

可见与近红外宽带减反膜的研制

付秀华 孙英杰 刘冬梅 张 静 林 晶

(长春理工大学光电工程学院, 吉林 长春 130022)

摘要 为满足现代军用综合性光学仪器一机多用的要求, 研制了 500~1200 nm 波段宽带减反膜。采用混合 H₄、SiO₂ 和 MgF₂ 三种材料制备宽带减反膜。通过实验分析了误差产生的原因, 并借助膜系设计软件, 对结果采用变尺度法进行模拟优化, 最后在制备过程中通过改变每层的修正系数, 解决了厚度误差对光谱特性的影响, 最终用国产真空镀膜机制备了超宽带减反膜, 在 500~1200 nm 波段反射率平均小于 0.5%。

关键词 薄膜; 宽带减反膜; 光学常数; 修正系数

中图分类号 O484.5 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201333.0331002

Study and Fabrication of Visible and Infrared Broadband Antireflection Coating

Fu Xiuhua Sun Yingjie Liu Dongmei Zhang Jing Lin Jing

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

Abstract In order to meet the modern military comprehensive optical instruments' operating requirements of one-machine multi-purpose, super broadband antireflection coatings with wavelength from 500 nm to 1200 nm are studied and fabricated. The broadband antireflection coatings are fabricated using mixed material H₄, SiO₂ and MgF₂. The error causes are analyzed through experiments, and the result is simulated and optimized by variable metric method with the help of coating design software. By changing the master tooling of each layer in the process of fabrication, the effect of thickness error on the spectral properties is eliminated. Finally, the film is deposited by home-made vacuum coater, and the average reflectivity of the film is below 0.5% over the wavelength range from 500 nm to 1200 nm.

Key words thin films; broadband antireflection coating; optical constants; master tooling

OCIS codes 310.1210; 310.1860; 310.4165; 310.6805

1 引 言

减反射膜, 也称增透膜, 用于减少光学元件表面的反射, 增加工作波段内光的透射率, 是光学薄膜中应用最广的一种。直至今日, 其生产总量远远超过其他类型的薄膜^[1]。工作波段覆盖可见及近红外的光学系统, 一般由多个光学零件组成, 光能的损失较大, 因此就需要研制工作光谱范围很宽的减反膜, 来改善光学元件成像质量。1998 年, Fadel 等^[2]镀制了用于可见光、近红外和红外区域, 平均反射率小于 2% 的减反膜。2011 年, 美国的 Newport 公司研制生产了 650~1000 nm 平均反射率小于 0.5%, 最大反射率小于 1.5% 的减反膜。2002 年 Liou^[3]研制了 400~

750 nm 平均反射率小于 0.2% 的减反膜。2009 年浙江大学的郑臻荣等^[4]研制了 400~900 nm 平均反射率小于 0.44% 的减反膜。长春理工大学的张家斌等^[5]研制了 400~1200 nm 平均反射率小于 1% 的减反膜。本文研制了 500~1200 nm 波段平均反射率小于 0.5% 的超宽带减反膜。

2 膜系设计

2.1 Willey 理论

对超宽带减反射膜来说, 膜系的设计没有简单可行的方法, 只能依靠数值优化技术对初始结构反复不断地优化, 甚至用全自动合成来获得满足要求

收稿日期: 2012-09-03; 收到修改稿日期: 2012-10-12

基金项目: 国家自然科学基金(60977052)和中山市科技计划项目(20103A266)资助课题。

作者简介: 付秀华(1963—), 女, 博士, 教授, 主要从事薄膜技术方面的研究。E-mail: goptics@126.com

的膜系。Willey^[6]根据大量的设计结果,总结出宽带减反射膜所能达到的最低平均反射率的经验公

式,可以估算出最低平均反射率值:

$$R_{AVE}(B, L_1, T, D) = \frac{4.378}{D} \left(\frac{1}{T} \right)^{0.31} [\exp(B - 1.4) - 1] (L_1 - 1)^{3.5}, \quad (1)$$

