



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112063974 B

(45) 授权公告日 2021.05.04

(21) 申请号 202010876602.9

(22) 申请日 2020.08.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112063974 A

(43) 申请公布日 2020.12.11

(73) 专利权人 中国科学院上海光学精密机械研究所

地址 201800 上海市嘉定区清河路390号

(72) 发明人 朱美萍 刘天宝 李静平 李大伟
刘晓凤 赵元安 邵建达

(74) 专利代理机构 上海恒慧知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 31317

代理人 张宁展

(51) Int. Cl.

G23C 14/30 (2006.01)

G23C 14/10 (2006.01)

G23C 14/08 (2006.01)

G23C 14/54 (2006.01)

G02B 1/10 (2015.01)

(56) 对比文件

CN 101814536 A, 2010.08.25

CN 110441845 A, 2019.11.12

CN 102540310 A, 2012.07.04

US 2006119943 A1, 2006.06.08

CN 103368070 A, 2013.10.23

CN 111208591 A, 2020.05.29

CN 102981195 A, 2013.03.20

JP 2020519916 A, 2020.07.02

US 2013033753 A1, 2013.02.07

JP 2020050945 A, 2020.04.02

JP H09230135 A, 1997.09.05

Maria luisa grilli et al. A1203/SiO2 and HfO2/SiO2 dichroic mirrors for UV solid-state lasers.《thin solid films》.2008,第517卷(第5期),

袁景梅等.高折射率材料吸收特性对193nm HfO2/SiO2, Y2O3/SiO2, Al2O3/SiO2多层膜反射特性的影响.《中国激光》.2004,第31卷(第12期),

审查员 刘德全

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

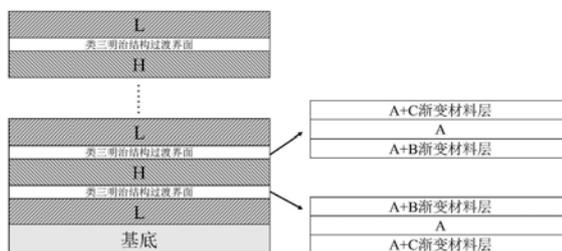
(54) 发明名称

基于类三明治结构界面和复合材料的二向色镜及其制备方法

(57) 摘要

一种基于类三明治结构界面和复合材料的二向色镜及其制备方法。利用电子束蒸发技术同时沉积折射率大于1.8的材料A和光学带隙大于6.0eV的材料B形成复合材料取代常规二向色镜薄膜中的单一高折射率材料作为高折射率膜层H,利用单一低折射率材料C作为低折射率膜层L;通过控制材料A、材料B和材料C的沉积速率,在高折射率膜层和低折射率膜层间形成类三明治结构的过渡界面,该过渡界面结构为A+B渐变材料层|A|A+C渐变材料层。本发明将高折射率膜层和低折射率膜层界面设计为类三明治结构的过渡界面,在不影响薄膜光谱性能的前提下提升二向

色镜的界面结合力和激光损伤阈值等性能。



CN 112063974 B

1. 一种基于类三明治结构界面和复合材料的二向色镜,其特征在于:利用电子束蒸发技术同时沉积折射率大于1.8的材料A和光学带隙大于6.0eV的材料B形成复合材料作为高折射率膜层H,利用单一低折射率材料C作为低折射率膜层L;通过控制材料A、材料B和材料C的沉积速率,在高折射率膜层和低折射率膜层间形成类三明治结构的过渡界面,该过渡界面结构为A+B|A|A+C;所述的材料A为 HfO_2 ,材料B为 Al_2O_3 ,材料C为 SiO_2 。

2. 权利要求1所述的基于类三明治结构界面和复合材料的二向色镜的制备方法,其特征在于,该制备方法包括以下步骤:

①镀膜参数设置:折射率大于1.8的材料A的沉积速率 V_A 、光学带隙大于6.0eV的材料B的沉积速率 V_B 、低折射率材料C的沉积速率 V_C ,总膜层数N、类三明治结构界面中A+B渐变材料层的沉积时间 t_{A-B} 、材料A的沉积时间 t_A 、A+C渐变材料层的沉积时间 t_{A-C} ;所述的材料A为 HfO_2 ,材料B为 Al_2O_3 ,材料C为 SiO_2 ;

②基片清洗:对基片进行清洗并晾干;

③薄膜制备:

高折射率膜层H的制备:分别以沉积速率 V_A 和沉积速率 V_B 同时沉积材料A和材料B,直至沉积物理厚度达到预设值;

