doi:10.3788/gzxb20184710.1031002

深紫外全介质反射式滤光膜的研究

刘冬梅,黄宏,付秀华,张静,张功

(长春理工大学光电工程学院,长春130022)

摘 要:选取 Al₂O₃、AlF₃两种材料,采用双面拆分法在 JGS1 基底上完成了深紫外波段高反射,近紫外 到可见光波段高透射的全介质滤光膜的设计.研究了稳定控制 AlF₃蒸发速率的制备方法,验证了离子源 辅助沉积技术对镀膜材料在紫外波段吸收的影响,建立了膜层厚度与电子束蒸发特性的函数关系,借助 软件模拟了误差的影响,并结合工艺技术的改进,有效提高了紫外光的利用率,最终研制的滤光膜在 200~270 nm 平均反射率为 77.96%,在 290~700 nm 平均透过率为 96.29%,满足使用需求. 关键词:光学薄膜;滤光膜;拆分法;沉积;紫外探测

中图分类号:O484 文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2018)10-1031002-7

Research of Deep Ultraviolet Dielectric Reflective Filter Film

LIU Dong-mei, HUANG Hong, FU Xiu-hua, ZHANG Jing, ZHANG Gong

(Department of Optics and Electric Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: Using Al_2O_3 and AlF_3 , the high reflection in the deep ultraviolet band and the high transmission of the ultraviolet band to the visible band light was designed on the JGS1 substrate by the double-sided separation method. The preparation method of AlF_3 evaporation rate is studied, and the influence of ion source assisted deposition technology on the absorption of coating materials in ultraviolet band is verified. The function relation between film thickness and electron beam evaporation features is established. The influence of the error is simulated with the help of the software. With the improvement of technology, the utilization rate of ultraviolet light is improved effectively. Finally, the average reflectivity of the filter film at 200~270 nm is 77.96%, and the average transmittance of 290~700 nm is 96.29%.

Key words: Optical film; Filter film; Separation method; Deposition; Ultraviolet detection OCIS Codes: 310.6805; 310.3840; 310.6188; 310.4165

0 引言

随着光学事业的蓬勃发展,紫外光以其独特的优点逐步走进人们的视野,各类紫外光学器件层出不穷, 紫外光学薄膜应运而生.而光学薄膜与光学器件如影随形,因此,做到光学薄膜的与时俱进对科技的发展具 有深远的意义.

紫外探测系统具有灵敏度高、虚警率低、响应速度快等突出特点,被广泛应用于天文、生活等各个领域^[1].而高标准的紫外探测器件对紫外滤光膜也提出了新的要求.近年来,国内外针对紫外滤光膜进行了深入研究.2002年,NIISAKAS等^[2]研究了AlF₃、MgF₂、LaF₃、GaF₃在157 nm处折射率和消光系数,并用真空紫外光谱仪测量了透过率和反射率;2010年,LIWD等^[3]设计并制作了在290 nm处峰值透过率为27%, 100 nm 通带宽度(250~350 nm),可见光抑制比20 dB的滤光膜;2011年,沈弈等^[4]研制了在254 nm 反射率大于95%,280~600 nm 平均透射率大于98%并满足角度12°~30°的滤光膜;2017年,范家晨等^[5]研制了

收稿日期:2018-05-22;录用日期:2018-07-18

基金项目:吉林省重大科技攻关专项(No.20140203002GX)资助

第一作者:刘冬梅(1970-),女,教授,博士,主要研究方向为光学薄膜.Email:sjx8811@sohu.com

通讯作者:黄宏(1993-),男,硕士研究生,主要研究方向为光学薄膜.Email:17543072446@163.com

在 220~400 nm 平均反射率为 90.6%、420~2 000 nm 平均吸收率为 92.4%的滤光膜;2017 年,郭凯等^[6]研制了在 200~270 nm 平均透过率 51.21%,300~1 200 nm 平均透过率 0.9%的滤光膜.

通过对大量资料的查阅,发现紫外滤光膜主要采用金属+介质的组合,最终紫外光的利用率达到 50% 左右.但是金属对紫外光存在明显的吸收,因此本文采用全介质组合进行紫外滤光膜的研制.

1 膜系设计

1.1 技术参数

根据紫外探测器的使用需求,本文所研制的滤光膜示意图如图1,具体技术参数如表1.



