

激光与光电子学进展

复合薄膜衍射透镜制备及耐空间辐照性能研究

符俊¹, 殷家家^{2*}, 邵俊铭², 范斌², 边疆², 杜俊峰²¹北京跟踪与通信技术研究所, 北京 100094;²中国科学院光电技术研究所, 中国科学院光场调控科学技术全国重点实验室, 四川 成都 610209

摘要 薄膜衍射透镜是空间轻量化成像领域的一个重要发展方向。高性能聚酰亚胺薄膜材料由于其良好的综合性能得到广泛应用,但较差的可见光透过率以及空间环境下性能不稳定性限制了其在空间薄膜光学镜基底材料领域的发展。通过溶胶-凝胶提拉法在非涅耳衍射透镜表面制备了二氧化硅增透膜,这种复合结构设计一方面提高了聚酰亚胺薄膜的可见光透过性,另一方面通过表面二氧化硅薄膜提高了其对空间环境辐照的耐受性,本研究可为后期空间光学薄膜衍射透镜设计及制备提供参考。

关键词 材料; 复合薄膜; 衍射透镜; 高透过率; 空间环境; 耐辐照; 光学稳定性

中图分类号 TQ323.7

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP230453

Preparation and Space Irradiation Resistance of Composite Thin Film Diffractive Lens

Fu Jun¹, Yin Jiajia^{2*}, Shao Junming², Fan Bin², Bian Jiang², Du Junfeng²¹Beijing Institute of Tracking and Telecommunications Technology, Beijing 100094, China;²National Key Laboratory of Light Field Control Science and Technology, Institute of Optics and Electronics, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610209, Sichuan, China

Abstract Thin film diffractive lens is an important development direction in space lightweight imaging. High-performance polyimide film materials are widely used because of their good comprehensive properties, but their low visible light transmittance and unstable performance in space environments limit their development in the field of substrates for space thin film optical mirrors. In this paper, SiO₂ antireflection film was prepared on the surface of the Fresnel diffraction lens by the sol-gel dip-pulling method. This composite structure design improves the visible light transmittance of polyimide film on the one hand, and improves its radiation resistance to space environment through surface silicon dioxide film on the other hand. This study provides a reference for the design and fabrication of space optical thin film diffraction lenses.

Key words materials; composite thin film; diffractive lens; high transmittance; space environment; radiation resistance; optical stability

1 引言

薄膜衍射透镜是空间轻量化成像领域的一个重要发展方向,薄膜菲涅耳透镜和薄膜光子筛已经得到广泛应用^[1-2],其优点在于表面的面形误差对出射光程影响很小,因此对衍射透镜镜面面形精度要求较低^[3-4]。同时,通过衍射元件表面微纳结构尺寸设计可以对入射光进行调制,以此满足空间光学系统轻量化、小尺寸的要求。薄膜透镜基底材料多采用聚酰亚胺(PI)薄

膜^[5],PI薄膜材料相比于其他高分子材料综合性能好,在耐化学腐蚀性、空间环境适应性、力学和电学等方面表现良好。因此,其在微电子、显示、能源以及航天等领域也已得到广泛应用^[6-9],具有潜在的薄膜光学应用价值。然而传统的PI材料具有芳香共轭结构,自然光下通常为黄色。例如早在20世纪70年代初就被杜邦公司开发的牌号为Kapton®的高性能PI薄膜材料便在许多领域展开了应用^[10],但其在紫外(UV)-可见光谱范围内对光有较强的吸收,因此在光学应用领域应用较少。

收稿日期: 2023-01-05; 修回日期: 2023-02-20; 录用日期: 2023-03-01; 网络首发日期: 2023-03-10

通信作者: *yinjj@ioe.ac.cn

为有效利用 PI 薄膜材料作为空间用薄膜衍射光学镜基材料,一方面需要改善传统 PI 薄膜的光学透过性,另一方面需考虑空间用光学部件使用环境情况。特别是,当空间中各种辐照环境(如真空紫外、电子、质子等)直接或间接作用于以 PI 薄膜作为镜基材料的镜头时,镜基底材料的空间环境适应性、光学稳定性尤为重要。

