

文章编号: 1005-5630(2021)06-0070-07

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2021.06.012

# 一种基于 Ni80Cr20 薄膜的高精度中性密度滤光片的制备方法

郭谟强, 黄元申

(上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

**摘要:** Ni80Cr20 合金薄膜在可见光波段展现出很好的光学中性度。真空镀膜系统中石英晶振膜厚传感器的测量误差是导致薄膜的实际光密度值偏离设定值的主要原因。为此, 提出了一种提高中性密度滤光片光密度值精度的制备方法, 即采用真空镀膜结合离子束蚀刻技术, 通过对镀膜和蚀刻参数的精确控制, 实现对薄膜厚度的精密调控, 将光密度值的相对误差控制在 $\pm 2\%$ 以内, 绝对误差不超过 $\pm 0.01$ , 使得薄膜的厚度调控量处于原子层尺度, 满足了滤光片在高精度要求下光谱系统中的使用要求。同时验证了中性密度滤光片在离子束蚀刻微量减薄后, 依旧拥有良好的光学性能和表面平整度, 使得离子束轰击蚀刻薄膜技术成为一种新的且可靠的薄膜厚度微量调控方法。

**关键词:** 中性密度滤光片; Ni80Cr20; 光密度; 离子束蚀刻

**中图分类号:** TN 253 **文献标志码:** A

## The manufacture of a high precision neutral density filter based on Ni80Cr20 nanofilm

GUO Moqiang, HUANG Yuanshen

(School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093)

**Abstract:** Ni80Cr20 alloy film shows a good neutral transmission in visible light. The quartz crystal sensor in the coating machine has a system error, which results in the actual thickness being different from the standard value. To solve this problem, a new manufacturing method for controlling film thickness of neutral density filters was proposed in this paper, which is bombarded the membrane surface with low energy ion beams. Make the relative error of optical density value is controlled within  $\pm 2\%$ , and the absolute error is not more than  $\pm 0.01$ . The error of the thickness of the film is controlled at the atomic layer scale, which meets the requirements of the use of the filter in the spectral system with high precision. It is verified that the neutral density filter still has good optical properties and surface flatness after ion beam etching in this experiment. The technology of

收稿日期: 2021-03-21

基金项目: 上海市自然科学基金项目(19ZR1436100)

作者简介: 郭谟强(1996—), 男, 硕士研究生, 研究方向为中性密度滤光片。E-mail: 1325071523@qq.com

通信作者: 黄元申(1953—), 男, 教授, 研究方向为光谱器件。E-mail: hyshyq@sina.com

ion beam bombardment etching becomes a new and reliable method to control the thin film thickness.

**Keywords:** neutral density filter; Ni80Cr20; optical density value; ion beam etching

## 引言

中性密度滤光片在光谱器件制造和航天摄影成像等多个行业中发挥着重要作用。中性密度滤光片能够在某一波段范围内减少入射光的光强而不改变入射光的颜色成分, 因此可用于矫正人眼的普尔佛利希现象(Pulfrich phenomenon)<sup>[1]</sup>。此外, 中性密度滤光片也作为激光功率计<sup>[2]</sup>和感光光谱仪<sup>[3]</sup>的核心元件。

中性密度滤光片从20世纪开始取得了飞速的发展, 学者们提出了多种基于不同材料且适用于不同波段的中性密度滤光片<sup>[4-8]</sup>。其中, 金属薄膜因为拥有很少的光散射并且能够承受极端的天气变化, 所以被用于代替胶片作为中性密度滤光片的主要材料<sup>[9]</sup>。随着光学系统对中性密度滤光片的精度要求越来越高, 在常规的滤光片制造中, 无论是采用蒸发镀膜还是溅射镀膜工艺, 都难以把薄膜厚度误差控制在很小的范围内。真空镀膜系统中石英晶振膜厚传感器受环境温度影响大且使用寿命短, 通常有5%~10%的膜厚测量不确定度。参考市场上现有的高精度滤光片, 例如Thorlabs公司的光密度精度最高只有5%, Newport公司的也只有4%。对于光密度值精度要求较高的滤光片, 其光密度值对厚度变化极其敏感, 因此常规制备工艺无法达到要求。

