

文章编号 1674-2915(2013)04-0551-06

基于 ZF6 基底的可见光宽谱带高性能增透膜

曲 锋^{1*}, 朱华新², 刘桂林², 李 帅², 孙 强¹

(1. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;

2. 江南大学 理学院, 江苏 无锡 214122)

摘要:以 ZF6 为基底, 采用电子束蒸发物理气相沉积方法设计并制备了一种增透波长为 0.4 ~ 0.8 μm 的宽谱带可见光区增透膜。薄膜材料仅含有 TiO_2 和 SiO_2 两种材料, 分别作为高低折射率材料。利用 Edinburgh 光谱仪对双面镀制该膜系样品的透过率进行测量, 测试结果表明: 薄膜平均透过率达 98.15%, 实际样品的光学特性与设计结果基本相符, 具有宽带的增透特性, 减少了表面剩余反射。机械强度与环境测试表明: 制备的薄膜具有良好的稳定性和牢固度, 可以应用于可靠性要求较高的光学系统中。

关键词:光学薄膜; 增透膜; 电子束蒸发物理气相沉积; 透过率

中图分类号: O484.41 文献标识码: A doi:10.3788/CO.20130604.0551

Wideband and high performance anti-reflection coatings in visible light spectrum based on ZF6 substrate

QU Feng^{1*}, ZHU Hua-xin², LIU Gui-lin², LI Shuai², SUN Qiang¹

(1. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2 School of Science, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

* Corresponding author, E-mail: quf@ciomp.ac.cn

Abstract: A type of wideband anti-reflection film in the visible light spectrum from 0.4 μm to 0.8 μm was designed based on a ZF6 substrate, then the coatings were fabricated by Electron Beam Physical Vapor Deposition (EBPVD). Two types of coating materials, titanium oxide (TiO_2) and silicon oxide (SiO_2), were treated as high index and low index materials, respectively to use in this process. Edinburgh spectrometer was used to measure the transmittance of the sample which was coated the anti-reflection coatings on both side. The test result indicates that its average transmittance is about 98.15%. It shows wideband anti-reflection characters and little surface residual reflection, and almost accords with the designing result. The measurement of stability and firmness indicates that the coatings have good performance, which makes it possible to be used in some rigorous optical systems.

Key words: optical thin film; anti-reflection coating; Electron Beam Physical Vapor Deposition (EBPVD); transmittance

收稿日期: 2013-03-12; 修订日期: 2013-05-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 60977001); 吉林省科技厅资助项目 (No. 20106015, No. 20125092); 吉林省与中国科学院合作长吉图开发开放先导区科技创新合作专项资助项目 (No. 2011CJT0004)

1 引言

20世纪30年代研发的增透膜促进了薄膜光学的早期发展。对于推动光学技术发展来说,增透膜在所有的光学薄膜中起着最为重要的作用^[1-3],直至今天,其生产总量仍然超过所有其他类型的薄膜。因此,研究增透膜的设计和制备技术,对于生产实践有着重要的意义^[4-9]。

由于未镀膜的玻璃表面存在反射,损失了光能量,从而降低了像的亮度。另外,经过多次反射或漫射的表面反射光,极易形成杂散光,进而影响光学系统的成像质量。为此,有必要通过蒸镀增透膜来提高光学元件的光强透过率,减小其表面的剩余反射,提高成像系统中像的质量、平衡、作用距离及衬度等参数,从而提高整个系统的性能。由于绝大多数光学系统工作于可见光波段,可见光区宽带增透膜的设计一直是研究的热点^[10-12]。

2 宽带减反膜理论

根据菲涅耳反射原理,光学玻璃表面对光具有一定的反射(折射率渐变)作用,通常可根据菲涅耳公式求出其反射率。虽采用简单的单层低折射率膜层能降低玻璃界面处的反射率,提高透射,但反射率曲线一般呈现为V形,即只能在某一狭窄的波段内产生明显的增透效果,其他波段增透效果不明显,从而导致玻璃表面会产生颜色。为在较宽波段内产生减反的效果,通常采用多层膜结构来实现,本文采用多层膜系理论进行理论设计。

对于多层膜,由光学薄膜理论可知,其特征矩阵为:

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \prod_{i=1}^k \begin{bmatrix} \cos\delta_i & i\eta_i/\cos\delta_i \\ i\eta_i\cos\delta_i & \cos\delta_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_s \end{bmatrix}, \quad (1)$$

