

一种氢化复合物薄膜的制备方法和滤光器

相关申请的交叉引用

本申请要求于 2021 年 4 月 7 日提交中国专利局的申请号为 2021103752128、名称为“一种氢化复合物薄膜的制备方法和滤光器”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本公开中。

技术领域

本申请涉及光学薄膜滤光器技术领域，具体涉及一种氢化复合物薄膜的制备方法和滤光器。

背景技术

关于在 3D 等近红外成像系统中的窄带带通滤光器，在光线大角度入射的情况下，需要使带通滤光器的中心波长随角度偏移量尽量的小，从而使得在一个较广的视场角范围内的信号损失较少、信噪比高，以形成大角度低偏移效应。

而满足上述功能需求的窄带带通滤光器需要采用使超高折射率的镀膜材料和中低折射率的镀膜材料相互叠加镀制的方式制作而成。

目前制作大角度低偏移效应的滤光器所用到的高折射率材料一般都采用氢化硅材料，该氢化硅材料的制作主要受到外国专利保护，也意味着由此所做的产品会一直受制于外国专利，这也造成了产品成本高的问题。并且，氢化硅材料的偏移作用欠佳，视场角也不够大，使得应用该材料制作而成的滤光器的大角度低偏移效应受限。

申请内容

本申请实施例的目的在于提供一种氢化复合物薄膜的制备方法和滤光器，该方法能够提高薄膜的综合性能，降低产品成本。

另外，提供了一种氢化复合物薄膜的制备方法，包括在反应室内通入惰性气体和氢气，采用由惰性气体形成的等离子体轰击反应室内的至少两种材料和通入的氢气，以使至少两种材料溅射至基片上，并与由氢气产生的氢离子反应，形成氢化复合物薄膜层。

可选地，至少两种材料包括一种主材料和至少一种辅材料，主材料包括硅或锗；辅材料包括半导体材料、第四主族元素或过渡元素中的至少一种，主材料和辅材料为不同的材料。

可选地，主材料为硅，辅材料为锗；或者，主材料为硅，辅材料为铌；或者，主材料

为硅，辅材料为钛。

可选地，辅材料的原料质量占比小于总原料质量的 20%。

可选地，在反应室内通入惰性气体和氢气，采用惰性气体形成的等离子体轰击反应室内的至少两种材料和通入的氢气，以使至少两种材料溅射至基片上，并与由氢气产生的氢离子反应形成，氢化复合物薄膜层包括：通过控制溅射参数、通入惰性气体和氢气的流量，以形成折射率为 700nm-1800nm 波长下折射率大于 3.5、消光系数小于 0.005 的氢化复合物薄膜层。

可选地，溅射参数包括溅射功率、溅射电压、溅射电流、溅射时间和溅射温度。

可选地，反应室内有一个或多个靶材，靶材由材料制成，一个靶材可仅由一种材料制成，或者一个靶材可由两种或两种以上的材料制成。

可选地，向反应室内通入的惰性气体的流量小于 800 标准毫升/分钟。

可选地，向反应室内通入的氢气的流量小于 400 标准毫升/分钟。

可选地，惰性气体为氩气。

本申请还提供了一种滤光器，包括：基片，层叠设在基片上的采用上述的氢化复合物薄膜的制备方法制作的氢化复合物薄膜层，以及第一薄膜层；第一薄膜层的折射率低于氢化复合物薄膜层的折射率。

可选地，基片上设有多层氢化复合物薄膜层和多层第一薄膜层，多层氢化复合物薄膜层和多层第一薄膜层交替设置。

可选地，第一薄膜层为中低折射率材料层。

可选地，第一薄膜层为氧化硅、氢氧化硅。

附图说明

为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案，下面将对本申请实施例中所需要使用的附图作简单的介绍，应当理解，以下附图仅示出了本申请的部分内容，因此不应被看作是对范围的限定，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

图 1 是本实施例提供的氢化复合物薄膜的制备装置布置图；

图 2 是本实施例提供的不同氢气条件下的波长和折射率的关系图；

图 3 是本实施例提供的不同氢气条件下的波长和消光系数的关系图；

图 4 是本实施例提供的单层氢化锗硅的性能参数图；

图 5 是本实施例提供的将氢化锗硅作为高折射率材料进行设计的滤光器曲线图。

附图标记

101-基片；A、B-靶材；Q-惰性气体；H₂-氢气。

具体实施方式

下面将结合本申请实施例中的附图，对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整的描述。

在本申请的描述中，需要说明的是，术语“内”、“外”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系，或者是该申请产品使用时惯常摆放的方位或位置关系，仅是为了便于描述本申请和简化描述，而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作，因此不能理解为对本申请的限制。此外，术语“第一”、“第二”等仅用于区分描述，而不能理解为指示或暗示相对重要性。