为此, 本文提出了一种提高中性密度滤光片光密度值精度的制备方法, 即采用真空镀膜结合离子束蚀刻技术, 通过对镀膜和蚀刻参数的精确控制, 实现对薄膜厚度的精密调控, 将光密度值的相对误差控制在±2%以内, 绝对误差不超过±0.01。本文对该方法的原理进行了深入的分析, 证实了其用于优化光学元件制造的可行性。

## 1 薄膜厚度与光密度值理论模型分析

学者们提出了许多种测量薄膜厚度的方法<sup>[10-13]</sup>,

但是它们都难以检测亚纳米级别的膜厚变化。因此, 我们提出了一种薄膜厚度变化的间接测量方法, 即通过检测超高精度的光密度值来观察薄膜厚度的变化。薄膜与基底的反射和透射系数是关于其厚度与折射系数的函数。Zhang等<sup>[14]</sup>提出一种模型可以快速计算滤光薄膜的光密度值与其厚度间的关系。在此模型中, 假定光波垂直于薄膜表面入射, 如图1(a)所示。光密度是一种用来描述光学元件透光性能的物理量, 光密度值越大, 透光性越低。光密度值OD与透射率T的计算式为

$$T = \tau_s T_a \frac{1 - \rho_s}{1 - \rho_s \tau_s^2 R_b}, OD = -\log_{10} T \quad (1)$$

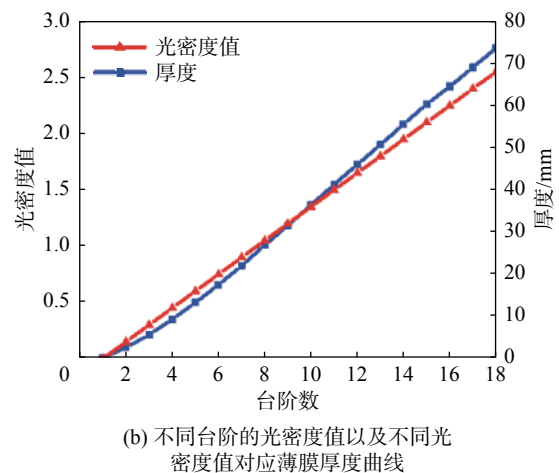
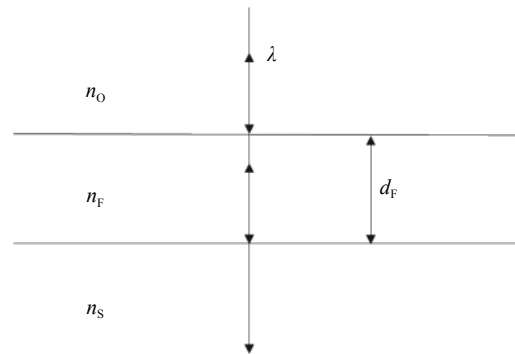


图1 单层膜理论模型以及其膜厚与光密度值的对应关系

Fig. 1 Theoretical model of monolayer film and the relationship between optical density and film thickness

$$T_a = \frac{n_s}{n_o} \left| \frac{t_a t_b \exp(i\delta_F)}{1 + r_a r_b \exp(2i\delta_F)} \right|^2 \quad (2)$$

$$R_b = \left| \frac{r_a + r_b \exp(2i\delta_F)}{1 + r_a r_b \exp(2i\delta_F)} \right|^2 \quad (3)$$

$$\delta_F = \frac{2\pi n_F d_F}{\lambda} \quad (4)$$

$$\rho_s = \frac{(n_s - 1)^2 + k_s^2}{(n_s + 1)^2 + k_s^2} \quad (5)$$

$$\tau_s = \exp\left(\frac{-4\pi k_s d_s}{\lambda}\right) \quad (6)$$

$$\begin{aligned} r_a &= \frac{1 - n_F}{1 + n_F}, r_b = \frac{n_F - n_s}{n_s + n_F}, t_a = \frac{2}{1 + n_F}, \\ t_b &= \frac{2n_F}{n_s + n_F} \end{aligned} \quad (7)$$

