

紫外光通信滤光膜的研制

沈 羿 刘冬梅 付秀华 王海燕 于远航

(长春理工大学光电工程学院, 吉林, 长春 130022)

摘要 紫外光通信作为一种新型通信手段,以其保密性高、抗干扰能力强等优点在军事领域得到越来越广泛的重视。为满足紫外光通信系统的要求,在 $\phi 210$ mm 的石英基底上,制备了 254 nm,反射率大于 95%,280~600 nm 平均透射率大于 98% 并满足角度 $12^\circ \sim 30^\circ$ 的滤光膜。通过对几种常见紫外材料进行对比研究,选定 HfO_2 和 MgF_2 作为高低折射率材料。以膜系设计理论为基础,通过膜堆的叠加来展宽反射带,结合针法优化,设计出滤光膜的膜系。在薄膜制备中,通过优化各项工艺参数减少了吸收,使用离子辅助沉积提高了成膜质量,并通过对工艺参数重复性的精确控制,提高了膜厚的控制精度。实验结果显示制备的滤光膜满足要求。

关键词 薄膜;紫外滤光膜;电子束蒸发;离子辅助

中图分类号 O484;TN929.1 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201138.1207005

Research and Preparation of the Ultraviolet Communication Filters

Shen Yi Liu Dongmei Fu Xiuhua Wang Haiyan Yu Yuanhang

(College of Opto-Electronic Engineering, Changchun University of Science and Technology,
Changchun, Jilin 130022, China)

Abstract Ultraviolet communication as a new means of communication receives extensive attention increasingly with its high secrecy, strong anti-interference ability, and other advantages in terms of military. To meet the requirement of ultraviolet communication system, the coatings on a diameter of 210 mm quartz substrates are made to meet the following characteristics; the reflectance at 254 nm is greater than 95% while the average transmittance in 280~600 nm is greater than 98%, which can also applies to angle range from 12° to 30° meanwhile. Through the comparative study on several kinds of the common materials used in ultraviolet areas, HfO_2 and MgF_2 are selected as the high and low refractive index materials. The film stack is got through the film pile being stacked based on the theory of the design, combining with the needle optimization, and designing the filter of the film. In the preparation of the film, the absorption is reduced by optimizing the parameters, and also the quality improved with ion-assisted deposition used, the film thickness control accuracy is improved by means of the repeatability of parameters accurately control. The results show that the preparation of filter meets the requirements well.

Key words thin films; ultraviolet filters; electron beam evaporation; ion-assisted

OCIS codes 310.1860; 310.6805; 310.6860; 060.4510

1 引 言

近年来紫外光学发展迅速,广泛应用于紫外固化、紫外防护、紫外成像技术、紫外侦查^[1]、紫外测距、紫外告警系统等方面。但由于紫外材料相对较少,绝大部分材料吸收较大,并且紫外膜系的各层厚度均较薄,厚度变化对光谱曲线影响非常敏感,从而

导致此波段光学薄膜的制备相对较难,因此紫外波段的高稳定性光学薄膜的研制愈发重要和紧迫。

在紫外光通信中,可以通过加入滤光镜的方法,减少光信号的衰减并消除其他信号干扰,以增强紫外光信号。以往紫外反射镜的镀制常用金属外加镀保护层的方法,但采用此方法吸收较大,反射率较低

收稿日期: 2011-07-28; 收到修改稿日期: 2011-09-07

基金项目: 紫外技术项目(51317020103)资助课题。

作者简介: 沈 羿(1987—),女,硕士研究生,主要从事光学薄膜技术等方面的研究。E-mail: sylgg_06@163.com

导师简介: 刘冬梅(1970—),女,副教授,硕士生导师,主要从事光学薄膜、光学信息处理等方面的研究。

E-mail: sjx8811@sohu.com

(平均达 80%)^[2]。而介质膜相对吸收较小,且拥有较宽的透明区域,故本文选用全介质膜来制备,通过膜系的设计,以及在制备过程中优化各项工艺参数,使用离子源辅助沉积,同时提高工艺参数重复性,制备了满足紫外光通信系统使用要求的紫外滤光膜。