还需要说明的是，除非另有明确的规定和限定，术语“设置”、“连接”应做广义理解，例如，可以是固定连接，也可以是可拆卸连接，或一体地连接；可以是直接相连，也可以通过中间媒介间接相连，可以是两个元件内部的连通。对于本领域的普通技术人员而言，可以具体情况理解上述术语在本申请中的具体含义。

大角度低偏移效应的滤光器应用广泛，可应用于3D成像、3D建模等领域，大角度低偏移效应的滤光器要求即使光线大角度入射，其中心波长随角度偏移量也尽量的小，这样才能保证在一个较广的视场角内信号损失少、信噪比高。这种滤光器的薄膜主要通过使高折射率的氢化硅材料和较低折射率的相互叠加镀制的方式制作而成。

目前氢化硅材料的制作主要受到外国专利保护，为了摆脱现有技术的卡喉，急需设计一款新的高折射率材料来替换此材料。

在此基础上，本申请实施例提供一种氢化复合物薄膜的制备方法，该方法能够制备出700nm-1800nm波长下的折射率大于3.5、消光系数小于0.005的高折射率材料，并通过将该高折射率材料和较低折射率材料交替镀制在玻璃等基材上，形成光学干涉薄膜带通、长波通、短波通等滤光器。通过本申请的制备方法制作出的窄带滤光器可应用在夜视、3D成像、3D建模、人脸识别、虹膜识别、手势识别等所有需要大角度低偏移效应的滤光器中；也可以用于汽车自动驾驶、电致变色窗玻璃等传感器系统中。

具体地，本申请实施例提供一种氢化复合物薄膜的制备方法，该方法包括：

S100：在反应室内通入惰性气体Q和反应气体氢气H₂，采用由惰性气体Q形成的等离子体轰击反应室内的至少两种材料和通入的氢气H₂，以使至少两种材料溅射至基片101上，并与由氢气H₂分离产生的氢离子反应，形成氢化复合物薄膜层。

向反应室内通入惰性气体Q和氢气H₂，惰性气体Q形成等离子体，惰性气体Q可为

氩气 Ar，氢气 H_2 作为反应气体，由惰性气体 Q 形成的等离子体轰击至少两种材料和氢气 H_2 ，使至少两种材料形成原子团簇，同时溅射到基片 101 上，同时，轰击氢气 H_2 产生氢离子与溅射的至少两种材料反应，在基片 101 上形成氢化复合物薄膜层。

示例地，如图 1 所示，反应室内有靶材 A 和靶材 B，靶材 A 和靶材 B 可以是上述两种材料，也可以是由两种材料配制的同一款靶材 A 或靶材 B，也就是说，两种材料可以分别设在靶材 A 和靶材 B 上，也可以将两种材料同时设在靶材 A 上，或者两种材料同时设在靶材 B 上。

将所需的材料制成靶材，一个靶材可仅由一种材料制成，或者一个靶材可由两种或两种以上的材料制成，具体根据实际需要设置。

上述过程为反应溅射的过程，反应溅射是指在存在反应气体的情况下，溅射材料时，材料会与反应气体反应形成化合物。

本申请中的反应气体为氢气 H_2 ，在溅射的过程中同时通入氢气 H_2 ，材料和氢气 H_2 反应并在基片 101 上形成氢化复合物薄膜层，氢气 H_2 起到活化作用。