式中： $T_a$ 为假定基底为无限厚时从空气射向薄膜方向上的透射率； $R_b$ 为光波从基底到薄膜方向上的反射率； $\delta_F$ 为膜层的复相位变化； $\rho_s$ 和 $\tau_s$ 分别为空气和基底间的表面反射率和沿基底方向的透射率<sup>[15-16]</sup>； $n_F$ 和 $k_F$ 分别为薄膜的折射系数和消光系数； $n_o$ 为空气的折射率； $n_s$ 和 $k_s$ 分别为基底的的折射系数和消光系数； $d_F$ 和 $d_s$ 分别为薄膜和基底的厚度； $\lambda$ 为波长； $n_F$ 和 $n_s$ 分别为薄膜和基底的复折射系数；表达式为 $n_F = n_F + k_F$ 和 $n_s = n_s + k_s$ ； $r_a$ 、 $r_b$ 和 $t_a$ 、 $t_b$ 分别为复折射和复透射菲涅尔系数。

由上述公式推理可知，因为除了薄膜厚度之外，滤光片的其他参数都是定值，因此滤光片的光密度值只与薄膜厚度相关。用椭偏仪测出Ni80Cr20滤光片在525 nm(光密度计的工作波长)处的折射率与消光系数，所用测试模型为洛伦兹模型。将结果带入上述公式，并借助Essential Macloed膜系设计软件，可以计算Ni80Cr20薄膜的光密度值从0增长到2.55时，厚度的变化情况如图1(b)所示。蓝线代表一个18台阶光密度值梯度变化的中性密度滤光片每个台阶上的光密度值，红线代表其每个光密度值对应的薄膜厚度。可以看出光密度值与薄膜厚度呈正相关，

0.01的光密度值变化相当于0.3 nm的薄膜厚度变化。因此，通过一台高精度的光密度计能够很好地监测薄膜的厚度变化。

## 2 滤光片制备工艺及其厚度控制

### 2.1 多台阶中性密度滤光片的制备

Ni80Cr20为镍铬质量比为8:2的一种合金，镍在近红外区域和红光波段拥有良好的中性度，同时铬在紫光和紫外波段拥有良好的中性度，这使得Ni80Cr20(纯度99.9%)成为工作区域在可见光的中性密度滤光片的理想薄膜材料。肖特B270玻璃拥有良好的光学和机械性能，6 mm的B270玻璃对可见光拥有91%的高透过率，也被称为超白玻璃，其折射率为1.5229。因此，选择B270作为滤光片的基底材料，基底的尺寸为220 mm×100 mm×3 mm，并且被分为18个部分，每个部分宽为4.5 mm。

通过分层累镀的方式来镀制18台阶中性密度滤光片，其中每个台阶处的薄膜厚度如图1(b)所示。所用镀膜机为兴南科技型号800镀膜机，其蒸发系统为E型电子枪蒸发源，膜厚控制系统为INFICON公司的SQC-310，其膜厚监测器为石英晶体传感器。值得注意的是，必须等到基气压达到 $3 \times 10^{-4}$  Pa时才能开始镀膜，因为低的真空度会严重损害薄膜的中性程度。沉积速率设置为0.02 nm/s。

分层累镀的工艺流程如图2所示。第一层台阶上不用镀膜，OD值为0。如图2(a)所示用一个尺寸为210 mm×4.5 mm×3 mm的玻璃挡板挡住不用镀膜的区域。镀制完之后，如图2(b)所示用精度为0.01的TD210光密度计测量已镀制好的薄膜。如果OD值小于设定值，则继续镀膜如图2(c)所示。大多数情况下OD值大于设定值，此时根据OD值的偏差量，选择合适的蚀刻参数对薄膜进行微量减薄如图2(d)所示。每层薄膜厚度修正之后，用一个更宽的玻璃挡板保护已镀制好的区域，以此类推，如图2(d)所示，直至18个台阶都镀制完成，成品如图2(f)所示。

