

紫外固化系统热辐射滤光膜的研制

付秀华¹, 范家晨^{1*}, 张 静¹, 熊仕富¹, 陈志航¹, 杨永亮²

¹ 长春理工大学光电工程学院, 吉林 长春 130022;

² 凯里学院物理与电子工程学院, 贵州 凯里 556000

摘要 为了降低紫外固化系统光源的热辐射, 根据光学薄膜理论, 以 HfO_2 、 AlF_3 和 Cr 作为镀膜材料, 采用反射与吸收相结合的结构, 设计了紫外高反射、可见/近红外高吸收的滤光膜。通过在基底和膜系之间增镀 Al 膜作为过渡层, 提高了薄膜的牢固性。通过优化工艺参数, 研制了 220~400 nm 波段平均反射率为 90.6%、420~2000 nm 波段平均吸收率为 92.4% 的滤光膜。

关键词 薄膜; 紫外固化系统; 热辐射; 过渡层; 滤光膜

中图分类号 TG154.5

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.0303002

Development of Heat Radiation Filter Film for Ultraviolet Curing System

Fu Xiuhua¹, Fan Jiachen¹, Zhang Jing¹, Xiong Shifu¹, Chen Zhihang¹, Yang Yongliang²

¹ School of Optoelectronic Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China;

² School of Physics and Electronic Engineering, Kaili University, Kaili, Guizhou 556000, China

Abstract In order to reduce the heat radiation of ultraviolet (UV) curing system, based on the optical thin-film theory, with HfO_2 , AlF_3 and Cr as coating materials, and by use of the reflection and absorption combined structure, the filter film system with high reflection in the UV band and high absorption in visible-near infrared band is designed. The soundness of the thin film is improved by coating Al film as the transition layer between the substrate and the film system. After the optimization of process parameters, the filter film with average reflectivity of 90.6% in 220-400 nm wave band and average absorptivity of 92.4% in 420-2000 nm wave band is developed.

Key words thin-films; UV curing system; heat radiation; transition layer; filter film

OCIS codes 310.1860; 310.3915; 310.6188; 300.1030

1 引 言

在紫外固化系统中, 紫外光源发射紫外光的同时会产生大量的热辐射, 严重影响了紫外固化系统的固化效率。因此, 如何降低紫外光源热辐射, 成为现代固化技术亟待解决的问题。反射罩作为紫外固化系统的关键部件, 主要功能是保证灯管产生定向的紫外光, 并使其精确辐照到目标物体表面^[1-3]。

目前关于紫外波段反射膜的研究主要集中在真空紫外反射膜和脉冲激光高反膜, 这两类薄膜的反射带宽均较窄。2008 年, 干蜀毅等^[4]采用电子束沉积 Ir 材料的方法, 研制了在 115~140 nm 波段反射率为 30% 的薄膜。2014 年, 陈恒等^[5]采用电子束离子辅助沉积工艺制备了紫外激光器中 355 nm 和 266 nm 双波段的高反膜。

吸收膜广泛应用于太阳能转换、热传感技术和隐身技术等领域^[6]。2012 年, 陈长琦等^[7]采用磁控溅射法制得了多层铜基 NiCr 系阳光吸收膜。2013 年, 潘永强等^[8]采用电子束热蒸发技术制备了太阳能选择吸

收稿日期: 2016-11-08; 收到修改稿日期: 2016-12-02

基金项目: 吉林省重大科技攻关专项(20140203002GX)、贵州省科学技术基金博士基金(黔科合 J 字[2014]2148, 黔教合重大专项字[2014]037)

