

文章编号 1674-2915(2012)03-0270-07

## 0.6 ~ 1.55 $\mu\text{m}$ 可见/近红外超宽带增透膜的研制

杨道奇, 付秀华\*, 耿似玉, 杨永亮, 潘永刚  
(长春理工大学光电工程学院, 吉林 长春 130022)

**摘要:**针对可见/近红外宽波段光谱仪探测器窗口的使用要求,选择  $\text{TiO}_2$ 、M1 和  $\text{SiO}_2$  分别作为高、中、低折射率镀膜材料,通过不同方案对膜系进行了优化设计和比较。采用电子束蒸发兼离子束辅助沉积技术,通过不断调整工艺参数,得到了光学性能优良、制备重复性好、牢固度强且致密的可见近红外宽带增透膜。该增透膜在  $(650 \pm 10)$  nm、 $900 \sim 1100$  nm 和  $(1470 \pm 10)$  nm 三波段内平均透过率  $\geq 99\%$ , 在  $620 \sim 1550$  nm 宽波段内整体平均透射率  $\geq 97\%$ , 满足了光谱仪探测器窗口的实际使用要求。

**关键词:**光学薄膜;宽带增透膜;电子束蒸发;离子束辅助沉积

中图分类号:O484.4 文献标识码:A doi:10.3788/CO.20120503.0270

## Design and fabrication of 0.6 – 1.55 $\mu\text{m}$ visible/near infrared ultra-broad band antireflection coatings

YANG Dao-qi, FU Xiu-hua\*, GENG Si-yu, YANG Yong-liang, PAN Yong-gang

(*School of Optoelectronic Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China*)

\* *Corresponding author, E-mail: goptics@126.com*

**Abstract:** As for the operating requirements of spectrometer detector windows operating from visible to the infrared spectrum, the  $\text{TiO}_2$ , M1 and  $\text{SiO}_2$  were chosen as coating materials with different refractive indexes and were designed into film stacks by various schemes. By using electron beam evaporation with ion beam assist deposition, the visible/near infrared ultra-broad band antireflective coatings with excellent optical properties, good repetition and firmness were prepared by parameter adjustment. The average transmittances of these coatings are better than 99% at  $(650 \pm 10)$  nm,  $900 - 1100$  nm and  $(1470 \pm 10)$  nm, and better than 97% in  $620 - 1550$  nm as a whole. It meets the actual requirements of the spectrometer detector windows well.

**Key words:** optical thin film; broadband AR coating; electron beam evaporation; ion beam assisted deposition

收稿日期:2012-01-21;修订日期:2012-03-23

基金项目:广东省教育部产学研结合资助项目(No. 2010B090400048)

## 1 引言

可见/近红外光谱分析具有信息量大、测试种类多、无损测试等优点,在分析测试领域得到了越来越多的关注。现代可见/近红外光谱分析技术可充分利用全波段或多波长的光谱数据进行定性或定量的分析<sup>[1]</sup>,具有速度快、测试重现性好、测量方便等特点,已广泛应用于食品、农业、石油化工和制药等领域。

透射式光谱分析技术(NIT)是通过分析透射光和入射光强的比例得到测试对象在可见/近红外区的吸收光谱。由于可见/近红外区的低吸收系数对仪器的噪音要求非常严格,故在其探测器窗口上镀制增透膜对提高系统能量和探测效率将起到非常重要的作用。通常可见/近红外增透膜应用波段为400~1400 nm,且往往只是对其中的某些波段有较高的透过率要求,对全光谱范围的透过率要求并不高,如在光纤端面镀制的1064 nm增透膜。针对可见/近红外宽波段光谱仪探测器窗口的使用要求,本文研制了0.6~1.55 μm 超宽带增透兼三波段透过率均大于99%的薄膜,重点解决了膜层牢固性、透射带宽、膜厚控制及薄膜吸收等问题。