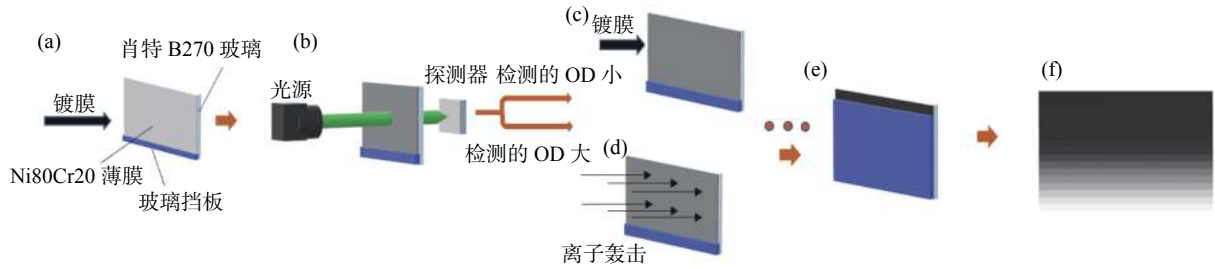


图 2 分层累镀工艺流程

Fig. 2 The layered coating process

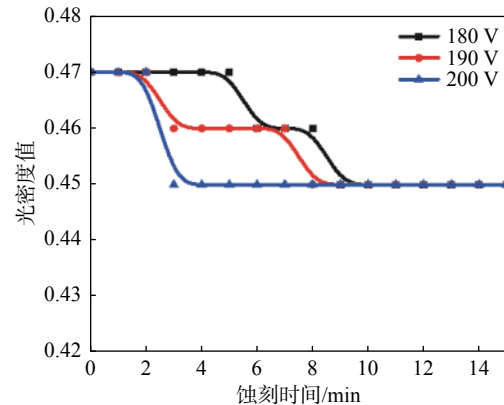
## 2.2 厚度控制

真空镀膜系统中最常用的膜厚监测装置是石英晶振传感器, 但是其误差随着其寿命以及镀制的薄膜厚度变化, 通常拥有 5%~10% 的膜厚不确定度。其次, 当膜厚到达设定值时, 控制系统会立即关闭挡板, 此时金属蒸汽的沉积现象并未完全停止, 镀膜室内漂浮的金属蒸汽会持续沉积到薄膜之上, 导致薄膜厚度偏大。本实验中介绍了两种膜厚修正方法, 一种使用霍尔离子源, 另一种使用考夫曼离子源。

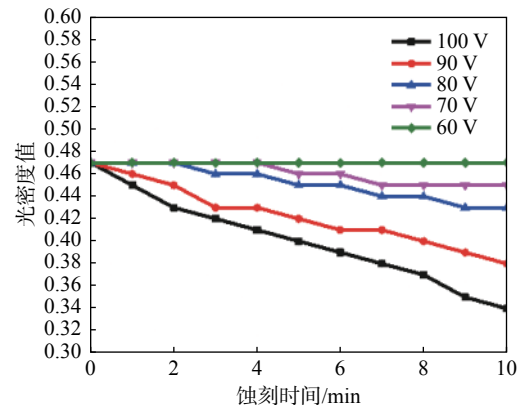
实验中首先在镀膜机中设定基础膜厚为 9.1 nm, 其对应光密度值为 0.45, 样本镀制结束后, 光密度计检测结果为 0.47, 这意味着薄膜的厚度比我们设定的厚度大 0.5 nm。使用霍尔离子源激发的氩离子束去轰击薄膜表面, 保证工作气压在  $2 \times 10^{-2}$  Pa 左右。图 3(a) 为不同电压下的离子束蚀刻情况, 可以看出蚀刻速率相当缓慢, 180 V 的阳极电压下, 滤光片的光密度值减少 0.02 需花费 10 min, 并且随着电压的增加其蚀刻速率也在增加。当电压为 200 V 时, 减少 0.02 的光密度值只需要 3 min。但是不能够持续增大阳极电压来增加蚀刻速率, 因为过大的阳极电压会使霍尔电流变得不稳定, 通常情况下设置阳极电压不大于 200 V。在无栅霍尔离子源中<sup>[17-19]</sup>, 离子束的加速由电极间电压差和霍尔电流同时提供, 其离子束能量无法直接从离子源中显示, 能量大约为阳极电压差的 30%~60%。在不同电压的蚀刻下, 薄膜的光密度值只减少 0.02, 之后即使增加蚀刻时间, 薄膜的光密度值也不再下降。