式中: δ_i 表示膜层的位相厚度:

$$\delta_i = 2\pi N_i d_i \cos\theta_i / \lambda, \quad (2)$$

$$\eta_i = \begin{cases} N_i / \cos\theta_i & (\text{对 TM 波}) \\ N_i \cdot \cos\theta_i & (\text{对 TE 波}) \end{cases},$$

式中: θ_i 为第*i*层膜的折射角; η_i 为第*i*层膜的有效光学导纳, d_i 是第*i*层膜的厚度。

多层膜的导纳为:

$$\eta = C/B. \quad (3)$$

由于入射介质为空气,因此入射介质的导纳为 η_0 。为使表面反射为零,理论上必须要使多层膜的导纳在参考波长范围内达到或接近 η_0 ,这样根据菲涅耳公式,表面反射才能达到零。

3 ZF6 基底光学特性

设计ZF6基底上的宽带增透膜,首先要得到ZF6基底的折射率。先将一块 $\Phi 25 \times 3$ (mm)的ZF6平板测试片放入光谱仪中测试其透过率,得到透过率曲线如图1所示,在可见光区范围内其透过率约为85%。由光学薄膜理论中的非相干叠加计算可知,单面的表面剩余反射约为8%,因此,在未镀膜的情况下,随着反射面的增加,光学系统的成像质量受到严重影响,所以,镀制增透膜是相当必要的。

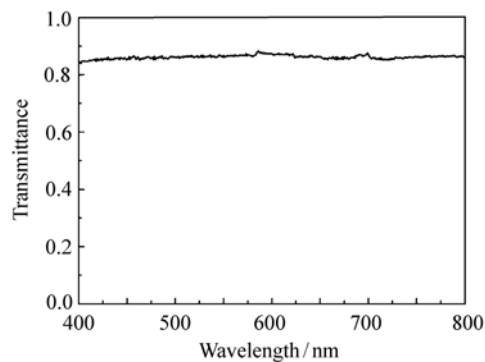


图1 ZF6基底的透过率曲线

Fig. 1 Transmittance curve of ZF6 substrate

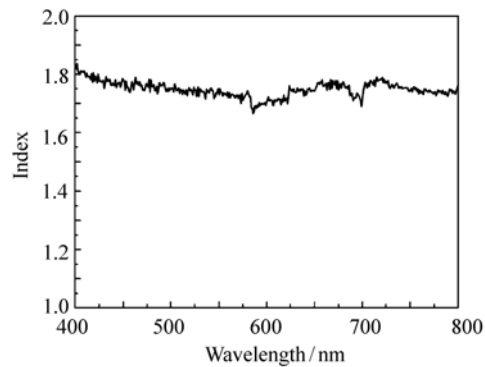


图2 ZF6基底的色散曲线

Fig. 2 Dispersion curve of ZF6 substrate

根据实测 ZF6 基底的透过率曲线,可以由菲涅耳公式计算出其色散曲线,如图 2 所示。从图中看出,在整个可见光区范围内的折射率随波长增加而减小,换言之 ZF6 玻璃为正常色散,折射率约为 1.77,这也与实际查得光学手册的折射率一致。基底光学常数的测定是整个膜系设计的前提。

4 膜料的选择

本实验要求膜料满足较高的机械牢固度和化学稳定性,在可见光波段内透明,具有较小的吸收、散射特性等。同时,还要考虑到膜层之间以及膜层与基底材料之间的应力匹配问题,避免应力集中,导致膜层龟裂,且要保证膜层之间及膜层与基底之间结合的牢固度^[3]。

最常用的几种可见光区光学薄膜材料主要以氧化物为主^[2,4,5]。二氧化钛(TiO_2)薄膜的折射率较高,其透明区为 $0.35 \sim 12 \mu\text{m}$,在整个可见光波段和红外光谱区都是透明的,膜层呈压应力,且牢固稳;不过 TiO_2 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,但在高温充氧条件下可有效减少吸收,因此,选择 TiO_2 作为高折射率材料。 SiO_2 是分解很少的低折射率氧化物材料,透明区波段为 $0.18 \sim 12 \mu\text{m}$,膜层呈现压应力;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;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^[2-3],故这里选用 SiO_2 作为折射率材料。选择 TiO_2 、 SiO_2 作为高、低折射率材料后,它们相互组合呈现应力匹配良好、散射损耗低等优点^[8]。

5 膜系设计

以 ZF6 作为基底,设计在 $0.4 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 波段的宽带增透膜。对增透膜来说,膜系设计的基本原则就是在给定基底材料的前提下,以尽可能少的层数,实现尽可能高的透过率。在薄膜材料给定即折射率给定的前提下,通常把薄膜的厚度和