作者简介: 付秀华(1963—), 女, 博士, 教授, 主要从事光学薄膜方面的研究。E-mail: goptics@126.com

* 通信联系人。E-mail: fjc_optics@126.com

收膜。但紫外宽带反射和可见/近红外吸收的薄膜鲜有报道。本文主要研究了镀制在反射罩上的一种特殊滤光膜,该滤光膜能够降低紫外光源的热辐射。

2 材料选择

研究显示^[9],高纯度的铝合金薄板在紫外波段具有较高的反射率,且韧性好、可折性非常强,可调整反射罩内光线的反射方向。故本研究选择铝合金作为基底材料。

在紫外波段,大多数薄膜材料都会出现不同程度的吸收^[10-11],可选用的材料很少。HfO₂ 的透明区波段为 0.22~12 μm,其在紫外区的折射率高(折射率 $n=2.2$,波长 $\lambda=230$ nm),且具有硬度高、激光损伤阈值高等优点,适合作为紫外高折射率材料^[12]。紫外低折射率材料主要有 UV-SiO₂、MgF₂、AlF₃ 等。AlF₃ 在紫外区的折射率($n=1.39$, $\lambda=230$ nm)低于 UV-SiO₂ 和 MgF₂ 的。其与 HfO₂ 的组合可以降低薄膜的厚度,具有稳定的化学性质和良好的机械性能,经实验验证其与 HfO₂ 有较好的应力匹配^[13]。因此,选择 AlF₃ 作为低折射率材料。

制备吸收薄膜的材料主要有 PbS、SnO₂ 和 Cr^[14],其中 PbS 和 SnO₂ 薄膜的制备主要采用化学气相沉积法,而 Cr 薄膜的制备则可以采用电子束沉积法。Cr 具有硬度高、耐腐蚀性能好等特点,适合作为吸收膜层材料。

3 膜系设计方案

根据使用要求,当波长在 220~400 nm 时,滤光膜的反射率要大于 90%;当波长在 420~2000 nm 时,滤光膜的吸收率要大于 90%。

为达到反射紫外光、吸收可见/近红外光的目的,采用反射膜和吸收膜结合的结构(R-A),如图 1 所示。靠近空气侧为反射层,可反射 220~400 nm 波段、透射 420~2000 nm 波段的光。临近基底处为吸收层,可吸收 420~2000 nm 波段的杂散光,降低系统内部热辐射。

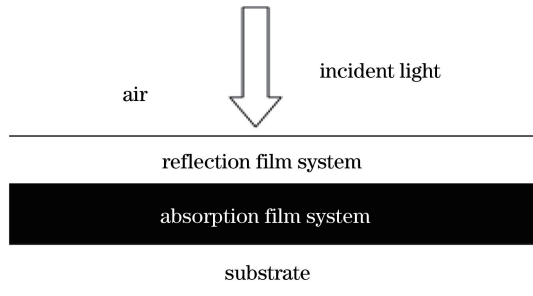


图 1 R-A 示意图

Fig. 1 Schematic diagram of R-A

3.1 反射膜系的设计

由等效界面法可知,多层薄膜的矩阵方程式为

$$\begin{bmatrix} B_1 \\ C_1 \end{bmatrix} = \left(\prod_{j=1}^K \begin{bmatrix} \cos \delta_j & \frac{i \sin \delta_j}{\eta_j} \\ i \eta_j \sin \delta_j & \cos \delta_j \end{bmatrix} \right) \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_s \end{bmatrix}, \quad (1)$$

式中 η_j 、为导纳, δ_j 为相位角, η_s 为基底的导纳, j 为膜层数, K 为最大膜层数。多层薄膜的反射率为

$$R_1 = \left(\frac{\eta_0 B_1 - C_1}{\eta_0 B_1 + C_1} \right) \left(\frac{\eta_0 B_1 - C_1}{\eta_0 B_1 + C_1} \right)^*, \quad (2)$$

式中 η_0 为空气层的导纳。

根据设计要求,紫外反射带宽为 170 nm,反射膜系按照长波通进行设计,采用双膜堆展宽反射带,初始膜系设为 $G|(0.5HL0.5H)^9 1.4(0.5HL0.5H)^9|A$,其中 G 表示基底,A 表示空气,H 和 L 分别表示高折射率材料和低折射率材料。用 TFCalc 软件设定参数并进行优化,得到最终的膜系为 $G|0.91L 1.01H1.15L 1.07H1.03L 1.00H1.09L1.07H1.11L1.03H1.09L1.23H1.14L1.62H0.91L1.80H0.84L1.38H 1.26L1.34H1.76L$