本研究利用高性能 PI 作为轻量化衍射薄膜镜材料,通过光刻的方法在表面制备了两台阶菲涅耳衍射微纳结构,并通过溶胶-凝胶提拉法在 PI 薄膜表面制备了 SiO₂ 增透防护膜,以此构造 PI/SiO₂ 复合薄膜结构。本研究一方面通过材料设计提高了 PI 薄膜的可见光区光学透过性,另一方面通过表面二氧化硅薄膜提高了对空间辐照环境(例如真空紫外、电子、质子)的耐受性。以 PI/SiO₂ 复合薄膜作为镜基材料的薄膜衍射透镜在未来的空间轻量化光学系统中具有潜在的应用价值。

2 主要研究内容

2.1 试剂

均苯四甲酸二酐(PMDA,分析纯,98%,Aladin公司),3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA,分析纯,97%,Aladin公司),4,4'-二氨基苯酰替苯胺(DABA,分析纯,98%,Adamas),N-N'二甲基乙酰胺(DMAC,分析纯,成都市科隆化学品有限公司),光刻胶(AZ1500,美国AZ technology),显影液(AZ300MIF,美国AZ technology),3-(异丁烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPS,97%,Aladin公司),盐酸(HCl,ACS级,37%),硅酸四乙酯(TEOS,试剂级,98%,Aladin公司),乙醇(99.8%,试剂级,Aladin公司),正丁醇(无水级,99.8%,Aladin公司),氨水(28%,Aladin公司),2-羟基-2-甲基苯丙酮(97%,Aladin公司)。

2.2 二台阶薄膜衍射透镜制备

PI 薄膜材料详细制备方法参见本课题组之前的工作^[11]。制备所得厚度为 25 μm 的均匀 PI 薄膜材料通过绷框固定(通光口径 Φ75 mm)进行二台阶薄膜衍射透镜制备。1)将设计好的掩模版固定于曝光机中,将光刻胶均匀旋涂于薄膜透镜表面(旋涂机转速为 1000 r/min,时间为 60 s)。2)将其放置于烘箱中 105 °C 下保持 10 min,随后将其放置于曝光机中固定,最后在紫外光强密度为 17 μW/cm² 下曝光 30 s。3)将基片在显影液中处理 35 s,随后用去离子水清洗并用氮气处理吹干,并将吹干后的基片放置于烘箱 60 °C 中保持 15 min。4)采用反应离子刻蚀技术得到表面两台阶微纳衍射结构。制备过程示意图如图 1 所示。

2.3 PI/SiO₂ 复合薄膜衍射透镜制备

紫外固化硅溶胶-凝胶制备方法参考我们之前的工作^[12]。将菲涅耳衍射薄膜透镜表面用乙醇进行清洗,采用提拉法(提拉速率为 1.2 mm/s)进行表面紫外

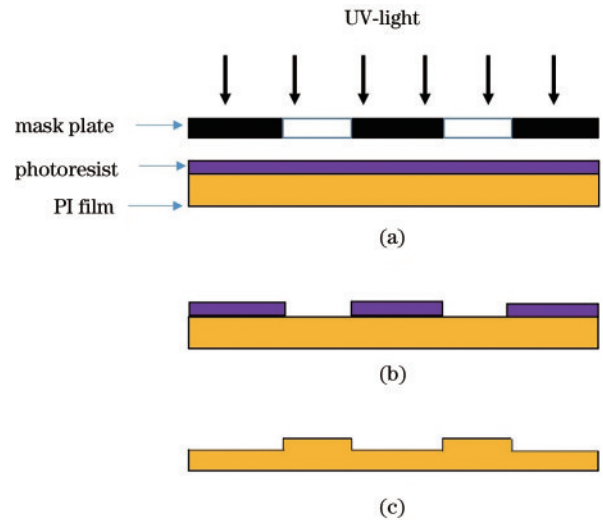


图 1 两台阶菲涅耳衍射透镜制备流程示意图。(a)紫外曝光;(b)显影;(c)刻蚀

Fig. 1 Illustration of two steps Fresnel diffractive lens preparation process. (a) Ultraviolet exposure; (b) developing; (c) etching