Fig.1 Schematic diagram of filter film

1.2 基底与膜料性能研究

紫外波段常用的基底主要有 CaF₂、MgF₂、LiF、JGS1 等,其中 CaF₂、LiF 加工难度较大且易碎,MgF₂较 厚时由于内部应力大容易导致膜层皲裂,而 JGS1 从紫外到近红外均有良好的透光效果,且其硬度高、稳定 性强、易于加工,因此选取 JGS1 作为基底材料^[7-8].

紫外波段常用的镀膜材料有HfO₂、Al₂O₃、 MgF₂、UV-SiO₂、AlF₃等.由于该滤光片作用于深 紫外,而大部分材料在该波段具有较大的吸收,因此 能够选择的材料极少.HfO₂是紫外波段常用的高折 射率材料,但其透明区为 0.22~12 μm,不能满足使 用要求,而 Al₂O₃透明区为0.2~8 μm,折射率 n =1.66($\lambda = 0.55 \mu$ m),因此可选择 Al₂O₃作为高折射 率材料^[9].UV-SiO₂折射率与 Al₂O₃相差不大,不能 形成很好的折射率差值,会对后期的设计带来极大 困难,MgF₂膜层存在较大应力,而 AlF₃透明区为 0. 11~10 μm,折射率 $n = 1.38(\lambda = 0.55 \mu$ m),因此可 选择 AlF₃作为低折射率材料^[10],图 2 为实验测得的 材料折射率曲线.



图 2 Al₂O₃、AlF₃材料折射率曲线 Fig.2 Refractive index curve of Al₂O₃、AlF₃

1.3 膜系设计

根据滤光膜的基本要求,选取 Sub|(0.5H L 0.5H)^s|A 作为基础膜系,其中 Sub 代表基底 JGS1,H 代表 高折射率材料 Al₂O₃,L 代表低折射率材料 AlF₃,s 代表基础膜系周期数,A 代表空气.

该基础膜系为周期性对称膜系,根据对称膜系等效层理论^[11]可得反射带宽度

$$\Delta g = \frac{2}{\pi} \arcsin\left(\frac{n_{\rm H} - n_{\rm L}}{n_{\rm H} + n_{\rm L}}\right) \tag{1}$$

反射带波长宽度为

$$\Delta \lambda = \frac{\lambda_0}{1 - \Delta g} - \frac{\lambda_0}{1 + \Delta g} \approx 2\Delta g \cdot \lambda_0$$

$$1031002 \cdot 2$$
(2)

取 $n_{\rm H}$ =1.62, $n_{\rm L}$ =1.38, λ_0 =235 nm,代人式(1)、式(2),算得 $\Delta\lambda \approx 23.5$ nm.本文的反射波段为 200~270 nm,即 70 nm 的反射带带宽,因此,至少需要三个反射膜堆叠加来展宽反射带.

根据薄膜特性理论,K 层膜的特征矩阵为

$$\begin{bmatrix} \mathbf{B} \\ \mathbf{C} \end{bmatrix} = \left\{ \prod_{j=1}^{K} \begin{bmatrix} \cos \delta_{j} & \frac{\mathrm{i}}{\eta_{j}} \sin \delta_{j} \\ \mathrm{i}\eta_{j} \sin \delta_{j} & \cos \delta_{j} \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} 1 \\ n_{g} \end{bmatrix}$$
(3)

第 *j* 层膜的位相厚度

$$\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda} n_j d_j \cos \theta_j \tag{4}$$

又因为 $R = \left(\frac{n_0 B - C}{n_0 B + C}\right) \left(\frac{n_0 B - C}{n_0 B + C}\right)^*$,则反射带中心反射率为

$$R = 1 - \frac{16n_{g}}{\left[\left(\frac{n_{H}}{n_{L}}\right)^{2s} + \left(\frac{n_{L}}{n_{H}}\right)^{2s}\right] \left[1 + n_{g}^{2} + \left(\frac{n_{g}}{n_{H}}\right)^{2} + n_{H}^{2}\right] + 2\left[1 + n_{g}^{2} - \left(\frac{n_{g}}{n_{H}}\right)^{2} - n_{H}^{2}\right] + 8n_{g}}$$
(5)

式中,ng、nH、nL为常量,因此R的大小只与s有关,即反射带中心反射率随周期数s的增大而增大.