低折射率膜层L的制备:以沉积速率 V_C 沉积低折射率材料C,直至沉积物理厚度达到预设值;

H-L过渡层的制备,即在高折射率膜层H上制备类三明治结构的过渡界面:

在0至 t_{A-B} 的时间段分别以沉积速率 V_A 和沉积速率 $V_B \rightarrow 0$ 同时沉积材料A和材料B;

在 t_{A-B} 至 $t_{A-B}+t_A$ 的时间段以沉积速率 V_A 沉积材料A;

在 $t_{A-B}+t_A$ 至 $t_{A-B}+t_A+t_{A-C}$ 的时间段分别以沉积速率 $V_A \rightarrow 0$ 和沉积速率 $0 \rightarrow V_C$ 同时沉积材料A和材料C;

L-H过渡层的制备,即在低折射率膜层L上制备类三明治结构的过渡界面:

在0至 t_{A-C} 的时间段分别以沉积速率 $0 \rightarrow V_A$ 和沉积速率 $V_C \rightarrow 0$ 同时沉积材料A和材料C;

在 t_{A-C} 至 $t_{A-C}+t_A$ 的时间段以沉积速率 V_A 沉积材料A;

在 $t_{A-C}+t_A$ 至 $t_{A-C}+t_A+t_{A-B}$ 的时间段分别以沉积速率 V_A 和沉积速率 $0 \rightarrow V_B$ 同时沉积材料A和材料B;

a. 将基底加热至 $50^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$,当真空度小于 $9.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 时,打开电子枪高压和束流开始镀制膜层;

b. 先制备低折射率膜层L,再制备L-H过渡层,制备高折射率膜层H,制备H-L过渡层,以此类推,直至制备完第N层膜层;

或者,先制备高折射率膜层H,再制备H-L过渡层,制备低折射率膜层L,制备L-H过渡层,以此类推,直至制备完第N层膜层;

c. 镀膜结束,关闭电子枪束流和高压。

3. 根据权利要求2所述的基于类三明治结构界面和复合材料的二向色镜的制备方法,其特征在于,沉积速率 V_A 为 $0\text{nm/s} \sim 0.5\text{nm/s}$,沉积速率 V_B 为 $0\text{nm/s} \sim 0.5\text{nm/s}$,沉积速率 V_C 为 $0\text{nm/s} \sim 0.8\text{nm/s}$ 。

基于类三明治结构界面和复合材料的二向色镜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及光学薄膜,特别是一种基于类三明治结构界面和复合材料的二向色镜及其制备方法。

背景技术

[0002] 二向色镜常用作分束镜、合束镜或谐波分离器件,在多种激光器中发挥着重要的作用。理想的二向色镜不仅要求在一定波段具有高的透射率、另一些波段具有高的反射率,还要求其在两个波段都具有高的激光损伤阈值。 SiO_2 由于具有吸收损耗低、光学带隙大、激光损伤阈值高等优点,是制备二向色镜最常用的低折射率镀膜材料。 HfO_2 和 Al_2O_3 是制备二向色镜常用的高折射率材料。相比而言, HfO_2 具有更高的折射率,利用 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 设计制备二向色镜能够获得良好的光谱性能,但因 HfO_2 光学带隙较小,其激光损伤阈值相对较低。 Al_2O_3 具有比 HfO_2 更大的光学带隙,利用 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 设计制备二向色镜理论上能够获得更高的激光损伤阈值,但因 Al_2O_3 与 SiO_2 的折射率差值较小,其光谱性能较差,即使通过增加膜层数能够提高的反射率,但难以满足反射率带宽需求(Thin Solid Films, 517, p1731, 2009)。此外,增加膜层数还可能会引入更多的缺陷,不利于获得高的激光损伤阈值。目前,根据现有技术,可以采取以下两种方法来提升二向色镜的光谱性能和激光损伤阈值:

[0003] 一是采用组合膜系的设计方法,在基底上先沉积数个具有相对较高折射率的高折射率材料和 SiO_2 材料的膜对以便在特定波段获得高的反射率;随后,再沉积数个具有相对较大光学带隙的高折射率材料和 SiO_2 材料的膜对以便在一定程度上提高激光损伤阈值。但该方法因膜层电场强度大,仍需要对光谱性能和激光损伤阈值这两个要求进行折衷。