式中 B 为低反射带宽,定义为 $\lambda_{\max}/\lambda_{\min}$; D 是除最外层的高低折射率的差值,定义为 $D = n_H - n_L$ 。 T 是总的光学厚度,定义为 $T = \sum_i nd / \sqrt{\lambda_{\max}\lambda_{\min}}$; L_1 是最外层折射率。由此可知,最外层材料的折射率影响宽带减反膜的的光谱特性。

2.2 材料的选择

选择光学薄膜材料,除了要考虑材料的透明度、吸收性、折射率、机械牢固度和化学稳定性等,还要注意薄膜的工艺条件。一般高折射率材料选取 TiO_2 , 但通过试验验证 TiO_2 材料本身不稳定,随着镀膜的进行,坩埚中剩料的化学组成不断地发生变化,这严重影响了镀膜的稳定性,导致膜层有吸收。H4 膜和 TiO_2 膜比较,其光学性能稳定,沉积过程中受工艺参数变化的影响小,工艺重复性好^[7,8],所以高折射率材料选取 H4。H4 主要成分是氧化钛和氧化镧,并含有微量的铜、铁、钴、铬、钒,其透明区为 $0.36 \sim 7.00 \mu\text{m}$,蒸发温度约为 $2200 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[9~11]。与之匹配的低折射率材料有 SiO_2 和 MgF_2 , 但 MgF_2 在累积厚度超过 $1.4 \mu\text{m}$ 时,会由于张应力较大而导致膜层破裂,所以为避免应力的集中,保证膜层与

基底之间结合牢固(如果是激光薄膜,还要考虑材料的激光损伤阈值),最终确定高低折射率材料分别为 H4 和 SiO_2 , 且根据上述的 Willey 理论,最外层材料选取折射率最低的 MgF_2 。

2.3 薄膜材料工艺参数及光学常数的确定

对于光学薄膜而言,最重要的是材料的光学特性。通常膜层材料的光学常数(折射率和几何厚度)是基底温度、真空度和沉积速率等工艺参数的函数,即同一材料在不同工艺条件下的光学常数也是不同的。因此,在膜系设计之前,必须确定材料的光学常数及镀制薄膜材料的工艺参数。

2.3.1 工艺参数的确定

沉积 H4 的过程中发现,当 H4 的沉积速率过快时,膜层会有吸收。这是由于电子枪功率过高时氧化物失氧造成的^[11]。因此选择减小沉积速率,并向真空室内充入一定量的高纯氧气,但充氧过多使真空度降低,会导致折射率偏低。另外 SiO_2 在蒸发过程中由于直接气化,蒸发速率极不稳定,厚度控制误差很大,因此适当降低蒸发速率。经过反复优化的工艺参数如表 1 所示。

表 1 优化后工艺参数

Table 1 Technological parameters after optimization

	Deposition rate/ (nm/s)	Substrate temperature / $^\circ\text{C}$	Vacuum /(10^{-3} Pa)	Flow of O_2 /sccm	Ion beam /mA
H4	3	280	1.0	15	30
SiO_2	6		9.0	11	30
MgF_2	8		2.7		

注: sccm 为 $0 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 个标准大气压的标准状态下 1 mL/min

2.3.2 光学常数的确定

计算材料折射率,具体操作为:在 2 mm 的 K9 基底上沉积 H4、 SiO_2 和 MgF_2 整数倍的光学厚度,分别测试其透射率曲线。将 K9 基片的光谱透射率曲线和镀膜后的透射率曲线导入 Macleod 膜系设计软件,并选择测试波长范围内的透射率曲线的峰谷值点,得到的 H4、 SiO_2 和 MgF_2 的色散曲线分别如图 1~3 所示。并且由膜系设计软件 TFCalc 模拟实际几何厚度,计算修正系数:

$$f_{\text{master tooling}} = \frac{D_1}{d_1} \times 100\%, \quad (2)$$

式中 D_1 为实际厚度, d_1 为膜厚仪的显示厚度。

2.4 膜系优化

针对宽带减反膜的要求,基于双有效界面法^[12]进行了非周期膜系设计,使选定的膜层从膜系中分离出来,整个膜系组合可以用两个等效界面表示。使用膜系设计软件 TFCalc 的变尺度法^[13]进行优化,经过多次的优化之后,得到最终理论设计膜系为 $\text{Sub} | \text{t}_1 \text{Ht}_2 \text{Mt}_3 \text{Ht}_4 \text{Mt}_5 \text{Ht}_6 \text{Mt}_7 \text{Ht}_8 \text{L} | \text{A}$, 式中 H 为 H4, M