## 2 材料选择与膜系设计

根据光谱仪探测器窗口的要求,具体的膜系设计参数如表1所示。

表1 膜系设计参数

Tab.1 Design parameters of the coating

Wavelength/nm	Transmission/% (AVG)
650 ± 10	≥99
900 ~ 1 100	≥99
1 470 ± 10	≥99
620 ~ 1 550	≥97

### 2.1 材料选择

选择的薄膜材料应满足在0.6~1.55 μm 波

段内透明,具有较小的吸收、散射特性以及较高的机械牢固度和化学稳定性等,同时要考虑膜层之间及膜层与基底材料之间的匹配问题,避免应力集中,保证膜层之间及膜层与基底之间结合的牢固性<sup>[2]</sup>。

最常用的几种可见/近红外区材料的光学参数如表2所示。 $Ta_2O_5$ 和 $ZrO_2$ 是具有较高折射率的薄膜材料,机械性能好,抗强碱腐蚀;但在沉积过程中它们都容易形成大的颗粒或造成结构不均,致使膜层的粗糙度增大,膜层的吸收和散射损耗也随之增大;随着膜层加厚,折射率也会降低。 $TiO_2$ 薄膜的折射率高,膜层在电子枪加热蒸发过程中极易分解,生成低价氧化物,使薄膜的吸收增大<sup>[3]</sup>,但在高温充氧条件下可有效减少吸收,膜层呈压应力,牢固稳定。M1的主要成分是 $Pr:Al_2O_3$ ,在可见及近、中红外波段有良好的光学特性,其透明区为0.3~9 μm。 $MgF_2$ 对于常用的低折射率材料的机械性能不稳定,具有张应力,在多层膜制备中易脱膜。 $SiO_2$ 是唯一例外的分解很少的低折射率氧化物材料态,其分子形式可以充实其它材料造成的表面缺陷,改善多层膜表面的微观形态<sup>[4]</sup>;同时它的光吸收很小,牢固性好,且抗磨耐腐蚀,可起到保护作用。综上所述,选择 $TiO_2$ 、M1和 $SiO_2$ 作为高、中、低折射率材料,它们相互组合具有应力匹配良好、散射损耗低等优点。

表2 可见/近红外区常用材料的光学参数

Tab.2 Optical parameters of materials commonly used in visible/near infrared area

Materials	Transparent area/μm	Refractive index/μm
$Ta_2O_5$	0.35 ~ 10	2.12 ~ 2.3(0.55)
$ZrO_2$	0.3 ~ 12	1.95 ~ 2.05(0.55)
$TiO_2$	0.3 ~ 12	2.2 ~ 2.4(0.55)
M1	0.3 ~ 9	1.65 ~ 1.7(0.55)
$SiO_2$	0.2 ~ 8	1.46(0.55)
$MgF_2$	0.11 ~ 10	1.38(0.55)

### 2.2 膜系设计

宽带增透膜膜系设计的基本原则是:在给定基底材料的前提下,尽量用最少的膜层实现尽可

能高的膜层透过率。设计时,要充分结合现有的镀膜方法和设备状况,如膜厚控制精度问题,必须保证膜层厚度在工艺上有可操作性和可控制性。

使用 TFCalc 膜系设计软件,运用高低折射率薄膜材料交替的方法设计膜系。以长波通膜系 Sub|0.5H|L0.5H|Air 作为初始膜系,中心波长为 600 nm。其中, $H$  代表高折射率材料  $\text{TiO}_2$  的  $1/4$  中心波长的光学厚度; $L$  代表低折射率材料  $\text{SiO}_2$  的  $1/4$  中心波长的光学厚度;Sub 表示基底;Air 表示空气。运用超薄层的设计理念<sup>[5]</sup>,即在优化膜系的过程中对膜层厚度变化的范围加以限制,让每个膜层的厚度在限定的范围内变化,设置“Max. Thickness”为 50 nm,“Min. Thickness”为 10 nm。经反复多次优化后,得到膜系 Sub|0.22H 0.48L0.4H0.29L3.4H0.69L0.4H1.96L0.48H 0.69L2.0H0.13L1.1H1.67L|Air,设计曲线如图 1 所示。在“Set Sensitivity Parameters”菜单中选择“worst-case analysis”(最差情况分析)种类,设定膜厚随机误差范围为“Vary Thickness by 4%”,得到随机误差曲线如图 1 中细线所示。