2 材料的选择与膜系设计

2.1 材料的选择

选择材料时要综合考虑材料的折射率、透明区域、材料吸收、应力匹配以及成膜牢固性等因素。而在紫外波段可用的材料非常少,主要有 HfO₂、Al₂O₃、LaF₃、MgF₂、NdF₃、GdF₃、AlF₃ 等^[3]。通过大量实验及测试分析,并综合考虑材料本身的特性即材料之间的匹配以及制备的工艺条件、稳定性等,选用 HfO₂ 作为高折射率材料,选用 MgF₂ 作为低折射率材料,基底材料为紫外石英玻璃。

HfO₂ 是一种性能很好的高折射率材料,从紫外到红外有着较宽的透明区域(0.22~12 μm)。较高的折射率^[4]和较低的消光系数,以及较高的激光损伤阈值^[5],化学、物理性能稳定,耐腐蚀性强。用电子枪蒸发可获得致密的高硬度氧化铪膜层,且与石英玻璃、CaF₂ 晶体有着较强的附着力。但在自然界,由于铪与铪伴生,并且二者的化学性能非常接近,从而影响了 HfO₂ 材料的纯度,进而影响了其成膜的质量和性能,特别在紫外波段,影响尤为显著^[6]。

MgF₂ 是一种常见的低折射率材料,本身有高的张应力,故膜层较厚时会产生龟裂现象,而这种张应力是由于薄膜生长过程中结构的不完善及薄膜本身污染造成的^[7]。

2.2 膜系的设计

2.2.1 材料折射率的确定

由于材料本身存在着一定的色散与吸收,即不同波长对应的折射率不同,尤其是在紫外波段。为避免折射率的不准确导致测试曲线与设计曲线之间存在的差异,因此在设计膜系前应首先进行材料折射率的确定。

镀制 3 个 λ/4 光学厚度的 HfO₂ 或 MgF₂,经多次实验选定真空度为 2.5 × 10⁻³ Pa,烘烤温度为 310 ℃,分别测试其光谱曲线,利用 Cauchy 公式进行曲线拟合得到材料不同波长的折射率,其数学表示式为

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2}, \quad (1)$$

式中 A_n, B_n 为拟合参量。材料的折射率色散分布曲线如图 1 所示。

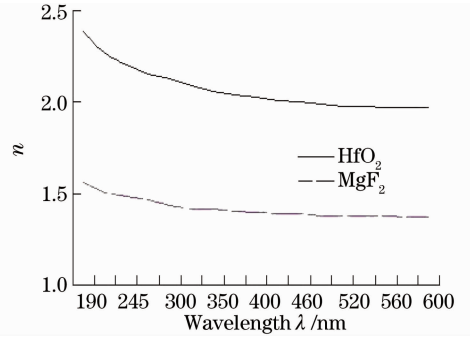


图 1 HfO₂ 和 MgF₂ 的折射率色散分布曲线

Fig. 1 Distribution curves of the refractive index of HfO₂ and MgF₂

将此两种材料的折射率数值及工艺参数与文献^[8,9]加以对比,数据如表 1 所示,其中第 3 组数据表示本实验数据。从实验结果可以看出,HfO₂ 的折射率数值相对较高,而 MgF₂ 的相对较低,这说明温度、真空度的升高对材料的折射率有好的影响。

表 1 材料的折射率对比

Table 1 Refractive index comparison of material

	Refractive index of 248 nm	Refractive index of 254 nm	Temperature / ℃	Vacuum degree / (10 ⁻³ Pa)	
HfO ₂	1	2.12	—	200	4.0
	2	—	2.097	300	3.0
	3	2.19	2.168	310	2.5
MgF ₂	1	1.485	—	100	1.0
	2	—	1.473	300	3.0
	3	1.480	1.472	310	2.5

2.2.2 膜系的确定

膜系设计应考虑以下几项因素:1)满足薄膜的光学性能;2)尽量减少膜的层数以减少镀制过程中膜层的累积误差;3)每层厚度尽可能均匀;4)避免膜层过薄导致厚度难以精确控制;5)避免单层膜偏厚导致应力过大造成脱膜现象^[10]。