固化硅溶胶-凝胶涂覆,涂覆完后将其在紫外光下进行辐照,辐照时间 60 s,紫外光强度为 200 mW/cm²。表面二氧化硅厚度为 80~100 nm。

2.4 性能测试

透过率测试采用紫外可见分光光度计 Lambda 1050(PerkinElmer,测试波长范围为 250~1500 nm)。透射波前采用激光干涉仪(ZYGO,波长为 632.8 nm)。采用 Bruker 台阶仪对制备的两台阶菲涅耳衍射透镜进行尺寸测量。真空环境实验中紫外辐照样品尺寸为 40 mm×40 mm×25 μm(h)(总辐照量为 2.1 kcal/cm²,1 kcal=4.1868 kJ,近紫外波长范围为 250~1500 nm,实验加速因子为 4,远紫外波长范围为 115~200 nm,实验加速因子为 10)。热重分析测试采用热重分析仪 TG-201 F1(德国 NETZSCH,N₂保护流量为 40 mL/min,室温约为 750 °C,升温速率为 20 °C/min)。电子辐照实验样品尺寸为 40 mm×40 mm×25 μm(h),辐照剂量为 1.108×10¹⁴ e/cm²注量[能量 E_e=40 keV,束流密度为 1×10¹⁰~2×10¹⁰ e/(cm²·s)]。质子辐照实验与电子辐照相同,辐照剂量为 9.3×10¹¹ p/cm²注量[能量 E_p=50 keV,束流密度=0.5×10¹⁰~1×10¹⁰ p/(cm²·s)],以上空间环境实验完成前后均对样品进行透过率测试,实验及测试均委托北京卫星环境工程研究所进行。

3 结果与讨论

3.1 PI 薄膜的光学性能

为了考察增透膜对透过率的影响,对镀膜前后 PI 薄膜的透过率进行了测试,实验结果如图 2 所示。表面二氧化硅层有效提高了可见光区域透过率,特别是

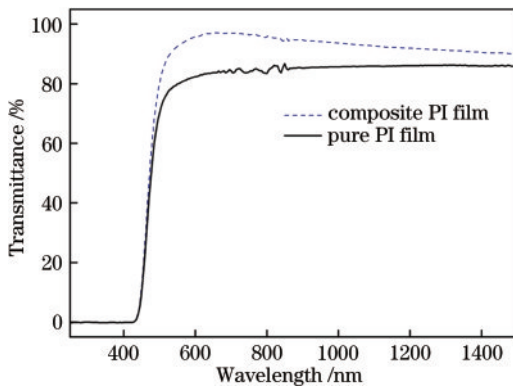


图2 复合PI膜和纯PI薄膜透过率对比(薄膜厚度均为 $25\ \mu\text{m}$)
Fig. 2 Transmittance comparison of composite PI film and pure PI film (thickness of film is $25\ \mu\text{m}$)

紫外到近红外区域透过率都有显著提高,本研究制备复合PI薄膜在 $500\sim 800\ \text{nm}$ (可见光区域)平均透过率为 94% ,相比纯PI薄膜平均透过率 82% ,其在可见光区透过率提高了 10% 。

薄膜衍射透镜作为光学元件对其厚度均匀性要求较高,一方面良好的厚度均匀性可以保证其光学均匀性,另一方面可以保证后期微纳结构加工工艺中的准确性。本研究通过透射波前误差表征制备的薄膜厚度均匀性。图3为本研究中制备所得直径为 $75\ \text{mm}$ 的PI薄膜透射波前测试结果,薄膜厚度为 $25\ \mu\text{m}$ 。由此可知,通过旋涂法制备的PI薄膜厚度均匀性峰谷(PV)值为 0.046λ ($\lambda=632.8\ \text{nm}$),均方根(RMS)为 0.007λ ,其厚度均匀性良好,适用于对光学均匀性要求较高的光学系统。

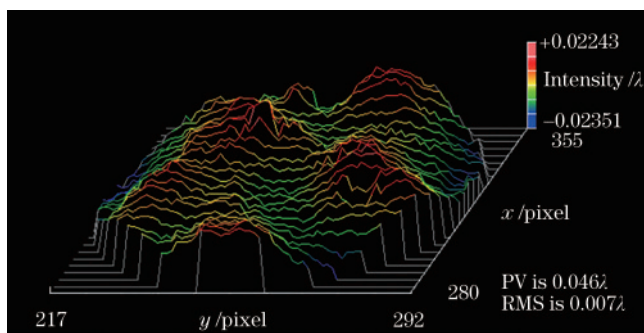


图3 PI薄膜透镜透射波前测试结果(纯膜, $\Phi 75\ \text{mm}$ 厚度 $25\ \mu\text{m}$,环状固定测试)

Fig. 3 Transmission wavefront test results of PI film lens (pure film, $\Phi 75\ \text{mm}$, $h=25\ \mu\text{m}$, ring fixation test)