然而三个反射膜堆叠加后的膜层层数为43层,膜层总厚度约2μm,这不仅给后期薄膜的制备带来了很大的困难,也使膜层的累积应力增大,容易发生皲裂现象.为了解决这一问题,采用双面拆分法设计,即将光谱的要求分别在基底的两个表面进行合理分配:前表面实现235~270 nm 高反射、290~700 nm 高透射,后表面实现200~235 nm 高反射、290~700 nm 高透射.两面的设计结果相结合,最终达到滤光膜的技术要求.每面仅需两个发射膜堆叠加,大大降低了膜层的总厚度以及层数,而且双面拆分法所制备的薄膜,膜层产生的应力可以达到部分抵消的作用.

1.3.1 前表面膜系设计

借助膜系设计软件,选取参考波长为 230 nm,对初始膜系 Sub|(0.5H L 0.5H)⁷ 1.15(0.5H L 0.5H)⁷ |A 进行优化,优化后的前表面膜系为Sub|0.81H 0.90L 1.07H 1.01L 0.96H 0.92L 0.89H 0.79L 0.93H 0.98L 1.02H 1.11L 1.10H 1.09L 1.13H 1.15L 1.09H 1.18L 1.22H 1.04L 1.22H 1.17L 1.03H 1.17L 1.19H 0.92L 1.15H 2.21L|A,总厚度 1.1 μm,理论光谱曲线如图 2 所示,仅考虑单面的情况下,235~270 nm 平均反射率 为 92.4%,290~700 nm 平均透过率为 98.8%.

1.3.2 后表面膜系设计

选取参考波长为 200 nm,对初始膜系 Sub (0.5H L 0.5H)⁷ 1.15(0.5H L 0.5H)⁷ | A 进行优化,优化后

的后表面膜系为Sub|0.75H 0.96L 1.16H 1.05L 1.05H 1.09L 0.94H 1.02L 0.97H 0.90L 1.01H 0.90L 0.97H 1.05L 0.95H 1.09L 1.04H 0.99L 1.14H 1.07L 1.02H 1.43L 0.93H 1.32L 1.40H 0.92L 1.27H 2.40L | A,总厚度 0.95 μm,理论光谱 曲线如图 3 所示,仅考虑单面的情况下,200~ 235 nm平均反射率为 92.5%,290~700 nm 平均透 过率为 94.8%.

1.3.3 双面组合光谱特性

将优化后的前、后表面膜系共同导入到膜系设 计软件,得到该滤光膜的理论反射率光谱曲线如图 3 所示,其中200~270 nm平均反射率为93%, 290~700 nm平均透过率为97.61%.



2 薄膜制备

本实验是在惠州惠普康公司生产的 900 型真空镀膜机中进行的,采用电子束蒸发方法沉积 Al2 O3、

AlF₃,SQC-310 石英晶体监控仪进行膜厚的监控,考夫曼离子源进行离子辅助沉积.

对于 AlF₃的蒸镀,传统工艺采用电阻加热蒸发方法,但其蒸发速率难以控制,这会直接影响材料折射率 的稳定性,导致膜层厚度的误差难以控制.而电子束蒸发方法对速率的控制比较稳定,膜层厚度控制比较 精确.

离子辅助沉积技术具有提高薄膜的致密性,减少金属氧化物薄膜吸收,防止膜层脱落等优点,因此被广 泛应用于薄膜制备中^[12].但由于深紫外波段容易产生较大的吸收,因此需要判断离子辅助沉积技术对该波 段吸收的影响,在 JGS1 基底上分别加离子源和不加离子源镀制 300 nm Al₂O₃和 AlF₃,离子源工艺参数如 表 2,镀制完成后测得其透过率曲线如图 4 所示.





Fig.4 Transmittance spectrum curves workpiece before and after adding ion source





图 5 加离子源前后材料消光系数曲线 Fig.5 Extinction coefficent curves of material before and after adding ion source

图 4 加离子源前后工件透过率曲线

从图 5 中可以看出,离子辅助沉积会增大材料的消光系数,即增加了吸收,经实验验证,不加离子源并未 影响薄膜性能,因此本实验不采用离子辅助沉积技术,实验的沉积工艺如表3所示.