0.93H1.74L1.07H1.63L1.54H1.55L1.71H1.54L1.75H1.41L1.78H1.59L1.40H|A,其透射率曲线如图2所示。

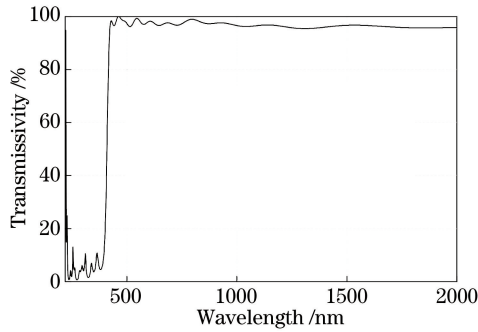


图2 反射膜系的透射率曲线

Fig. 2 Transmission curve of reflection film system

3.2 吸收膜系的设计

采用电子束热蒸发的方式在 K9 基底上沉积不同厚度的 Cr 膜,用光谱仪测得 400~2000 nm 波段的吸收曲线如图3所示。

由图3可知,单层 Cr 膜在 420~2000 nm 波段内的平均吸收率最高为 62.3%,其反射率为 37.6%。为了减少反射损失,提高薄膜吸收率,在 Cr 膜表面设计一层减反射膜。单层介质材料中 AlF_3 具有一定的减反射效果,利用 AlF_3 设计了膜系结构 $G|aMbL|A$,其中 M 表示 Cr,L 表示 AlF_3 , a 、 b 表示结构系数。该膜系吸收率为 73.2%,不满足要求,因此考虑吸收膜系为多个膜系结构的叠加,即 $G|(aMbL)^S|A$,其中 S 表示膜层周期,吸收膜系结构图如图4所示。

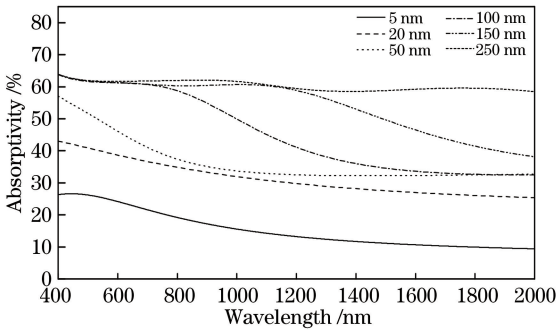


图3 不同厚度的 Cr 膜对应的吸收光谱曲线

Fig. 3 Curves of absorption spectra of Cr films with different thicknesses

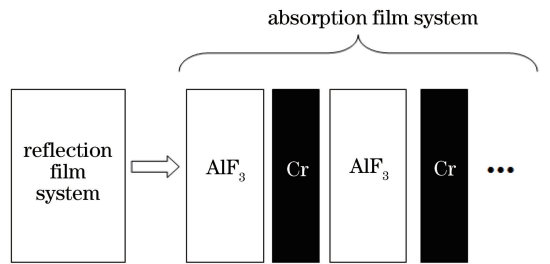


图4 吸收膜系结构示意图

Fig. 4 Structure diagram of absorption film system

当周期数 $S=3$ 时,整个吸收膜系的平均吸收率为 98.9%,达到了技术要求,最终得到的膜系设计为 $G|M1.47LM2.03LM2.68L|A$,其吸收曲线如图5所示。