3.2 复合PI薄膜的热学性能

空间热循环环境较为复杂,光学元件基底材料热稳定性对于光学系统使用性能非常重要^[13],本研究通过热重分析仪(TGA)对薄膜随温度变化的失重情况以及高温状态下的残碳率进行考察,结果如图4所示。由图可知,复合PI薄膜初始分解温度在 $485\ ^\circ\text{C}$ 左右, $750\ ^\circ\text{C}$ 时复合PI薄膜仍有 64.5% 的残碳率,较纯PI膜

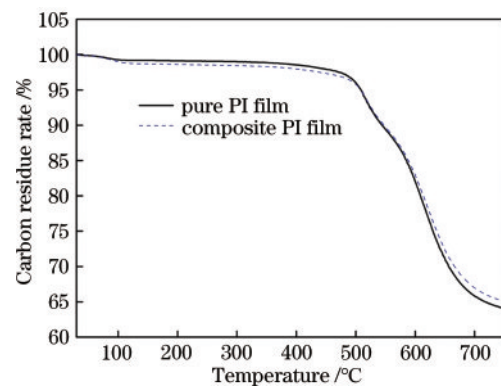


图4 复合PI膜和纯PI膜TG分析测试结果对比
Fig. 4 Comparison of TG analysis and test results between composite PI film and pure PI film

63.5% 略高(结果如表1所示),证明本研究制备复合PI薄膜具有良好的热稳定性。

表1 复合PI膜和纯PI膜的残碳率结果

Table 1 Carbon residue rate results of composite PI film and pure PI film

Sample	Carbon residue rate($750\ ^\circ\text{C}$) / %
Pure PI film	63.5
Composite PI film	64.5

3.3 薄膜衍射透镜的形貌尺寸

本研究通过光刻的方法制备了两台阶PI薄膜衍射透镜,如图5所示。图5(a)为薄膜衍射透镜实物图,图5(b)为采用He-Ne激光穿透薄膜衍射透镜后发生的光的衍射现象,图5(c)为两台阶菲涅耳衍射透镜示意图。采用台阶仪对局部表面结构进行尺寸及形貌表征,扫描距离 $100\ \mu\text{m}$ 。从图5(d)可以看到,表面重复结构尺寸均匀,单个台阶测量高度约为 $3.5\ \mu\text{m}$,重复结构尺寸约为 $8.1\ \mu\text{m}$ 。

3.4 空间环境光学稳定性

PI薄膜被广泛应用于航天领域一个重要的原因是其空间环境耐受性相较于其他高分子树脂材料更好。但是空间电子、质子、真空紫外辐照对高分子材料的性能影响仍不能忽略,特别是作为功能性光学器件材料时,如果在使用过程中由于辐照影响其表面材料变性引起光学性能下降,则会对整个光学系统带来很大的影响。本研究考察了一定剂量的真空紫外辐照,质子辐照、电子辐照对复合PI薄膜材料光学透过率的影响,以此考察表面无机 SiO_2 薄膜材料对有机PI薄膜材料的空间环境防护能力。

质子辐照影响聚合物性能的机理是,当质子作用到材料表面时其能量可能会造成高分子化学键断裂,从而造成小分子的生成而改变材料表面的分子结构,当能量达到损伤阈值时,材料发生分解,降低其光学性能。除此以外,有研究表明PI薄膜材料在质子辐照下会在内部发生电荷积累效应,造成一定的正电荷,积累