在溅射时，镀膜腔室内需达到一定的真空度，然后开启溅射源并通入氢气 H_2 ，通过氢气 H_2 对溅射在基片 101 上的材料进行氢化处理，得到氢化复合物薄膜层。

在本申请实施例提供的氢化复合物薄膜的制备方法中，向反应室内通入惰性气体 Q 和氢气 H_2 ，惰性气体 Q 形成等离子体，氢气 H_2 作为反应气体，惰性气体 Q 形成的等离子体轰击至少两种材料和氢气 H_2 ，使至少两种材料形成原子团簇同时溅射到基片 101 上，同时，轰击氢气 H_2 产生氢离子，也一并被轰击到基片 101 上，氢离子和溅射的至少两种材料反应，在基片 101 上形成氢化复合物薄膜层。通过该方法得到的氢化复合物薄膜层，至少包括了两种材料，采用溅射技术将至少两种材料共溅射到同一基片 101 上，从而得到所需的材料性能。通过调节溅射参数和通入氢气 H_2 的流量，可得到 700nm-1800nm 波长下折射率大于 3.5、消光系数小于 0.005 的氢化复合物薄膜层，该氢化复合物薄膜层的性能相较于现有单一的硅制得的氢化硅材料具有优势，通过本申请的制备方法制得的氢化复合物薄膜对于光的折射率更高，吸收更小，在光线大角度入射的情况下，中心波长随角度偏移量较小，使得以此制备方法制备的滤光器的大角度低偏移效应更好。同时，也打破了现有氢化硅材料受制于外国专利的限制，能够使高折射率材料得到更广泛的应用，并降低产品成本。

至少两种材料包括一种主材料和至少一种辅材料，主材料包括硅或锗；辅材料包括半导体材料、第四主族元素或过渡元素中的至少一种，主材料和辅材料为不同的材料，且辅材料的原料质量占比小于总原料质量的 20%。

在反应室内向基片 101 上同时溅射主材料和至少一种辅材料，并向反应室内通入氢气 H_2 ，以在基片 101 上形成氢化复合物薄膜层。

其中，主材料包括硅或锗；辅材料包括半导体材料、第四主族元素或过渡元素中的至少一种，且辅材料的原料质量占比小于总原料质量的 20%。

在向基片 101 上溅射时，需溅射一种主材料和至少一种辅材料，辅材料的原料质量占比小于总原料质量的 20%，也就是说，主材料的原料质量占比大于总原料质量的 80%。

需要说明的是，这里所说的质量占比指的是在溅射前材料的质量占比，而不是溅射到基片 101 上形成氢化复合物薄膜层后的质量占比。

主材料作为溅射的主要材料，其包括硅或锗，硅的材料成本相对锗来说较低，因此硅作为主材料应用也更广泛。

辅材料包括至少一种，也就是说，主材料和辅材料的组合形式有：一种主材料搭配一种辅材料，或一种主材料搭配两种辅材料，或一种主材料搭配三种辅材料等等。

辅材料包括半导体材料、第四主族元素或过渡元素中的至少一种，也就是说，无论辅材料有几种，均来自于半导体材料、第四主族元素或过渡元素中。其中，第四主族元素或过渡元素指的是化学元素周期表中的第四主族元素或过渡元素。

并且，主材料和辅材料为不同的材料，当主材料为硅时，辅材料不能为硅，当主材料为锗时，辅材料不能为锗，以保证同时溅射两种不同的材料。

示例地，在本申请的第一个实施例中，主材料为硅，辅材料为第四主族元素中的锗，这样通过共溅射硅和锗，并和氢气 H_2 反应，在基片 101 上形成氢化锗硅薄膜层。

在本申请的第二个实施例中，主材料为硅，辅材料为过渡元素中的铌，这样通过共溅射硅和铌，并和氢气 H_2 反应，在基片 101 上形成氢化铌硅薄膜层。

在本申请的第三个实施例中，主材料为硅，辅材料为过渡元素中的钛，这样通过共溅射硅和钛，并和氢气 H_2 反应，在基片 101 上形成氢化钛硅薄膜层。

当然，本申请并不限于上述三个具体的实施例，只要是能共溅射符合条件的主材料和至少一种辅材料，并通过氢气 H_2 进行氢化处理，均可在基片 101 上形成氢化复合物薄膜层。

通过上述方法制备，在制备过程中通过调节主材料和辅材料的成分配比，并和氢气 H_2 反应，同时通过控制制备参数，通过溅射方式即可获得 700nm~1800nm 折射率大于 3.5，消光系数小于 0.005 的氢化复合物薄膜层。该氢化复合物薄膜层由至少两种溅射材料（主材料和至少一种辅材料）制得，因此其性能相较于现有单一的硅制得的氢化硅材料更优，例如有氢化硅材料在 800nm~1100nm 波长范围内的折射率均大于 3，消光系数均小于 0.0005，而本申请制得的氢化复合物薄膜在同条件的波长下对于光的折射率更高，吸收更小，在光线大角度入射的情况下，中心波长随角度偏移量较小，使得以此制备的滤光器的大角度低偏移效应更好。

进一步地，上述步骤 S100 具体包括：

采用等离子体轰击反应室内的至少两个材料和通入的氢气 H_2 ，以使至少两个材料上的材料溅射至基片 101 上，并和氢气 H_2 产生的氢离子反应形成氢化复合物薄膜层。

