

可见与红外双波段宽带增透膜的研制

贺才美 付秀华 张家斌 李 珊

(长春理工大学光电工程学院, 吉林 长春 130022)

摘要 根据军用光学仪器的使用要求, 在多光谱 ZnS 基底上镀制增透膜, 要求薄膜在可见与近红外波段 400~1000 nm 及远红外波段 7~11 μm 的平均透射率均大于 90%。采用电子束真空镀膜的方法并加以离子辅助沉积系统, 通过选择 ZnS 和 YbF₃ 作为高低折射率材料, 利用最新 OptiLayer 软件三大模块的功能辅助, 调整镀膜工艺参数, 改进监控方法, 减少膜厚控制误差, 在多光谱 ZnS 基底上成功镀制符合使用要求的增透膜。所镀膜层在可见与近红外波段 400~1000 nm 的平均透射率大于 91%, 远红外波段 7~11 μm 的平均透射率大于 90%, 能够承受恶劣的环境测试, 完全满足军用光学仪器的使用要求。

关键词 光学薄膜; 双波段增透膜; 真空镀膜; 离子辅助沉积

中图分类号 O484.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20092910.2929

Study and Fabrication of Visible and IR Dual-Band Broadband Antireflection Coating

He Caimei Fu Xiuhua Zhang Jiabin Li Shan

(College of Optical and Electronical Information Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China)

Abstract In order to meet the military instruments' operating requirements, An antireflection coating on the substrate of ZnS at 400~1000 nm (visible and near infrared band) and 7~11 μm (far infrared band) is deposited, it requires a average transmittance over 90%. Electronic beaming vacuum depositing method is adopted with the aid of ion assistant deposition systems as well as chose ZnS as the material of high refractive index and YbF₃ as the material of low refractive index. Using three modular processing systems of the latest optilayer software as assistance, optimizing technical parameters, and improving monitor method, reducing thickness error, antireflection coating on the substrate of ZnS to achieve the requirements have be deposited. The average transmittance exceeds 91% through 400~1000 nm wavelength. Moreover, it makes the transmittance over 90% through 7~11 μm wavelength. In addition, the film can resist harsh environment and completely meet the demands of military optical instruments.

Key words optical thin film; dual-band antireflection coating; vacuum coating; ion assistant deposition(IAD)

1 引 言

随着军用红外技术的飞速发展, 军用光学系统工作光谱区越来越宽, 不仅要求覆盖远红外区, 同时还必须覆盖可见与近红外区, 这就使得具有高透射率、宽光谱覆盖范围、可靠性好, 能够工作于恶劣的地面与空间环境的高性能的可见与红外双波段宽带增透膜的研制成为必要。国内外对于可见和近红外增透

膜^[1~6]、远红外单波段增透膜^[7~10]、多波段中远红外增透膜^[11~14]等都分别进行了多方面的研究, 但是对于可见与红外双波段宽带增透膜的研究比较少见。

针对军用光学仪器对薄膜材料的特殊要求, 选择 ZnS 和 YbF₃ 作为高低折射率材料, 分别利用 OptiLayer 软件三大模块的 OptiChar 处理材料光学常数、OptiLayer 主程序进行膜系设计和误差评估、

收稿日期: 2008-10-27; 收到修改稿日期: 2009-02-16

作者简介: 贺才美(1983—), 男, 硕士研究生, 主要从事光学薄膜技术方面的研究。E-mail: hecaimei2003@yahoo.com.cn

导师简介: 付秀华(1963—), 女, 博士, 教授, 主要从事半导体激光器制造工艺与薄膜技术方面的研究。

E-mail: goptics@126.com

OptiRE 进行工艺反馈分析,改进监控方法和优化工艺参数,重点解决如何消除可见与近红外波段较大次峰和减少远红外波段 10 μm 以后的吸收两大问题,并给出了实测光谱曲线和综合测试结果。

