

基于 8~11 μm 红外窗口系统中减反射与保护膜的研制

付秀华, 杨金也, 刘冬梅, 张 静, 寇 洋

(长春理工大学 光电工程学院, 吉林 长春 130022)

摘 要: 随着现代军事空间技术的快速发展, 对红外探测器的要求越来越高。同时, 对红外光学元件的要求也越来越苛刻。主要研究了硫化锌(ZnS)基底表面减反与保护膜的制备技术, 采用介质膜与硬膜复合方法, 通过对不同材料的对比分析, 最终选取碳化锗($\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$)材料作为介质膜与 DLC 类金刚石保护膜的过渡层。利用电子束与离子源辅助沉积技术制备介质膜; 磁控溅射技术制备过渡层碳化锗; 化学气相沉积技术制备 DLC 类金刚石保护膜, 解决了介质膜与类金刚石保护膜应力匹配的问题, 并通过对多种沉积工艺的整合, 得到了一套稳定的工艺制备流程。最终在硫化锌基底上制备出的减反射与保护膜平均透过率达到 92%, 硬度符合要求。

关键词: 薄膜; 减反膜; 类金刚石保护膜; 工艺衔接

中图分类号: O484 文献标志码: A 文章编号: 1007-2276(2014)12-3889-05

Design and preparation of anti-reflection and protective film in 8-11 μm infrared detection system

Fu Xiuhua, Yang Jinye, Liu Dongmei, Zhang Jing, Kou Yang

(College of Opto-Electronic Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: With the rapid development of modern military space technology, the requirement of infrared detector is increasing, the requirement of infrared optical element will stricter at the same time. The preparation of anti-reflection and protective film on the substrate of ZnS were mainly studied. The coating method of dielectric and hard film were combined, through the comparative analysis of different materials, finally, the carbide germanium ($\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$) as transition layer which between media film and DLC would be selected. Using electron beam and ion source assisted deposition technology to manufacture the dielectric film, and using magnetron sputtering technology to manufacture the transition layer, at the end of process the DLC will be prepared by chemical vapor deposition technique. The problems of stress matching, and integrate different sedimentary processes were solved, meanwhile a stable process preparation process was got. Finally, the anti-reflection and protective film were deposited which average transmitted is 92%, the hardness meets the requirements.

Key words: thin film; anti-reflection film; diamond-like coating; process cohesion

收稿日期: 2014-04-13; 修订日期: 2014-05-19

作者简介: 付秀华(1963-), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事光学薄膜、光学工艺及测试方面的研究。Email: goptics@126.com

通讯作者: 杨金也(1984-), 男, 硕士, 主要从事光学薄膜方面的研究。Email: Yang_jinye@163.com

0 引言

随着军用红外探测技术的发展,光学仪器对耐环境特性的要求越来越高。红外窗口作为整体光学仪器中的关键部件而成为研究的重点。针对硫化锌基底远红外窗口薄膜,国内外对于该波段的研究已有报道,分别采用不同设备制备相应的薄膜,如电子束蒸发制备减反射膜、磁控溅射制备碳化锆保护膜以及化学气相沉积制备 DLC 类金刚石保护膜,但是将三种沉积方法结合使用未见报道^[1]。

文中重点研究了三种不同工艺技术,解决了膜层应力匹配问题,并通过对整套工艺的优化,对生产流程的稳定性和重复性进行了研究与探索。

1 镀膜材料的选择

红外波段常用的高折射率材料有 ZnS、ZnSe 以及金属 Si 和 Ge 等,在这些材料中进行比较,考虑其化学性能和机械性能的稳定性的,最终选择 ZnS 作为减反膜系的高折射率材料。同时,还要选择合适的低折射率材料与其进行匹配,在 8~11 μm 波段范围内,目前可用的低折射率材料主要是氟化物,如 BiF_3 、 BaF_2 、 ThF_4 、 PbF_2 、 YF_3 和 YbF_3 等。经过反复试验研究,考虑材料的匹配性能、化学性能、机械强度等因素,最终确定低折射率材料为 YbF_3 ,与 ZnS 匹配组合来进行膜系设计。

据所查资料可知^[2],DLC 与 YbF_3 应力不匹配,需要选取一种过渡层材料对两者进行连接。常用连接层材料为 Si、Ge、 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 、Bp 等,其中碳化锆($\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$)作为一种新兴的超硬镀膜材料,具有光学吸收系数低、内应力小等优点,且与 DLC 结合性能较好。经过对比分析,决定采用碳化锆作为过渡层材料。

经过综合考虑,选用了硫化锌、氟化镱材料与碳化锆、DLC 进行复合膜系设计。

2 膜系设计

2.1 膜系的设计思路

因为该薄膜为多种沉积方法组合的复合型膜系,所以在膜系设计方面不仅要考虑硫化锌基底 8~11 μm 波段介质膜与 DLC 保护膜结合性的问题,同时要针对介质层、过渡层、保护层进行整体优化设计。