通过向反应室内通入惰性气体 Q 形成等离子体，惰性气体 Q 包括氩气 Ar 等。

为了形成具有预设折射率和预设消光系数的薄膜层，需要控制溅射参数、通入惰性气体 Q 和氢气 H_2 的流量，以形成 700nm-1800nm 波长下折射率大于 3.5、消光系数小于 0.005 的氢化复合物薄膜层；其中，溅射参数包括溅射功率、溅射时间和溅射温度。

示例地，向反应室内通入的惰性气体 Q 的流量小于 800 标准毫升/分钟，也就是小于 800sccm，通过控制通入惰性气体 Q 的流量，以得到预设折射率和消光系数的氢化复合物薄膜层。

向反应室内通入的氢气 H_2 的流量小于 400 标准毫升/分钟，通过控制通入氢气 H_2 的流量，以形成预设折射率和消光系数的氢化复合物薄膜层。

在具体制备时，通入的惰性气体 Q 的流量、氢气 H_2 的流量和溅射参数均需控制，溅射参数包括溅射功率、溅射电压、溅射电流、溅射时间和溅射温度等，通过控制上述参数，能得到预设折射率和消光系数的氢化复合物薄膜层。本申请中，通过上述参数的控制，可使氢化复合物薄膜层在 700nm-1800nm 波长下折射率大于 3.5、消光系数小于 0.005。

本申请实施例还公开了一种滤光器，包括基片 101 以及层叠设在基片 101 上的采用上述实施例的氢化复合物薄膜的制备方法制作的氢化复合物薄膜层和第一薄膜层，且第一薄膜层的折射率低于氢化复合物薄膜层的折射率。

采用上述实施例制作的氢化复合物薄膜层，其 700nm-1800nm 波长下折射率大于 3.5、消光系数小于 0.005，属于高折射率、低吸收的薄膜，在该氢化复合物薄膜层上再层叠第一薄膜层，第一薄膜层的折射率小于氢化复合物薄膜层的折射率，在基片 101 上形成高折射率和低折射率交替镀制的薄膜层，以形成光学干涉薄膜带通、长波通、短波通等滤光器。

第一薄膜层可为氧化硅、氢氧化硅等中低折射率材料层。

用本申请制作的窄带滤光器，可应用在夜视，3D 成像、3D 建模、人脸识别、虹膜识别、手势识别等所有需要大角度低偏移效应的滤光器；也可以用于汽车自动驾驶、电致变色窗玻璃等传感器系统中。

可采用镀制的方式在基片 101 上形成氢化复合物薄膜层和第一薄膜层，上述基片 101 上可以镀制单层氢化复合物薄膜层，也可以和第一薄膜层搭配镀制，如基片 101 上可镀制一层氢化复合物薄膜层和一层第一薄膜层，也可以镀制多层氢化复合物薄膜层和多层第一薄膜层，其中多层氢化复合物薄膜层和多层第一薄膜层是交替设置，当然，多层镀制时，基片 101 上可以先镀制氢化复合物薄膜层，然后第一薄膜层再和氢化复合物薄膜层交替镀制，亦可先镀制第一薄膜层再镀制氢化复合物薄膜层，再交替镀制。

示例地，氢化复合物薄膜层与第一薄膜层的总厚度小于 8 μm ，这样的厚度较薄，基片 101 上层叠的层数较少，本申请能够以较低的厚度，较少的层级实现和现有技术同样甚至更优的效果，本申请使滤光器具有较少的层数与总厚度和较少的角度偏移量，以提高滤光器的性能。当然，氢化复合物薄膜层与第一薄膜层的总厚度可根据具体需要设置，本申请实施例对此不做具体限定。

可见，本申请利用溅射镀膜原理，将主材料和辅材料按成分配比通过惰性气体 Q 作用下进行共溅射，并和氢气 H_2 进行反应生长出氢化复合物薄膜层，以使生长出来的氢化复合物薄膜层具有较高的折射率和更低的吸收。

得到的氢化复合物薄膜层，在 700nm-1800nm 波长下折射率大于 3.5、消光系数小于 0.005，并以此设计出的氢化复合物薄膜层作为高折射率材料，与诸如氧化硅、氮氧化硅等较低折射率材料交替镀制在玻璃等基材上，形成光学干涉薄膜带通、长波通、短波通等滤光器，以应用于需要大角度低偏移效应的滤光器。