2 膜系设计

2.1 材料的选择

选择光学薄膜材料,要考虑材料的透明度、吸收和散射性、折射率、机械牢固度和化学稳定性等。根据该增透膜的透明波段要求,目前常用的高折射率材料有 ZnS, ZnSe, 与之匹配的低折射率材料有 YbF_3 , YF_3 。ZnS, ZnSe 性能上都有各自的优缺点,考虑机械性能、化学性能的稳定性和与基底的结合性,经过权衡最终选取 ZnS 作为高折射率材料。 YbF_3 , YF_3 有稳定的化学性质和相似的光学性质,但在实验过程中发现单层 YF_3 的厚度超过 1 μm 时,有较大的应力,比 YbF_3 更容易脱膜,并且在采用离子辅助沉积时, YF_3 在 10 μm 以后的吸收要大于 YbF_3 ,这主要是 YF_3 脱氟分解出少量的金属 Y 造成的^[15]。综合考虑,选择 YbF_3 作为低折射率材料。

2.2 材料的光学特性

由于膜料的光学常数受工艺参数如基底温度、沉积速率、真空度等影响,同时蒸发方式如热蒸发、电子束蒸发、离子辅助蒸发等也对其影响很大,所以为了更好的根据实际情况进行膜系设计,必须寻求最佳的工艺参数并确定在此条件下膜料的光学常数。为此进行了专门的材料实验,利用 OptiChar 模块优化模拟材料的折射率色散 n 、消光系数 k 值,最后得出 n 和 k 分布曲线。图 1、图 2 给出了实验前软件材料库 ZnS 的折射率色散和消光系数分布曲线(虚线)和材料实验优化模拟后可见与近红外波段 ZnS 的折射率色散和消光系数分布曲线(实线)。由图可以看出,通过专门的材料实验,ZnS 的折射率色散和消光系数得到很好的修正,符合实际的工艺情况。

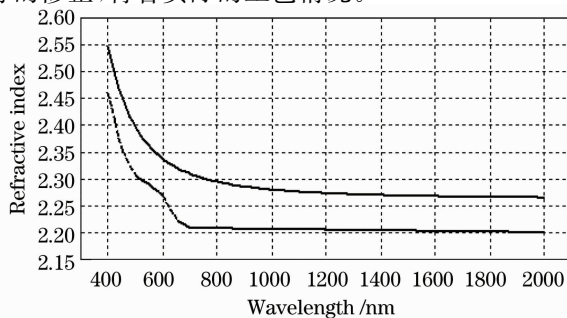


图 1 ZnS 材料的折射率色散分布曲线

Fig. 1 Index dispersion of ZnS

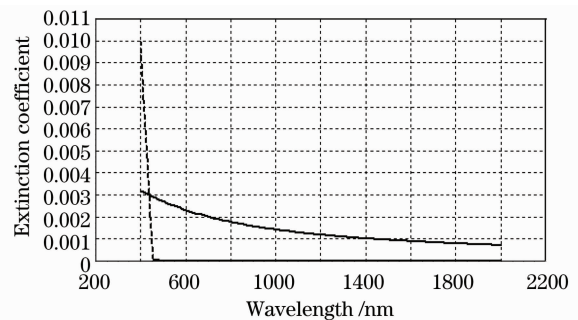


图 2 ZnS 材料的消光系数 k 值曲线

Fig. 2 Curve of the extinction coefficients k of ZnS

2.3 膜系设计

该增透膜是沉积在多光谱 ZnS 基底上,要求可见与近红外波段 400 ~ 1000 nm 及远红外波段 7 ~ 11 μm , 平均透射率大于 90%。根据使用要求进行膜系设计,同时必须综合考虑设备条件、镀制工艺的实现等方面,所以此膜系设计是解决的难点之一。

膜系设计主要考虑以下三点:1)为了减少累积误差,总的层数不宜过多;2)单层膜不宜偏厚,以免造成应力过大产生膜层龟裂、脱膜等;3)厚度易于监控,减少监控误差。设计时先暂不考虑背面的影响,采用 $\text{Sub} | \text{HLHLHLHL} | \text{A}$ 作为基本膜系,其中 H 代表高折射率材料 ZnS, L 代表低折射率材料 YbF_3 , Sub 表示基底 ZnS, A 表示空气。利用 OptiLayer 膜系设计主程序对其进行优化设计。两种材料的光学常数是从上述实验获得的,令其保持不变,以各层膜的厚度做为变量进行优化,优化过程中使用软件中的自动针式优化法 Needle Optimization AUTO 进行优化,初步确定膜系如下:

$\text{Sub} | 0.06\text{L}0.76\text{H}0.21\text{L}0.70\text{H}0.42\text{L}0.51\text{H}0.68\text{L}0.39\text{H}0.73\text{L}0.48\text{H}0.48\text{L}0.73\text{H}0.19\text{L}3.06\text{H}0.13\text{L}0.89\text{H}0.22\text{L}0.88\text{H}0.14\text{L}2.97\text{H}0.21\text{L}0.63\text{H}0.53\text{L}0.30\text{H}0.83\text{L}0.08\text{H}10.29\text{L}0.06\text{H}0.85\text{L}0.27\text{H}0.60\text{L}$

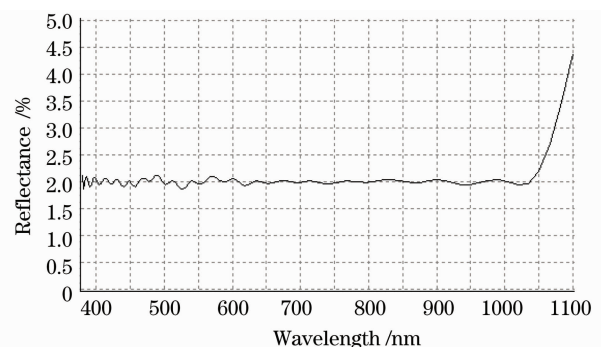


图 3 380~1100 nm 波段范围内理论设计光谱反射率曲线

Fig. 3 Theory design curve for the reflectance in 380~1100 nm

0.64H0.35L0.91H0.39L0.45H1.16L|A, 设计参考波长为 500 nm, 其可见与近红外波段 380~1100 nm 光谱理论设计曲线如图 3 所示, 远红外波段 6~12 μm 的光谱理论设计曲线如图 4 所示。

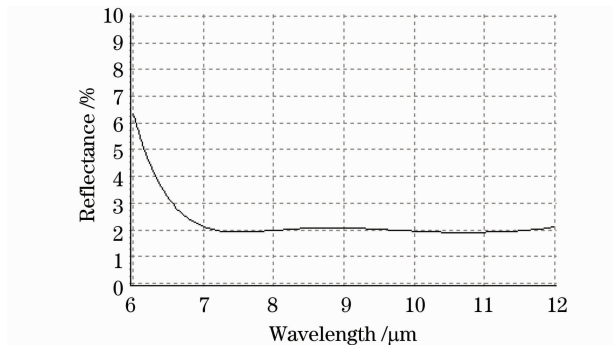


图 4 6~12 μm 波段范围内理论设计光谱反射率曲线

Fig. 4 Theory design curve for the reflectance in 6~12 μm

由图 3, 图 4 可以看出, 设计曲线很平坦且反射率低, 完全满足设计要求, 但是上述膜系结构全是非周期的, 且存在薄层, 不利于厚度监控, 而且利用 Optilayer 软件对其进行产前误差评估 Pre-production Estimator of Error, 其产后评估曲线与设计曲线差异很大, 证明上述设计不是很理想。重新优化膜系, 先利用 Optilayer 膜系设计主程序的 design cleaner 和 Thin layer removal 功能去除其薄层, 再结合 constrained Optimization 和 Gradual Evolution 等多种优化得到理想膜系, 对其进行产前误差评估 Pre-production Estimator of Error, 其产后评估曲线与设计曲线差异比较小, 符合设计要求, 证明此膜系非常理想。其可见与近红外波段 380~1100 nm 光谱理论设计曲线如图 5 所示, 远红外波段 6~12 μm 的光谱理论设计曲线如图 6 所示。

