

模压硫系玻璃元件红外增透膜的研制

付秀华¹, 王海峰^{1*}, 张静¹, 张功¹, 任仲举¹, 周笑平², 杨飞³¹ 长春理工大学光电工程学院, 吉林 长春 130022;² 长春理工大学机电工程学院, 吉林 长春 130022;³ 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033

摘要 为满足红外探测系统无热化、高质量成像的需求,在非球面硫系玻璃基底制备 3.7~4.8 μm 波段增透膜。根据试验要求选取黏结层材料,提高基板与薄膜之间的附着力;利用有限元分析法通过多物理场仿真软件,将温度场与热应力场相结合建立三维模型,分析非球面薄膜的应力分布情况。根据模拟结果对沉积工艺进行优化,采用温度梯度烘烤法降低硫系玻璃基底的热应力,并采用真空原位退火法释放沉积薄膜的应力,解决非球面镜的脱膜问题。所制备的薄膜可以通过 MIL-C-48497A 标准中的附着力、湿度、中度摩擦等测试,并在 3.7~4.8 μm 波段的平均透过率为 99.12%,满足红外探测系统的指标要求。

关键词 薄膜; 凹凸双面; 有限元分析法; 温度梯度烘烤法; 真空原位退火法

中图分类号 O484

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.2031003

Development of Infrared Antireflection Coating for Molded Chalcogenide Glass Elements

Fu Xiuhua¹, Wang Haifeng^{1*}, Zhang Jing¹, Zhang Gong¹, Ren Zhongju¹,
Zhou Xiaoping², Yang Fei³¹ School of Opto-Electronic Engineering, Changchun University of Science and Technology,
Changchun, Jilin 130022, China;² School of Mechatronic Engineering, Changchun University of Science and Technology,
Changchun, Jilin 130022, China;³ Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences,
Changchun, Jilin 130033, China

Abstract For the purpose of achieving high-quality athermal imaging in the infrared detection system, an antireflection coating in the wave band of 3.7~4.8 μm was prepared on aspheric chalcogenide glass substrate. Adhesive layer material was selected in the experiment to improve the adhesion between the substrate and the coating. The finite element method and multi-physics simulation software were used to build a three-dimensional model that combined temperature field and thermal stress field. The stress distribution of aspheric film was analyzed. In view of the simulation results, the deposition process was optimized. The thermal stress of the chalcogenide glass substrate was reduced by temperature gradient heating and the stress of the deposited film was released by *in-situ* vacuum annealing so as to solve the film stripping problem of the aspheric mirror. The prepared film passed the tests of adhesion, humidity, and moderate friction of the MIL-C-48497A standard and the average transmittance in the wave band of 3.7~4.8 μm was 99.12%, which means the prepared film met the index requirements of infrared detection system.

收稿日期: 2021-03-30; 修回日期: 2021-04-26; 录用日期: 2021-05-06

基金项目: 国家重点研发计划(2017YEE0102900)、国家自然科学基金(11973040)

通信作者: * WHF1102218322@163.com

Key words thin films; double-sided concave-convex; finite element method; temperature gradient heating; *in-situ* vacuum annealing

OCIS codes 310.1210; 310.1860; 310.4165; 040.3060

1 引言

红外探测系统在军民领域占据着越来越重要的地位,硫系玻璃在其中扮演着重要的角色。在光学系统中,采用非球面光学元件能减少系统的像散和像差,获得高质量的图像。因此,针对硫系玻璃基板的研究逐渐从平面结构发展到非球面构造。

国内外以平面硫系玻璃为基底的薄膜制备技术已经比较成熟,但在非球面硫系玻璃上镀膜还面临诸多问题^[1-3],非球面硫系玻璃由于受到模压工艺的限制,往往存在车痕、表面粗糙、成形后残余应力大等问题,这些缺陷导致非球面硫系玻璃相较于平面硫系玻璃更容易出现膜-基结合性差、膜层脱落的问题。

2003 年, Zhang 等^[4]以 72GeSe2-8Ga2Se3-10CsI 平面硫系玻璃为基底,设计并制备了 7 层减反射薄膜,其中最外面的三层薄膜被用作保护层,并按照 MIL-C-48497A 标准进行了附着力测试、摩擦测试、热冲击和耐腐蚀试验,试验后 8~11 μm 波段的平均透过率仍为 97%。2017 年,西安工业大学的费海明等^[5]以平面硫系玻璃(As₄₀Se₆₀)为基底,制备的薄膜透过率大于 90%,可通过 JB/T 8226.1—1999 标准要求的薄膜抗磨强度和環境测试。2020 年,长春理工大学的付秀华等^[6]在 IRG206 平面硫系玻璃上镀制减反膜,并用类金刚石薄膜(DLC)作为最外层保护膜,其薄膜剩余反射率为 3%,能够满足 GBJ 2485—1995 标准中的環境测试要求。

综上所述,许多研究人员讨论了平面硫系玻璃

膜层脱落机理及解决方案,但对于非球面硫系玻璃基底薄膜制备工艺仍鲜有报道。根据已有研究结果,适用于平面硫系玻璃的薄膜工艺不能完全解决非球面硫系玻璃的脱膜问题,应进一步针对非球面硫系玻璃的脱膜问题进行研究。

2 膜系设计与薄膜制备

针对无热化成像系统的需求,基于非球面硫系玻璃基底镀制高透过率、高强度的薄膜,其薄膜参数要求如表 1 所示。

表 1 3.7~4.8 μm 增透膜技术参数要求

Table 1 3.7-4.8 μm antireflection coating technical parameter requirements

Parameter	Specification
Substrate	IRG206
Incident angle /($^{\circ}$)	0
Spectrum range /nm	3700-4800
Transmittance /%	>98.5
Environmental test	Adhesion test
	Humidity test
	Moderate wear test
	Temperature test
	Solubility and cleanability