	Table 3	Deposition technological parameter	
Material	Substrate temperature/ ${}^{\circ}\!\!\!\mathbb{C}$	Vacuum degree/($\times 10^{-3}$ Pa)	Depositionrate/(nm \cdot s ⁻¹)
Al_2O_3	290	3	0.3
AlF_3	290	3	0.8

表 3 沉积工艺参数

测试结果与分析 3

采用日本岛津 UV-3150 分光光度计对实验基片进行测试,测得前表面反射率光谱曲线如图 6.

从图中可以看出,测试曲线与理论曲线存在较大偏差,经分析,偏差产生的原因除材料本身存在的吸收, 还因为实际镀制的膜层厚度与理论设计厚度存在差异,考虑到由于 AIF。总厚度较厚,在蒸镀过程中出现"挖 坑"现象,因此对"挖坑"现象进行深一步研究.

实验所用旋转球面夹具^[11]配置如图 7 所示.其中 E 为蒸发源,S、S'为基板.





根据文献「11〕所述,旋转球面夹具厚度分布为



图 7 旋转球面夹具配置示意图 Fig.7 Configuration schematic diagram of the rotating spherical fixture

(6)

式中

$$\begin{cases} g = \frac{R}{H} - 1 + \left(1 - \frac{R}{H}\right) \cos A \\ s = \frac{L}{H} \sin A \\ u = 1 + \left(\frac{L}{H}\right)^2 + \frac{2R}{H} \left[\frac{R}{H} - 1 + \left(1 - \frac{R}{H}\right) \cos A\right] \\ v = \frac{2RL}{H^2} \sin A \\ k_1 = \left[1 + (L/h)^2\right]^{(n+3)/2} \\ k_2 = 1 - \frac{R}{H} (1 - \cos A) \\ k_3 = k_1 \cdot k_2^n \end{cases}$$

$$(7)$$

本实验采用石英晶体监控膜厚,通过修正因子计算所镀膜层厚度,石英晶体位于大约夹具中心即图7中 S'位置处,所镀膜层厚度为 t_0 ,实验基片位于图7中S处,所镀膜层厚度为t,为了更加直观,根据实验设备

 $\frac{t}{t_0} = \frac{k_3}{\pi} \int_0^{\pi} \frac{g - s \cdot \cos \Psi}{\left[u - v \cos \Psi\right]^{(n+3)/2}} \mathrm{d}\Psi$

实际尺寸(L=330 mm, h=710 mm, H=745 mm, R=850 mm),将式(6)、式(7)中常数代入得 t/t_0 与 n 值的函数关系如图 8.

如果蒸发膜料存在"挖坑"现象,则随着蒸发的 进行,n 值会不断发生改变,而从图 8 可以看出,当 n 值的发生变化时,t/t₀也会随之变化,进而造成修 正因子也不断变化,但制备过程不可能实时改变修 正因子,从而造成了实际镀制膜厚与理想膜厚的偏 差.根据文献[11]所述,电子束蒸发特性中 n 值通常 为 2~3,有时甚至增大到 6,在这里假设镀膜过程中 n 值从 2 变成 3,则根据函数关系 t/t₀将从 1.549 1 变为 1.704 2,也即实际膜厚从理想膜厚得 1 倍变为



1.704 2÷1.549 1=1.1 倍,将误差导入到膜系设计软件中进行模拟,结果如图 9.

从图 9 中可以看出,当 n 值仅变化 1 时,光谱曲线已经发生明显变化,而实际镀制过程中,n 值变化甚至 更大,造成的误差也会随之变大.为了避免上述问题,决定采用多个坩埚进行 AlF₃的蒸镀,这样坩埚内的膜 料消耗会降低一倍,避免了"挖坑"现象,保证了电子束蒸发特性的稳定.解决"挖坑"现象后,前表面反射率光 谱曲线如图 10 所示,从图中可以看出,光谱曲线得到明显改善.



图 9 模拟误差后前表面光谱曲线的变化 Fig.9 The change of the front surface spectral curve after the simulation erro





最终制备的滤光膜测试结果如图 11 所示.该滤光膜在 200~270 nm 平均反射率为 77.96%,在 290~700 nm 平均透过率为 96.29%,满足设计要求.