[0004] 二是采用纳米叠层的设计方法,该方法采用由数对具有相对较高折射率的材料薄层和相对较大光学带隙的材料薄层形成的纳米叠层作为一层等效的高折射率膜层设计制备二向色镜。该方法与组合膜系的设计方法相比,能够降低膜层中的电场强度,同时在一定程度上提升光谱性能和激光损伤阈值。但该方法涉及数十甚至数百个纳米薄层的制备,纳米薄层层数越多,薄层厚度越薄,工艺越复杂,制备难度越大。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题在于克服上述现有技术的不足,提供一种基于类三明治结构界面和复合材料的二向色镜及其制备方法。本发明利用电子束蒸发技术同时沉积折射率大于1.8的材料A和光学带隙大于6.0eV的材料B形成复合材料取代常规二向色镜薄膜中的单一高折射率材料作为高折射率膜层H,利用单一低折射率材料C作为低折射率膜层L;通过控制材料A、材料B和材料C的沉积速率,在高折射率膜层和低折射率膜层间形成类三明治结构的过渡界面,该过渡界面结构为A+B渐变材料层|A|A+C渐变材料层。本发明将高折射率膜层和低折射率膜层界面设计为类三明治结构的过渡界面,在不影响薄膜光谱性能的前提下提升二向色镜的界面结合力和激光损伤阈值等性能。

[0006] 本发明的技术解决方案如下:

[0007] 本发明一方面公开了一种基于类三明治结构界面和复合材料的二向色镜,利用电子束蒸发技术同时沉积折射率大于1.8的材料A和光学带隙大于6.0eV的材料B形成复合材料作为高折射率膜层H,利用单一低折射率材料C作为低折射率膜层L;通过控制材料A、材料B和材料C的沉积速率,在高折射率膜层和低折射率膜层间形成类三明治结构的过渡界面,该过渡界面结构为A+B渐变材料层|A|A+C渐变材料层。

[0008] 本发明另一方面公开了制备上述二向色镜的方法,该制备方法包括以下步骤:

[0009] ①镀膜参数设置:折射率大于1.8的材料A的沉积速率 V_A 、光学带隙大于6.0eV的材料B的沉积速率 V_B 、低折射率材料C的沉积速率 V_C ,总的膜层数N,类三明治结构界面中渐变材料层A+B的沉积时间 t_{A+B} 、材料A的沉积时间 t_A 、渐变材料层A+C的沉积时间 t_{A+C} ;

[0010] ②基片清洗:对基片进行清洗并晾干;

[0011] ③薄膜制备:

[0012] 高折射率膜层H的制备:分别以沉积速率 V_A 和沉积速率 V_B 同时沉积材料A和材料B,直至沉积物理厚度达到预设值;

[0013] 低折射率膜层L的制备:以沉积速率 V_C 沉积低折射率材料C,直至沉积物理厚度达到预设值;

[0014] H-L过渡层的制备,即在高折射率膜层H上制备类三明治结构的过渡界面:

[0015] 在0至 t_{A+B} 的时间段分别以沉积速率 V_A 和沉积速率 $V_B \rightarrow 0$ 同时沉积材料A和材料B;

[0016] 在 t_{A+B} 至 $t_{A+B}+t_A$ 的时间段以沉积速率 V_A 沉积材料A;

[0017] 在 $t_{A+B}+t_A$ 至 $t_{A+B}+t_A+t_{A+C}$ 的时间段分别以沉积速率 $V_A \rightarrow 0$ 和沉积速率 $0 \rightarrow V_C$ 同时沉积材料A和材料C;

[0018] L-H过渡层的制备,即在低折射率膜层L上制备类三明治结构的过渡界面:

[0019] 在0至 t_{A+C} 的时间段分别以沉积速率 $0 \rightarrow V_A$ 和沉积速率 $V_C \rightarrow 0$ 同时沉积材料A和材料C;

[0020] 在 t_{A+C} 至 $t_{A+C}+t_A$ 的时间段以沉积速率 V_A 沉积材料A;

[0021] 在 $t_{A+C}+t_A$ 至 $t_{A+C}+t_A+t_{A+B}$ 的时间段分别以沉积速率 V_A 和沉积速率 $0 \rightarrow V_B$ 同时沉积材料A和材料B;

[0022] a.将基底加热至 $50^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$,当真空度小于 $9.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 时,打开电子枪高压和束流开始镀制膜层;

[0023] b.先制备低折射率膜层L,再制备L-H过渡层,制备高折射率膜层H,制备H-L过渡层,以此类推,直至制备完第N层膜层;

