# QF1 基底上可见光区宽带增透膜研究

朱华新<sup>1</sup>,刘桂林<sup>2</sup>,高劲松<sup>3</sup>,王彤彤<sup>3</sup>,李 帅<sup>1</sup>,

严慧敏1,郭 颖1,李果华1

( 1. 江南大学理学院 ,无锡 214122; 2. 江南大学物联网工程学院 ,无锡 214122;

3. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所,中国科学院光学系统先进制造技术重点实验室,长春 130033)

摘要:本文以 QF1 为基底设计了一种宽带可见光区增透膜,即:增透波长 0.4~0.8 μm,工艺实现采用了电子束蒸 发物理气相沉积的方法,薄膜材料仅含有 TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub>,并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,测试结果表明平均透过率达 98.43%,通过 SEM 的膜层截面证实膜层比设 计略偏厚,导致测试透过率与设计相比略有红移,但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。环境测试表明:薄膜具有良好的稳定性和牢固度。该增透膜可以应用于可靠性要求较高的环境中。 关键词:光学薄膜;电子束蒸发物理气相沉积;透过率 中图分类号:0484 文献标识码: A 文章编号:1000-985X(2013)06-1104-05

## Study on Wideband Anti-reflection Coatings of QF1 Substrate in the Visible Light Spectrum

ZHU Hua-xin<sup>1</sup>, LIU Gui-lin<sup>2</sup>, GAO Jin-song<sup>3</sup>, WANG Tong-tong<sup>3</sup>, LI Shuai<sup>1</sup>, YAN Hui-min<sup>1</sup>, GUO Ying<sup>1</sup>, LI Guo-hua<sup>1</sup>

(1. School of Science , Jiangnan University , Wuxi 214122 , China; 2. School of Internet of Things Engineering , Jiangnan University ,

Wuxi 214122 , China; 3. Key Laboratory of Optical System Advanced Manufacturing Technology , Changchun Institute of Optics ,

Fine Mechanics and Physics , Chinese Academy of Science , Changchun 130033 , China)

(Received 20 November 2012, accepted 30 December 2012)

Abstract: A typle of wideband anti-reflection coatings were designed on QF1 substrate on the visible light spectrum (from 0. 4  $\mu$ m to 0. 8  $\mu$ m). The coatings were fabricated by electron beam physical vapor deposition (EBPVD). Two types of coating materials titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) and silicon oxide (SiO<sub>2</sub>) which was treated as high index and low index material respectively were used in this process. Edinburgh spectrometer was used to measure the transmittance of the the sample which was coated the anti-reflection coatings on both side. The test result indicates that its average transmittance was about 98. 43%. The thickness of deposited layers was thicker than designed one , which verified by SEM cross section. Hence , there was a little of red-shift with the curve of spectrum. It has the wideband anti-reflection character. And it almost accords with the designing result. Measurement of stability and firmness indicates the coatings had good performance. It makes it possible to be used in some rigorous environment.

Key words: optical thin film; electron beam physical vapor deposition; transmittance

收稿日期: 2012-11-20;修订日期: 2012-12-30

作者简介:朱华新(1983-) ,男 江苏省人,讲师,博士。E-mail: zhuhuaxin1312@163. com

第6期

### 1 引 言

20 世纪 30 年代发现的增透膜促进了薄膜光学的早期发展,对于推动技术光学发展来说,在所有的光学 薄膜中,增透膜起着最重要的作用<sup>[1-3]</sup>。直至今天,就其生产的总量来说,它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<sup>[4-9]</sup>。

未镀膜的玻璃表面由于存在反射,会使光能量损失,使像的亮度降低,其次表面反射光经过多次反射或漫射 极易形成杂散光 影响光学系统的成像质量<sup>[9]</sup>。因此,增透膜可增加光学元件的光强透过率,减小其表面的剩余反射,提高了成像系统中像的质量、平衡、作用距离及衬度等,从而使系统的整体性能提高。由于大部分光学系统均工作于可见区,因此,可见区的宽带增透膜一直是研究的热点,也是应用最为广泛的宽带增透膜<sup>[10-2]</sup>。