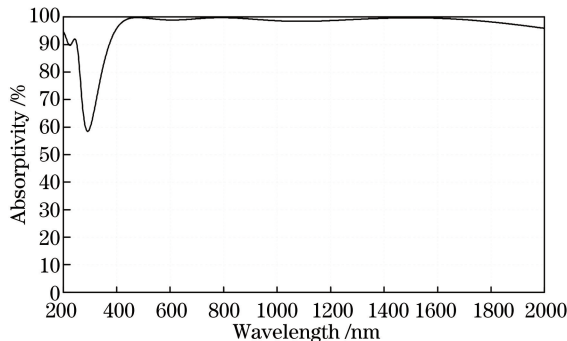


图5 理论设计的吸收光谱曲线

Fig. 5 Absorption spectra curve of theoretical design

3.3 膜系的匹配

将反射层和吸收层的膜层数据导入到膜系设计软件中,获得相应的反射率光谱曲线,如图 6 所示。

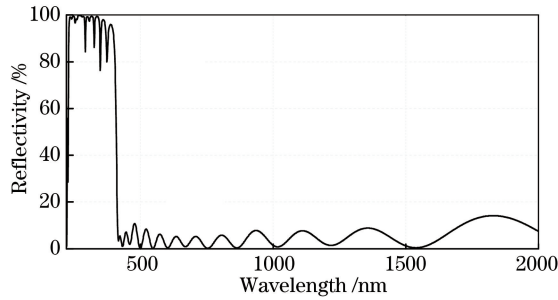


图 6 反射率光谱曲线

Fig. 6 Reflection spectrum curve

由图 6 可知,把两个膜系结合起来的并不理想,紫外反射波段出现很多次峰。在此基础上对膜系进行二次优化,得到最终的膜系设计为 G|M1.25LM1.50LM2.48L0.53H1.15L0.50H0.81L0.44H0.82L0.75H0.82L0.73H0.65L0.72H0.80L0.93H0.99L1.03H0.87L0.67H0.96L0.92H1.12L0.96H0.96L1.21H0.98L1.02H1.11L1.05H1.04L0.86H1.55L0.40H1.52L0.56H|A,其反射率和透射率光谱曲线如图 7 所示。由图可见,紫外波段的次峰基本消失,紫外反射率为 96.3%,可见/近红外吸收率为 95.8%。

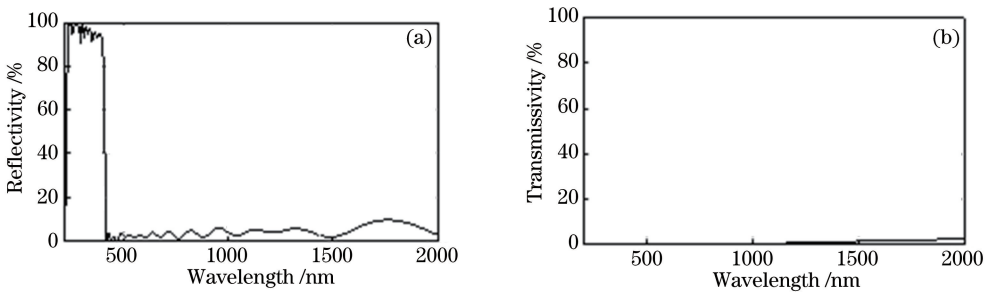


图 7 二次优化后的(a)反射率和(b)透射率光谱曲线

Fig. 7 Curves of (a)reflection spectrum and (b) transmission spectrum after quadratic optimization

4 薄膜制备

4.1 连接层工艺

在薄铝合金板上沉积介质膜,经过牢固度测试发现,该介质膜出现脱膜现象。基于分子或原子表面扩散的原理,在铝合金基板上沉积一层铝膜作为连接层,薄膜的牢固性得以改善。

4.2 反射膜系

AlF_3 呈白色的颗粒状,用电子枪蒸镀时容易发生喷溅,导致薄膜表面产生喷点,因此改用阻蒸法蒸镀 AlF_3 。经过多次实验得到优化的工艺参数,如表 1 所示。获得的 HfO_2 和 AlF_3 膜层的折射率如图 8 所示。

表 1 反射膜系工艺参数

Table 1 Process parameters of reflection film system

Material	Oxygenation capacity / $(\text{mL}\cdot\text{min}^{-1})$	Substrate temperature / $^{\circ}\text{C}$	Degree of vacuum /Pa	Ion beam current /A	Deposition rate / $(\text{nm}\cdot\text{s}^{-1})$
HfO_2	25	290	1.0×10^{-2}	50	0.3
AlF_3	0	290	2.0×10^{-3}	50	0.6

4.3 吸收膜系

由于 Cr 在高温环境中易与氧气结合,因此本实验在室温下沉积 Cr。通过降低 Cr 膜沉积速率,将 Cr 膜厚度的误差控制在 0.3 nm 以内。经过工艺参数的多次优化和调整,得到表 2 所示的吸收膜系工艺参数和图 9 所示的室温下 AlF_3 和 Cr 膜的光学常数。

