos se calientan a entre 280 y 310 °C, se ingresa el oxígeno en la instalación de deposición de vapor hasta alcanzar una presión de 1 a 2×10^{-4} mbar, porque el material para la deposición de vapor es fundido en un dispositivo evaporador de haz de electrones, cerrado por una pantalla, que pertenece a la instalación de deposición de vapor, y es calentado a su temperatura de evaporación, de aproximadamente 2200 a 2300 °C y porque tras la apertura de la pantalla, los sustratos son revestidos con el material para la deposición de vapor hasta alcanzar un grosor predeterminado.
- 25 6. Utilización de las capas ópticas obtenidas acorde a la reivindicación 5, como capas antirreflejo de lentes de gafas, lentes para instrumental óptico, componentes ópticos de construcción para la técnica láser, así como capas con un elevado índice de refracción predeterminado y/o características absorción óptica para divisores de haz, espejos de interferencia, espejos de luz fría y filtros de protección térmica.