2.2 复合膜系的整体设计

基于双有效界面法^[3]对复合膜系进行整体设计,为了尽量避免应力的集中,同时不影响减反效果,采用多层膜系作为基础膜系,其膜系结构为 Sub/HLHLBD/Air,其中 H 代表 ZnS,L 代表 YbF_3 ,B 代表过渡层碳化锆($\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$),D 代表 DLC 类金刚石保护膜。同时,为了减少基底背面反射,在基底背面设计镀制减反射膜系^[4-5],其膜系结构为 Sub/HLHL/Air。

过渡层的厚度选择要尽量减小对透过率的影响。利用 TFCalc 软件中的交互式分析(Interactive Analysis)功能对过渡层的厚度进行分析,模拟曲线如图 1 所示。

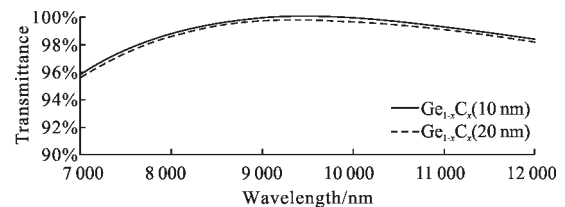


图 1 复合膜系设计对比曲线

Fig.1 Contrast curves of composite membrane system design

从图中可以看出,过渡层的厚度变化对整体膜系的光谱曲线存在一定影响。经过综合考虑,选择 10 nm 作为过渡层的沉积厚度。

膜系中类金刚石保护膜的膜层越厚,其物理特性会越好,但反之在该波段的透过率与光谱位置就会受到相应影响。因此,选择膜层厚度时,要考虑到在保证透过率的前提下尽量增强复合膜系的硬度及抗磨损能力。经分析,最终选定 100 nm 作为类金刚石保护膜的镀制厚度。经过优化,获得非规整膜系 Sub|0.8661H 7.11L 0.8661H 8.7507L B D|Air。

选定膜系后,利用 TFCalc 膜系设计软件中的 Tunneling method(隧道法)进行限定,同时利用 Targets-continuous 优化方法对光谱进一步优化,最终设计出优化后的多层膜系理论光谱曲线如图 2 所示。

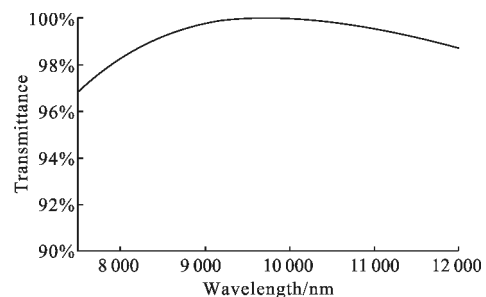


图 2 多层膜理论光谱曲线

Fig.2 Spectral curve of multilayer film theory

3 薄膜制备

3.1 介质膜的制备

电子束沉积技术制备介质膜工作应用 OPCO-900 型真空镀膜机。该设备配有两个 e 型电子枪、考夫曼离子源、BS2030 型宽光谱光学膜厚控制仪和 SOC-310 型晶控仪。

在薄膜镀制过程中发现,当基底温度高于 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,ZnS 会逐渐停止凝结。经过多次实验发现,当蒸镀温度约为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 ZnS 成膜较为理想,同时考虑到其易分解性,需要加快蒸发速率,将蒸发速率设定为 0.9 nm/s 。YbF₃ 的蒸发速率不宜过快,经实验证明,其蒸发速率需控制为 0.3 nm/s ,否则薄膜容易破裂^[6]。

在整个镀制过程中,ZnS 和 YbF₃ 的膜厚均采用石英晶控法控制^[7],同时优化 ZnS 和 YbF₃ 的离子源参数,提高了膜层的致密性。经过反复优化,得到离子源参数如表 1 所示。

表 1 介质膜离子源参数

Tab.1 Ion source parameters of medium layer

Plate voltage/V	Acceleration voltage/V	Anode voltage/V	Neutralizing current /A	Cathodic current /A	Ion beam current /mA
200	295	55	13.5	27	55

为了提升薄膜整体质量,采用退火的方法对基片进行处理,以改善薄膜内部应力^[3]。

3.2 过渡层材料的制备

利用磁控溅射技术在退火后的基片上制备 Ge_{1-x}C_x。过渡层的制备是在 JC650-II 型磁控溅射机上实现的。将初始射频功率稳定在 150 W ,溅射时间约为 110 s ^[8],利用 NanoMap500LS 型台阶仪进行厚度测试,厚度约为 10.2 nm ,基本符合设计要求。但镀制的 Ge_{1-x}C_x 膜层与介质层的结合性较差,分析是由于连接层结构内部 SP³C 含量较少导致。通过提高射频功率和衬底温度来改善膜层质量,经过多次实验,最终选定射频功率为 200 W 、衬底温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 来制备过渡层。