采用基础膜系为(G|(H/2 L H/2)^s|Air),其中 H 为 HfO₂, L 为 MgF₂。由于该滤光膜应用于 12°~30° 的入射角变化范围,薄膜的有效厚度 n_jd_jcos θ_j 将随着角度发生改变,故中心波长将向短波移动^[11,12]。而 s 分量(垂直于入射面的振动分量)与 p 分量(平行于入射面的振动分量)的有效折射率分别为 η_s = ncos θ, η_p = n/cos θ,即出现偏振分离,其表达式为

$$\Delta g = \frac{2}{\pi} \arcsin\left(\frac{\eta_H - \eta_L}{\eta_H + \eta_L}\right), \quad (2)$$

$$\left(\frac{\eta_H}{\eta_L}\right)_p = \frac{n_H \cos \theta_L}{n_L \cos \theta_H}, \quad (3)$$

$$\left(\frac{\eta_H}{\eta_L}\right)_s = \frac{n_H \cos \theta_H}{n_L \cos \theta_L}, \quad (4)$$

在(2)~(4)式中, Δg 为截止半宽度, η_H/η_L 为有效折射率的比值, θ 为入射角。通过计算, 可知当入射角为 12° 时偏振效应并不明显, 但入射角增大为 30° 时偏振效应则十分显著。通过增加 H 层厚度虽然能够适当减少偏振效应, 但其反射带宽度将会随之变窄^[13], 两者存在一定的抑制关系。若采用多组膜堆叠加的方式展宽反射带以减少偏振效应带来的影响, 又会导致薄膜整体厚度增加, 从而引发成膜不牢固、吸收增加等问题。综合考虑各因素, 最终采用两组膜堆叠加的方法, 一方面可以适度增加反射带宽度, 满足滤光膜要求(叠加前反射带宽度为 25 nm, 叠加后的带宽为 37 nm), 另一方面又可在一定程度上控制厚度(总膜厚为 $1 \mu\text{m}$), 减少制备的难度。

利用膜系设计软件对基础膜系进行针法优化, 得到非周期膜系(G | 0.338H 1.004L 0.762H 0.864L 1.076H 0.82L 0.998H 1.051L 0.837H 1.058L 1.011H 0.879L 1.033H 1.051L 0.84H 1.049L 1.076H 0.807L 1.044H 1.1L 0.796H 0.91L 1.345H 0.484L 1.082H 1.876L | Air), 设计波长 $\lambda = 250 \text{ nm}$, 设计曲线如图 2 所示。

由图 2 可知, 设计曲线在 $12^\circ \sim 30^\circ$ 均满足 254 nm 处反射率小于 1%, 280~600 nm 平均透射率大于 95.3%。为满足设计要求, 提高 280~600 nm 波段的透射率, 需在基片另一面镀制增透膜, 设计结果显示此波段的平均透射率从理论上可以提高至 99%, 设计曲线如图 3 所示。

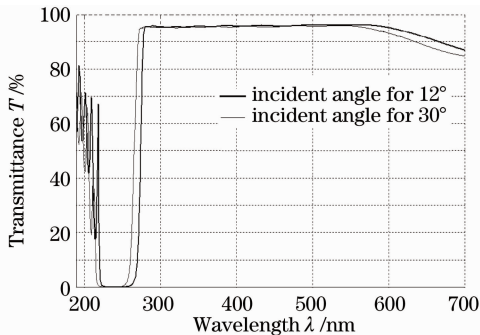


图 2 单面镀膜时的理论设计曲线

Fig. 2 Theoretical design curves of single-side coating

3 薄膜的制备

实验采用国产 TXX-700 型电子束蒸发设备, 该设备配备 IC/5 石英晶体厚度控制仪, 考夫曼离子

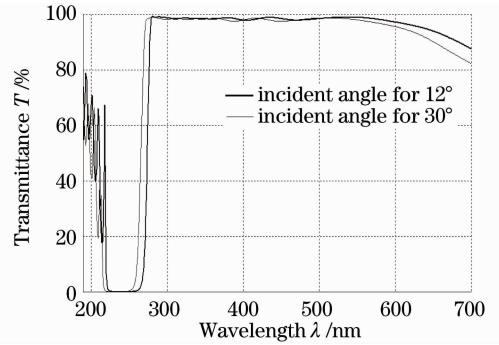


图 3 双面镀膜时的理论设计曲线

Fig. 3 Theoretical design curves of double-faced coating source. 影响薄膜沉积的主要工艺参数有材料的蒸发速率、电子枪功率及烘烤温度等, 在实验过程中对这些工艺参数进行优化。