2.1 膜系结构设计

根据技术参数的要求,选择在 3.7~4.8 μm 波段透明且具有良好光学性能的薄膜材料,高折射率材料选用 Ge,中折射率材料选用 ZnS,低折射率材料选用 YbF₃。利用 Macleod 软件结合镀膜实验拟合得到的三种材料折射率如图 1 所示。

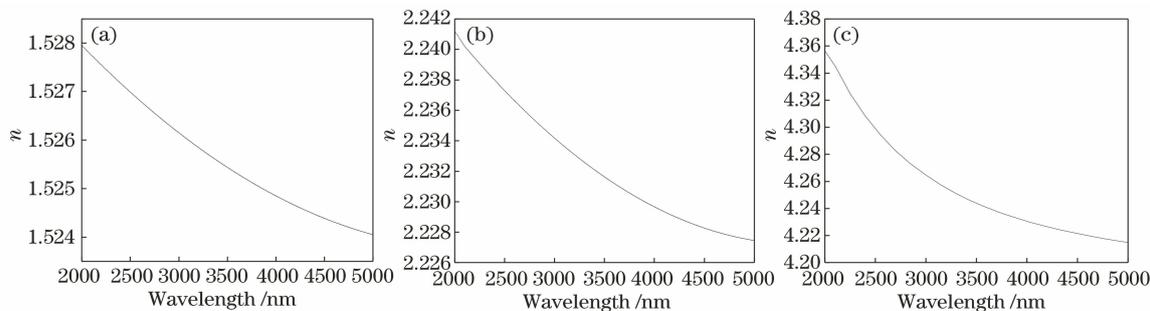


图 1 不同薄膜材料的折射率。(a) YbF₃; (b) ZnS; (c) Ge

Fig. 1 Refractive index of different thin film materials. (a) YbF₃; (b) ZnS; (c) Ge

利用 Macleod 软件进行膜系设计,初始结构设为 Sub/H/M/L/M/Air,其中 Sub 为非球面硫系玻

璃基底, Air 为空气, H 为 Ge, M 为 ZnS, L 为 YbF₃。采用 Variable Metric 方法进行优化,优化后

的膜系结构为 Sub/0.87H/4.07M/3.55L/1.62M/Air。理论透过率光谱曲线如图 2 所示,在 3.7~4.8 μm 波段双面平均透过率为 99.5%。

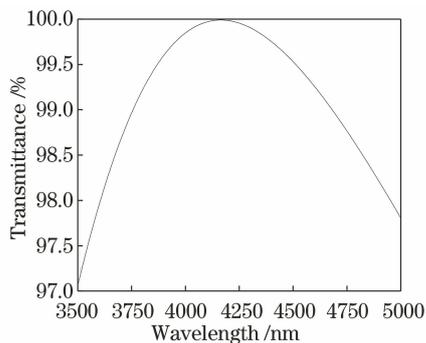
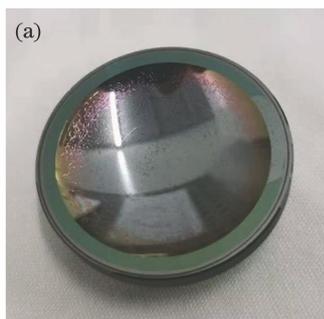


图 2 理论透过率光谱曲线

Fig. 2 Theoretical transmittance spectral curve

2.2 制备技术研究

使用的真空镀膜机为莱宝 ARES-1110 型,配备



270°E 型电子枪和 XTC-3 膜厚控制仪,工件盘转速设定为 26.4 r/min,镀膜温度为 170 °C,采用等离子体离子源 (APS) 辅助沉积。当真空度为 5.0×10^{-4} Pa 时,使用离子源对非球面硫系玻璃基板进行 10 min 清洁,整个镀膜过程使用 APS 进行辅助沉积,APS 的功率为 3.6 kW,Ge 的蒸发速率控制为 0.5 nm/s,ZnS 的蒸发速率为 1.5 nm/s,YbF₃ 的蒸发速率为 0.8 nm/s。

在进行实验前,使用酒精溶液对非球面硫系玻璃基底进行擦拭清洗,避免出现水汽、灰尘等杂质导致的脱膜现象。由于非球面结构对光谱等测试的难度较大,因此对相同牌号的平面硫系玻璃陪镀片进行光谱等测试,镀膜完成后目测发现膜层表面完好,将玻璃胶带纸(型号为 L-T-90 I 类)粘贴在成品表面后垂直迅速拉起,反复进行 5 次,直至出现脱膜现象,对脱膜基片进行光谱测试,结果如图 3 所示。

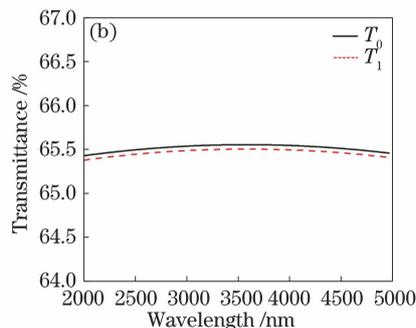


图 3 测试结果。(a)附着测试后结果;(b)基底镀膜前后光谱对比

Fig. 3 Test results. (a) Result after adhesion test; (b) comparison of spectra before and after coating of substrate