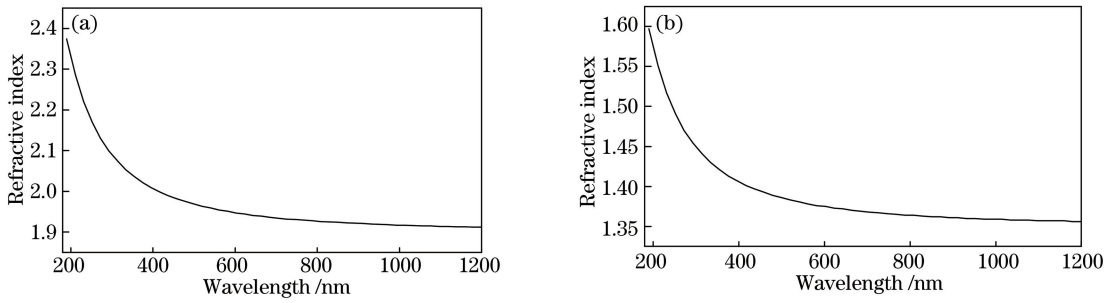


图 8 (a) HfO₂ 和(b) AlF₃ 的折射率曲线

Fig. 8 Refractive index curves of (a) HfO₂ and (b) AlF₃

表 2 吸收膜系工艺参数

Table 2 Process parameters of absorption film system

Material	Oxygenation capacity / (mL·min ⁻¹)	Substrate temperature	Degree of vacuum /Pa	Ion beam current /A	Deposition rate / (nm·s ⁻¹)
AlF ₃	0	Room temperature	2.0×10^{-3}	50	0.6
Cr	0	Room temperature	2.0×10^{-3}	50	0.3

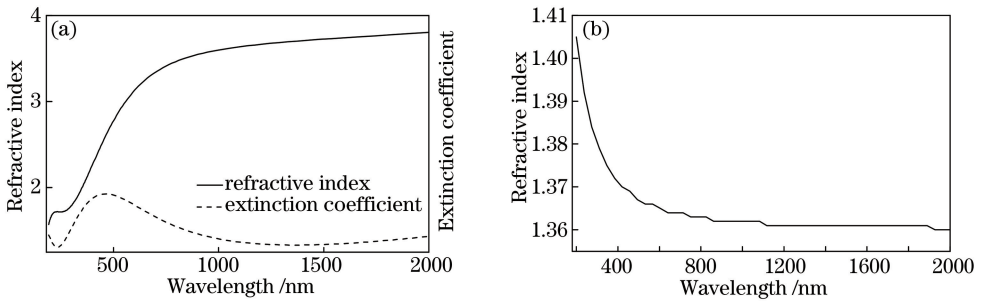


图 9 室温下(a) Cr 和(b) AlF₃ 膜的光学常数

Fig. 9 Optical constants of (a) Cr and (b) AlF₃ films at room temperature

综合考虑反射膜系和吸收膜系的工艺特性,选取两步沉积法镀膜:第一步,在室温下镀制吸收膜系,避免 Cr 膜的高温氧化;第二步,镀完吸收膜系后,将烘烤温度从室温升到 290 °C,当真空度达到 2.0×10^{-3} Pa 时沉积反射膜。

5 测试结果及分析

用分光光度计(UV-3150,岛津公司,中国)对镀制完成的滤光膜进行反射率测试,测试结果如图 10 所示。由图可知,紫外波段有较高的反射率,但出现了较为严重的波峰,与理论设计的光谱存在较大偏差。