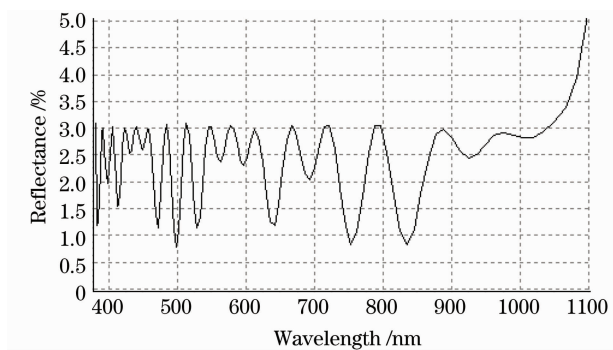


图 5 优化后 380~1100 nm 波段范围内理论设计光谱反射率曲线

Fig. 5 Theory design curve for the reflectance in 380~1100 nm after optimized

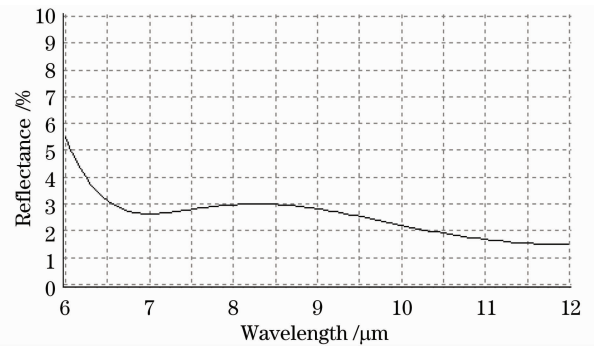


图 6 优化后 6~12 μm 波段范围内理论设计光谱反射率曲线

Fig. 6 theory design curve for the reflectance in 6~12 μm after optimized

3 镀膜实验

薄膜制备工作是在国产 700 型真空镀膜机上完成的。首先用非常细的抛光粉擦拭镀件表面, 然后用乙醇乙醚混合溶液擦拭干净, 用离子喷枪吹掉表面的灰尘, 装入夹具, 放在基片架上, 抽真空。当真空度达到 2×10^{-2} Pa 时, 对镀件加烘烤, 烘烤温度定于 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 。当真空度为 1.5×10^{-3} Pa 时, 打开考夫曼离子源轰击基底 15 min, 开始蒸镀。

由于 YbF_3 有很大的应力, 经过多次实验发现, 单层 YbF_3 如果太厚, 导致膜层龟裂。于是采用考夫曼离子源辅助沉积, 提高沉积薄膜的致密度, 改善光学和机械性能。先采用预镀层技术, 在基底 ZnS 上沉积 30~40 nm 厚的 ZnS, 提高膜与基底的黏附性, 然后在镀制第一层 YbF_3 时, 采用 ZnS 和 YbF_3 互相混蒸 20 nm 的办法, 增加 YbF_3 的附着力和牢固度。整个镀制过程中, ZnS 膜厚监控方法是光控极值法, 采用反射式短波控制长波的办法, 而 YbF_3 的膜厚采用 IC/5 石英晶控。优化 ZnS 和 YbF_3 的离子源参数, 使其既达到致密膜层效果, 又能减少吸收, 不影响透射率。对样品进行后期处理以减少吸收, 并进一步改善膜层应力, 其具体操作方法是: 将镀膜后的样品放入恒温箱中, 温度升到 $250 \text{ }^\circ\text{C}$, 恒温 3 h, 然后自然冷却。

4 测试结果与分析

实验过程中, 利用 OptiRE 进行工艺反馈分析。采用日本岛津 UV-3150 分光光度计和 PE-1000 型傅里叶红外分光光度计对可见区与近红外区和红外区分别进行测试。经过多次反复实验, 最后实测光

谱曲线如图 7、图 8 所示。

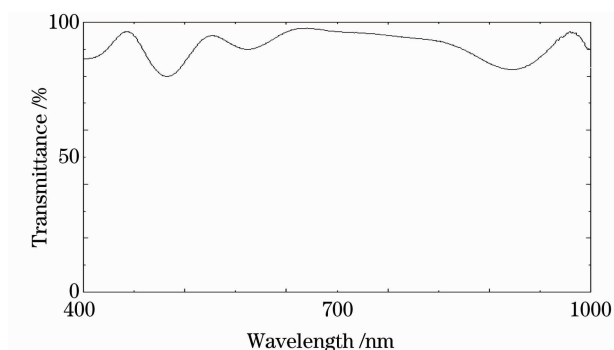


图 7 ZnS 基底上双面镀膜 400~1000 nm 波段范围内实测透射率曲线

Fig. 7 Measured transmittance curve of both surfaces coated on ZnS substrate in 400~1000 nm waveband