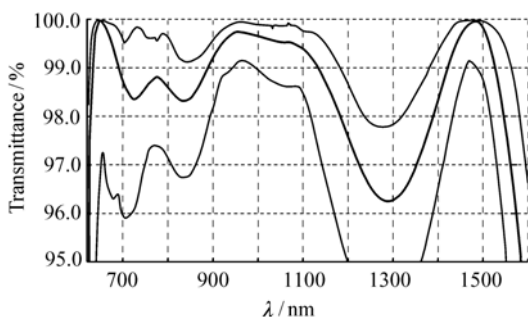


图 1 采用  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  两种材料设计膜系且膜厚有 4% 随机误差时的光谱透过率曲线(上、下曲线分别取自膜厚有 +4% 和 -4% 的变化)

Fig. 1 Designed transmittance curves of films prepared by  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  in film thickness with random error of 4% (The top and bottom curves are from films with  $\pm 4\%$  changes in thicknesses)

从图 1 可以看出,随机误差的影响会造成整体波段的平均透过率  $< 97\%$ ,且透射带较窄,未满足要求。

通过使用 Essential Macleod 膜系设计软件模拟与分析,发现在原初始膜系基础上加入中折射率材料 M1 会达到非常好的效果。使用“Needle Synthesis”法自动插入薄层并在优化过程中结合“Simplex”法进行多次优化,对材料 M1 使用“LOCK”功能并在“TOOLS”里的“Compact design”选项中将“Minimum Layer Thickness”值设定为 23 nm,最终得到膜系:Sub|2.313M2.36L 0.3H0.36L0.475H0.196L1.555H0.198L0.56H 1.32L|Air,其中  $M$  代表中折射率材料 M1 的  $1/4$  中心波长的光学厚度,再将其导入 TFCalc 软件中观察设计曲线及随机误差,如图 2 所示。

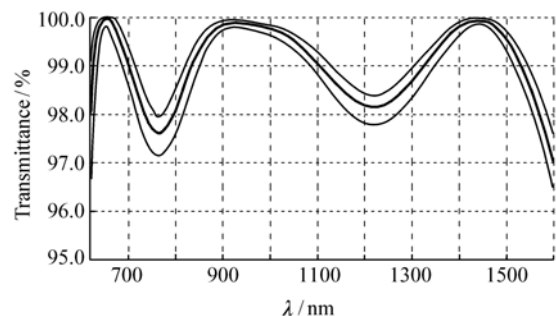


图 2 采用 3 种材料设计膜系且膜厚有 4% 随机误差时的光谱透过率曲线

Fig. 2 Designed transmittance curves of films prepared with three different kinds of materials in film thickness with random error of 4%

对比图 1 与图 2 可以看出,加入中折射率材料 M1 后,设计曲线的整体透过率均大于 97%,并且膜系中各层膜厚比较均匀, $\text{TiO}_2$  的最薄层为 23.5 nm, $\text{SiO}_2$  的最薄层为 23 nm。假设考虑蒸镀时膜厚有 4% 的随机误差,即  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  膜分别有 0.94 和 0.92 nm 的随机误差,图 2 中细线显示其仍满足设计要求。可见膜系误差容许度良好,而这样的误差对于 IC/5 膜厚监控仪来说也是完全可控的。

