文章编号:1002-2082(2010)02-0317-05

254 nm 低通滤光片的研制

张睿智，付秀华，牟光远，唐吉龙
（长春理工大学 光电工程学院，吉林 长春 130022）

摘　要：根据紫外光学系统的设计要求，在K9基底上研制了254 nm高反射率、可见光谱区高透过率的低通滤光片。根据膜系设计理论，通过针法优化，获得了干涉型低通滤光片的膜系；对电子束蒸镀HfO_2和MgF_2材料进行了研究，解决了材料喷溅的问题，减少了薄膜的吸收；采用考夫曼离子源，通过优化工艺参数，提高膜层致密性，解决了光谱曲线漂移的问题，改善了成膜质量。

关键词：紫外低通滤光片；考夫曼离子源；电子束蒸发；材料吸收
中图分类号：TN305.8；TB43　　**文献标志码**：A

Development of 254 nm low-pass filter

ZHANG Rui-zhi, FU Xiu-hua, MU Guang-yuan, TANG Ji-long
(Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: According to the designed requirements of UV systems, a low-pass filter was studied and developed on K9 glass substrates with high reflectivity at 254 nm and high transmittance in visible spectrum. According to the film designed theory, low-pass interference filter film was obtained by optimizing Needle method. The electron-beam evaporation materials of HfO_2 and MgF_2were studied. The splash was solved and the absorption was decreased. By using Kaufman ion source, the film density was improved, the drift of spectral curves was solved and the quality of the film was improved by optimizing the process parameters.

Key words: UV low-pass filter; Kaufman ion source; electron beam evaporation; material absorption

引言

随着光学技术的进步，紫外光源得到显著发展，广泛应用于液相色谱固定波长紫外吸收检测器、薄层色谱法(TLC)观察灯、紫外固化、紫外防护、紫外分析仪等设备中[1]。在某些紫外光学仪器上，光学系统要求对紫外光源具有高反射率，其光学元件要求在254 nm波长处具有较高的反射率，在280 nm～720 nm波段具有较高的透过率。高反射率的薄膜，可以用金属、多层介质膜、金属与介质膜组合的方法制备，也可以用干涉截止滤光片的膜系制备。应用于紫外的薄膜，由于金属材料本身性质制约了反射率的提高，而介质材料因其吸收相对较小，且具有较宽的透明区，能够满足高反射率的设计要求。为了制备这样的薄膜，必须考虑材料的吸收和制备工艺对薄膜光学特性的影响。

1　膜系设计与制备

1.1　材料的研究

选择介质材料，不仅关注折射率大小，还要考虑材料的本征吸收、透明区域、成膜牢固性、膜层间的应力匹配等问题，对于激光膜还应考虑材料的激光损伤阈值。实际生产中，可用于制备紫外薄膜的材料数量有限，常用的材料有HfO_2，Al_2O_3，LaF_3，GdF_3，AlF_3，MgF_2等[2]。综合考虑材料特性，选择

收稿日期：2009-08-26；　**修回日期**：2009-10-20
作者简介：张睿智(1984－)，男，河北石家庄人，硕士研究生，主要从事光学薄膜技术及设备等方面的研究工作。
E-mail：zhang_tim@163.com

了 HfO_2 和 MgF_2 分别作为高、低折射率材料。

HfO_2 薄膜具有从近紫外(230 nm)到中红外(10 μm)的良好透光性、高的折射率、优异的化学稳定性和高的抗激光损伤阈值,然而 HfO_2 中 ZrO_2 的含量对深紫外波段高反射膜的反射率有重要影响,所以应选择纯度较高的 HfO_2(HfO_2 中 ZrO_2<0.5%)[3]。