从脱膜后元件光谱测试的结果可以看出,膜层脱落后元件的光谱透过率 T_1 与硫系玻璃基底透过率 T_0 曲线几乎一致,这表明镀制在基底上的薄膜完全脱落,脱膜的原因可能是打底层材料与基底的结合力差,应考虑选取黏结层提高膜-基之间的结合力。ZnSe 为第六族金属锌化物,其光谱性能好,吸收系数和折射系数随温度变化小^[7],并且与本实验所用基底 IRG206(成分为 Se₆₀As₄₀)有相同的组成元素 Se。相同的原子之间可以形成非极性共价键^[8],其化学键能远远大于 ZnS 与基底的结合力——范德瓦耳斯力,因此选用 ZnSe 材料作为黏结层,ZnSe 材料的折射率如图 4 所示。

在膜系设计中添加 ZnSe 材料为膜-基的黏结层重新对膜系结构进行优化,优化后的膜系设计为 Sub/0.1637N/0.8402H/0.2632N/1.46H/0.091N/0.504L/0.6209M/Air,其中 N 为材料 ZnSe。优化后

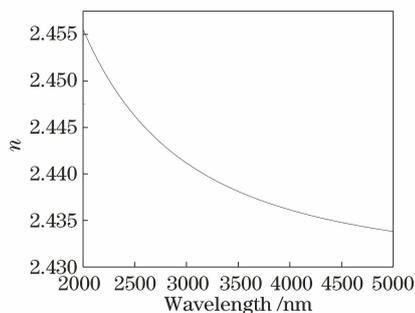


图 4 ZnSe 折射率

Fig. 4 The refractive index of ZnSe

膜系的透过率曲线如图 5(a) 所示,平均透过率为 99.56%,中心波长为 3000 nm。镀膜完成后目测膜层表面完好,使用玻璃胶带纸进行附着测试,发现平面硫系玻璃陪镀片并未出现脱膜现象,而非球面硫系玻璃出现脱膜现象,进一步观察发现为局部脱膜,如图 5(b) 所示。

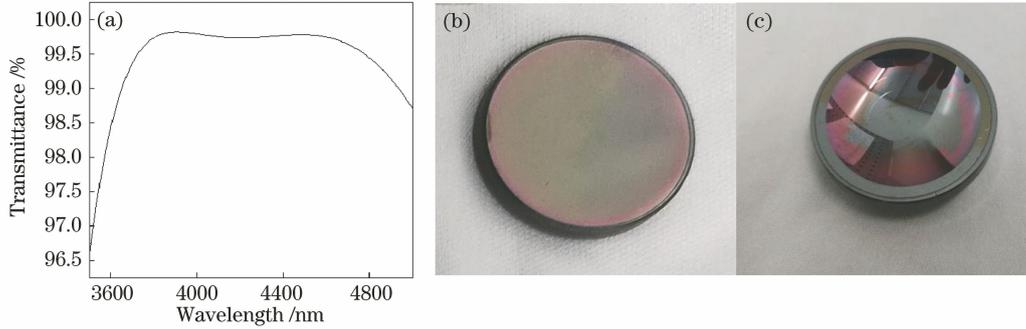


图 5 设计曲线与附着力测试结果。(a)设计透过率曲线;(b)平面附着力测试后结果;(c)凹面附着力测试后结果
Fig. 5 Design curve and adhesion test results. (a) Design transmittance curve; (b) test result of flat adhesion;
(c) test result of concave adhesion

经两次试验对比发现,脱膜现象得到缓解,由薄膜全部脱落转化为局部脱落。同时,平面硫系玻璃的附着力对比实验表明,平面基底可通过附着力测试,这说明元件的脱膜与面型有关。对非球面硫系玻璃膜层表面进行观察,发现中心位置脱膜现象严重,而边缘位置脱膜现象较轻。中心位置相较于边缘位置的弧度更大,这加剧了薄膜的应力作用。应进一步优化镀膜工艺,减小应力的影响。

3 膜层应力模拟分析

薄膜通常需要在高温条件下使材料热蒸发沉积到基板上,在制备过程中,过大的薄膜应力会影响薄膜的质量,甚至会导致膜层破裂,薄膜的应力可以分为由薄膜老化吸附等因素引起的附加应力 σ_e 、不同材料热膨胀系数导致的热应力 σ_{th} ,以及一些杂质原子导致的内应力 σ_{in} ,采用公式表达为^[9]

$$\sigma = \sigma_{th} + \sigma_{in} + \sigma_e. \quad (1)$$

本文主要研究由材料热膨胀系数产生的热应力。硫系玻璃基底为非球面结构,使得薄膜成膜过程中晶片受热不均匀,且所制备薄膜和硫系玻璃基底的热膨胀系数相差较大。当薄膜未受到温度影响时,薄膜和基底没有发生形变;当基底的热膨胀系数大于薄膜材料的热膨胀系数时,温度升高,则薄膜受到压应力作用而发生翘曲;当基底的热膨胀系数小于薄膜材料的热膨胀系数时,温度升高,则薄膜受到拉应力作用而发生弯曲。薄膜的三种应力状态如图 6 所示。

基于热传导方程和热弹性方程,利用有限元分析法,使用 COMSOL Multiphysics 软件来探讨薄膜热应力变化,在能量守恒和 Fourier 传热定律的基础上建立控制方程,即物体的瞬态温度场 $T(x, y, z, t)$ 需要满足以下方程^[10]

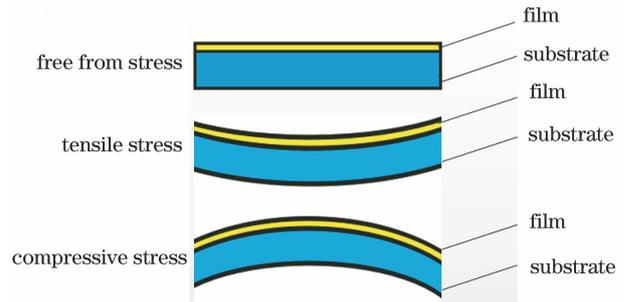


图 6 薄膜的应力状态示意图

Fig. 6 Schematic of film stress state

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) + pQ = \rho c_t \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (2)$$