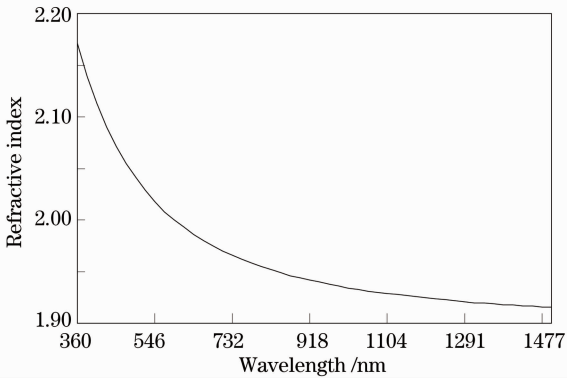
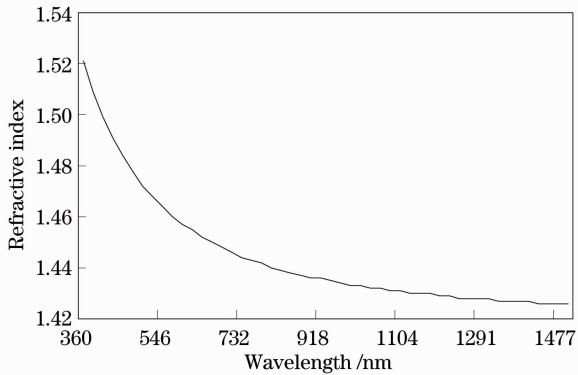
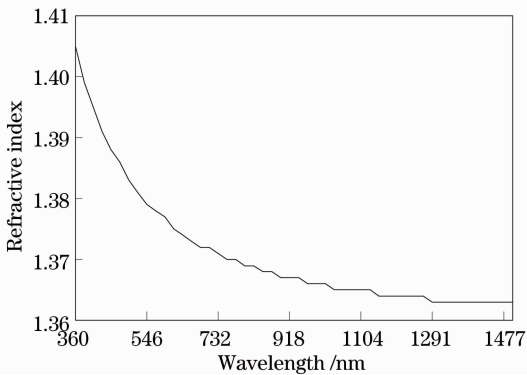


图 1 H4 的色散曲线

Fig. 1 Dispersion curve of H4

图 2 SiO₂ 的色散曲线Fig. 2 Dispersion curve of SiO₂图 3 MgF₂ 的色散曲线Fig. 3 Dispersion curve of MgF₂

为 SiO₂, L 为 MgF₂, 基底 Sub 为 K9 玻璃, A 为空气, $t_1 \sim t_8$ 分别代表每层的光学厚度。得到理论曲线如图 4 所示, 图 5 给出优化后膜层的几何厚度分布图。

3 薄膜的制备

对超宽带减反膜进行实验制备, 实验设备是 TXX-700 真空镀膜机。该设备配有电子枪和考夫曼离子源、IC/5 石英晶体膜厚控制仪和光学监控系统 (OMS)。基片首先用丙酮清洗, 然后用体积比