经分析可知,HfO₂ 失氧导致紫外波段的吸收率增大,查阅相关资料发现,充气口位置对 HfO₂ 的紫外

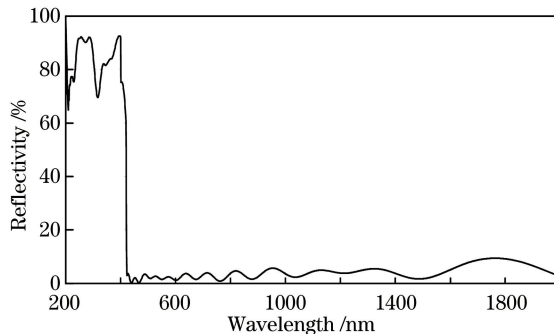


图 10 反射光谱曲线

Fig. 10 Reflection spectrum curve

吸收有一定影响,充氧口越靠近基片,材料的吸收率越小^[15]。所以,用铜管将氧气引入到基片附近,再次进行试验,测得修改工艺后的光谱曲线如图 11 所示。由图可见,此时的紫外平均反射率为 90.6%,可见/近红外的平均吸收率为 92.4%,满足使用要求。

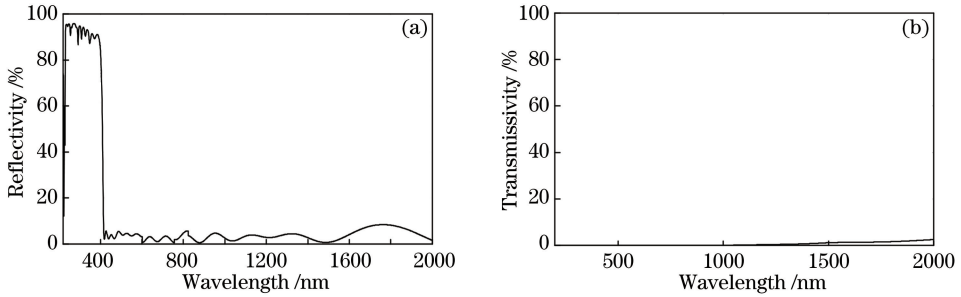


图 11 改变充氧口位置后实测的光谱曲线。(a)反射光谱;(b)透射光谱

Fig. 11 Measured spectral curves after positional change of oxygen-filled mouth. (a) Reflection spectrum; (b) transmission spectrum

6 结 论

根据紫外固化系统滤光膜的技术参数要求,选择 HfO_2 、 AlF_3 、 Al 、 Cr 作为镀膜材料,结合膜系设计软件,完成了 220~400 nm 波段高反射和 420~2000 nm 波段高吸收滤光膜的设计。考虑基底材料的特性,基于分子和原子表面扩散的原理,选用 Al 作为连接层,提高了膜层的牢固度;选取两步沉积法镀膜,避免了 Cr 膜被高温氧化;用铜管将氧气引入到基片附近,降低了紫外区域 HfO_2 的材料吸收率。随着科技的不断发展,对紫外固化系统固化效率的要求越来越高,如何进一步降低紫外吸收,提高紫外的反射率是今后研究的方向。