式中: c 为材料比热容,单位为 $J/(kg \cdot K)$; ρ 为材料密度,单位为 kg/m^3 ; $Q(x, y, z, t)$ 为材料内部的热源强度,单位为 W/kg ; k_x, k_y, k_z 分别表示沿 x, y, z 方向的热传导系数,单位为 $W/(m \cdot K)$ 。

设单元的节点位移阵列为

$$\mathbf{q}^e = (\mu_1 v_1 w_1, \dots, \mu_n v_n w_n)^T, \quad (3)$$

此有限元分析列式与其他弹性问题列式相同,单元中的力学参量表示节点位移的关系,即

$$\boldsymbol{\mu}_e = \mathbf{N} \mathbf{q}^e, \quad (4)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}^e = \mathbf{B} \mathbf{q}^e, \quad (5)$$

$$\boldsymbol{\sigma}^e = \mathbf{D}(\boldsymbol{\varepsilon}^e - \boldsymbol{\varepsilon}^0) = \mathbf{D} \mathbf{B} \mathbf{q}^e - \mathbf{D} \boldsymbol{\varepsilon}^0 = \mathbf{S} \mathbf{q}^e - \mathbf{D}_{at} \Delta T (1 \ 1 \ 1 \ 0 \ 0 \ 0)^T, \quad (6)$$

式中: $\boldsymbol{\mu}_e$ 为单元内位移插值函数; $\boldsymbol{\varepsilon}^e$ 为热应变; $\boldsymbol{\varepsilon}^0$ 为初始热应变; $\boldsymbol{\sigma}^e$ 为热应力; \mathbf{D}_{at} 为正应力弹性系数矩阵; ΔT 为温差的分布; \mathbf{N} 为形状函数矩阵; \mathbf{D} 为弹性系数矩阵; \mathbf{B} 为几何函数矩阵; \mathbf{S} 为应力矩阵。这些矩阵和一般弹性问题相应的矩阵相同,不同的地方在于(6)式中补充了对温度应变的影响^[11]。由于膜层厚度远远小于膜层与基底的热扩散长度,因

此可以忽略膜层内部温度分布的不均匀性,只考虑材料内部的热传导,即材料模型的各个边界处于绝热状态,设定物体在温度场内四周均匀受热,温度为随时间变化的函数^[12]。

热膨胀系数代表了恒压受热时单位温度变化引起的物体体积变化^[13],基底与膜层材料的热学参数

表 2 各材料的力学和热学参数

Table 2 Mechanical and thermal parameters of materials

Material	Young's modulus /GPa	Poisson ratio	Coefficient of thermal expansion /(10^{-6} K^{-1})	Density / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Specific heat / ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
Ge	102	0.21	5.75	5.3	0.31
ZnS	74	0.29	7.85	3.98	0.584
ZnSe	67	0.28	7.3	5.42	0.339
YbF ₃	76	0.28	10.8	8.17	0.388
IRG206	184	0.3	21.3	4.63	0.24

在进行 COMSOL 仿真前,可计算薄膜的最大允许热应力值,判定薄膜可以承受的应力大小。Irwin 与 Griffith 提出的断裂力学能量方法在分析薄膜热应力允许值时,是根据薄膜与基底在受热情况下错配应变导致的脱层临界值进行计算,其公式为

$$G = \frac{1 - \nu_f^2}{2E_f} \left[\frac{E_f}{1 - \nu_f} (\alpha_s - \alpha_f) \Delta T \right]^2 h_f = \frac{(1 - \nu_f^2) E_f}{2(1 - \nu_f)^2} (\alpha_s - \alpha_f)^2 \Delta T^2 h_f, \quad (7)$$

式中: G 为没有任何外载时的能量释放率; ν_f 为薄膜泊松比; E_f 为薄膜杨氏模量; α_s 为基底热膨胀系数; α_f 为薄膜热膨胀系数; h_f 为薄膜厚度; ΔT 为温度变化量。

以上计算方法中,假设薄膜中各层按顺序加入,且每一层的错配应力只依赖于基底,而与层形成的顺序无关;假设沉积温度下薄膜-基底系统处于无应力状态,薄膜和基底之间的错配应变引起的能量释放率正好足以使薄膜脱层。

将 $\nu_f = 0.28$, $\alpha_s = 21.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\Delta T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $E_f = 67 \text{ GPa}$, $\alpha_f = 7.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 与膜层厚度代入(7)式,可知:50 nm Ge 层的最大允许热应力 $\sigma = 0.382 \text{ GPa}$ 是所有膜层中热应力允许值的最小值,因此达到此值时膜层发生破裂。

根据上述材料参数进行 COMSOL 模拟仿真,仿真时使用固体力学与固体传热进行耦合,固体力学边界设定各材料均为线弹性材料,设置物体边缘为自由边界,这意味着没有约束,也没有作用在边界上的载荷。在基底上设置边界条件为刚体抑制运动,以确保结构稳定性,刚性运动抑制节点添加了抑制任何刚体模式所需的最少数量的约束。选择合适

如表 2 所示。可以看出,硫系玻璃与材料间的热膨胀系数差异很大,且大于薄膜的破损阈值,温度是影响薄膜热应力的重要因素,拟采取改变温度条件的方法来降低基底热应力,利用 COMSOL Multiphysics 软件来模拟多种条件下的薄膜热应力情况,确定基本工艺,所需材料的力学与热学参数如表 2 所示。