3.1 HfO₂ 工艺参数

HfO₂ 在镀制过程中放气量大, 易失去氧分子, 需充氧气, 促进材料在基底上再氧化, 以减少其吸收。而蒸发速率对薄膜的光学性能有很大影响^[14], 分别采用蒸发速率为 0.5、0.3、0.1 nm/s, 在石英基底上沉积厚度为 300 nm 的 HfO₂, 并采用离子源辅助沉积, 分析不同蒸发速率沉淀的 HfO₂ 薄膜吸收情况, 如图 4 所示。

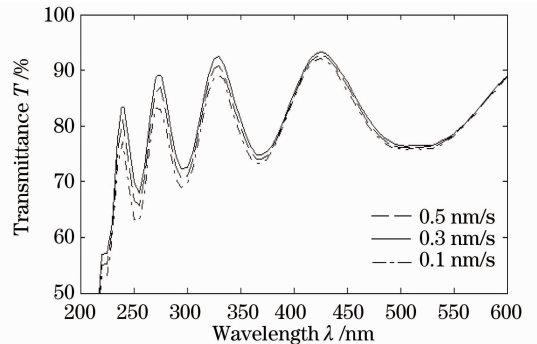


图 4 HfO₂ 吸收实验的透射率曲线

Fig. 4 Transmittance curves of HfO₂ measured through absorption experiment

当蒸发速率为 0.5 nm/s 时, 材料氧化不充分, 吸收较大, 透射率降低; 蒸发速率为 0.3 nm/s 时, 材料氧化较充分, 蒸发过程稳定, 在紫外波段吸收较小, 透射率提高; 蒸发速率为 0.1 nm/s 时, 成膜结构致密性较差, 附着力降低, 膜层沉积时间长。故确定 HfO₂ 的蒸发速率为 0.3 nm/s。

3.2 MgF₂ 工艺参数

MgF₂ 熔点较低, 当电子枪功率较大时会引发喷溅, 从而导致膜层表面存在喷点。因此, 在预焙过程中, 通过观察材料的蒸发状态来选择适合的电子枪功率。通过反复实验, 当 MgF₂ 的蒸发速率控制

在 0.6 nm/s 时,蒸发稳定,无喷溅现象。同时当基片温度为 310 °C 以上时,MgF₂ 膜层较为牢固。

3.3 离子源参数

离子辅助技术通过离子轰击,能够使膜料粒子得到足够动能,使膜内空隙被填充,改变薄膜的生长^[13]。离子辅助沉积有利于提高薄膜的致密性,并有效地降低吸收^[15]、增强附着力^[7]、减少损耗及漂移问题。由于 MgF₂ 张应力较大,成膜质量较差,故必须采用离子辅助技术来改善成膜质量。

考夫曼离子源的优点是能量高且束流较低,充气量少,能显示离子能量和束流大小。离子源的主要参数有离子束流、屏级电压、进气量等。经反复实验测试,优化离子源参数,数据如表 2 所示。

表 2 离子源参数与结果分析

Table 2 Ion source parameters and results

Ion beam /mA	Plate voltage /V	Air inflow O ₂ /(mL/min)	Into film quality
15	275	5	Easy off film
30	290	7	Preferably
40	300	9	Etching phenomenon seriously

经分析可知,离子束流选用 30 mA,屏级电压 290 V 时,离子轰击能量适中,成膜质量较好,不易掉膜,经扫描电镜观察不到刻蚀现象。

在镀制前,先打开离子源轰击基片 10 min,以达到清洁基片的作用。

3.4 膜厚的精确控制

紫外薄膜的光学性能对膜厚较为敏感,即微小的厚度偏差就会引起光学性能的改变。通过实验并利用软件对测试结果进行模拟。

图 5 是 HfO₂ 材料每层偏厚 2~3 nm 时的测试曲线,可以看出测试曲线会出现较大波动;图 6 为 MgF₂ 材料每层偏厚 2~3 nm 时的测试曲线,可以发现测试曲线陡度降低,反射带向短波漂移;图 7、8 为两种材料每层偏薄时的测试曲线,曲线在 280~300 nm 出现波谷,如图 7 所示;在近紫外波段出现透射率较低的情况,如图 8 所示。实验过程中通过对工艺参数重复性的精确控制可以准确计算晶控 Tooling 值,另外还要考虑关闭挡板之后的余镀膜,从而提高膜厚的控制精度。