当使用考夫曼离子源时, 其离子束能量能够直接调控, 其大小为其电压乘以一个电子的电荷量。为了保证与霍尔离子源同样的工作环境, 蚀

刻时的气压设为  $2 \times 10^{-2}$  Pa 左右, 其蚀刻结果如图 3(b) 所示。100 eV 的离子能量下, 薄膜的光密度值从 0.47 降为 0.34, 意味着厚度减少了 3 nm, 蚀刻速率为 0.3 nm/min。蚀刻速率随着离子束能量下降而减小, 直至 60 eV 时, 薄膜的光密度值便不再减少了, 即可认为 Ni80Cr20 薄膜的蚀刻阈值能量为 60 eV。



(a) 霍尔离子源蚀刻情况



(b) 考夫曼离子源蚀刻情况

图 3 两种离子源的蚀刻情况

Fig. 3 Etching of two ion source

当将两种离子源对薄膜厚度的蚀刻效果进行比较时, 发现霍尔离子源的蚀刻速率很慢, 180 V

电压下, 蚀刻 0.5 nm 需要 10 min, 缓慢的蚀刻速率同时也意味着可控性很好的厚度控制, 可用于光密度值与设定值偏差不大的情况。考夫曼离子源拥有较快的蚀刻速率, 适用于光密度值偏差大于 0.02 的情况。

### 3 结果与讨论

通过分层累镀工艺配合离子束蚀刻校正厚度误差的高精度多台阶中性密度滤光片成品如图 4 所示。其 OD 值自下而上每台阶增加 0.15。通过离子束蚀刻对薄膜厚度的精密调控, 其每层台阶上的 OD 值绝对误差为 $\pm 0.01$ , 相对误差为 $\pm 2\%$ 。

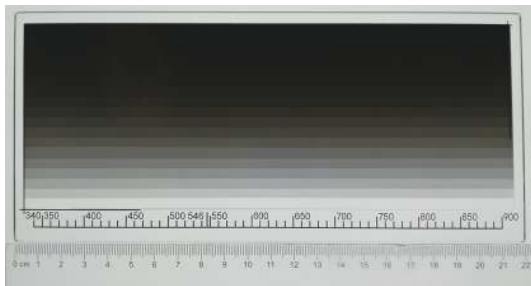
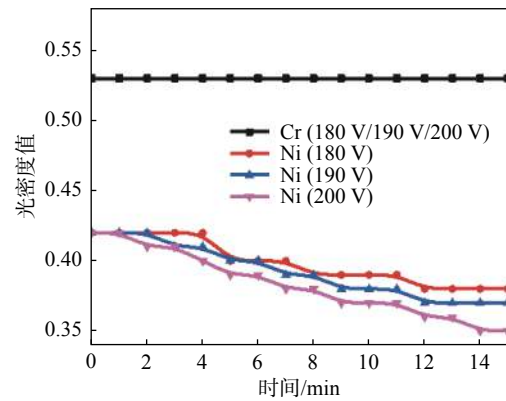