的约束条件,以便在外部负载自平衡时不会产生反作用力。

在固体传热模块,除默认的边界条件外,初始值设定为镀膜结束的 $170 \text{ }^\circ\text{C}$,增加热绝缘和温度条件,设定除底面外,其余界面均与外界无换热关系,温度设定为 T_0 ,且 T_0 为温度随时间变化的函数,以改变 T_0 条件为变量,对薄膜与基底进行瞬态计算分析。

采用 4 种不同方式进行升温,并选取合适的方法进行试验(最终镀膜温度均为 $170 \text{ }^\circ\text{C}$)。这 4 种方式分别为:1)梯度升温 130 min,并恒温 35 min,开始镀膜;2)直接升温 130 min,并恒温 35 min,开始镀膜;3)直接升温 165 min,开始镀膜;4)直接升温 130 min 至 $200 \text{ }^\circ\text{C}$,恒温 25 min 后降温 10 min,开始镀膜。

使用 COMSOL Multiphysics 软件模拟 4 种方法的基底热应力的变化情况,结果如图 7 所示。

从模拟结果可以发现,梯度温度法的基底产生的热应力最小,更适用于薄膜的制备。对沉积完成的薄膜进行降温处理,选取梯度温度法加 4 种不同降温方式进行模拟仿真,选取热应力最小的方法组合,以获得合适的薄膜制备条件。

采用 4 种方式对薄膜和基底分别进行降温,模拟选取合适的方法进行试验(最终温度均为 $20 \text{ }^\circ\text{C}$,镀膜时间为 320 min)。这 4 种方式分别为:1)镀膜结束后,真空梯度退火;2)镀膜结束后,直接降温;3)镀膜结束后,恒温 20 min,开始降温;4)镀膜结束后,开始降温,温度到 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 40 min,继续降温。

使用 COMSOL Multiphysics 软件模拟 4 种方法的基底热应力变化情况,结果如图 8 所示。

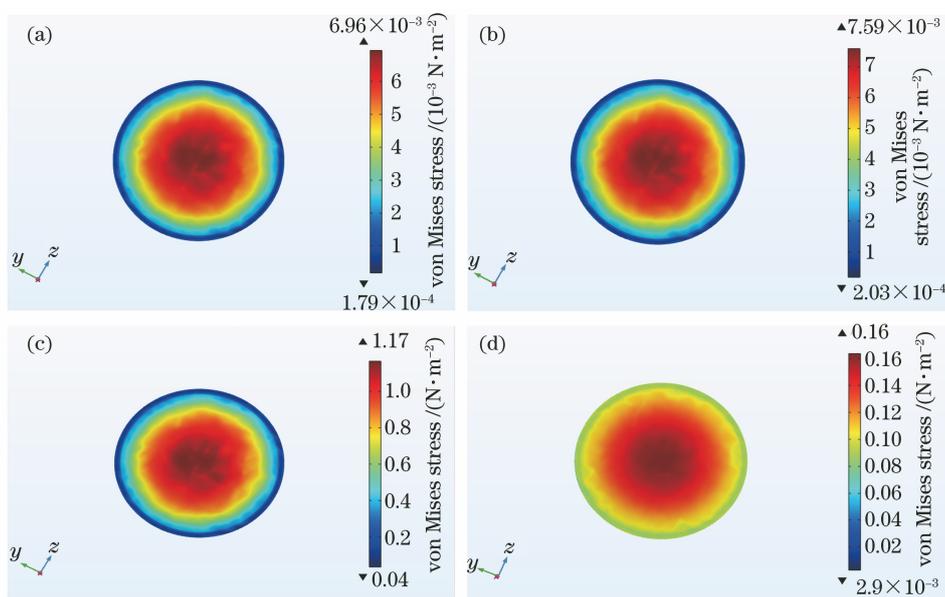


图 7 不同升温方式下基底的热应力仿真结果。(a)梯度升温 130 min,并恒温 35 min;(b)直接升温 130 min,并恒温 35 min;
(c)直接升温 165 min;(d)直接升温 130 min 至 200 °C,恒温 25 min 后降温 10 min

Fig. 7 The simulation results of thermal stress on the substrate under different heating modes. (a) Gradient heating for 130 min, and constant temperature for 35 min; (b) direct heating for 130 min and constant temperature for 35 min; (c) direct heating for 165 min; (d) direct heating for 130 min to 200 °C, constant temperature for 25 min, and start to cool for 10 min