4 测试结果与分析

4.1 光谱性能测试

利用 UV-3150 分光光度计分别测试其透射率及反射率,测试结果如图 9、10 所示。

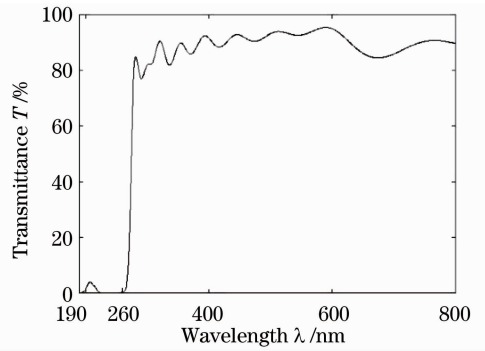


图 5 HfO₂ 偏厚时的测试曲线

Fig. 5 Test curve of thicker HfO₂

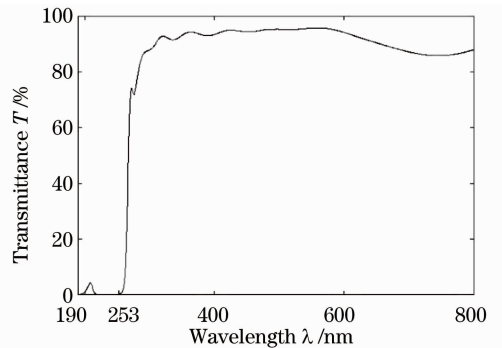


图 6 MgF₂ 偏厚时的测试曲线

Fig. 6 Test curve of thicker MgF₂

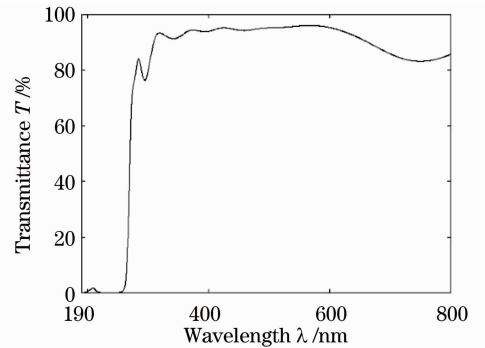


图 7 HfO₂ 偏薄时的测试曲线

Fig. 7 Test curve of thinner HfO₂

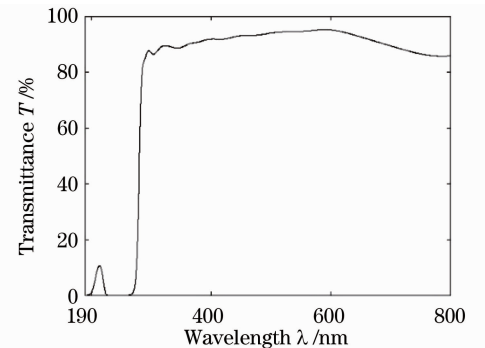


图 8 MgF₂ 偏薄时的测试曲线

Fig. 8 Test curve of thinner MgF₂

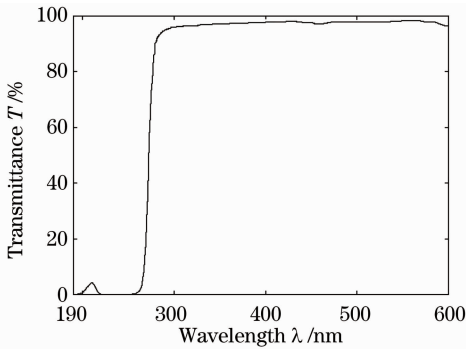


图 9 透射率测试曲线

Fig. 9 Transmittance test curve

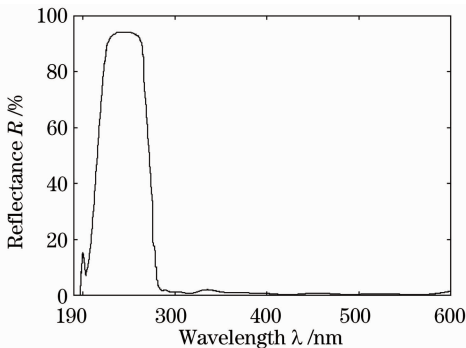


图 10 反射率测试曲线

Fig. 10 Reflectance test curve

分析其吸收损耗情况得到曲线如图 11 所示。

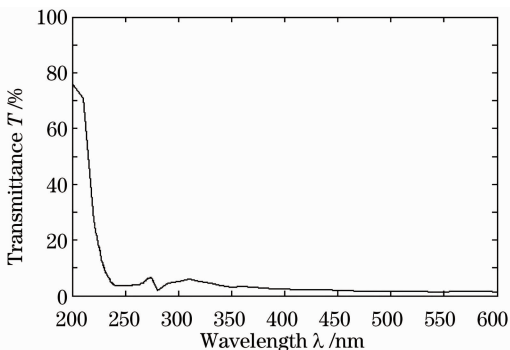


图 11 吸收损耗情况曲线

Fig. 11 Absorption and dissipation situation curve

由图 9 可知,280~600 nm 平均透射率在 98% 以上,从图 10 可以看出,254 nm 反射率在 95% 左右,反射带宽度约为 28 nm,满足入射角度要求。测试结果虽然满足使用要求,但与理论设计仍存在一定差距,经分析原因如下:1)由图 11 可知,在 240~260 nm 存在的吸收约为 4.5%,且吸收情况随着波长的增加而逐渐减小,这说明材料在紫外波段的吸收损耗相对明显,而在可见波段吸收损耗相对较小;2) HfO_2 材料中含有一定的 ZrO_2 杂质,虽然工艺参数的改进可以适度降低 HfO_2 的吸收情况,但是不能改善 ZrO_2 等杂质的吸收, ZrO_2 在 250 nm 处的消