图 4 高精度多台阶中性密度滤光片

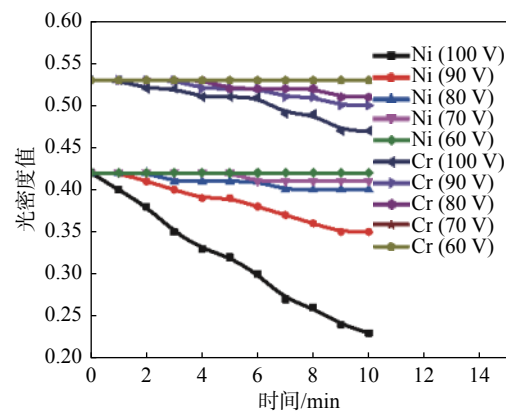
Fig. 4 High precision neutral density filter with multistep

图 5 展示了 18 个台阶的 OD 值随着波长的变化情况, 可以看出该滤光片具有良好的中性度。其 OD 值变化率在 300~900 nm 的波段范围内, 每 300 nm 的变化率不超过 4%, 其透过率曲线在蚀刻前和蚀刻后几乎无差别。不仅因为蚀刻的厚度量很微小, 也因为霍尔离子源的离子束能量分布平均, 其离子束能量 RMS 小于 2%。最大的相对误差为 $\pm 2\%$ , 这个结果超越了市面上现有的高精度滤光片。例如 Thorlabs 的光密度精度最高只有 5%, Newport 公司的也只有 4%。这样的精度足够满足高精度光谱灵敏度测量仪<sup>[20]</sup>。

为解释霍尔离子源总是存在一个蚀刻上限的原因, 将厚度都为 9.1 nm 的纯镍和纯铬薄膜分别用霍尔离子源和考夫曼离子源进行蚀刻, 其蚀刻结果如图 5 所示。可以看出, Ni 的蚀刻阈值与 Cr 的蚀刻阈值存在一定的差异。在霍尔离子源的三种电压下, Ni 膜的厚度在缓慢下降但 Cr 膜几乎没有变化。在考夫曼的不同能量离子



(a) 霍尔离子源蚀刻



(b) 考夫曼离子源蚀刻

图 5 Ni 薄膜与 Cr 薄膜在两种离子源下的蚀刻情况

Fig. 5 The etching of Ni and Cr thin films under two ion sources

束下, 可以看出, 60 eV 的离子束都不能对两种薄膜进行蚀刻, 而 70 eV 能够对两种薄膜进行缓慢的蚀刻, 且同种能量下 Ni 膜的蚀刻速率比 Cr 膜更大, 即可认为 Ni 与 Cr 的蚀刻能量阈值介于 60 eV 与 70 eV 之间。镍金属的洛氏硬度为 28HRC, 而铬金属的为 62HRC<sup>[21-22]</sup>。可以推测, 在蚀刻实验中, 当蚀刻能量介于两种金属的蚀刻阈值能量之间时, Ni80Cr20 金属薄膜的表面的 Ni 金属首先被蚀刻掉, 然后金属 Cr 相当于在表面形成一层保护膜, 使得蚀刻不能继续进行。不同蚀刻情况之后的薄膜表面形貌如图 6 所示。霍尔离子源 180 V 到 200 V 电压下释放的离子束的能量是介于 60~70 eV 之间的, 因此只能少量地减少薄膜表面的 Ni。同时同一能量下, Ni 与 Cr 的蚀刻速率不同也会造成表面的粗糙度上升。因此方法不推荐用于大幅度地调节薄膜的厚度, 适用于微量调控薄膜的厚度。