HfO_2 材料在蒸镀时,是由固态直接气化为气态分子,并且容易失去氧分子,这就造成了蒸发速率不稳定,进而会影响 HfO_2 膜厚的精确度,同时会降低成膜质量。针对以上问题,在蒸镀材料时充一定量的氧气,并对基片进行高温烘烤,增强分解了的 HfO_2 分子在基底上的再氧化效应。充氧量的确定,不仅考虑材料的蒸发速率、真空室尺寸、蒸发源距离基片的距离等情况,还要注意过高的氧气含量会加速设备的损坏。经过实验确定,在真空度达到 3.0×10^{-3} Pa,充氧气至 8.0×10^{-3} Pa 时,吸收较少,对设备损害较小。

MgF_2 薄膜透明区为210 nm～10 μm。当基底温度达到300℃左右时,成膜牢固。MgF_2 薄膜具有很高的张应力,所以在膜系设计时 MgF_2 薄膜的厚度不能过厚。工业生产 MgF_2 的过程中,不可避免地会产生 MgO 杂质,在整个可见和真空紫外光谱区,MgO 材料的吸收系数均大于 MgF_2 材料的吸收系数,因此必须选择高纯度的材料。

由于 MgF_2 材料熔点较低,在低的电子束流轰击下即可蒸发,并且随着蒸发次数的增多,在蒸发表面形成的 MgO 越多,而 MgO 的熔点高于 MgF_2,如果束流控制不当,容易产生喷溅,严重的会影响到基片表面光洁度。针对以上问题,采用较低的电子束流,扩大电子束扫描区域,这样较均匀地分散了光斑能量,解决了蒸镀过程中的喷溅问题。

1.2　光学常数的优化

由于材料存在折射率色散,即同一透明介质对不同波长的光存在折射率的差异,并且材料的折射率越大,色散越严重,因此,尽管薄膜的几何厚度(d)是一个确定值,但其光学厚度(nd)有所不同,最终使薄膜的光谱曲线偏离设计曲线。由于所研究的薄膜光谱较宽,所以必须获得精确的折射率分布数据[4]。

透射光谱法具有测试简单、操作方便、测试范围广及精度高等突出优点。采用透射光谱法,运用 Macleod 软件中的包络技术进行计算,获得了光学常数:首先用分光光度计测量出材料一定厚度(一般是3～5 个 $\lambda/4$ 厚度)的透射光谱曲线,然后获得透过率的最大值和最小值,再通过插值计算最大值和最小值之间的数据,获得包络,如果精确确定了极值的位置,则可以给出光学常数的色散信息。

通过测试和计算得到了 HfO_2 和 MgF_2 的光学常数。表1 列举了 HfO_2 和 MgF_2 材料几个给定波长处的光学常数。

表1　HfO_2 和 MgF_2 材料几个给定波长处的光学常数

Table 1　The optical constants of HfO_2 and MgF_2 at several wavelengths

波长/nm	HfO_2		MgF_2	
	折射率 n	吸收系数 $k/10^{-5}$	折射率 n	吸收系数 $k/10^{-5}$
254	2.097	1.20	1.473	0
280	2.067	1.80	1.459	0
550	1.933	13.8	1.382	0
720	1.899	32.1	1.376	0

1.3　膜系设计

采用干涉截止滤光片的基本膜系(Glass|(H/2 L H/2)^ s|Air),其中 H 和 L 分别为 HfO_2 和 MgF_2 材料,基底材料(Glass)为K9 玻璃,中心波长是254 nm,用 Needle 法进行优化。

Needle 法不仅可以优化膜层厚度,还可以改变膜系的层数。因为层数是膜系光学特性的函数,所以在寻优过程中,通过自动加减层数,使光学特性达到最优值[5]。由于给出了基本膜系,所以提高了优化速度,减少了分析膜系的时间。通过使用膜系设计软件的 Needle 法自动优化程序,对 254 nm 单点以及 280 nm～720 nm 波段范围同时进行优化,获得了如图 1 所示的设计曲线,其膜系是非周期的,结构为(K9|(H L)^ 10|Air)。基底的光谱曲线由 Sellmeier 关系给出:

$$n(\lambda)=\sqrt{1+\frac{A_1\lambda^2}{\lambda^2-A_2}+\frac{A_3\lambda^2}{\lambda^2-A_4}+\frac{A_5\lambda^2}{\lambda^2-A_6}}$$