[0024] 或者,先制备高折射率膜层H,再制备H-L过渡层,制备低折射率膜层L,制备L-H过渡层,以此类推,直至制备完第N层膜层;

[0025] c.镀膜结束,关闭电子枪束流和高压。

[0026] 优选的,沉积速率 V_A 为 $0\text{nm/s} \sim 0.5\text{nm/s}$,沉积速率 V_B 为 $0\text{nm/s} \sim 0.5\text{nm/s}$,沉积速率 V_C 为 $0\text{nm/s} \sim 0.8\text{nm/s}$ 。

[0027] 本发明的技术效果:

[0028] 1.本发明在复合材料高折射率膜层和单一材料低折射率膜层之间采用类三明治结构的过渡界面,能够在不影响薄膜光谱性能的前提下提升二向色镜的界面结合力和激光损伤阈值等性能。

[0029] 2.本发明中由折射率大于1.8的材料和光学带隙大于6.0eV的材料形成的复合材料膜层,具有折射率和光学带隙可调谐的特性,增加了膜系设计的灵活性,并提高了二向色镜的激光损伤阈值。

[0030] 3.本发明不但适用于激光损伤阈值和光谱性能要求较高的二向色镜薄膜元件的制备,还适用于其他类型的激光薄膜元件的制备。

附图说明

[0031] 图1为本发明中二向色镜的结构示意图。

[0032] 图2为本发明实施例中几种材料的沉积速率示意图。

[0033] 图3为本发明方法制备二向色镜的反射光谱曲线(a)和透射光谱曲线(b)。

具体实施方式

[0034] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步说明。

[0035] 以45度角入射,532nm处s偏振分量反射率 $>99.5\%$,800-1053nm波段p偏振分量透射率 $>98\%$ 的多层膜二向色镜为例,说明本发明基于类三明治结构界面和复合材料的二向色镜及其制备方法,图2为实施例中几种材料沉积速率示意图。该方法包括下列步骤:

[0036] ①镀膜参数设置:

[0037] 根据所需的光学性能要求设计的膜系: $S|2D\ 0.5M\ (DM)^{13}D\ 0.5M\ 4.45D|Air$,其中,S表示基底,M表示光学厚度为 $\lambda/4$ (λ 指膜系的设计波长,为595nm)的 HfO_2 和 Al_2O_3 复合材料高折射率膜层,D表示光学厚度为 $\lambda/4$ 的 SiO_2 低折射率膜层,13表示括号中膜堆的周期数目,D、M前的系数代表该层膜的光学厚度系数,Air表示空气;

[0038] 输入相关参数:折射率大于1.8的材料 HfO_2 的沉积速率0.05nm/s、光学带隙大于6.0eV的材料 Al_2O_3 的沉积速率0.05nm/s、低折射率材料 SiO_2 的沉积速率0.2nm/s,总的膜层数31、第1层至第31层的物理厚度(由设计波长和对应膜层折射率及光学厚度系数算出,见表1),类三明治结构界面中A+B渐变材料层的沉积时间53s、A的沉积时间80s、A+C渐变材料层的沉积时间53s。类三明治结构界面中A+B渐变材料层和A+C渐变材料层的沉积时间也可以不一样,仅是实施例中相同。

[0039] 表1. 第1层至第31层的物理厚度

膜层数	物理厚度 (nm)		
1	205.74	5	102.87
2	41.32	6	82.64
3	102.87	7	102.87
4	82.64	8	82.64
		9	102.87

[0041]	10	82.64	21	102.87
	11	102.87	22	82.64
	12	82.64	23	102.87
	13	102.87	24	82.64
	14	82.64	25	102.87
	15	102.87	26	82.64
	16	82.64	27	102.87
	17	102.87	28	82.64
	18	82.64	29	102.87
	19	102.87	30	41.32
	20	82.64	31	457.77

[0042] ②基片清洗:对基片进行清洗并晾干;

[0043] ③薄膜制备:

[0044] a. 将基底加热至200℃,当真空度优于 9.0×10^{-3} Pa时,打开电子枪高压和束流开始镀制第i层膜, $i=1$ 。

[0045] b. 当第i膜层为低折射材料 SiO_2 时,以0.2nm/s速率沉积低折射率材料 SiO_2 ;当沉积物理厚度达到预设值时,开始沉积类三明治结构界面。在0至53s的时间段内将 SiO_2 的沉积速率从0.2nm/s减小为0,同时将 HfO_2 的沉积速率从0增加至0.05nm/s;保持 HfO_2 沉积速率0.05nm/s不变,在53s至133s的时间段内继续沉积 HfO_2 ;保持 HfO_2 沉积速率0.05nm/s不变,在133s至186s的时间段内将 Al_2O_3 的沉积速率从0增加至0.05nm/s;令 $i=i+1$;