光系数为 0.01^[7],这也是使薄膜反射率降低的原因之一;3)镀制后的表面粗糙度有所下降,会造成薄膜表面的散射,也使反射率有所下降;4)由于实验过程中工艺参数的变化会引发材料 Tooling 值的改变,而 Tooling 值的大小又将影响实际镀制的薄膜厚度,从而产生一定的厚度误差;5)紫外波段薄膜的光学性能对厚度较为敏感,而在制备过程中,由于充氧量对真空度的影响、电子枪功率与蒸发速率的相互影响以及离子源参数的影响会导致工艺参数存在一定范围内的不稳定性。而折射率受工艺参数的影响在一定范围内有所变化,所以实际镀制的材料折射率与通过反复实验获得的理论平均值有所差别,从而产生厚度误差,使反射率降低。

4.2 附着力及耐环境测试

1) 附着力测试:利用高温胶带紧贴薄膜表面,沿薄膜的垂直方向迅速拉起,重复 10 次,未出现脱膜现象。水煮 2 h 后,观察薄膜表面无明显变化。

2) 高低温测试:将样片放置于低温箱内,由室温降至 $-50\text{ }^\circ\text{C}$,保持 2 h;然后再将样片放置于高温箱内,由室温升至 $50\text{ }^\circ\text{C}$,保持 2 h,薄膜表面无明显变化。

3) 耐雨淋测试:雨滴直径为 0.5~4.5 mm,实验时间为 30 min,薄膜表面无明显变化。

5 结 论

通过不断优化工艺条件,制备了 254 nm 反射率为 95%,280~600 nm 平均透射率大于 98% 并满足入射角 $12^\circ\sim 30^\circ$ 的紫外滤光膜,该滤光膜应用于紫外光通信系统中以达到增强光信号的目的。通过对工艺参数的优化,解决了氧化铪的紫外吸收等问题,通过对离子源参数的优化,提高了膜层质量,解决了牢固性问题,制备的紫外滤光膜满足使用要求。

但是紫外 254 nm 反射率与理论设计相比仍然有所下降,所以进一步减少材料在紫外波段的吸收或者寻找更合适的紫外材料是今后努力研究的方向。

参 考 文 献

- Zhang Hailiang, Jia Honghui, Zhang Xueao *et al.*. Research of the ultraviolet radiation transfer in the atmosphere[J]. *Chinese J. Laser*, 2009, **36**(s2): 108~111
张海良,贾红辉,张学骞等. 紫外光大气辐射传输特性研究[J]. *中国激光*, 2009, **36**(s2): 108~111
- Liu Ying, Li Futian. MgF_2 -overcoated aluminium films for ultraviolet and vacuum ultraviolet [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2001, **9**(2): 165~168