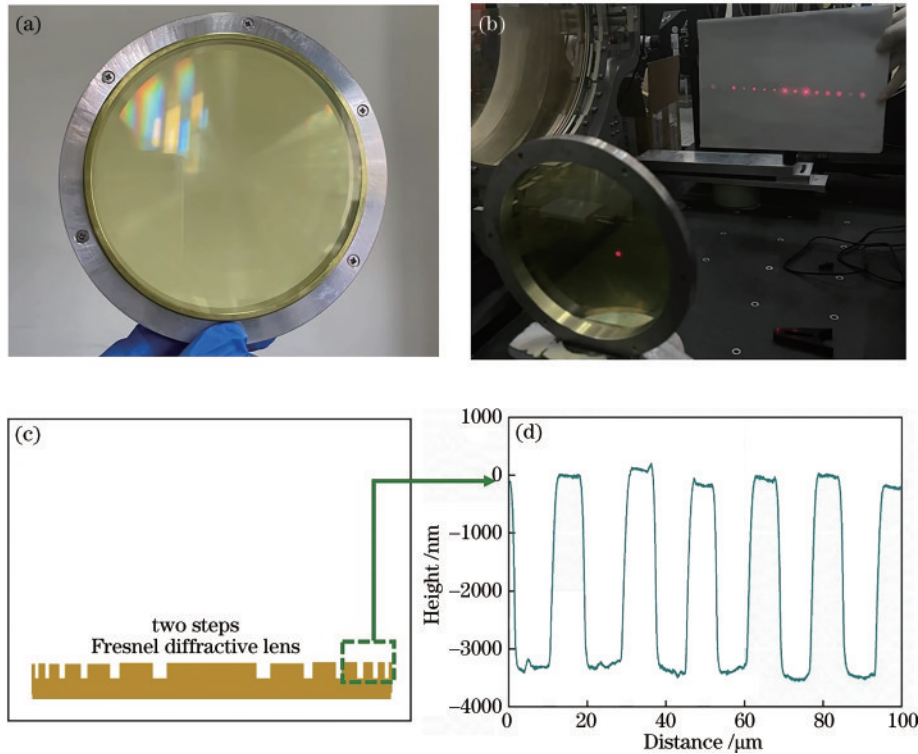


图 5 制备的二台阶薄膜衍射透镜。(a)实物图;(b)薄膜衍射透镜对 He-Ne 激光的衍射行为;(c)菲涅耳衍射透镜示意图;(d)局部测试结果

Fig. 5 Prepared two steps Fresnel diffractive lens. (a) Picture; (b) diffraction behavior of film diffractive lens to He-Ne laser; (c) illustration of Fresnel diffractive lens; (d) partial test results

的游离态质子诱导材料化学键内部发生反应,使薄膜材料性能降低^[13]。由本研究实验结果(表 2)可知,经过 9.3×10^{11} p/cm² 剂量(能量 $E_e = 50$ keV,束流密度为 $0.5 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{10}$ p/cm²·s)剂量质子辐照后,在 500~800 nm 波长范围内其平均透过率基本保持不变,对 PI/SiO₂ 薄膜的光学透过率影响较小。

表 2 在一定剂量质子辐照、电子辐照、真空紫外辐照前后,复合 PI 薄膜的平均透过率变化

Table 2 Average transmittance of composite PI film before and after a certain amount of proton, electron, and space UV radiation unit: %

Test item	UV radiation	
	$T_{500-800\text{ nm}}$ before irradiation	$T_{500-800\text{ nm}}$ after irradiation
Proton radiation	94.00	93.95
Electron radiation	94.00	94.00
Space UV radiation	94.00	93.97

电子辐照穿透能力强,在电子辐照作用的影响下 PI 薄膜表面分子内部结构的改变范围较大。李瑞琦等^[14-15]研究发现,一定剂量的电子辐照会破坏 PI 薄膜表面化学键,形成的自由基会生成易挥发的小分子等。由本研究实验结果(表 2)可知,经过 1.108×10^{14} e/cm² 剂量[能量 $E_e = 40$ keV,束流密度为 $1 \times 10^{10} \sim 2 \times 10^{10}$ e/(cm²·s)]电子辐照后,在 500~800 nm 波长范围内其平均透过率保持不变,对 PI/SiO₂ 薄膜的光学透

率影响较小。

空间紫外辐照环境中远紫外对 PI 薄膜的影响较大^[16]。根据实验条件,对复合 PI 薄膜进行了 115~400 nm 波段的太阳真空紫外辐照实验,由本研究实验结果(表 2)可知,经过 2.1 kcal/cm³ 剂量紫外辐照后,在 500~800 nm 波长范围内其平均透过率基本保持不变,辐照对 PI/SiO₂ 薄膜的透过率影响较小。

4 结 论

综上所述,本研究针对 PI 薄膜菲涅耳衍射透镜空间光学应用的需求,以 PI 薄膜材料的光学透过性和空间环境光学稳定性为主要研究对象,通过 PI/SiO₂ 复合薄膜材料结构方式一方面提高了 PI 薄膜材料的可见光到近红外区域的透过性,另一方面提高了其空间环境耐辐照(真空紫外、质子和电子)性。具体地,本文制备的 PI/SiO₂ 复合薄膜在可见光区域(500~800 nm)的透过率提高了 10%,复合薄膜热学性能稳定。并且,在薄膜衍射透镜上成功制备了两台阶衍射微纳结构,微结构尺寸均匀,单个台阶测量高度约为 3.5 μm,重复结构尺寸约为 8.1 μm。最后,对复合薄膜透镜材料进行了一定剂量的真空紫外、质子和电子辐照实验,结果证明,复合薄膜材料对空间环境光学稳定性良好。以上研究结果为空间轻量化薄膜衍射透镜设计与制备、改性和防护,以及在空间的实际应用提供了数据支撑。