式中 A_1,A_2,A_3,A_4,A_5,A_6 是拟合参量。

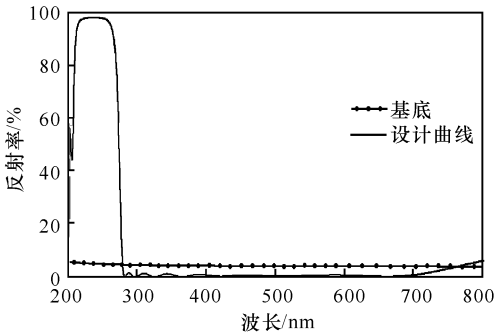

图1　优化后的设计曲线

Fig. 1　Optimized design curve

从图 1 中可以看到,254 nm 处反射率高于 99%,280 nm～720 nm 波段平均反射率小于1%。

1.4　薄膜的研究

材料的特性对蒸发速率有很大影响,以往的实验发现,对于很薄的膜层,由于蒸发速率不稳定,得到的厚度就会有不同程度的偏差,破坏了薄膜的光学特性。为了减少材料蒸发喷溅和污染以及蒸发速率不稳定的影响,主要采用膜厚控制仪自动控制真空室内电子枪功率,配以离子辅助沉积系统,通过优化相关工艺参数,减少了膜厚的控制误差。

1.4.1　晶体厚度控制仪(IC5)的参数研究

配备的膜厚控制仪是IC5,其原理是:通过石英晶体沉积监视器(QCM),利用石英的压电灵敏度监测晶体上增加的质量,计算由此引起的石英晶体频率的变化,得到膜层的厚度以及电子束蒸发材料的速率。通过优化相关工艺参数,能够得到相对稳定的蒸发速率,提高控制精度。IC5 的几个重要参数如下:

1) Power

Power 是电子枪功率,它影响蒸发速率。IC5 面板中的"Power"包括"Soak Power"(熔料功率)、"Rise Time"(熔料功率上升或下降时间)、"Soak Time"(熔料持续时间),这些是预蒸镀(熔料)参数,是克服电子束轰击材料产生喷溅的重要因素。通过观察材料熔化现象,优化了这些参数,解决了材料预蒸镀时的喷溅问题。

2) Rate

Rate 是蒸发速率(也称沉积速率),是IC5 通过计算石英晶控片上质量变化速率得到的。不同材料因其性质不同,应设定不同的蒸发速率。同一种材料,相同的真空室环境,如果采用不同蒸发速率,获得的薄膜其光学性能会有所不同。

(a) 对于 HfO_2 材料,蒸发速率的大小不仅影响其折射率的高低,还影响吸收情况。为了减少吸收,应采用较低的蒸发速率,使材料在基底上充分氧化。经过实验,以 0.2 nm/s 的速率蒸发,得到的 HfO_2 薄膜在近紫外区具有较高折射率。同时,由于采用了较低的沉积速率,使膜厚控制的精确度也相应提高。

(b) 对于 MgF_2 材料,其薄膜的吸收系数与其结晶性似乎存在一种相关性,即具有最低损失的 MgF_2 薄膜其结晶具有最大的颗粒尺寸;基底的温度越高,沉积于加热基底上的 MgF_2 颗粒尺寸越大;沉积速率越大,散射损失越小,但颗粒尺寸也越小。

综合分析了温度和沉积速度对吸收和散射的影响后,采用1 nm/s 的速率控制蒸镀,并对基底加以 300℃高温烘烤,得到的 MgF_2 膜层厚度较为精确并且吸收损失较小。