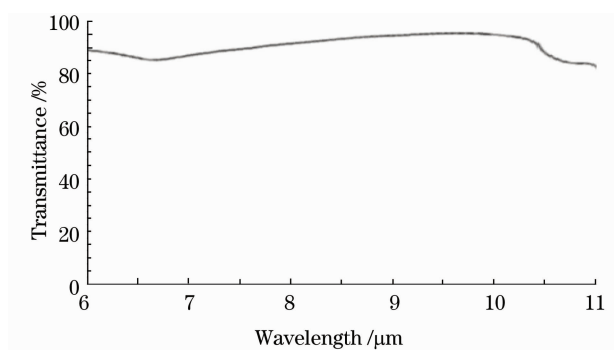


图 8 ZnS 基底上双面镀膜红外波段 6~11 μm 处实测透射率曲线

Fig. 8 Measured transmittance curve of both surfaces coated on ZnS substrate in 6~11 μm waveband

由图可以看出,样品双面镀膜后,在可见与近红外波段 400~1000 nm 的平均透射率为 91.8%,远红外波段 7~11 μm 的平均透射率为 90.2%,完全满足军用仪器光谱要求。

为了保证光学元件的可靠性,对样品进行了环境试验,参照国标,按照使用要求测试内容如下:

1)附着力测试:参照美国军标,先用“熊猫”牌 2 cm 宽耐高温胶带紧贴镀膜表面,然后沿膜面垂直方向迅速拉起,重复 5 次,未有脱膜现象。

2)高低温测试:将样品放入低温箱,由室温降到 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 2 h;将样品放入高温箱,由室温升到 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 2 h,膜层未有明显变化。

3)湿热测试:在湿度为 95%,温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,放置 12 h,膜层未有明显变化。

4)耐雨淋性能测试:雨水直径 0.5~4.5 mm,试验时间 40 min,膜层表面无明显变化。

5)耐盐雾性能测试:无包装的情况下,在浓度为

4.9%~5.1%。PH 值为 6.5~7.2($35\text{ }^{\circ}\text{C}$)的盐雾中承受连续喷雾 48 h,膜层表面无明显变化。

上述测试完成后再次测试样品的透过率光谱,曲线基本没有变化。

5 结 论

通过选择 ZnS 和 YbF_3 作为高低折射率材料,利用最新的 Optilayer 软件的三大模块进行综合分析,采用预镀层和瞬间混蒸技术,并对样品进行后期处理,调整镀膜工艺参数如烘烤温度、蒸发速率、离子源、真空度等,改进监控方法,减少膜厚控制误差,消除了可见与近红外透射区较大的次峰,减少了远红外区 10 μm 以后的吸收,并解决了多光谱 ZnS 基底上膜层牢固性问题,所镀制的薄膜满足了军用光学仪器的使用要求。虽然制备的双波段宽带增透膜基本满足使用要求,但是还达不到理论设计的要求,所以消除可见与近红外波段还存在较小的次峰,提高两个波段的平均透射率成为今后研究和改进的方向。