### 3 薄膜制备

采用成都天星 TXX-700 型电子束蒸镀镀膜机,配备考夫曼离子源进行离子束辅助沉积,使用

IC/5 石英晶控仪控制薄膜的物理厚度及膜料的沉积速率。离子束辅助的作用是在薄膜蒸镀前清洁基片表面,并使基片表面活化,增加膜基结合力,在蒸镀过程中使膜层结构更为牢固致密。图3为不加离子源辅助沉积(a)与加离子源辅助沉积(b)时 TiO<sub>2</sub> 薄膜的表面形貌对比图。使用离子源辅助蒸发,离子源发出的离子与沉积的原子碰撞,增加了沉积原子的动能并有助于提高原子的迁移率<sup>[6]</sup>,可减轻或消除薄膜形成过程中的阴影效应。在使用离子源时,要选择合适的参数,如束流、屏压和阳极电压等<sup>[7]</sup>。这样有利于改善膜层的微观结构并消除残余应力。

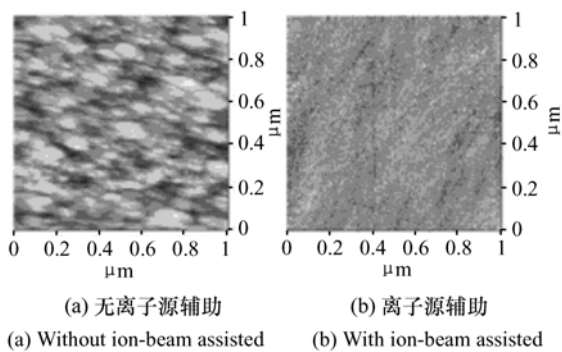


图3 原子力显微镜下 TiO<sub>2</sub> 薄膜的表面形貌图

Fig. 3 Surface morphology of TiO<sub>2</sub> film scanned by AFM

### 3.1 膜厚监控

采用晶控片控制非周期膜系的膜厚,控制过程中会产生监控误差,其原因在于:第一,基片和晶振片距离蒸发源的位置存在差异,在相同的时间内到达基片和晶控片的蒸汽分子数量不同;第二,基片和晶控片的材料及表面性质不同,导致各自表面薄膜的生长速度不同<sup>[8]</sup>。因此,需对膜厚监控误差进行修正,确定修正因子(又称 Tooling 值):

$$\text{Tooling Factor} = \frac{\text{实际物理厚度}}{\text{理论物理厚度}} \times 100\%$$

修正因子直接影响膜厚监控精度。经过多次实验,得到 TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 的晶控 Tooling 值分别为 75.3% 和 112.1%。

### 3.2 工艺参数

为了调试出制备 TiO<sub>2</sub> 膜的最佳工艺参数,本文从基片架的烘烤温度、充氧量及薄膜沉积速率这三个方面进行了调控。采用包络极值法<sup>[9]</sup>计算了各波段处的消光系数,实验参数如表3、图4所示。实验表明:适当提高基片的烘烤温度及充氧量有利于促进 TiO<sub>2</sub> 膜的生成<sup>[10]</sup>,并使薄膜成分中的部分 Ti<sup>3+</sup> 转化为 Ti<sup>4+</sup><sup>[4,11]</sup>;而降低沉积速率会使基片表面离子迁移缓慢,从而有充分时间填充基片表面的空隙,更利于提高膜层的聚集密度,减少因散射造成的透射光损失。

表3 TiO<sub>2</sub> 膜的工艺参数

Tab. 3 Technological parameters of TiO<sub>2</sub> film

Test No.	Substrate temperature/°C	Flow rate of O <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> · min <sup>-1</sup> )	Evaporation rate/(nm · s <sup>-1</sup> )
A	250	15	0.3
B	250	25	0.3
C	320	15	0.2
D	320	25	0.2