薄膜的层数作为设计参数。结合实际的制备方法和工艺,设计过程主要考虑以下几点原因:(1)为减少累积误差,采用较少的层数。(2)单层膜厚度应保持均匀,过厚则可能因应力过大产生膜层龟裂、脱膜等;过薄则使得膜层不易监控,增加误差。(3)采用常规结构作为膜系初始结构^[3],以保证膜层在工艺制作过程中的稳定性、可操作性和重复性。设计膜系采用经典^[3]的 Sub|aH|bL|2H|L|Air 初始结构,H、L 分别代表参考波长 $1/4$ 光学厚度,参考波长为 550 nm 。其中 2H 层对于参考波长来说是虚设层,起平滑膜系反射特性的作用,图 3 为此初始结构透过率曲线。

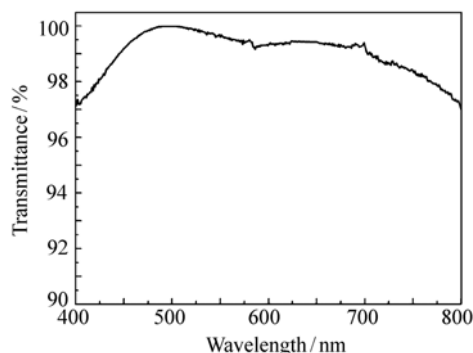


图3 初始结构透过率曲线

Fig. 3 Transmittance curve of origin structure

根据图 3 可得,在可见光波段内,该初始结构的平均透过率约为 99.04%,相比未镀膜面提高了 14.04%,且最大透率达到 99.99%,但在长波处的透过率略显偏低,800 nm 处的透过率仅为 97.00%,这是初始结构的带宽不够,无法满足宽带增透的要求造成的,所以,要优化其结构,图 4 是在膜层数量仍为 4 层优化后(调整膜层厚度)的透过率曲线。

由图 4 可看出,在整个带宽范围内,曲线较为平缓且反射率低,增透带宽展宽也较为明显,完全满足设计要求。在设计要求波段范围内,平均透率达到 99.37%,最大透过率为 99.94%。由于膜层的数量被固定为 4 层,透过率已经无法再进一步优化,使得透过率在长波处仍稍偏低,800 nm 处的透过率仅为 98.24%,但相比优化前有大幅度的提高。

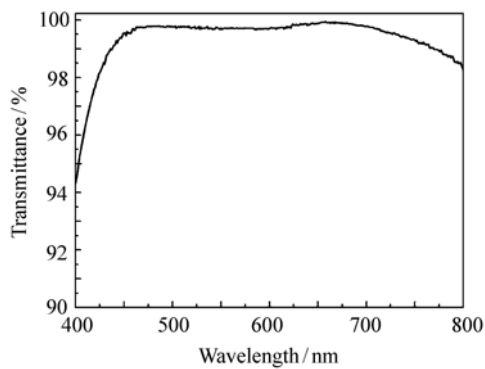


图4 优化后的透过率曲线

Fig. 4 Transmittance curve of optimized structure

通过对优化后的膜系进行允差分析来适应薄膜制备工艺中的厚度监控误差。当带入2%的随机相对厚度误差时,其透过率变化由图5所示。

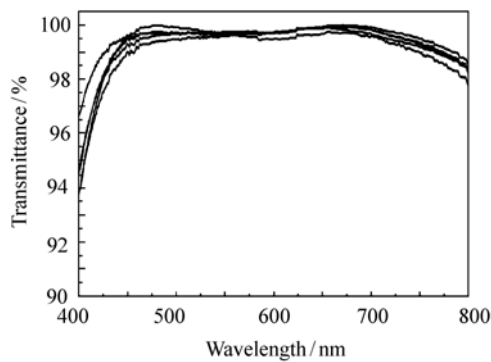


图5 厚度误差引入后的透过率曲线

Fig. 5 Transmittance curves of thickness error

从图中可见,图5共引入了5种随机厚度相对误差,由于参考波长设定为550 nm,2H的虚设层在参考波长两端一定范围内可以起到缓冲作用,使得在带宽的两端透过率均有下降。短波处的下降是因为厚度误差对短波波长有较大的影响,长波处的下降是因其初始结构透过率就偏低,膜系在该波段处也没有匹配至最佳,同样厚度误差也会引起透过率的下降。