参 考 文 献

- [1] Han Qiuyi, Jing Zhong, Zhang Shanduan. Novel mobile UV-LED curing apparatus[J]. Coatings Technology & Abstracts, 2014, 35(9): 43-47.
韩秋漪, 荆 忠, 张善端. 新型移动式 LED 紫外固化设备[J]. 涂料技术与文摘, 2014, 35(9): 43-47.
- [2] Kong Xiaohui, Bai Yanzhu, Yang Yali. Optical system design and simulation of LED line source for ultraviolet curing [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(2): 0222002.
孔晓慧, 白延柱, 杨雅丽. 紫外光固化 LED 线光源的光学系统设计及仿真[J]. 光学学报, 2013, 33(2): 0222002.
- [3] Yang Kun. Optimization of UV curing equipment and process parameters[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2009: 20-25.
杨 坤. UV 固化设备及工艺参数优化[D]. 上海: 上海交通大学, 2009: 20-25.
- [4] Gan Shuyi, Liu Zhengkun, Sheng Bin, et al. Study on Ir layer in vacuum ultraviolet wavelength region deposited by electron gun evaporation[J]. Acta Optica Sinica, 2008, 28(10): 2036-2040.
干蜀毅, 刘正坤, 盛 斌, 等. 电子束蒸发沉积 Ir 膜真空紫外反射特性[J]. 光学学报, 2008, 28(10): 2036-2040.
- [5] Chen Heng, Xiong Shifu, Han Jian, et al. Research on dual-band laser high reflection mirror in ultraviolet band[J]. Electro-Optic Technology Application, 2014, 29(3): 1-4.
陈 恒, 熊仕富, 韩 建, 等. 紫外激光双波段高反射镜的研制[J]. 光电技术应用, 2014, 29(3): 1-4.
- [6] Fu Xiuhua, Xiong Shifu, Liu Dongmei, et al. Study and fabrication broad spectral absorbing film in second-order correlated imaging system[J]. Acta Photonica Sinica, 2016, 45(10): 1031001.
付秀华, 熊仕富, 刘冬梅, 等. 二阶关联成像系统宽光谱吸收膜研制[J]. 光子学报, 2016, 45(10): 1031001.
- [7] Chen Changqi, Mu Huaipu, Liu Tengfei, et al. Structure design of cylindrical rotating magnetron sputtering cathode and simulation of its magnetic field[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2012, 32(10): 62-67.
陈长琦, 穆怀普, 刘腾飞, 等. 旋转圆柱靶磁控溅射阴极的磁场模拟及结构设计[J]. 真空科学与技术学报, 2012, 32(10): 913-918.
- [8] Pan Yongqiang, Mi Qian, Hang Lingxia. Growth of Al_2O_3 -Cr multi-layered coatings for solar selective absorption at

- medium and high temperatures[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2013, 33(3): 267-270.
潘永强, 弥 谦, 杭凌侠. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ 多层中高温选择吸收薄膜的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2013, 33(3): 267-270.
- [9] Wang Xueshu, Zhang Xiaoyu. Study on tension-bend leveling process for aluminium alloy thin strip[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2003, 31(9): 21-23.
王学书, 张晓彧. 铝合金薄板拉伸校平工艺的研究[J]. 轻合金加工技术, 2003, 31(9): 21-23.
- [10] Fu Xiuhua, Kou Yang, Liu Dongmei, *et al.* Research of ultraviolet induced transmission filter for the solar blind system[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(5): 0507002.
付秀华, 寇 洋, 刘冬梅, 等. 日盲系统紫外诱导滤光片的研制[J]. 中国激光, 2013, 40(5): 0507002.
- [11] Zhuang Qihui, Liu Guojun, Fu Xiuhua, *et al.* Design and fabrication of a non-polarization dichroic beam splitter working band covers from UV to near-infrared[J]. Acta Optica Sinica, 2016, 36(11): 1131001.
庄秋慧, 刘国军, 付秀华, 等. 一种工作波段覆盖近紫外到短波红外波段消偏振分色片的设计与研制[J]. 光学学报, 2016, 36(11): 1131001.
- [12] Guo Jialu, Liu Xiaofeng, Zhao Yuanan, *et al.* Effect of substrate's crystalline structure on crystalline and mechanical properties of HfO_2 thin films[J]. Chinese J Lasers, 2016, 43(6): 0603001.
郭佳露, 刘晓凤, 赵元安, 等. 基底晶态对 HfO_2 薄膜晶向结构和力学特性的影响[J]. 中国激光, 2016, 43(6): 0603001.
- [13] 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研究[J]. 中国激光, 2009, 36(8): 2135-2139.
- [14] Xiong Li. Research about $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$ interference solar selective absorbing films prepared by magnetron sputtering[D]. Wu Han: South-Central University for Nationalities, 2012.
熊 黎. 磁控溅射法制备 $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$ 干涉型太阳能选择吸收薄膜的研究[D]. 武汉: 中南民族大学, 2012.
- [15] Zheng Ruxi, Yi Kui, Fan Zhengxiu, *et al.* Influence of oxygenating port position on the properties of HfO_2 films prepared by electron beam evaporation[J]. Chinese J Lasers, 2016, 43(10): 1003001.
郑如玺, 易 葵, 范正修, 等. 充氧口位置对电子束蒸发沉积 HfO_2 薄膜性质的影响[J]. 中国激光, 2016, 43(10): 1003001.