图 11 最终制备的滤光膜光谱曲线 Fig.11 Spectrum curve Spectrum curves of final filter film

4 结论

根据膜系设计理论,采用全介质材料,结合双面拆分法设计了深紫外波段高反射,近紫外到可见光波段 高透射的滤光膜.实验采用电子束蒸发方法,在制备过程中解决了 AlF₃蒸发速率不稳的问题,验证了离子源 辅助沉积技术会使材料在紫外波段产生吸收现象,讨论了"挖坑"现象对膜层厚度的影响规律,通过对工艺的 改进,降低了膜层厚度监控的误差,最终制备的滤光膜符合紫外探测系统的使用需求.然而在短波紫外波段 依然存在部分吸收现象,如何进一步降低该波段的吸收问题也是今后努力的方向,同时需要探索新的紫外镀 膜材料,以拓展紫外光学薄膜的前进方向.

参考文献

KOU Yang, FU Xiu-hua, LIU Feng-e, *et al.* Manufacture of ultraviolet signal collection filter film in optical warning system[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(11): 312-317.

寇洋,付秀华,刘凤娥,等.光学告警系统中紫外信号采集滤光膜的研制[J].光学学报,2013,33(11):312-317.

- [2] NIISAKA S, SAITO T, SAITO J, et al. Development of optical coatings for 157-nm lithography I coatings materials
 [J]. Applied Optics, 2002. 41(16): 3242-3247.
- [3] WD Li, SY CHOU. Solar-blind deep-UV band-pass filter(250-350nm) consisting of a metal nano-grid fabricated by nanoimprint lithography[J]. Optical Express, 2010, 18(2): 931-937.
- [4] SHEN Yi, LIU Dong-mei, FU Xiu-hua, et al. Manufacture of ultraviolet light communication filter film[J]. Chinese Journal of Lasers, 2011.38(12): 1207005.

沈羿,刘冬梅,付秀华,等.紫外光通信滤光膜的研制[J].中国激光,2011,38(12):1207005.

[5] FU Xiu-hua, FAN Jia-chen, ZHANG Jing, et al. Manufacture of heat radiation filter film for ultraviolet curing system
 [J]. Chinese Journal of Lasers .2017.44(3): 0303002.

付秀华,范家晨,张静,等.紫外固化系统热辐射滤光膜的研制[J].中国激光,2017,44(3):0303002.

- [6] FU Xiu-hua, GUO Kai, XIONGShi-fu, et al. Manufacture of wide band low noise filter for solar blind detection[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017,44(6): 0603002.
- 付秀华,郭凯,熊仕富,等. 日盲探测宽波段低噪声滤波器件的研制[J]. 中国激光,2017,44(6):0603002.
- [7] 寇洋.告警探测系统中日盲紫外薄膜的关键技术研究[D].长春:长春理工大学,2016:29-31.
- [8] YAN Hao, FU Xiu-hua, ZHENG Shuang. Manufacture of filter film for solar blind ultraviolet detection system[J]. Journal of Changchun university of science and technology, 2012, 35(2): 5-8.
 [1] 具,付秀华,郑爽, 日盲型紫外探测系统滤光膜的研制[J],长春理工大学学报,2012, 35(2):5-8.
- [9] ZHANG Qian, JIAO Hong-fei, CHENG Xin-lin, et al. Optical and damage characteristics of several kinds of ultraviolet thin films[J]. Infrared and Laser Engineering, 2014, 43(4): 1230-1234.
 张乾,焦宏飞,程鑫彬,等. 几种紫外薄膜材料的光学及损伤特性分析[J]. 红外与激光工程,2014,43(4):1230-1234.
- [10] XUE Chun-rong, YI Kui, QI Hong-ji, et al. Research of optical constants of deep ultraviolet / ultraviolet thin film materials[J]. Chinese Journal of 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.
- 辟甘木,勿矣,介红茎,守. 休系介/系介傳展材料的几子帛奴顿九[J]. 中国微九,2009,**30**(8);2135-213
- [11] 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,2006:43-280.
- [12] 张德景.离子辅助沉积对薄膜特性的影响[D].杭州:浙江大学,2004:10-13.

引用格式: LIU Dong-mei, HUANG Hong, FU Xiu-hua, et al. Research of Deep Ultraviolet Dielectric Reflective Filter Film[J]. Acta Photonica Sinica, 2018, 47(10): 1031002

刘冬梅,黄宏,付秀华,等.深紫外全介质反射式滤光膜的研究[J].光子学报,2018,47(10):1031002