参 考 文 献

- [1] Davis A, Kühnlenz F. Optical design using Fresnel lenses [J]. *Optik & Photonik*, 2007, 2(4): 52-55.
- [2] Andersen G. Large optical photon sieve[J]. *Optics Letters*, 2005, 30(22): 2976-2978.
- [3] Atcheson P, Domber J, Whiteaker K, et al. MOIRE: ground demonstration of a large aperture diffractive transmissive telescope[J]. *Proceedings of SPIE*, 2017, 9143, 91431W.
- [4] 郑书镛, 范斌, 何一苇, 等. 基于可见光的多波长衍射透镜的设计与分析[J]. *光学学报*, 2023, 43(9): 0905001. Zheng S P, Fan B, He Y W, et al. Design and analysis of multi-wavelength diffractive lenses based on visible spectrum[J]. *Acta Optica Sinica*, 2023, 43(9): 0905001.
- [5] Atcheson P D, Stewart C, Domber J, et al. MOIRE: initial demonstration of a transmissive diffractive membrane optic for large lightweight optical telescopes [J]. *Proceedings of SPIE*, 2012, 8442: 844221.
- [6] Liaw D J, Wang K L, Huang Y C, et al. Advanced polyimide materials: syntheses, physical properties and applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(7): 907-974.
- [7] Abadie M J. High performance polymer-polyimide based-from chemistry to applications[M]. Croatia: Intech, 2012: 3-14.
- [8] 高仁喜, 陈抱雪, 陈林, 等. 波导侧壁起伏对聚酰亚胺波导光学梳状滤波器串扰特性的影响及其改善方法[J]. *光学学报*, 2005, 25(11): 1549-1553. Gao R X, Chen B X, Chen L, et al. Crosstalk caused by fabrication errors about polyimide waveguide interleaver and its improvement[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, 25(11): 1549-1553.
- [9] 卢红亮, 陈抱雪, 赵德欣, 等. 含氟聚酰亚胺光波导 120 nm 宽带耦合器的抗温度变动设计[J]. *光学学报*, 2003, 23(5): 560-564. Lu H L, Chen B X, Zhao D X, et al. Design of temperature-insensitivity for 120 nm waveband fluorinated polyimide waveguide coupler[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, 23(5): 560-564.
- [10] 任小龙. 国外聚酰亚胺薄膜工业发展概况[J]. *绝缘材料*, 2012, 45(6): 34-37, 42. Ren X L. Development situation of polyimide film industry abroad[J]. *Insulating Materials*, 2012, 45(6): 34-37, 42.
- [11] 殷家家, 毛丹波, 范斌, 等. 空间光学成像系统用高尺寸稳定光学聚酰亚胺薄膜[J]. *光电工程*, 2021, 48(10): 210150. Yin J J, Mao D B, Fan B, et al. High dimensional stability polyimide membrane material for space optical imaging system[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2021, 48(10): 210150.
- [12] Yin J J, Hui H H, Fan B, et al. Preparation and properties of polyimide composite membrane with high transmittance and surface hydrophobicity for lightweight optical system[J]. *Membranes*, 2022, 12(6): 592.
- [13] Miyake H, Honjoh M, Maruta S, et al. Space charge accumulation in polymeric materials for spacecraft irradiated electron and proton[C]//2007 Annual Report-Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, October 14-17, 2007, Vancouver, BC, Canada. New York: IEEE Press, 2008: 763-766.
- [14] 李瑞琦, 李春东, 何世禹, 等. Kapton/Al 薄膜的电子辐照损伤[J]. *材料研究学报*, 2007, 21(6): 577-580. Li R Q, Li C D, He S Y, et al. Degradation of aluminized Kapton film under electrons irradiation[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2007, 21(6): 577-580.
- [15] 李瑞琦. Kapton/Al 二次表面镜带电粒子辐照损伤效应及机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007. Li R Q. Damage effects and mechanisms of charge particle irradiation on second surface mirror of Kapton/Al [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007.
- [16] Skurat V. Vacuum ultraviolet photochemistry of polymers [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials and Atoms*, 2003, 208: 27-34.