[0046] c. 当第i膜层为复合材料时,分别以0.05nm/s和0.05nm/s的沉积速率同时沉积复合材料中折射率大于1.8的材料 HfO_2 和光学带隙大于6.0eV的材料 Al_2O_3 ;当沉积物理厚度达到预设值时,开始沉积类三明治结构界面。保持 HfO_2 沉积速率0.05nm/s不变,在0至53s的时间段内将 Al_2O_3 的沉积速率从0.05nm/s减小为0;保持 HfO_2 沉积速率0.05nm/s不变,在53s至133s的时间段内继续沉积 HfO_2 ;在133s至186s的时间段内将 HfO_2 的沉积速率从0.05nm/s减小为0,同时将 SiO_2 的沉积速率从0增加至0.2nm/s;令 $i=i+1$;

[0047] d. 重复b和c,直至 $i=31+1$,关闭电子枪束流和高压,镀膜结束。

[0048] ④利用 HfO_2 和 SiO_2 根据所需的光谱性能设计并制备了常规的二向色镜,膜系结构为 $S|2D \ 0.5E \ (DE)^9D \ 0.5E \ 4.45D|Air$,其中E表示光学厚度为 $\lambda/4$ (λ 指膜系的设计波长,为595nm)的 HfO_2 膜层。

[0049] ⑤光谱性能测量:

[0050] 采用Lambda 1050分光光度计分别对s偏振分量和p偏振分量的光谱性能进行测试,入射角度为45°。

[0051] s偏振分量测量。测量波长:400nm~700nm,测试量:透射率值。反射率值由100%减去透射率值而得。

[0052] p偏振分量测量。测量波长:800nm~1200nm,测试量:透射率值。

[0053] 图3是本发明方法制备二向色镜的反射光谱曲线(a)和透射光谱曲线(b)。可以看出,实测光谱性能满足设计要求。

[0054] 激光损伤阈值测量:

[0055] 根据ISO21254测试标准,采用1-on-1的测试方法对二向色镜在532nm和1064nm的激光损伤阈值进行测试,入射角度为45°。

[0056] 测试结果表明:本发明方法制备的二向色镜在532nm和1064nm的激光损伤阈值均高于传统方法制备的二向色镜激光损伤阈值。

[0057] 多次实验结果表明:本发明基于类三明治结构界面和复合材料的二向色镜及其制备方法,利用电子束蒸发技术同时沉积折射率大于1.8的材料A和光学带隙大于6.0eV的材料B形成复合材料取代常规二向色镜薄膜中的单一高折射率材料作为高折射率膜层H,利用单一低折射率材料C作为低折射率膜层L;通过控制材料A、材料B和材料C的沉积速率,在高折射率膜层和低折射率膜层间形成类三明治结构的过渡界面,该过渡界面结构为A+B渐变材料层|A|A+C渐变材料层。本发明将高折射率膜层和低折射率膜层界面设计为类三明治结构的过渡界面,在不影响薄膜光谱性能的前提下提升二向色镜的界面结合力和激光损伤阈值等性能。