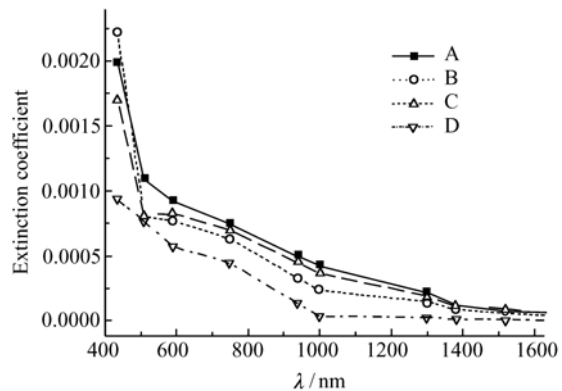


图4 4种不同工艺条件下制备的 TiO<sub>2</sub> 膜的消光系数(k)曲线

Fig. 4 Curves of extinction coefficients of TiO<sub>2</sub> film prepared under different process conditions

由于本课题对光谱透过率要求较高,对薄膜镀制的重复性要求也很高,即探测器窗口两面所镀薄膜各自的透过率曲线必须相差很小,所以精确调校好关挡板后各膜料的蒸镀余量尤为重要。

此余量的校正准确与否不仅受仪器本身精度的影响,也与膜料的放气量、预熔束流等因素有关。

在实际蒸镀过程中,由于每次关挡板之后真空室内残留了大量的膜料分子,薄膜的沉积速率不会迅速降为0,而是需要一个过程,此间发生的沉积厚度称为蒸镀余量。实验发现,若将  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  膜料分别置于两个直径为 28 mm 的无氧铜坩埚中进行蒸镀,设置蒸镀速率分别在 3.0 和 7.0 nm/s 时,随着时间的增长, $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  的蒸镀余量均有所递增。最后一层较之第一层蒸镀余量的增量分别约为  $\text{TiO}_2:0.32 \text{ nm}$ 、 $\text{SiO}_2:1.25 \text{ nm}$ ,这是因为蒸镀过程中,在真空度相对稳定的情况下,随着膜料高度的细微降低,电子枪的功率需有所增加才能使得蒸镀速率维持在一个稳定的状态。所以将  $\text{TiO}_2$  膜料同时放在两个坩埚中按前后顺

序蒸镀,将  $\text{SiO}_2$  膜料放于可旋转的环形坩埚中,以保证在镀膜过程中随着膜料的消耗,电子枪功率增加不明显。实验结果表明:从蒸镀开始到蒸镀结束,最后一层较之第一层蒸镀余量的增量分别为  $\text{TiO}_2:0.06 \text{ nm}$ 、 $\text{SiO}_2:0.05 \text{ nm}$ ,满足了薄膜镀制的重复性要求。

### 3.3 薄膜制备

用乙醇乙醚混合溶液将基片擦拭干净,用喷枪吹掉表面的灰尘,装入特制的夹具中。当真空度达到所需要的压力时,对镀件进行烘烤,烘烤温度控制在  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  之内。当真空度为  $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  时,充入氧气,打开考夫曼离子源对基底轰击 10 min 后,结合上述结果调整膜料工艺参数开始蒸镀。考夫曼离子源的具体参数如表 4 所示。

表 4 考夫曼离子源的具体参数

Tab. 4 Working parameters of Kaufman ion source

	Acc	Neutralizer	Screen pole	Anode	Cathode
Voltage/V	220		230	45	14
Current/A	0.03	13	0.8	13	

在镀制完成后,将镀件直接在镀膜室中进行真空退火处理,将烘烤温度停留在  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  下 2 h,并缓慢降温至  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  后恒温 0.5 h,最后降至常温后取出。

## 4 测试与分析

### 4.1 光学分析

采用日本岛津 UV-3150 型分光光度计对所镀制样品在可见及近红外波段进行测试。在蒸镀结束后,若不经真空退火处理,直接将真空室温度降至常温取出样品后,得到的测试曲线如图 5 曲线 2 所示。而经恒温烘烤处理后的测试曲线如图 5 曲线 1 所示。图中可见,退火处理使得曲线的整体透过率有一定程度的提高,这是由于薄膜成分中的部分  $\text{Ti}^{3+}$  转化为  $\text{Ti}^{4+}$ ,且去除了薄膜结构中因少量水汽造成的吸收,同时起到了改善膜层内应力<sup>[3,11]</sup>,增加膜层牢固度的作用。