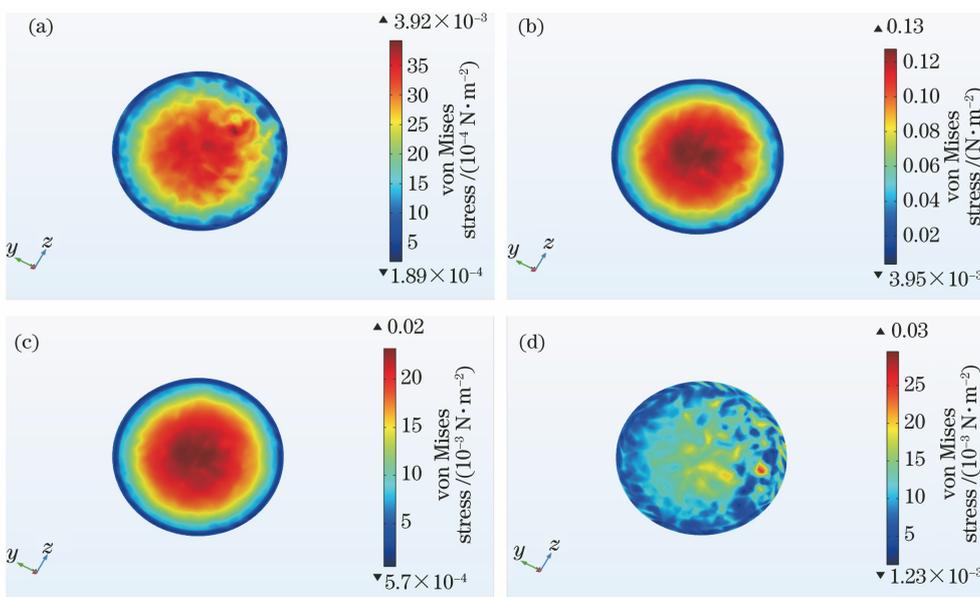


图 8 不同降温方式下基底的热应力仿真结果。(a)真空梯度退火;(b)直接降温;(c)恒温 20 min,开始降温;
(d)镀膜结束后,开始降温,温度到 100 °C 恒温 40 min,继续降温

Fig. 8 The simulation results of thermal stress on the substrate under different cooling modes. (a) Vacuum gradient annealing; (b) direct cooling; (c) constant temperature for 20 min, start to cool down; (d) after the coating is finished, start to cool down, keep the temperature at 100 °C for 40 min, and continue to cool down

从图 8 的基底仿真结果发现,使用梯度升温与真空梯度退火,可以明显减小基底热应力,但薄膜的蒸

镀过程对热应力具有重要影响,利用 COMSOL 软件对薄膜进行模拟仿真,结果如图 9 所示。

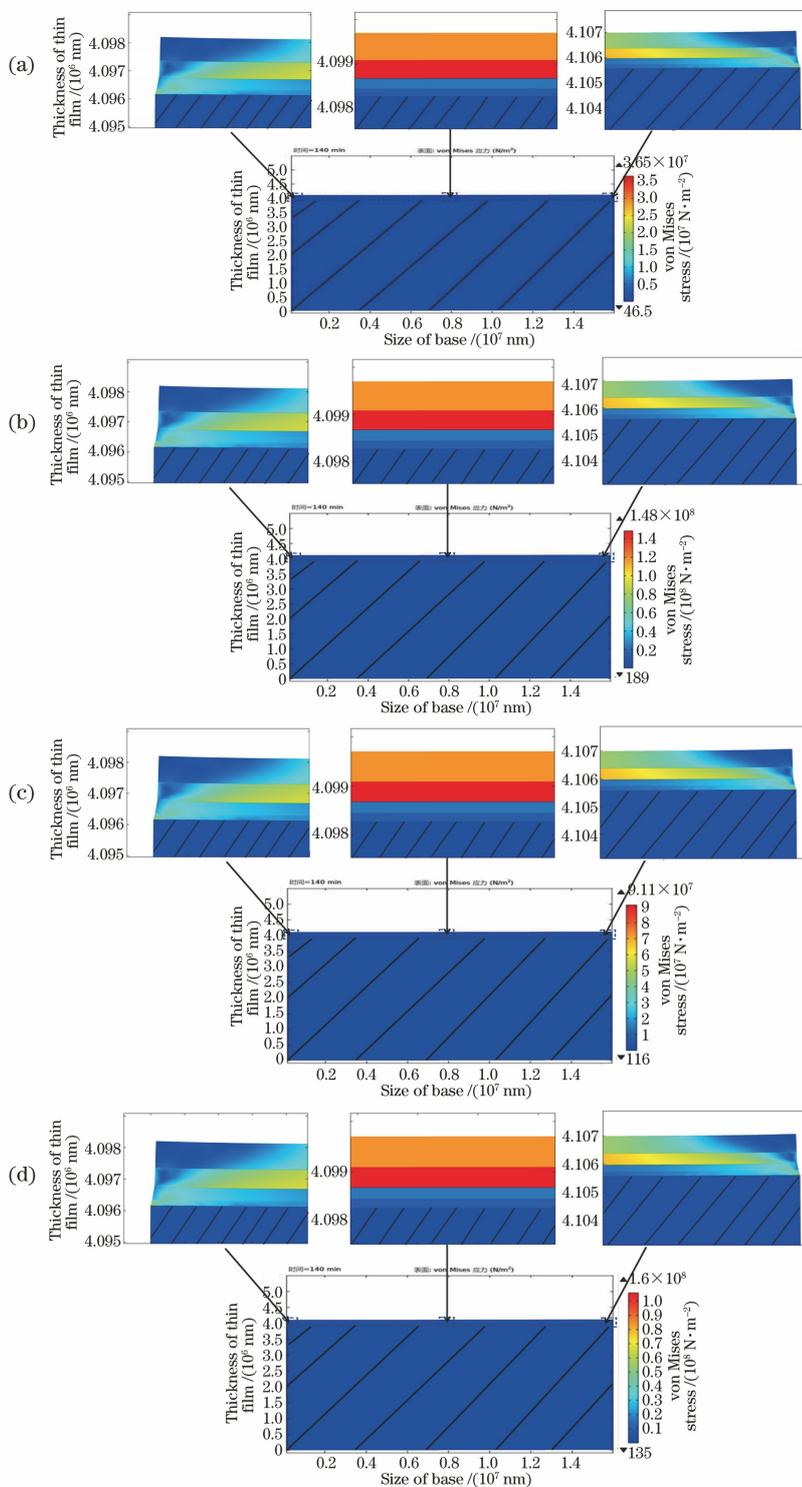


图 9 不同降温方式下薄膜的热应力仿真结果。(a)真空梯度退火;(b)直接降温;(c)恒温 20 min,开始降温;
(d)镀膜结束后,开始降温,温度到 100 °C 恒温 40 min,继续降温