- 刘 颖, 李福田. 紫外-真空紫外波段的 Al+MgF₂ 膜[J]. 光学精密工程, 2001, **9**(2): 165~168
- 3 Xue Chunrong, Yi Kui, Qi Hongji *et al.*. Optical constants of film materials for deep ultraviolet/ultraviolet [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(8): 2135~2139
- 薛春荣, 易 葵, 齐红基 等. 深紫外/紫外薄膜材料的光学常数 [J]. 中国激光, 2009, **36**(8): 2135~2139
- 4 Wang Ying, Zhao Yuan'an, He Hongbo *et al.*. Photoluminescence and photoluminescence excitation of hafnium dioxide (HfO₂) thin films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(4): 1104~1107
- 王 营, 赵元安, 贺洪波 等. HfO₂ 薄膜的光致发光谱与激发谱 [J]. 中国激光, 2010, **37**(4): 1104~1107
- 5 Zhang Dawei, Lü Weige, Shao Jianda *et al.*. Investigation of laser induce damage threshold of HfO₂ films prepared with oxygen ion beam assisted deposition [J]. *Laser Journal*, 2007, **28**(3): 31~32
- 张大伟, 吕玮阁, 邵建达 等. 氧离子束辅助沉积氧化铪薄膜光学属性的研究 [J]. 激光杂志, 2007, **28**(3): 31~32
- 6 Wang Xingming, Huang Songtao, Chu Maoyou *et al.*. Several advanced materials for optical coating [J]. *Optical Instruments*, 2004, **26**(2): 219~220
- 王星明, 黄松涛, 储茂友 等. 几种新颖的光学镀膜材料 [J]. 光学仪器, 2004, **26**(2): 219~220
- 7 Zhong Disheng. Vacuum Coatin —— Selection and Application of Optical Material [M]. Shenyang: Liaoning University Press, 2001. 186~188, 280
- 钟迪生. 真空镀膜-光学材料的选择与应用 [M]. 沈阳: 辽宁大学出版社, 2001. 186~188, 280
- 8 Yuan Jingmei, Tang Zhaosheng, Qi Hongji *et al.*. Analysis of optical property for several ultraviolet thin film materials [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(8): 984~987
- 袁景梅, 汤兆胜, 齐红基 等. 几种紫外薄膜材料的光学常数和性能分析 [J]. 光学学报, 2003, **23**(8): 984~987
- 9 Zhang Ruzhi, Fu Xiuhua, Mu Guangyuan *et al.*. Development of 254nm low-pass filter [J]. *Journal of Applied Optics*, 2010, **31**(2): 317~321
- 张睿智, 付秀华, 牟光远 等. 254 nm 低通滤光片的研制 [J]. 应用光学, 2010, **31**(2): 317~321
- 10 He Caimei, Fu Xiuhua, Sun Yulin *et al.*. Study and fabrication of multi-band laser filter film [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(6): 1550~1554
- 贺才美, 付秀华, 孙钰林 等. 多波段激光滤光膜的研制 [J]. 中国激光, 2009, **36**(6): 1550~1554
- 11 Wang Qingyun, Qi Hongji, He Hongbo *et al.*. Design and manufacture of birefringent non-polarizing thin films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(7): 2154~2158
- 王晴云, 齐红基, 贺洪波 等. 双折射消偏振膜的设计和制备 [J]. 光学学报, 2010, **30**(7): 2154~2158
- 12 He Minbo, Jiang Houman, Chen Minsun *et al.*. Numerical analysis of optical properties under oblique incidence of laser in optical thin films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(s1): s100114
- 贺敏波, 江厚满, 陈敏孙 等. 激光斜入射对薄膜光学特性影响的数值分析 [J]. 光学学报, 2011, **31**(s1): s100114
- 13 Tang Jinfang, Gu Peifu, Liu Xu *et al.*. Modern Optical Thin Film Technology [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006. 136~212
- 唐晋发, 顾培夫, 刘 旭 等. 现代光学薄膜技术 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2006. 136~212
- 14 Wang Shancheng, Fang Ming, Yi Kui *et al.*. Rate control in electron-beam evaporated optical coatings [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(10): 1591~1594
- 王善成, 方 明, 易 葵 等. 电子束蒸发镀膜速率控制 [J]. 中国激光, 2008, **35**(10): 1591~1594
- 15 Wang Congjuan, Jin Yunxia, Shao Jianda *et al.*. Characteristics of hafnium oxide deposited by reactive ion-assisted deposition [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2007, **19**(12): 2087~2090
- 王聪娟, 晋云霞, 邵建达 等. 离子束辅助反应制备的氧化铪薄膜特性 [J]. 强激光与粒子束, 2007, **19**(12): 2087~2090

栏目编辑: 韩 峰