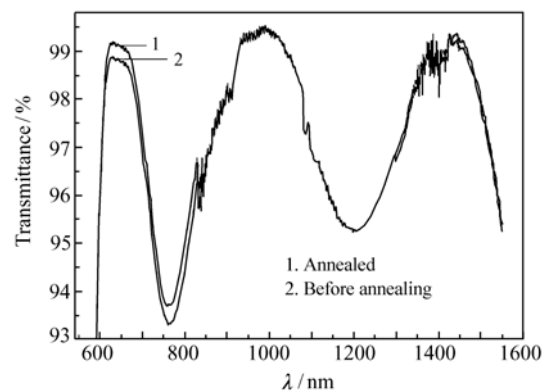


图 5 退火处理前后透过率曲线对比

Fig. 5 Comparison of transmittance spectra before and after annealings

### 4.2 性能测试

按照 GJB2485-95 光学膜层通用规范的要求,对该超宽带增透膜性能的检验如下:

(1) 高低温测试。包装情况下,将镀膜样片

放入高低温试验箱中(此高低温试验箱的升温 and 降温速度均小于 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ),分别在 $(-62\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$  的低温中保持 2 h,在 $(70\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$  的高温中保持 2 h,膜层均无起皮、起泡、裂纹、脱膜等现象。

(2)机械强度实验。在橡皮摩擦头外裹 2 层干燥脱脂纱布,保持 4.9 N 压力下顺着同一轨迹对膜层进行摩擦,往返 25 次,膜层无擦痕等损伤。

(3)聚附着力实验。用宽为 2 cm,剥离强度 $\geq 2.94\text{ N}/\text{cm}^2$ 的胶带纸粘牢在膜层表面,将胶带纸从零件的边缘朝表面的垂直方向迅速拉起后,膜层无脱落、无损伤。

## 5 结 论

通过比较不同的设计方案,最终选择  $\text{TiO}_2$ 、M1 和  $\text{SiO}_2$  分别作为高、中、低折射率镀膜材料,镀制的膜层透射带较宽、总体厚度较薄且曲线平滑,满足了可见/近红外宽波段光谱仪的探测器窗口的使用要求。对  $\text{TiO}_2$  的蒸镀工艺进行了摸索,有效地改善了它在可见/近红外波段的吸收。同时在制备过程精确调校蒸镀余量,使得每层薄膜的厚度得到严格的控制,保证了良好的工艺重复性。