下述具体以向基片 101 上溅射硅和锆为例，说明上述制备方法和得到的滤光器。

本申请利用共溅射镀膜原理，将硅靶和锆靶按成分配比，通过惰性气体 Q（诸如氩气等）作用下进行共溅射，并和氢气 H_2 进行反应生长出氢化锆硅，此方法生长出来的氢化锆硅层具有较高的折射率和更低的吸收。

具体地，在真空溅射镀膜机内，使用由诸如氩气的惰性气体 Q 产生的等离子体对单晶或多晶形态的半导体硅材料和锆材料进行轰击，使硅材料和锆材料以纳米级尺寸向玻璃基片 101 上溅射，并通以相应比例的氢气 H_2 气体和锆硅混合材料反应进行氢化处理，最终形成氢化锆硅薄膜。

在制备高折射率的薄膜时，先通过调节硅材料和锆材料的成分配比，通常用诸如功率、电压、电流等相关参数进行调节，同时对充入的惰性气体 Q 诸如氩气等进行流量控制，再利用对反应气体氢气 H_2 的流量控制，制备 700nm-1800nm 波长下折射率大于 3.5，消光系数小于 0.005 的薄膜层。

不同氢气 H_2 条件下波长和折射率的关系如图 2 所示，不同氢气 H_2 条件下波长和消光系数的关系如图 3 所示。

优化情况下，如图 4 所示，氢化锆硅在 940nm 波长处的折射率 n 大于 3.69、消光系数 k 小于 0.00006。

需要特别指出的是，反应源的硅材料和锆材料的成分配比数值（其中锆成分的比例控制在 20%以内）、惰性气体 Q（例如氩气总流量通常控制在 800sccm 内）和氢气 H_2 的流量值（氢气 H_2 总体流量通常控制在 400sccm 内）是重要参数。如果要获得高折射率、吸收小的薄膜，还需要配合调整相应的溅射速率、溅射温度等参数，不同机台的参数具体数值会

有所差异。

基于优化条件下氢化锆硅的相应工艺参数，搭配低折射率的氧化硅薄膜形成多层交叠结构（其中，膜层结构如氢化锆硅+氧化硅+氢化锆硅+氧化硅+...），设计并制备中心波长为 940nm 的大角度小偏移量的带通滤光器。图 5 为所制备的 940nm 带通滤光器的 0°/31° 入射角的实测光谱曲线，其中 0° 和 31° 的中心波长偏移量小于 11nm，最高透过率大于 97%。

综上，本申请实施例采用溅射技术，将至少两种材料（主材料和辅材料）共同溅射到同一基片 101 上得到所需的材料性能；通过调整镀膜工艺参数，获得一系列 700nm-1800nm 波长下折射率 n 大于 3.5、消光系数 k 小于 0.005 的氢化复合物薄膜层，例如通过硅和锆可制得氢化硅锆薄膜层。

在膜系设计方面，通过使用高折射率的氢化锆硅薄膜与低于其折射率的材料（例如氧化硅、氢氧化硅等中低折射率薄膜）形成多层交叠结构，制备大角度入射时中心波长具有较小偏移量的带通滤光器。膜层结构如氢化锆硅+氧化硅/氢氧化硅+氢化锆硅+氧化硅/氢氧化硅+... 的交替结构。本申请制得的氢化锆硅薄膜，是通过成分配比实现，其中作为辅材料的锆成分的比例控制在 20% 以内。如果按此成分配比制备出来的锆硅混合材料，也可以和氢气 H_2 通过溅射方式实现的高折射率的氢化锆硅薄膜。本申请利用共溅射镀膜技术，镀制高折射率的氢化锆硅薄膜，不但能够替换氢化硅材料，而且可以提高多层膜的透过率，同时设计的滤光器具有较少的层数、总厚度和较少的角度偏移量。

以上所述仅为本申请的实施例而已，并不用于限制本申请的保护范围，对于本领域的技术人员来说，本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本申请的保护范围之内。

工业实用性

本申请实施例提供的氢化复合物薄膜的性能相较于现有单一的硅制得的氢化硅材料具有优势。本申请制得的氢化复合物薄膜对于光的折射率更高，吸收更小，在光线大角度入射的情况下，中心波长随角度偏移量较小，使得以此制备的滤光器的大角度低偏移效应更好。同时，也打破了现有氢化硅材料受制于外国专利的限制，使高折射率材料可得到更广泛的应用，并降低产品成本。