参 考 文 献

- Liu Hanying, Liu Chunming, Xiao Zhibin *et al.*. Optical thin films for space solar cells[J]. *Optical Instruments*, 2006, **28**(4): 164~167
刘汉英,刘春明,肖志斌等.空间太阳能电池用光学薄膜[J].*光学仪器*, 2006, **28**(4): 164~167
- Tan Yu, Liang Hongjun, Liu Yongqiang *et al.*. 0.4 μm ~1.1 μm AR film prepared with TiO_2 , SiO_2 and MgF_2 [J]. *J. Applied Optics*, 2007, **28**(5): 623~626
谭宇,梁宏军,刘永强等.用二氧化钛、二氧化硅和氟化镁膜料镀制 0.4 μm ~1.1 μm 超宽带增透膜[J].*应用光学*, 2007, **28**(5): 623~626
- Deng Zhenxia, He Hongbo, Song Yongxiang *et al.*. Fabrication and performance evaluation of 1064, 532 nm frequency-doubled antireflection coating for LBO crystal[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2007, **19**(8): 1325~1328
邓震霞,贺洪波,宋永香等. LBO 晶体上 1064, 532 nm 倍频增透膜的镀制及性能分析[J].*强激光与粒子束*, 2007, **19**(8): 1325~1328
- Huang Guangwei, Tian Weijian, Pu Jiangping. New design of super wide bandwidth antireflection film [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(9): 1694~1696
黄光伟,田维坚,卜江萍.超宽带增透膜新的设计法[J].*光子学报*, 2007, **36**(9): 1694~1696
- Tan Tianya, Huang Jianbing, Zhan Meiqiong *et al.*. Design of 1064 nm, 532 nm, 355 nm frequency-tripled antireflection coating for LBO[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(7): 1327~1332
谭天亚,黄建兵,占美琼等.三硼酸锂晶体上 1064 nm, 532 nm, 355 nm 三倍频增透膜的设计[J].*光学学报*, 2007, **27**(7): 1327~1332
- Deng Zhenxia, Gao Huihui, Xiao Lianjun *et al.*. Design and preparation of frequency doubling antireflection coating with different thicknesses of interlayer for LiB_3O_5 crystal[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2007, **5**(1): 60~62
- Fu Xiuhua, Dong Lianhe, Fu Xinhua *et al.*. Study of infrared AR

- and protecting coating technology[J]. *Laser & Infrared*, 2006, **36**(12): 1162~1164
- 付秀华, 董连和, 付新华等. 红外增透与保护膜技术的研究[J]. *激光与红外*, 2006, **36**(12): 1162~1164
- 8 Yang Yiming, Guo Jian, Yang Guowei *et al.*. Experimental study on infrared film of antireflective amorphous carbon on silicon[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(11): 1296~1299
- 杨益民, 郭建, 杨国伟等. 以非晶碳作硅基红外增透膜的实验研究[J]. *光学学报*, 2002, **22**(11): 1296~1299
- 9 Pan Yongqiang, Zhu Chang. High performance infrared antireflection films on ZnSe substrate for 8~12 μm [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2005, **34**(4): 394~396
- 潘永强, 朱昌. 硒化锌基底 8~12 μm 高性能增透膜的研究[J]. *红外与激光工程*, 2005, **34**(4): 394~396
- 10 Li Yangping, Liu Zhengtang, Zhao Hailong *et al.*. Preparation and IR properties of GeC/GaP antireflective and protective thin films on ZnS substrates[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(10): 1589~1594
- 李阳平, 刘正堂, 赵海龙等. ZnS 衬底上 GeC/GaP 增透保护膜的制备及红外光学性质[J]. *光学学报*, 2006, **26**(10): 1589~1594
- 11 Fu Xiuhua, Jiang Huilin, Fu Xinhua *et al.*. Study of multi-waveband infrared antireflection and protection film[J]. *Acta Armamentarii*, 2007, **28**(10): 1183~1185
- 付秀华, 姜会林, 付新华等. 多波段红外增透与保护膜技术的研究[J]. *兵工学报*, 2007, **28**(10): 1183~1185
- 12 Yu Tianyan, Zhu Furong, Liu Dingquan *et al.*. Design and deposition of broadband IR antireflection coatings on ZnS lenses[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(2): 270~273
- 于天燕, 朱福荣, 刘定权等. 硫化锌透镜中波长红外宽带增透膜的研制[J]. *光学学报*, 2005, **25**(2): 270~273
- 13 Li Daqi, Liu Dingquan, Zhang Fengshan. Design and fabrication of 6.4~15 μm broadband antireflection coatings[J]. *J. Infrared and Millimeter Waves*, 2006, **25**(2): 135~137
- 李大琪, 刘定权, 张凤山. 6.4~15 μm 宽带增透膜的设计与制作[J]. *红外与毫米波学报*, 2006, **25**(2): 135~137
- 14 H. J. Orr, S. T. Allan, D. R. Gibson. Optical and environmental performance of nonradioactive infra-red optical coatings[C]. *SPIE*, 1994, **2253**: 1354~1358
- 15 R. Anton, H. Hagedorn, A. Schnellbuegel *et al.*. Ion-assisted deposition of high-quality thorium-free antireflection coatings for high-power CO₂ lasers[C]. *SPIE*, 1993, **2114**: 288~296