## 参考文献:

- [1] 李晓丽,唐月明,何勇,等.基于可见/近红外光谱的水稻品种快速鉴别研究[J].光谱学与光谱分析,2008,28(3):578-581.  
LI X L, TANG Y M, HE Y, *et al.*. Discrimination of varieties of paddy based on Vis/NIR spectroscopy combined with chemometrics[J]. *Spectrosc. Spect. Anal.*, 2008, 28(3):578-581. (in Chinese)
- [2] 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.  
LI D Q, LIU D Q, ZHANG F SH. Design and fabrication of 6.4~15 μm broadband anti-reflection coatings[J]. *J. Infra-red Millim. W.*, 2006, 25(2):135-137. (in Chinese)
- [3] 朱昌,刘佳, GOLSOV D A, 等.氧分压对  $\text{TiO}_2$  薄膜光学性能的影响[J].西安工业大学学报,2008,28(6):511-515.  
ZHU CH, LIU J, GOLSOV D A, *et al.*. Influence of oxygen pressure on the optical properties of  $\text{TiO}_2$  films deposited with IBS ion-assisted technique[J]. *J. Xi'an Technological University*, 2008, 28(6):511-515. (in Chinese)
- [4] 赵纛慰,付秀华,李珊,等.多功能抗激光损伤高反射膜[J].中国光学与应用光学,2010,3(3):274-278.  
ZHAO Y W, FU X H, LI SH, *et al.*. Anti-laser induced damage high reflectance film with multifunction[J]. *Chinese J. Opt. Appl. Optics*, 2010, 3(3):274-278. (in Chinese)
- [5] 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.  
HUANG G W, TIAN W J, BU J P. New design of super wide bandwidth anti-reflection film[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, 36(9):1694-1696. (in Chinese)
- [6] GOTZELMANN Z R, MATL K, CUSHING D. Temperature-stable bandpass filters deposited with plasma ion-assisted deposition[J]. *Appl. Opt. Exp.*, 1996, 35(28):5609-5612.
- [7] 喻志农,相龙锋,薛唯,等.离子辅助反应蒸发技术室温制备 ITO 薄膜[J].北京理工大学学报,2007,27(10):924-927.  
YU ZH N, XIANG L F, XUE W, *et al.*. Preparation of ITO films deposited at room temperature by ion beam-assisted reactive evaporation[J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 2007, 27(10):924-927. (in Chinese)
- [8] 冯丽萍.蓝宝石衬底上中波红外增透保护膜系的设计、制备及性能[D].西安:西北工业大学,2006.  
FENG L P. Design, preparation and properties of middle-wave infrared antireflective and protective films on sapphire substrates[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2006.
- [9] 顾培夫,陈海星,艾曼灵,等.  $\text{TiO}_2$  膜消光系数的确定及制备参数的影响[J].光学学报,2005,25(7):1005-1008.  
GU P F, CHEN H X, AI M L, *et al.*. Determination of the extinction coefficient of  $\text{TiO}_2$  and effect of preparation parameters[J]. *Acta Opt. Sinica*, 2005, 25(7):1005-1008. (in Chinese)
- [10] 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.

TANG J F, GU P F, LIU X, *et al.*. *Modern Optical Thin Film Technology* [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006. (in Chinese)

[11] 王晓强, 甄聪棉, 李明亚.  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  复合薄膜的结构表征及光学特性研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(增1): 545-547.

WANG X Q, ZHEN C M, LI M Y. Structure and optical properties of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  composite films[J]. *Rare Metal Materials and En.*, 2008, 37(s1): 545-547. (in Chinese)

作者简介: 杨道奇(1987—), 男, 安徽滁州人, 硕士研究生, 主要从事光学薄膜技术方面的研究。E-mail: dodgey@svotek.c  
付秀华(1963—), 女, 山东滨州人, 教授, 主要从事光学薄膜技术及半导体激光器制造工艺等方面的研究。  
E-mail: goptics@126.com

## 《光学 精密工程》(月刊)

- 中国光学开拓者之一王大珩院士亲自创办的新中国历史最悠久的光学期刊
- 现任主编为国家级有突出贡献的青年科学家曹健林博士
- Benjamin J Eggleton, John Love 等国际著名光学专家为本刊国际编委

《光学 精密工程》主要栏目有现代应用光学(空间光学、纤维光学、信息光学、薄膜光学、光电技术及器件、光学工艺及设备、光电跟踪与测量、激光技术及设备); 微纳技术与精密机械(纳米光学、精密机械); 信息科学(图像处理、计算机应用与软件工程)等。

- \* 美国工程索引 EI 核心期刊
- \* 中国精品科技期刊
- \* 中文核心期刊
- \* 百种中国杰出学术期刊

主管单位: 中国科学院

主办单位: 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

中国仪器仪表学会

地址: 长春市东南湖大路 3888 号

邮编: 130033

电话: 0431-86176855

传真: 0431-84613409

电邮: gxjmgc@sina.com

网址: <http://www.eope.net>

定价: 50.00 元/册