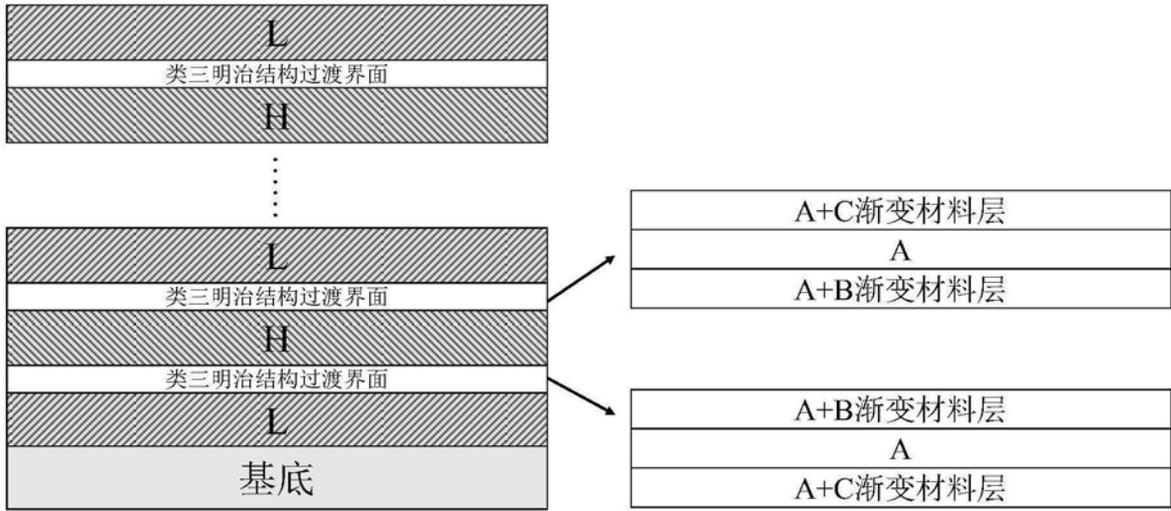


图1

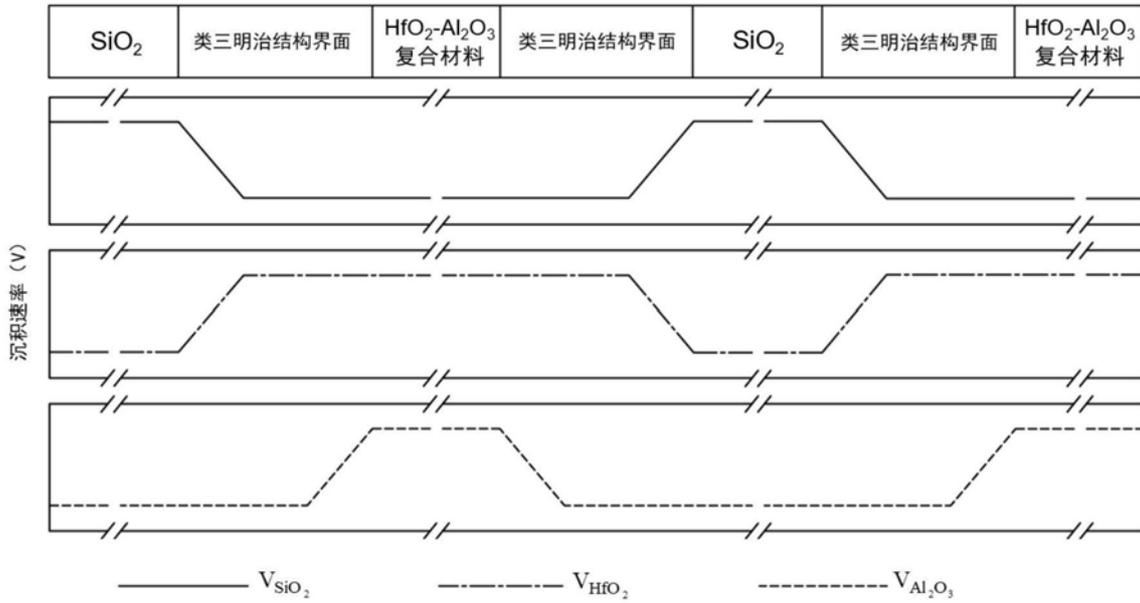


图2

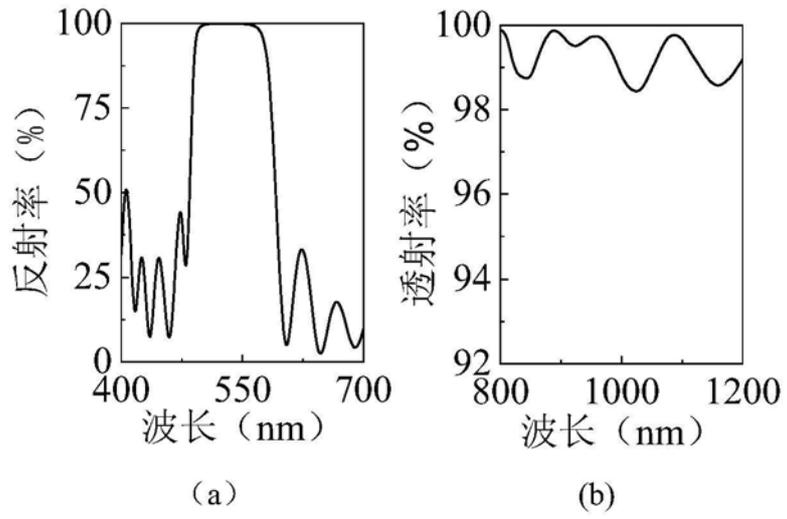


图3