总体来说,厚度误差的影响在设计要求可接受的范围内,即此膜系的厚度允差度良好,而此厚度误差对于INFICON的SQC310石英晶体膜厚监控仪来说也是合理的。

6 工艺实现

镀制工艺条件(沉积速率、真空度、基板温度等)对薄膜材料的光学特性的影响很大,因此要想制作出理想的膜层,必须要有适当的工艺参数。

实验用镀膜机为沈阳聚智有限公司生产的箱式镀膜机,蒸发方式为电子束加热蒸发。镀膜前,使用乙醇乙醚2:1的混合液擦拭基底。

实验中将ZF6基片悬浮固定在拱型夹具盘后开始抽真空,当真空室的真空度达到 4×10^{-3} Pa时,打开加热灯丝将基片加温至150℃,并恒温2 h,然后打开电子枪,交替蒸发TiO₂和SiO₂这两种材料,使用美国INFICON公司的SQC310型石英晶体控制仪控制沉积速率和沉积厚度,为了保证膜层有较好的均匀性与牢固度,TiO₂的沉积速率为0.3 nm/s, SiO₂的沉积速率为0.25 nm/s,并在样品的两侧均镀制了增透膜。

基片透过率测试采用Edinburgh公司生产的光谱仪,测试波长为0.4~0.8 μm,测试曲线如图6所示。

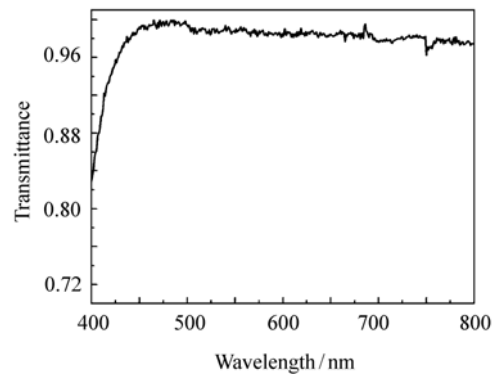


图6 测量的透过率曲线

Fig. 6 Measured transmittance curve

由测试结果得出,测得的实际制作样品的透过率与设计相比波长略有漂移,根据图5的厚度允差分析,测试结果在膜层厚度允差范围内,其光谱曲线理论设计基本相符。

从实测曲线看出,0.4~0.8 μm之间的最小透过率为82.95% (在400 nm处),平均透过率约为98.15%,与未镀膜的ZF6基底透过率相比,提

高了 13.15%,基本满足宽带增透的设计要求。

由于上述透过率为双面镀制增透的透过率,单面的剩余反射率可粗略认为是双面镀制增透剩余反射的一半,也就是单面平均表面反射率为 0.925%,与未镀膜面相比其透过率提高了 7%,与理论值相比仅有 1.25%的相对误差。

对样品进行了附着力等测试,将样品浸入沸水中 2 h 后,膜层无脱落、起皱、龟裂现象。在高温高湿环境(温度为 50 ℃,相对湿度为 95%~100%)下放置 48 h,膜层外观未有明显变化,对样品进行了高低温冲击,相对湿度为 50%,低温为 -20 ℃,高温为 70 ℃,循环时间为 2 min,共循环 30 次,取出样品,未出现膜层龟裂、脱落等现

象。

7 结 论

采用电子束蒸发物理气相沉积方法制备了以 ZF6 为基底、增透波长为 0.4~0.8 μm 的宽谱带可见光区增透膜。利用 Edinburgh 光谱仪对双面镀制该膜系样品的透过率进行测量,平均透过率达 98.15%。通过光谱测试曲线的验证,该宽带增透膜基本满足实际应用的需求,有效地减小了表面剩余反射。此外,通过机械强度及环境试验,表明该薄膜可靠性高,能够应用于复杂空间环境及其他可靠性要求较高的光学系统中。

参考文献:

- [1] ZHANG Y L,ZHANG X X, YE H P. A simple route to prepare crack-free thick antireflective silica coatings with improved antireflective stability[J]. *Materials Lett.*,2012,69:86-88.
- [2] SUN J H,XU Y,YAN L H,*et al.*. Ordered mesoporous antireflective films for 1053 nm high power pulse laser[J]. *Acta Physica Sinica*,2012,61.
- [3] 唐晋发,郑权. 应用薄膜光学[M]. 上海:科学技术出版社,1984.
TANG J F,ZHENG Q. *Applied Thin Film Optics*[M]. Shanghai:Shanghai Science and Technology Press,1984. (in Chinese)
- [4] XU Y D,CHENG P,XIN C F,WU J Q. Preparation of silica antireflective films for solar energy application[J]. *Mater. Lett.*,2013,94:89-91.
- [5] VICENTE G S,BAYÓN R,GERMÁN N,*et al.*. Surface modification of porous antireflective coatings for solar glass covers [J]. *Solar Energy*,2011,85:676-680.
- [6] YAN L H, LV H B,WANG C C, YUAN X D. Hydro-oleophobic silica antireflective films with high laser-damage[J]. *Optics Laser Technology*,2011,43:232-236.
- [7] 叶龙强,张欣向,肖波,等. 耐环境性 SiO₂/SiO₂-TiO₂ 增透膜的设计与制备[J]. 高等学校化学学报,2012(5):897-901.
YE L Q,ZHANG X X,XIAO B,*et al.*. Design and preparation of SiO₂/SiO₂-TiO₂ antireflective coating with excellent environmental resistance[J]. *Chem. J. Chinese Universities*,2012(5):897-901. (in Chinese)
- [8] 房淑芬,付秀华,周滨滨. 晶体表面增透膜设计及工艺研究[J]. 长春理工大学学报(自然科学版),2007(4):44-45.
FANG S F,FU X H,ZHOU B B. Research on technique and design of Ar-coating on crystal surface[J]. *J. Changchun University of Science and Technology*(Natural Science Edition),2007(4):44-45. (in Chinese)
- [9] 于天燕,朱福荣,刘定权,等. 硫化锌透镜中波红外宽带增透膜的研制[J]. 光学学报,2005(2):270-273.
YU T Y,ZHU F R,LIU D Q,*et al.*. Design and deposition of broadband IR antireflection coatings on ZnS lenses[J]. *Acta Optica Sinica*,2005(2):270-273.
- [10] 杨亚生. 气相混合蒸镀三层宽带增透膜的研究[J]. 半导体光电,1988(4):95-100.
YANG Y SH. Research on gas-phase mixed deposition of triple layer broadband antireflection film[J]. *Semiconductor Optoelectronics*,1988(4):95-100. (in Chinese)
- [11] VEERASAMY V S,LUTEN H A,PETRMICHL R H,*et al.*. Diamond-like amorphous carbon coatings for large areas of glass[J]. *Thin Solid Films*,2003,442:1-10.
- [12] 杨道奇,付秀华,耿似玉,等. 0.6~1.55 μm 可见/近红外超宽带增透膜的研制[J]. 中国光学,2012,5(3):270-

276.

YANG D Q, FU X H, GENG S Y, *et al.*. Design and fabrication of 0.6 ~ 1.55 μm visible/near infrared ultra-broad band antireflection coatings[J]. *Chinese Optics*, 2012, 5(3): 270-276. (in Chinese)

- [13] 王彤彤. 霍尔离子源辅助制备长波红外碳化锗增透膜[J]. 发光学报, 2013, 34(3): 319-323.

WANG T T. Fabrication of the long-wave infrared germanium carbide antireflection coatings by end-hall ion source[J]. *Chinese J. Luminescence*, 2013, 34(3): 319-323. (in Chinese)

- [14] 张立超, 高劲松. 长春光机所深紫外光学薄膜技术研究进展[J]. 光学精密工程, 2012, 20(11): 2395-2401.

ZHANG L CH, GAO J S. Developments of DUV coating technologies in CIOMP[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2012, 20(11): 2395-2401. (in Chinese)

- [15] 魏孜洵, 付秀华, 石澎, 等. 三维腹腔镜端面宽带增透膜的研制[J]. 中国光学, 2011, 4(2): 196-200.

WEI Z X, FU X H, SHI P, *et al.*. Fabrication of broadband AR coating for three-dimensional laparoscopic facet[J]. *Chinese Optics*, 2011, 4(2): 196-200. (in Chinese)

作者简介:



曲 锋(1984—), 男, 山东泰安人, 博士, 助理研究员, 主要从事光学、图像处理等方面的研究。E-mail: quf@ciomp.ac.cn



李 帅(1991—), 男, 山东日照人, 硕士研究生, 主要从事光学镀膜方面的研究。E-mail: lishuai0205@163.com



朱华新(1983—), 男, 江苏宜兴人, 博士, 讲师, 主要从事光学镀膜设计、制备、检测等方面的研究。E-mail: zhuhuanxin1312@163.com



孙 强(1971—), 男, 黑龙江海伦人, 博士后, 研究员, 博士生导师, 2003年于南开大学获得博士学位, 2006年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所博士后出站, 主要从事现代红外光学仪器方面的研究。E-mail: sunq@ciomp.an.cn



刘桂林(1989—), 男, 山东青岛人, 博士研究生, 主要从事光学镀膜、薄膜型太阳能电池方面的研究。E-mail: water198966@hotmail.com