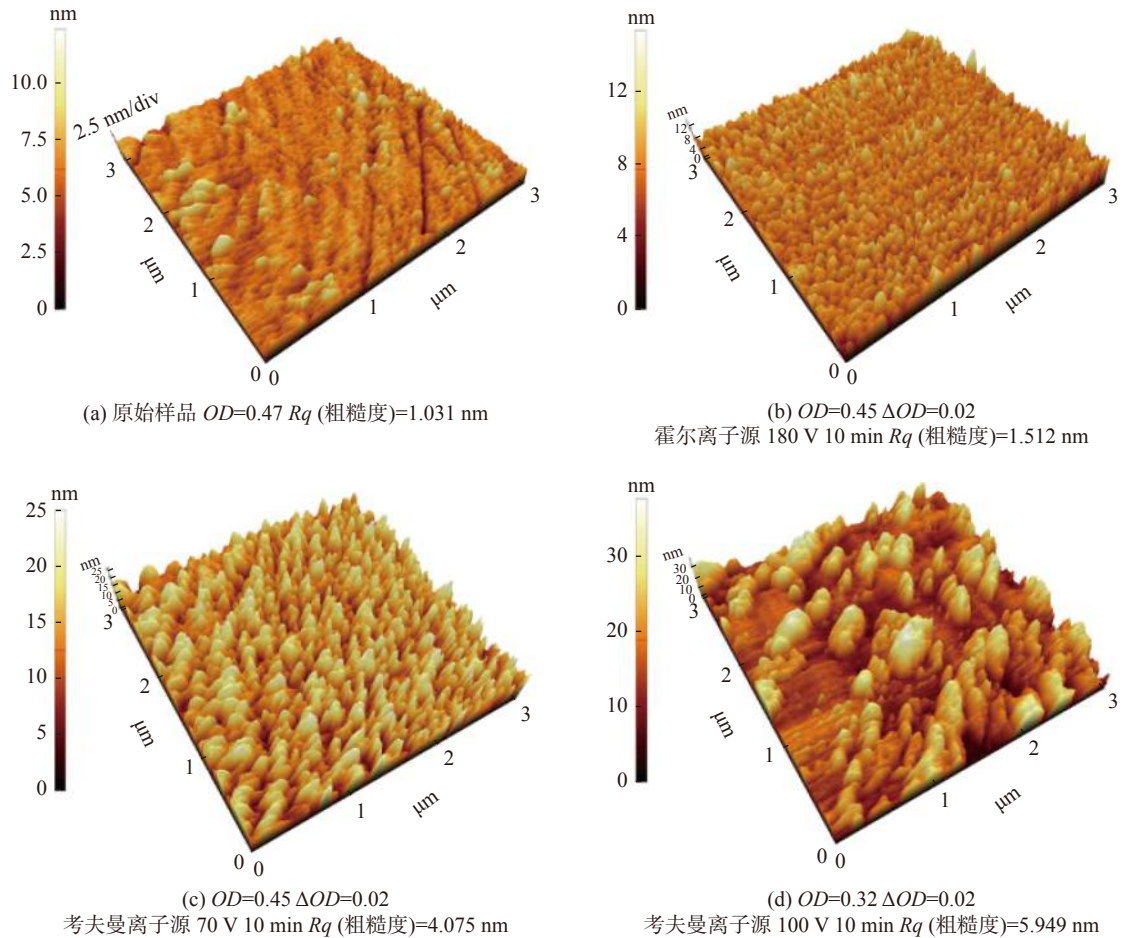


图 6 薄膜在不同蚀刻情况下的表面形貌改变

Fig. 6 Surface morphology changes of the film under different etching conditions

## 4 结 论

薄膜的厚度可以通过低能量离子束(小于 100 eV)进行微量调整。通过对蚀刻能量的调控实现了对薄膜厚度的精确减薄, 结合镀膜工艺达到中性密度滤光片的光密度值精确调控的目的。采用这种方法能够实现滤光片光密度值误差不超过 $\pm 0.01$ , 相对误差不超过 $\pm 2\%$ , 对于高精度光谱器件制造具有重要意义。