Fig. 9 The simulation results of thermal stress on the thin film under different cooling modes. (a) Vacuum gradient annealing; (b) direct cooling; (c) constant temperature for 20 min, start to cool down; (d) after the coating is finished, start to cool down, keep the temperature at 100 °C for 40 min, and continue to cool down

由于基片与薄膜的尺寸相差太大,从整体图中无法清晰地看到薄膜的应力变化情况,故分别选择元件

左边缘、元件中心、元件右边缘的断面应力变化作为图示,以显示薄膜的热应力变化。图 9 的色度条显示

模型计算的薄膜热应力值,其变化趋势与基底的仿真结果相同,中间热应力较大,而边缘热应力较小。

通过模拟仿真得出,上述的温度梯度法和真空退火法均可以降低基底热应力,真空梯度退火在降低薄膜热应力的同时还能够消除薄膜中的缺陷与微

孔,并且可以排除薄膜中吸附的水,从而进一步使薄膜热应力降低,提高膜层质量^[14]。优化工艺并完成镀膜后,样片如图 10 所示,工艺温度随时间变化的曲线如图 11 所示(仿真选取的面均为凹面,模拟凸面时结论相同)。

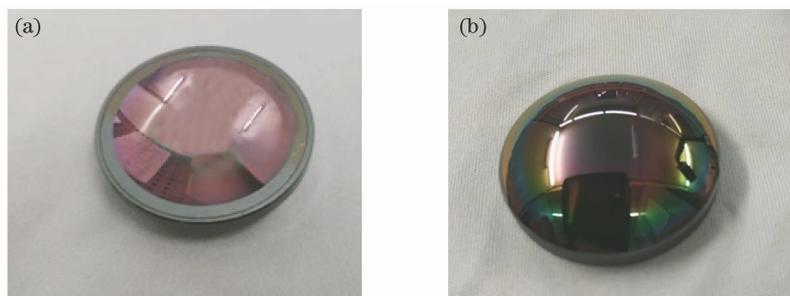


图 10 样片实物图。(a)凹面结果;(b)凸面结果

Fig. 10 Sample physical map. (a) Concave result; (b) convex result

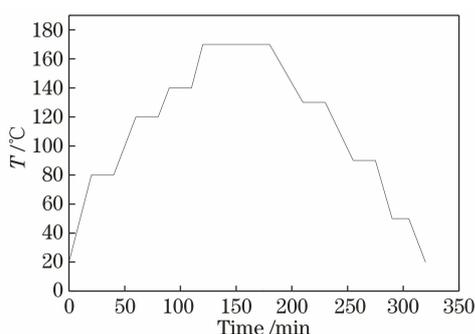


图 11 薄膜工艺温度随时间变化的曲线

Fig. 11 Temperature of thin film changed with time

4 测试结果与分析

4.1 光谱透过率测试

采用 Varian 傅里叶变换红外光谱仪测试 3.7~4.8 μm 薄膜的平面陪镀片光谱透过率曲线,结果如图 12 所示。

由图 12 可知,制备的增透膜在 3.7~4.8 μm

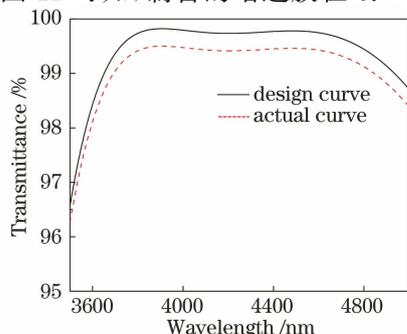


图 12 增透膜设计与测试曲线对比

Fig. 12 Comparison of anti-reflection coating design and test curves

波段的平均透过率为 99.12%,与设计曲线的误差仅为 0.4%,所制备薄膜完全满足红外探测系统的应用需求。

4.2 薄膜环境测试

针对薄膜的环境适应性,根据 MIL-C-48497A 标准中的膜层质量和膜层牢固度标准进行测试。

1) 附着力试验

使用玻璃胶带纸(12.7 mm 宽度,型号为 L-T-90 I 类),将胶带纸粘贴在薄膜表面,然后迅速垂直撕下玻璃胶带纸,目视检查(检查标准见条款 3.4.1.1),发现并无脱膜现象,判定该样片通过了薄膜附着力测试,然后对该样片进行湿度试验。

2) 湿度试验

将镀膜样片放于 $(60 \pm 4)^\circ\text{C}$,相对湿度为 95%~100%的可控试验箱中至少 24 h,试验后,依条款 3.3.1 和 3.3.3 进行检验。经检验,膜层无龟裂、脱膜、起皮、起泡等缺陷;膜层光谱性能未受影响,无相关技术文件中规定的污点、褪色、蚀点、闷光和条纹等污染,对通过湿度试验后的镀膜样片进行中度磨损试验。

3) 中度磨损试验

用粗棉布在镀膜表面沿直线以每分钟划 50 次的方法进行试验,摩擦过程中的压力保持在 5 N 以上,并且沿膜层表面的方向,摩擦头需要用棉布包裹,棉布和摩擦头之间加弹性垫片,以保护机轴不被损伤,磨损后的镀膜样片依条款 3.4.1.3 检验,发现膜层表面无擦痕等损伤迹象,判定样品通过中度磨损试验。