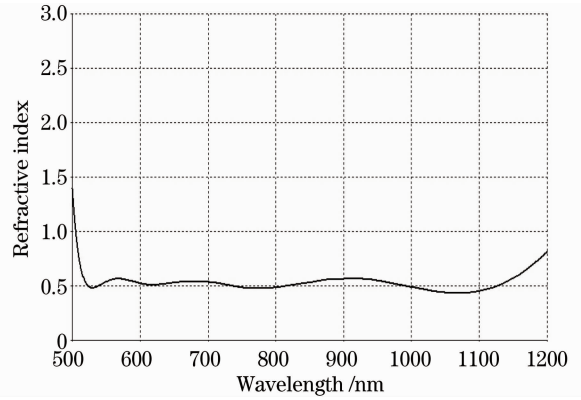


图 4 宽带减反膜设计反射曲线

Fig. 4 Calculated reflective curve of broadband antireflection coating

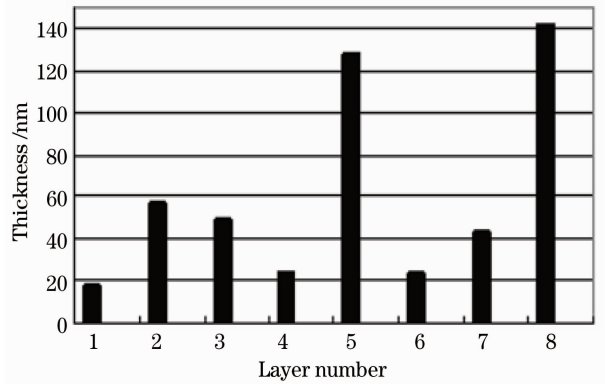


图 5 膜系膜层几何厚度分布图

Fig. 5 Layer geometrical thickness distribution for coating

2:1 的无水乙醇和无水乙醚混合液擦拭。镀制前用 20 mA 的考夫曼离子源束流对基片进行 10 min 清洗, 主要作用是清除基片表面油污及吸附的杂质。因为设计的宽带减反膜为非周期膜系, 所以采用石英晶体振荡法控制膜厚。

4 测试结果及分析

4.1 测试结果

用岛津分光光度计 MPC-3100 对 500~1200 nm 宽带减反膜进行光谱特性的测试。反射率曲线如图 6 所示。由光谱曲线看出, 利用三种材料制备的宽带减反膜在 500~1200 nm 波段, 单面平均反射率为 0.7%, 最高反射率达到 1%, 测试曲线反射率比设计曲线有明显的上升, 而且曲线的波纹也减少了。对此现象利用膜系设计软件 TFCalc 进行误差分析, 发现每层的实际几何厚度都和理论几何厚度不同, 并且同种材料不同膜层的厚度误差各有差异。

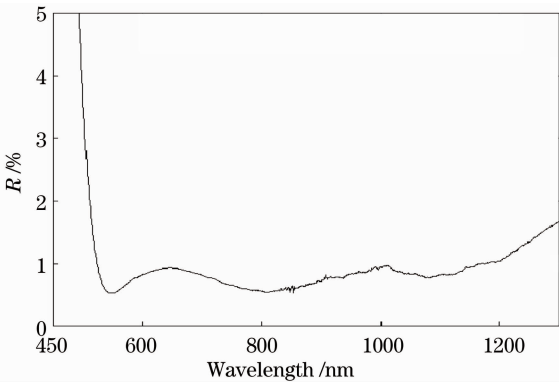


图 6 改变工艺前的反射率测试曲线

Fig. 6 Measured reflectance curve before changing technological parameters

4.2 误差分析与解决办法

通过查阅资料 and 大量试验, 并利用膜系设计软件 TFCalc 模拟发现, 引起误差的主要原因如下:

1) 残余蒸镀引起的厚度误差

IC/5 石英晶体膜厚控制仪可以控制坩埚挡板, 在一层蒸镀完成后会发出指令关闭坩埚挡板, 膜料以一定的速率蒸镀, 当坩埚挡板关闭时, 仍有一部分膜料蒸镀到基片上, 引起厚度误差。通过反复的实验发现, 在制备工艺不变的情况下, 当切断蒸发源后, H₄、SiO₂ 和 MgF₂ 产生的残余蒸镀厚度为 1.5、

2.0、2.7 nm, 当膜层很薄时, 引起的相对误差很大, 如 SiO₂ 理论设计厚度为 20 nm 和 100 nm 时, 引起的厚度误差分别为 10% 和 2%。同种材料的物理厚度不同, 残余蒸镀引起的厚度误差也是不同的, 显然残余蒸镀误差对减反膜的光谱特性影响是很大的。