3) Tooling

Tooling 因子是调校膜厚精确度的重要参数。通常在真空室内,沉积监视器的位置是固定的,而基片随着工具架转动,这就造成同一时刻在石英晶振片上的沉积量与在基片上的略有不同。镀制多层膜时,这种差别的累积量会增大,严重影响膜厚监控。用Tooling 值来修正这种差别,计算方法如(1)式所示:

$$\text{Tooling}=\text{TF}_i\times\left(\frac{T_m}{T_x}\right) \tag{1}$$

式中:TF_i 是之前的(也叫原始的)Tooling 值;T_m 是基底上的实际厚度(即测试厚度);T_x 是石英晶控片上的厚度(即IC5 面板显示的厚度)。

需要注意的是:不同的材料,Tooling 值不一样,即使同一种材料,由于工艺条件不同,其 Tooling 值也不相同,因此所有实验是连续进行的,并且尽量保证工艺参数不变。对两种材料分别测试,以100%作为初始Tooling 值,首先在测试片上镀制一定厚度的 HfO_2(MgF_2),结束后记录IC5 显示的厚度作为 T_x,获得测试片的光谱曲线,通过膜系设计软件模拟,找到与此曲线吻合的厚度,作为 T_m,通过计算得到 Tooling 值,作为下次测试的 TF_i。重复操作上述过程,最终 Tooling 趋于稳定,即 IC5 显示的数值,基本就是沉积到基片上的膜厚。

1.4.2　离子辅助沉积(IAD)

离子辅助沉积技术是由离子源产生的荷能离子,轰击蒸发的材料,使其获得较大动能,改变了薄膜生长方式,呈现出致密的柱状结构,改善了薄膜性能,获得了具有强附着力、高折射率和低损耗、无漂移的薄膜。

采用考夫曼离子源,其优点是离子能量高、放电充气量少、操作方便[6]。其参数主要有屏极电压、束流、阳极电压、加速极电压、偏置电流以及进气量,这些参数相互影响,设置时还要考虑材料的性质。

1) 如果选择氧气充入离子源,虽然能够提高 HfO_2 薄膜的折射率,但促进了 MgF_2 薄膜中 MgO 的生成,增加了吸收,因此选用氩气作为放电气体。

2) 因为蒸镀 HfO_2 材料需要额外充氧气,所以

调整离子源参数以此时的环境为基准,充氧后真空度达到 8.0×10^{-3} Pa 时开启离子源,设置屏极电压 250 V,束流 30 mA,阳极电压 50 V,加速极电压 200 V,偏置电流60 mA,进气量大于3 SCCM,得到的离子流较稳定,并且对蒸镀 MgF_2 材料没有影响。

在蒸镀材料前开启离子源轰击基片,还可以起到清洁作用。

2　结果与分析

2.1　测试结果

沸水煮 2 h 后,在强光下观察基片表面,用显微镜检查薄膜是否有龟裂,未发现裂痕;用金属硬物刮划薄膜,用胶带粘拽,均未发现被破坏现象。

图 2 为用岛津 UV-3150 紫外可见红外分光光度计测量透过率光谱曲线。

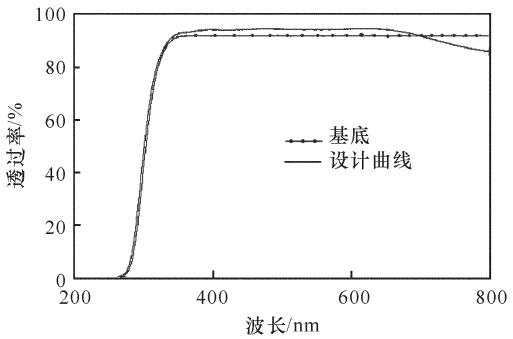

图 2　测量透过率曲线

Fig. 2　Transmittance curve

从图 2 中可以看到,大约在 352 nm 透过率迅速下降,这是因为 K9 玻璃本身吸收所致,400 nm～720 nm 波段的平均透过率为 93.8%,而未镀膜的 K9 玻璃在此波段的平均透过率仅为 91.6%。