4) 可溶性和清洗性试验

室温下 $(16 \sim 32^\circ\text{C})$ 将镀膜样片按顺序浸泡在

三氯乙烯、酒精、丙酮溶液中。每种溶液的浸泡时间最短 10 min。将镀膜样片从溶液中取出后,应该让表面溶液自然挥发,不允许擦干或借助其他外力干燥。样片最后从酒精中取出并使表面溶液充分挥发后,用蘸酒精的厚棉布将薄膜表面的污迹擦拭干净,然后依条款 3.4.2.2,3.3.1,3.3.3 和 3.5 进行检验。膜层表面无脱膜和擦痕;膜层无脱膜、起皮、起泡、裂纹等缺陷;镀膜表面对膜层光谱性能无影响,无相关技术文件中规定的污点、褪色、蚀点、闷光和条纹等污染,判定样片通过了可溶性和清洗性检验。

经过上述一系列薄膜质量与牢固度测试后,重新测试其光谱性能,发现光谱性能未发生改变,所制备的非球面硫系玻璃基底增透膜具有高透过率和良好的环境适应性。

5 结 论

选择 Ge、ZnS、YbF₃ 三种材料进行膜系设计,研究基底与膜料的物料特性,增加 ZnSe 材料作为黏结层,提高膜-基结合性,并通过 COMSOL Multiphysics 软件模拟不同温度场基底与薄膜的热应力变化,使用温度梯度烘烤法与真空原位退火法,减小镀膜时产生的热应力,最终制备的薄膜镀膜片在 3.7~4.8 μm 波段的平均透过率为 99.12%,并能够通过 MIL-C-48497A 中的附着力、湿度、中度磨损、可溶性和清洗性测试。该工艺解决了非球面硫系玻璃基底易脱膜的问题,可以广泛用于含硒和砷的非球面硫系玻璃镀膜。

参 考 文 献

- [1] Zhu K J, Xu B W, Zhang G F, et al. Experimental study on molding process of glass lens [J]. Natural Science Journal of Xiangtan University, 2017, 39(2): 71-75.
朱科军, 许博文, 张高峰, 等. 玻璃透镜模压成形工艺试验研究 [J]. 湘潭大学自然科学学报, 2017, 39(2): 71-75.
- [2] Wu W, Wang J Z, Xiong Y Q, et al. Theory analysis of vacuum evaporation of thin film with uniform thickness hemispherical substrate [J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2014, 34(4): 320-324.
吴伟, 王济洲, 熊玉卿, 等. 半球形基底镀膜膜厚均匀性理论分析 [J]. 真空科学与技术学报, 2014, 34(4): 320-324.
- [3] Liu L, Chen X D, Xiong L, et al. Angle error investigation in laser tracker testing large aspheric mirrors [J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(11): 1104003.
刘力, 陈新东, 熊玲, 等. 大口径非球面镜检测中激光跟踪仪测角误差研究 [J]. 中国激光, 2016, 43(11): 1104003.
- [4] Zhang X H, Guimond Y, Bellec Y. Production of complex chalcogenide glass optics by molding for thermal imaging [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 326/327: 519-523.
- [5] Fei H M, Hang L X. Study on low temperature deposition of thin films on chalcogenide glass substrate by PECVD method [J]. Journal of Xi'an Technological University, 2017, 37(5): 368-374.
费海明, 杭凌侠. 硫系玻璃基底 PECVD 法沉积光学薄膜工艺研究 [J]. 西安工业大学学报, 2017, 37(5): 368-374.
- [6] Fu X H, Huang H Y, Zhang J, et al. Anti-reflection protective film of chalcogenide glass substrate and its environmental adaptability [J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(21): 2131002.
付秀华, 黄宏宇, 张静, 等. 硫系玻璃基底减反保护膜及其耐环境适应性的研究 [J]. 光学学报, 2020, 40(21): 2131002.
- [7] Liu Z T, Zhang G F, Xu N K, et al. Advanced anti-reflection and protection films for IR materials [J]. Journal of Materials Engineering, 1995, 23(2): 6-8.
刘正堂, 张贵锋, 许念坎, 等. 新型红外增透膜和保护膜 [J]. 材料工程, 1995, 23(2): 6-8.
- [8] Chapman B N. Thin-film adhesion [J]. Journal of Vacuum Science & Technology, 1974, 11(1): 106.
- [9] Chen W L, Gu P F, Wang Y, et al. Analysis of the thermal stress in infrared films [J]. Acta Physica Sinica, 2008, 57(7): 4316-4321.
陈为兰, 顾培夫, 王颖, 等. 红外薄膜中热应力的研究 [J]. 物理学报, 2008, 57(7): 4316-4321.
- [10] Tang J F, Gu P F, Liu X, et al. Modern optical thin film technology [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006: 7-8.
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: 7-8.
- [11] Zeng P. Fundamentals of finite element analysis [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2004.
曾攀. 有限元分析及应用 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2004.
- [12] Zhang Y P, Fan J Q, Long G Y. Finite element simulation of thermal distortions of deformable mirror with laser irradiation [J]. Infrared and Laser Engineering, 2016, 45(11): 1136002.
张耀平, 樊峻棋, 龙国云. 变形镜在激光辐照下热畸变有限元模拟 [J]. 红外与激光工程, 2016, 45(11): 1136002.

- [13] Sun R G, Yi K, Fan Z X. Finite element analysis for substrate's initial stress in vacuum deposition [J]. Chinese Journal of Lasers, 2006, 33(7): 963-967.
孙荣阁, 易葵, 范正修. 真空镀膜中基底预应力的有限元分析[J]. 中国激光, 2006, 33(7): 963-967.
- [14] Guo D S, Chen Z N, Wang D K, et al. Effects of annealing temperature on crystal quality and photoelectric properties of Al-doped ZnO thin film [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(4): 0403002.
郭德双, 陈子男, 王登魁, 等. 退火温度对铝掺杂氧化锌薄膜晶体质量及光电性能的影响[J]. 中国激光, 2019, 46(4): 0403002.