IC/5 石英晶体膜厚控制仪输入程序时, 每层膜减去相应的残余蒸镀厚度, 即可降低残余蒸镀厚度误差的影响。

2) 光学常数

薄膜生长经过岛状阶段、聚结阶段、沟渠阶段和连续阶段, 即薄膜的厚度在很薄时微观结构会有很大的差异, 这就导致薄膜材料的光学常数不同。虽然是非周期膜系, 但折射率的变化会影响光学厚度。利用椭偏仪可以测试不同厚度膜层的光学常数。以 H₄ 为例, 在 2 mm 厚的 K9 基片上分别镀制 348、50、20 nm。椭偏光谱采用 J. A. Woollam 公司的 WVASE 变角度光谱椭偏仪进行测试, 拟合过程中折射率模型选择为柯西模型:

$$n = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4}, \quad (3)$$

式中 n 为波长 λ (单位为 μm) 处的折射率, A_n 、 B_n 、 C_n 为相应的色散参数。拟合结果如表 2 所示。

表 2 椭偏仪的实验测试结果

Table 2 Measured result of ellipsometer

	Theoretical thickness /nm	Real thickness /nm	Dispersion parameter
1	348	348.825	$A_n=1.9311, B_n=0.027204, C_n=-0.0013189$
2	50	57.533	$A_n=1.904, B_n=0.020419, C_n=0.00089979$
3	20	25.852	$A_n=1.8983, B_n=0.02001, C_n=0.00025425$

得到的不同厚度 H₄ 膜层的色散曲线如图 7 所示。在减反膜每层物理厚度比较薄的情况下, 当同种材料的物理厚度不同时, 光学常数也是不同的。

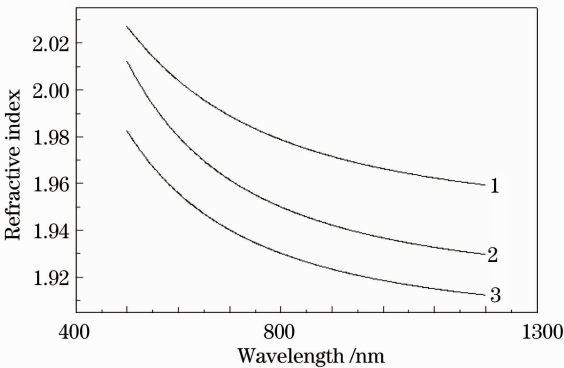


图 7 H₄ 不同几何厚度的色散曲线

Fig. 7 Dispersion curves of different geometrical thicknesses of H₄

工艺参数也会影响材料的光学常数, 但经过大量实验验证, 只要保持每次实验工艺参数不变, 采用混合材料 H₄ 的光学常数受工艺条件的影响是很小的。

光学常数的不稳定带来的误差较大, 在薄膜光学中, 以光学厚度表征膜厚。薄膜在沉积过程中, 随着厚度的增加引起折射率的变化, 薄膜光学厚度随之变化, 对减反膜光谱特性的影响非常大。利用膜系设计软件 TFCalc, 使用变尺度优化法, 依据测试结果设定优化条件, 对设计膜系进行优化, 可以得到不同膜层的厚度误差。因此在实验过程中, 通过改变每层的修正系数值, 从而改变每层的几何厚度, 可以补偿折射率变化导致的光学厚度变化, 这种方法也可以解决其他原因造成的厚度误差。经过分析和对工艺的调整, 最后得到的光谱曲线如图 8 所示, 超宽带减反膜在 500~1200 nm 波段, 单面平均反射率小于 0.5%, 最大反射率低于 0.65%。