把基片的未镀膜面磨毛,再用 UV-3150 测量其反射率,结果如图 3 所示。

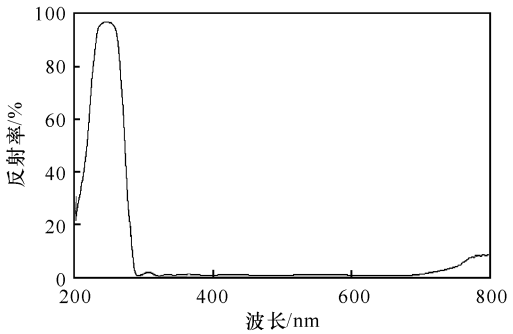

图 3　测量反射率曲线

Fig. 3　Reflectance curve

数据显示,在 254 nm 处反射率为 96.709%,292 nm～702 nm 反射率小于 2%。

图 4 为滤光片在水中浸泡(30 h)前后的薄膜反射率光谱曲线的比较图,从图中可以看出,浸泡后薄膜的光谱曲线漂移量非常小,光谱曲线满足要求。

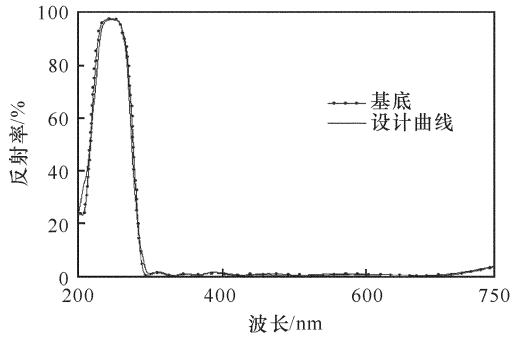

图 4　浸泡前后曲线

Fig. 4　Curves before and after soaking

2.2　分析

在 254 nm 处,镀膜后的反射率曲线比设计时的低,主要是因为薄膜中杂质的吸收和散射[3],以及操作环境和工艺的影响。而杂质的主要来源,一是生产材料过程中不能完全清除的杂质,二是在镀制过程中产生的污染,这都是不可避免的。

3　结论

采用针法优化得到了满足要求的设计膜系;用 Macleod 软件计算出了 HfO_2 和 MgF_2 材料较为精确的光学常数,并通过分析这两种材料在蒸发时的特性,解决了喷溅问题,并减少了薄膜的吸收;在薄膜制备中采用考夫曼离子源不仅提高了膜层致密性,还解决了光谱曲线漂移的问题;通过反复试验,优化了工艺参数,最终得到了在 254 nm 处反射率为 96.709%、292 nm～702 nm 反射率小于 2%的低通滤光片。

参考文献:

[1]　姚春龙,王银河,张辉. 近紫外冷反射镜的镀制研究[J]. 真空,2007,44(3):9-11.
YAO Chun-long, WANG Yin-he, ZHANG Hui. Coating technique for near UV cold-mirror reflector [J]. Vacuum, 2007,44(3):9-11. (in Chinese with an English abstract)

[2]　DELONG R. UV coatings: materials and applications[J]. CERAC Coating Materials News, 2002,12(2):1-4.

[3]　钟迪生. 真空镀膜[M]. 沈阳:辽宁大学出版社,2001:216-221,181-190.

ZHONG Di-sheng. Vacuum deposition [M]. Shenyang: Liaoning University Press, 2001: 216-221,181-190. (in Chinese)

[4] 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,2006:112.
TANG Jin-fa, GU Pei-fu, LIU Xu, et al. Modern optical thin film technology [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006:112. (in Chinese)

[5] 林永昌,顾永琳,张诚,等.针法与初始膜系设计[J].光学学报,1999,19(10):1433-1436.
LIN Yong-chang, GU Yong-lin, ZHANG Cheng, et al. Needle method and initial coating design [J]. Acta Optica Sinica, 1999, 19(10): 1433-1436. (in Chinese with an English abstract)

[6] 李守中,杨益民,黄良甫,等.考夫曼型离子源工作稳定性研究[J].光学仪器,1999,21(4-5):44-46.
LI Shou-zhong, YANG Yi-min, HUANG Liang-pu, et al. Research for working stability of Kaufman ion sources[J]. Optical Instruments, 1999,21(4-5):44-46. (in Chinese with an English abstract)