3.3 DLC 类金刚石保护膜的制备

采用射频等离子体化学气相沉积法制备类金刚石保护膜。实验采用英国 TFI 公司生产的 RF-

PECVD 设备,射频电源频率为 13.56 MHz ,反应源气体为丁烷,用氩气作为载气。沉积前用氩离子对镀制好过渡层的基片进行清洗,时间为 10 min ,清洗后开始进行沉积。如图 3 所示,制备完成后的基片薄膜表面较为牢固。但对基片进行表面质量测试,采用质量分数为 $4.9\%\sim 5.1\%$ 、pH 值为 $6.5\sim 7.2$ 、温度为 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的盐雾中承受连续测试 48 h 后,发现薄膜表面出现鳞片状脱膜现象,基片表面外观如图 4 所示。

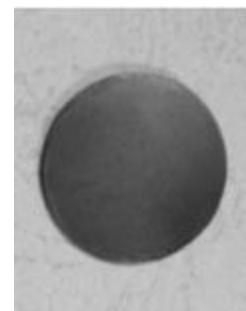


图 3 镀制完成的基片

Fig.3 Substrate which has coating finished



图 4 经耐酸雾测试后的基片

Fig.4 Substrate after acid fog resistance test

经分析,由于镀制好过渡层的基片在放入 PF-PECVD 设备之前,在空气中暴露时间较长,导致膜层结构发生变化,膜的致密性变差。经过实验发现,缩短基片在空气中暴露的时间可以使工艺得到良好的衔接;提高沉积温度可以活化表面分子,使膜层更牢固。

4 复合膜的测试结果与分析

4.1 光谱测试曲线

采用 Varian660-IR 傅里叶红外光谱仪对基片红外波段进行测试,测试结果如图 5 所示。

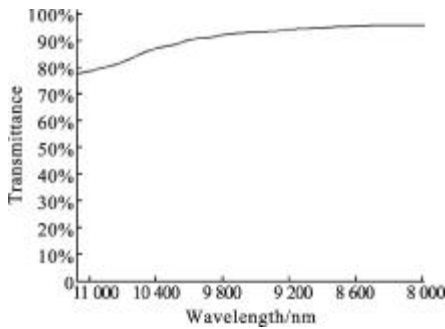


图 5 基片实际测试光谱曲线
Fig.5 Measurement spectrum curve of substrate

4.2 测试结果分析

从图 5 中可以看出,基片在镀制双面薄膜后,在 10.6~11 μm 波段附近透过率明显下降,与设计曲线差异较大。分析原因是由于该复合薄膜的制备不是一次性沉积,而是分三次完成,且沉积工艺和方法不同,因此膜层的缺陷会增加,与一次完成的工艺相比,薄膜的牢固度和结构都会发生变化。

为了解决这个问题,在工艺制备过程中,首先要确保工艺的连续性,不当的衔接方法会直接影响薄膜整体的光学特性与物理特性,降低整体衔接过程中存在的外部环境影响。同时在工艺衔接过程中需保持基片清洁,缩短基片暴露在空气中的时间,防止基片吸收水份、灰尘等。通过对不同设备工艺的反复研究,得到一套优化后的工艺组合方案,如图 6 所示。

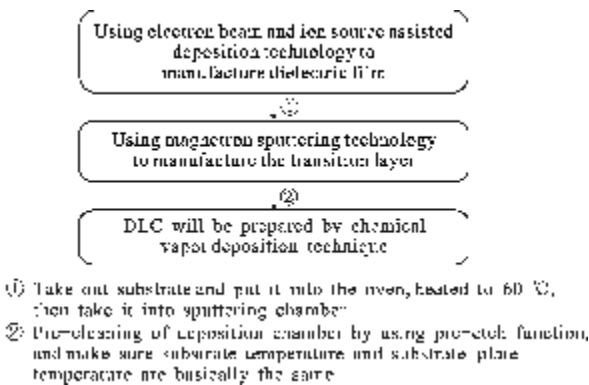


图 6 多工艺沉积衔接图
Fig.6 Join project of multiple technology

调整后制备出的基片测试曲线如图 7 所示。

经过测试,该膜层在 8~11 μm 的平均透过率达到 92%,基本满足设计要求。在满足光学性能要求的同时,还要对薄膜进行牢固度与耐环境能力测试^[9]:

(1) 表面机械牢固度测试 按照国标标准采用

3M 宽度约为 2 cm 的耐高温附着力胶带贴紧膜层表面,然后沿被测基片表面垂直方向迅速拉起,经过反复多次后,表面不存在脱膜现象。

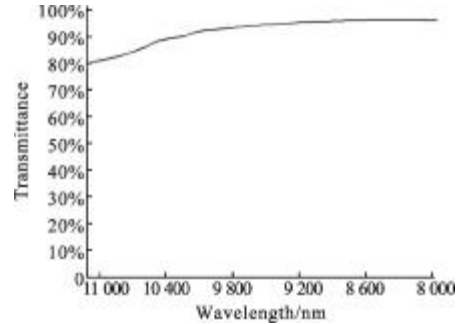


图 7 最终测试光谱曲线
Fig.7 Ultimate test spectrum curve

(2) 耐高温性能测试 将测试基片在无外包装的情况下放入高温烘烤箱,在恒温 200 °C 下保持 2 h,回到室温后发现表面没有起皮和皴裂等现象,并测得膜层的光谱曲线没有明显变化。

(3) 耐雨淋性能测试 雨水直径约 0.5~4.5 mm,实验时间为 30 min,膜层表面无明显变化。

(4) 耐盐雾性能测试 测试采用浓度为 4.90%~5.10%、pH 值为 6.5~7.2、温度约为 35 °C 的盐雾中连续测试 48 h 后,被测膜层表面无明显变化。

上述实验完成后,再对测试基片进行透过率检测,测试曲线与图 7 基本相同,证明所镀制的复合薄膜达到了光学性能和耐环境性能的技术要求。

5 结论

文中选用硫化锌基底,针对其表面减反与保护膜的设计与制备进行研究,采用介质膜与硬膜复合方法,通过对不同设备工艺参数的反复研究,得到一套完整的工艺组合方案,在所要求波段的平均透过率达到 92%,在硬度、牢固度、耐环境性等方面均通过了测试。但在远红外波段透过率仍与设计曲线有差异,分析是由于介质膜材料在该波段存在少量吸收导致,该问题会在今后的工作中通过对材料与蒸发工艺的进一步研究得以解决。

参考文献:

[1] Yu Donghai, Wang Chengyong, Cheng Xiaoling, et al. Recent development of magnetron sputtering processes[J]. Vacuum,

- 2009, 46(2): 19-25. (in Chinese)
余东海, 王成勇, 成晓玲, 等. 磁控溅射镀膜技术的发展 [J]. 真空, 2009, 46(2): 19-25.
- [2] Fu Xiuhua, Jiang Huilin, Fu Xinhua, et al. Study on multi-waveband infrared antireflection and protection film [J]. *Acta Armamentaria*, 2007, 28(10): 1183-1185. (in Chinese)
付秀华, 姜会林, 付新华, 等. 多波段红外增透与保护膜技术的研究 [J]. 兵工学报, 2007, 28(10): 1183-1185.
- [3] Tang Jinfa, Gu Peifu, Liu Xu, et al. *Modern Optical Thin Film Technology* [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006: 239-242. (in Chinese)
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: 239-242.
- [4] Li Zhengzhong. *Optical Thin Film and Coating Technology* [M]. Taipei: Yixuan Book Publishing, 2004: 373-374. (in Chinese)
李正中. 薄膜光学与镀膜技术 [M]. 台北: 艺轩图书出版社, 2004: 373-374.
- [5] Macleod H A. *Thin-film Optical Filters* [M]. 3rd ed. Philadelphia: Institute of Physics, Publishing, 2001.
- [6] Fu Xiuhua, Wang Gang, Liu Dongmei, et al. Visible and infrared guidance system development of high pass filter [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2013, 40 (1): 10107001-1010700. (in Chinese)
付秀华, 王刚, 刘冬梅, 等. 可见与红外制导系统高通滤光片的研制 [J]. 中国激光, 2013, 40(1): 10107001-10107006.
- [7] Zhang C H, Wang Y T, Lu W Q. Single-wavelength monitoring method for optical thin-film coating [J]. *Opt Eng*, 2004, 43(6): 1439-1444.
- [8] Wang Xiaoyi, Gao Jinsong, Chen Hong, et al. Increasing sp³ hybridized carbon atoms in germanium carbide films by increasing RF power and substrate temperature [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, 41(8): 2167-2172. (in Chinese)
王笑夷, 高劲松, 陈红, 等. 射频功率和衬底温度对碳化锗膜中 sp³ 杂化碳原子的影响 [J]. 红外与激光工程, 2012, 41(8): 2167-2172.
- [9] Ji Yiqin, Liu Huasong, Zhang Yanmin. Test and analysis of optical film constants [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2006, 35(5): 513-518. (in Chinese)
季一勤, 刘华松, 张艳敏. 光学薄膜常数的测试与分析 [J]. 红外与激光工程, 2006, 35(5): 513-518.