#### 2 宽带减反理论

由于菲涅耳反射的原因,普通的光学玻璃对光具有一定的反射。反射率通常可根据菲涅尔公式求出,采 用单层低折射率膜虽能降低玻璃界面出得反射率,提高透射,但反射曲线为 V 形,且只能在某一狭窄的波段 内增透效果明显,因此使玻璃表面产生颜色,为了获得宽带减反的效果,可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。按照薄膜光学理论,对于多层膜,它的特征矩阵为:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{B} \\ \mathbf{C} \end{bmatrix} = \prod_{i=1}^{k} \begin{bmatrix} \cos \delta_{i} & i \boldsymbol{\eta}_{i} / \cos \delta_{i} \\ i \boldsymbol{\eta}_{i} \delta_{i} & \cos \delta_{i} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ \boldsymbol{\eta}_{s} \end{bmatrix}$$

其中:  $\delta_i$  表示膜层的位相厚度;

$$\begin{split} \delta_{i} &= 2\pi N_{i} d_{i} \cos \theta_{i} / \lambda , \\ \eta_{i} &= \begin{cases} N_{i} / \cos \theta_{i} ( \ensuremath{\,\overline{3}}\ensuremath{\,\overline{3}}\ensuremath{\,\overline{3}}\ensuremath{,\overline{3}}\ensuremath$$

θ<sub>i</sub> 为第 *i* 层的折射角; η<sub>i</sub> 为第 *i* 层的有效光学导纳 d<sub>i</sub> 是第 *i* 层的薄膜的厚度。
 理论上 n 层膜就可以在 n 个波长位置上实现零反射。
 得出最终的多层膜的导纳为:

$$\eta = C/B$$

由于入射介质为空气,因此入射介质的导纳为 η<sub>0</sub>,因此为使表面反射为零,理论上必须要使多层膜的导 纳在参考波长范围内达到 η<sub>0</sub> 这样根据菲涅耳公式,表面反射才能达到零。

### 3 QF1 基底光学特性

为设计 QF1 基底上的宽带增透膜 就必须要先有 QF1 基底的折射率 ,首先我们将一块  $\phi$ 25 mm ×3 mm 的 QF1 平板测试片放入光谱仪中测试其透过率 ,其透过率曲线如图 1 所示 ,在可见区范围内透过率大约为 91% 。

根据实测 QF1 基底的透过率曲线 我们可以计算出其色散曲线如图 2 所示。从图中看出在整个可见区范围内的色散很小 折射率大约在 1.55 左右 这也与实际查得光学手册的折射率一致<sup>[2,3]</sup>。

#### 4 膜料的选择

选择的薄膜材料应满足在可见光波段内透明,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,同时要考虑膜层间及膜层与基底材料之间的应力匹配问题,避免应力集中,导致膜层龟裂等,保证膜层之间及膜层与基底之间结合的牢固性<sup>[3]</sup>。

最常用的几种可见光区光学薄膜材料主要以氧化物为主<sup>[2 + 5]</sup>。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZrO<sub>2</sub> 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,尤其在成膜过程中 ZrO<sub>2</sub> 容易引起折射率 不均匀。TiO,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, 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。对于通常用作低折射率材料的 MgF, 机械性 能较差 具有张应力 这是氟化物材料的共性(ThF<sub>4</sub> 除外  $\mu$  ThF<sub>4</sub> 具有放射性) 在多层膜制备中易脱膜。SiO<sub>2</sub> 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;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<sup>[2,3]</sup>。综上所述,选择 TiO<sub>2</sub>、 SiO,作为高、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。



#### 膜系设计 5

在 0.4 ~ 0.8 µm 带宽内,以 QF1 为基底,设计一宽带增透膜。膜系设计的基本原则: 尽量用最少的膜层 实现尽可能高的透过率,设计过程中尽量结合实际的制备方法和工艺,如膜层监控的精度,尽量避免较薄的 膜层 采用的膜系初始结构尽量是常规的结构 从而保证膜层在工艺制作过程中的可操作性和重复性。