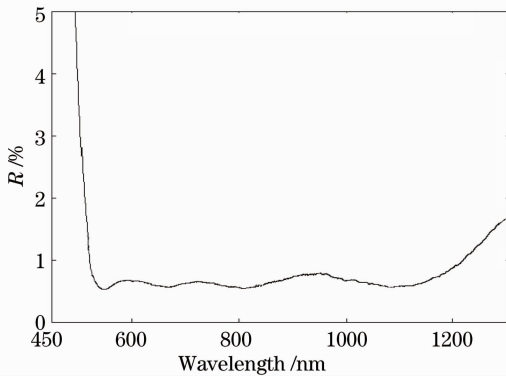


图8 改变工艺后的反射率测试曲线

Fig. 8 Measured reflectance curve after changing technological parameters

5 结 论

采用国产电子束真空镀膜机并加以离子源辅助沉积,混合材料 H4 作为高折射率材料, SiO_2 作为低折射率材料, MgF_2 作为最外层材料,通过对工艺参数进行优化和改进,利用膜系设计软件 TFCalc 进行模拟分析,解决了膜层几何厚度累积误差和薄膜材料折射率对薄膜光谱特性的影响,最终制备出 500~1200 nm 波段平均反射率小于 0.5% 的超宽带减反膜。实际曲线满足要求,但对于平均反射率更低、工作波段更宽的宽带减反膜,还要从设计和工艺上进行改进。这也是今后宽带减反膜的研究趋势。

参 考 文 献

- 1 Tang Jinfa, Gu Peifu, Liu Xu *et al.*. Modern Optical Thin Film Technology[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006. 81~82
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. 81~82
- 2 M. Fadel, M. O. A. Azim, O. A. Omer *et al.*. A study of some optical properties of hafnium dioxide (HfO_2) thin films and their applications [J]. *Appl. Phys. A*, 1998, **66**(3): 335~343

- 3 Yeuh-Yeong Liou. Digital design of broadband antireflection coating[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, **41**(9): 5578~5580
- 4 Zheng Zhenrong, Gu Peifu, Tang Jinfa *et al.*. Design and preparation of super broadband antireflection coating [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(7): 2026~2029
郑臻荣, 顾培夫, 唐晋发等. 超宽带减反膜的设计和制备[J]. 光学学报, 2009, **29**(7): 2026~2029
- 5 Zhang Jiabin, Fu Xiuhua, He Caimei. Design and fabrication of visible and infrared band broadband AR coating [J]. *Laser & Infrared*, 2009, **39**(5): 528~530
张家斌, 付秀华, 贺才美. 可见与近红外增透膜的设计和制备 [J]. 激光与红外, 2009, **39**(5): 528~530
- 6 R. R. Willey. Predicting achievable design performance of broadband antireflection coatings [J]. *Appl. Opt.*, 1993, **32**(28): 5447~5451
- 7 Xiao Xiudi, Dong Guoping, Deng Songyi *et al.*. Effects of heat treatment on TiO_2 sculptured thin films birefringence prepared by electron beam deposition [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(8): 2166~2170
肖秀娣, 董国平, 邓淞义等. 热处理对电子束蒸发 TiO_2 雕塑薄膜双折射性能的影响 [J]. 中国激光, 2009, **36**(8): 2166~2170
- 8 S. Havelia, K. R. Balasubramaniam, S. Spurgeon *et al.*. Growth of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and LaTiO_3 thin film using pulsed laser deposition [J]. *J. Cryst. Growth*, 2008, **310**(7-9): 1985~1990
- 9 A. A. Mozhegorov, A. E. Nikiforov, A. V. Larin *et al.*. Structure and the electronic and magnetic properties of LaTiO_3 [J]. *Phys. Solid State*, 2008, **50**(9): 1795~1798
- 10 Liu Chunling, Wang Chunwu, Wang Guangde *et al.*. Process investigation of H4 thin film prepared by electron beam evaporation and application on laser diodes cavity coatings [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(12): 3140~3144
刘春玲, 王春武, 王广德等. 电子束蒸镀 H4 膜工艺及其在 808 nm 激光器腔面膜上的应用 [J]. 中国激光, 2010, **37**(12): 3140~3144
- 11 Yang Yongliang, Fu Xiuhua, Liu Guojun *et al.*. Study and fabrication of multi-wavelength laser antireflection film using new mixed material [J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(10): 1007002
杨永亮, 付秀华, 刘国军等. 采用新型混合材料的多波长激光减反膜的研制 [J]. 中国激光, 2011, **38**(10): 1007002
- 12 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
- 13 Bai Shengyuan. Design of Optical Thin Film and Applications of Optical Coatings on WDM Systems [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2001. 27~30
白胜元. 光学薄膜设计及其在光波分复用系统中的应用 [D]. 杭州: 浙江大学, 2001. 27~30

栏目编辑: 韩峰