### 参考文献:

- [1] HERON G, DUTTON G N. The Pulfrich phenomenon and its alleviation with a neutral density filter[J]. *British Journal of Ophthalmology*, 1989, 73(12): 1004 – 1008.
- [2] DUARTE M, VIEIRA M M F. Laser power-meter employing neutral density filters[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 1997, 28(6): 481 – 485.
- [3] KIM J Y, KIM J W, SEO S H, et al. A novel consistent photomicrography technique using a reference slide made of neutral density filter[J]. *Microscopy Research & Technique*, 2011, 74(5): 397 – 400.
- [4] ZHANG Z P, ZHOU F, YANG P F, et al. Direct growth of multi-layer graphene on quartz glass for high-performance broadband neutral density filter applications[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(12): 2000166.
- [5] BITTAR A, WHITE M G. Design of ultraviolet neutral density filters using metal-insulator inhomogeneous layers[J]. *Applied Optics*, 1992, 31(28): 6122 – 6126.
- [6] VEGA G A, CUBILLOS S D, RUIZ J, et al. Neutral density filters calibration for spectrophotometric laboratories[R]. Producción Editorial Universidad Distrital Francisco José de Caldas, 2016.

- [ 7 ] CHO S H, SEO M K, KANG J H, et al. A black metal-dielectric thin film for high-contrast displays[J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2009, 55(2): 501 – 507.
- [ 8 ] 陈桂莲, 张明, 周鹏飞. 矩形波长渐变滤光片 [J]. *上海理工大学学报*, 1987(4): 83 – 89.
- [ 9 ] BANNING M. Neutral density filters of chromel A[J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1947, 37(9): 686 – 687.
- [10] GAO F, MUHAMEDSALIH H, JIANG X Q. Surface and thickness measurement of a transparent film using wavelength scanning interferometry[J]. *Optics Express*, 2012, 20(19): 21450 – 21456.
- [11] TAVASSOLY M T, HAGHIGHI I M, HASSANI K. Application of Fresnel diffraction from a phase step to the measurement of film thickness[J]. *Applied Optics*, 2009, 48(29): 5497 – 5501.
- [12] TAVASSOLY M T, HOSSEINI S R, FARD A M, et al. Applications of Fresnel diffraction from the edge of a transparent plate in transmission[J]. *Applied Optics*, 2012, 51(30): 7170 – 7175.
- [13] MOTAZEDIFARD A, DEHBOD S, SALEHPOUR A. Measurement of thickness of thin film by fitting to the intensity profile of Fresnel diffraction from a nanophase step[J]. *Journal of the Optical Society of America A*, 2018, 35(12): 2010 – 2019.
- [14] ZHANG Z M, DADA R U, HANSEN L M. Development of neutral-density infrared filters using metallic thin films[J]. *MRS Online Proceedings Library*, 1994, 374(1): 117 – 122.
- [15] LEFEVER-BUTTON G, LINDBLOM J F, POWELL F R. Ultrathin film neutral density filter set for the infrared[C]//Proceedings of SPIE 3425, Optical Diagnostic Methods for Inorganic Transmissive Materials. San Diego, CA, United States: SPIE, 1998: 64-72.
- [16] FRENKEL A, ZHANG Z M. Broadband high-optical-density filters in the infrared[J]. *Optics Letters*, 1994, 19(18): 1495 – 1497.
- [17] HEWITT G F. Heat transfer 1994: Proceedings of the Tenth International Heat Transfer Conference, Brighton, UK[M]. Institution of Chemical Engineers, 1994.
- [18] NIEDERWALD H, MAHONEY L. Next generation end hall ion source in the optical thin film production process[C]//Proceedings of SPIE 7101, Advances in Optical Thin Films III. Glasgow, Scotland, United Kingdom: SPIE, 2008: 71011L.
- [19] KAUFMAN H R, ROBINSON R S, SEDDON R I. End - Hall ion source[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1987, 5(4): 2081 – 2084.
- [20] FLINT D, BAUMEISTER P. A broad-band neutral density filter[J]. *Optica Acta: International Journal of Optics*, 1974, 21(10): 839 – 840.
- [21] KUMAR K S, VAN SWYGENHOVEN H, SURESH S. Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(19): 5743 – 5774.
- [22] HAASEN P, GEROLD V, KOSTORZ G. Strength of metals and alloys[M]. New York: Pergamon Press, 1980.

(编辑: 张 磊)