运用高低折射率材料交替的方法设计膜系,初始结构为SublaH bL 2H LlAir,参考波长为550 nm,H、L 分别代表参考波长 1/4 光学厚度,本初始结构为最为经典的宽带增透膜结构,其中 2H 层对于参考波长来说 是虚设层 但他能起到展宽带宽的作用 如图 3 为此初始结构透过率。

根据图 3 算得,在要求的 0.4~0.8 μm 波长范围内,平均透过率达到了 98.85%,最大透过率为 99. 99% 但是在长波处的透过率稍偏低,在800 nm处的透过率仅为95.12%,也就是说本初始结构的带宽不 够,无法满足宽带增透的要求,所以,要对其进行优化,图4是优化后的透过率曲线,膜层数量仍然为4层,只 是膜层厚度进行了一些微调。



根据图4看出 整个带宽范围内 曲线较为平缓 增透带宽展宽明显 0.4~0.8μm 波长范围内 平均透过率 达到了 99.51% 最大透过率为 99.85% 在长波处的透过率仍稍偏低 在 800 nm 处的透过率为 97.72% 这是由 于我们固定了膜层的数量为4层 透过率已经无法再进一步优化 但相比优化前有大幅度的提高。

Fig. 3 Transmittance of the origin structure

为了适应薄膜制备工艺中的厚度监控误差,对优化后的膜系进行了允差分析,具体操作为带入2%的随 机相对厚度误差,具体的透过率变化由图5所示。

图 5 共引入了 5 种随机厚度相对误差,从图中可见,光谱在带宽的两端透过率下降相对明显,这是由于 参考波长设定为 550 nm,由于虚设层的作用,在 550 nm 左右一定的范围内起到了一定的缓冲作用。由于在 长波处透过率本身稍低,膜系在此波段处本身没有匹配至最佳,所以稍微有一定的厚度偏差扰动势必会引起 透过率下降明显,对于短波处出现的下降,是由于厚度误差对于短波波长来说则更敏感。

总体来说,厚度误差的引入对膜系的光学性能影响不大,曲线基本能满足宽带增透的要求,因此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。



Fig. 5 Transmittance of thickness error

6 工艺实现

薄膜材料的光学特性受具体的镀制工艺条件(主要是基片温度、沉积速率和真空度)的影响很大,因此 必须要在适当的工艺参数条件下才能制备出理想的膜层。

实验用镀膜机为沈阳聚智有限公司生产的箱式镀膜机 蒸发方式为电子束蒸发。镀膜前 使用有机溶剂 擦拭和超声波去油处理来清洁基片。

将 QF1 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  $2.4 \sim 4 \times 10^{-3}$  Pa 时,打开加 热灯丝将基片加温至 200 °C,并恒温 3 h 然后打开电子枪,交替蒸发 TiO<sub>2</sub>和 SiO<sub>2</sub> 这两种材料,实验使用美国 INFICON 公司的 SQC310 型石英晶体控制仪控制沉积速率和沉积厚度,TiO<sub>2</sub> 的沉积速率为 0.3 nm/s,SiO<sub>2</sub> 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 测试波长范围从 0.4~0.8 μm 测试曲线如图 6 所示。 从测试结果看出,实际制作样品透过率与设计相比波长略有波长漂移,且为光谱有红移的趋势,这是由 于实际的镀制厚度要比设计厚度大所致,所以在短波处透过率下降明显,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 之间的平均透过率约为 98.43% ,最小透过率为 85.84% (在 400 nm 处) 与为镀膜的 QF1 基底相比,只有 91% 的透过率相比,透过率明显提高,基本满足宽带增透的作用。

由于上述透过率为双面镀制增透的透过率,折合单面反射率约为双面镀制增透的剩余反射的一半,也就 是单面平均表面反射为0.789%,单面平均透过率约为99.22%,与设计相比略有下降。

将该样品采用扫描电子显微镜(SEM)进行截面观察,截面如图7所示。从图中可以看出,由于膜层1和2的总厚度较薄,无法分清这两层的界面,而膜层3和4相对厚度较厚,通过SEM得出两层厚度分别约为130 nm、90 nm,而设计厚度分别为119 nm、83 nm 膜层的厚度与设计厚度相比 略微偏厚,简单相除计算,即得出其镀制厚度比预想的设计厚度厚了8%左右,这也与测试光谱曲线红移量吻合。对样品进行了附着力等测试,经过3M胶带连续粘贴20次后,无脱膜。然后分别浸水8h和在浓度为4%的盐水中沸煮1h后,制备的薄膜均无脱落,龟裂。在冷冲击试验后放置在高温高湿环境(温度45℃相对湿度95%)中放置48h,

取出观察表面,未发现有明显变化。



图 6 测量的透过率曲线







#### 7 结 论

此宽带增透膜基本满足设计要求 通过机械强度及环模试验 表明该薄膜有着良好的机械强度和抗破坏 品质 ,可以应用于空间环境等对可靠性要求比较高的方面。

#### 参考文献

- Hassanpour A, Bananej A. The Effect of Time-temperature Gradient Annealing on Microstructure, Optical Properties and Laser-induced Damage Threshold of TiO<sub>2</sub> Thin Films [J]. Optik-International Journal for Light and Electron Optics 2013 **124**: 35-39.
- [2] 唐晋发 顾培夫 等. 编著. 现代光学薄膜技术 [M]. 浙江: 浙江大学出版社 2006.
   Tang J F, Gu P F et al. Modern Optical Thin Film Technology [M]... Zhejiang: Zhejiang University Press, 2006.
- [3] 唐晋发,郑权编,著.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.
- [4] 陈明洁,郭志坚,印 冰. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 耐磨增透膜的制备和表征[J]. 太阳能学报, 2011, 10: 1440-1444. Chen M J, Guo Z J, Yin B. Preparation and Characterization of Scratch-Resistant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> Antireflective Film [J]. Acta Energiae Solaris Sinica 2011, 10: 1440-1444.
- [5] 池华敬,熊 凯,郭 帅,等. 采用真空磁控反应溅射和热水氧化法制备 AlN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 增透膜,真空科学与技术学报 2011 5:652-655. Chi H J, Xiong K, Guo S, et al. Preparation of Transmittance-Increasing AlN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> Film by Vacuum Magnetron Reactively Sputtering and Hydrothermal Oxidation Method [J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 2011 5::652-655.
- [6] 贾秋平 涨喆民 卢潍强,等. 宽光谱监控法镀制高精度增透膜的研究[J].真空科学与技术学报,2009 A:457-460. Jia Q P, Zhang Z M, Lu W Q, et al. Growth of High Precision Anti-Reflectance Multilayers under Broadband Monitoring and Controlling[J]. Journal of Vacuum Science and Technology 2009 A::457-460.
- [7] 姜浩,龙骧,王跃川. 新型复合双层光学增透膜的制备与性能,高分子材料科学与工程 2006,5:128-131.
   Jiang H, Long X, Wang Y C. Preparation and Property of Novel Double-Layer Antireflection Coating [J]. Polymer Materials Science and Engineering 2009,4:457-460.
- [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]. Journal of Changchun University of Science and Technology (Natural Science Edition) 2007 4:44-45.
- [9] 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 A: 95-100.
  Yang Y S. Reasearch on Gas-Phase Mixed Deposition of Triple Layer Broadband Antireflection Film[J]. Semiconductor Optoelectronics 1988 A: 95-100.
  [10] 杨道奇, 付秀华, 耿似玉, 等. 0.6~1.55μm 可见/近红外超宽带增透膜的研制[J]. 中国光学, 2012 3: 74-80.
- Yang D Q, Fu X H, Geng S Y et al. Design and fabrication of 0.6-4.55 µm Visible/near Infrared Ultra-broad Band Antireflection Coatings [J]. Chinese Optics 2012 3:74-80.
- [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.