

离子溅射技术对薄膜性能的影响

王英剑 易奎 宋永香 李庆国 范正修

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要 运用离子溅射沉积技术制备光学增透膜,着重研究离子溅射技术对制备的薄膜性能的影响,包括表面形貌、折射率、薄膜弱吸收、薄膜结构等性能,分析离子溅射技术的特点及制备薄膜的局限性。

关键词 离子溅射, 增透膜, 表面形貌, 弱吸收, 薄膜结构

中图分类号 O484.1 文献标识码 A

Effect of Ion Sputtering on the Characteristics of Optical Thin Films

WANG Ying-jian YI Kui SONG Yong-xiang LI Qing-guo FAN Zheng-xiu

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract By the means of ion sputtering, the optical anti-reflective thin films are deposited. Through the measurement of these thin films, the characteristics such as surface morphology, refraction index, weak absorption, structure, etc., have been analyzed. And the feature of ion sputtering and its adaptation is pointed out.

Key words ion sputtering, anti-reflection film, surface morphology, weak absorption, structure of thin film

1 引言

离子溅射技术和热蒸发技术一样,是制备薄膜的一种主要技术手段。溅射的定义为用几十电子伏特或更高动能的荷能粒子轰击材料表面,使其原子获得足够的能量而溅射出来,进入气相,这种溅出的、复杂的粒子散射过程称为溅射。溅射这种现象早在 19 世纪就已经被观察到,但是在 20 世纪 40 年代以后才真正发展起来,并成为一种成熟的工艺^[1],其特点是依靠动量交换作用使固体材料的原子、分子进入气相,溅射出的粒子平均能量为 10 eV,比真空蒸发粒子的能量高 100 倍左右,所以膜层质量较好,与基底结合牢固。另外,几乎任何材料都能被溅射,表明该技术使用范围广、应用潜力大,这也是溅射的显著特点。本文就是利用离子溅射技术来制备光学薄膜,并研究其性能。

2 实验

实验是在溅射镀膜机上进行的,溅射的关键装置是一个离子溅射源(有栅阴极灯丝),膜厚是由石英晶振控制仪控制,靶材是高纯度(99.99%)的金属和非金属,如 Al, Zr, Si 等。溅射速率为 0.02 nm/s。在溅射过程中,为得到氧化物薄膜,需向真空室充高

纯氧(99.999%),使氧气和溅射离子充分反应,形成氧化物薄膜。放电气体为氩气,本底真空度为 4.5×10^{-3} Pa,工作压强为 3.9×10^{-2} Pa,氩氧比为 1:2。

根据上述实验条件,我们分别在 K9 玻璃、硅片和白宝石基底上镀膜,制备出 ZrO_2 , Al_2O_3 和 SiO_2 等单层氧化物薄膜和增透膜。在测量其光谱曲线之后,计算出薄膜材料的折射率,并对薄膜的表面粗糙度进行测量。光谱曲线是用 Pekin-Elmer 公司制造的 Lambda-9UV/UIS/NIR 测量的;薄膜的表面粗糙度是用 ZYGO 轮廓仪测量的;对薄膜结构进行的 X 射线衍射测试是日本理学公司生产的型号为 D/Max-IIIc 的 X 射线衍射仪。

3 结果的测试与分析

3.1 单层氧化物薄膜的折射率

分别在 K9 玻璃基底上镀制 ZrO_2 , Al_2O_3 和 SiO_2 三种单层氧化物薄膜,它们的光谱曲线如图 1、图 2、图 3 所示。根据光谱曲线,运用文献[2]中的公式,可容易地计算出三种氧化物薄膜的折射率值。

$$n = \left(\frac{1 + R^{1/2}}{1 - R^{1/2}} n_0 n_s \right)^{1/2} \quad (1)$$

R 为透过曲线谷底处的反射率, $n_0 = 1$ (空气的折射率), n_s 为基底材料折射率,此处 $n_s = 1.52$ 。

激光引发损伤的各种因素,以探讨科学合理的光学元件预处理工艺及方法。

2.1 实验装置及器件

图 1 是实验装置图,实验中使用 Nd:YAG、单横单纵模调 Q 激光器,输出激光为 1064 nm 的近高斯光束,脉宽约 5 ns,输出单脉冲能量最大 800 mJ,光斑直径约为 8 mm。预处理时采用 $f=800$ mm 的透镜将光缩束。采用 Applo 微能量卡计,它具有实时测量能力;用快光电系统 [TDS644 数字示波器 + 快光电管(响应时间 250 ps)] 测脉宽,分别用感光胶片和科学 CCD 记录激光在靶面及近焦处的光斑直径和能量的空间分布,光散射信号用光电管 + 高通滤波器测量。膜层表面形貌及膜层缺陷的检测采用多种方法,包括相衬生物显微镜、暗场显微镜、原子力显微镜等,运用高精度透射仪检验膜层在实验前后透射率的变化。

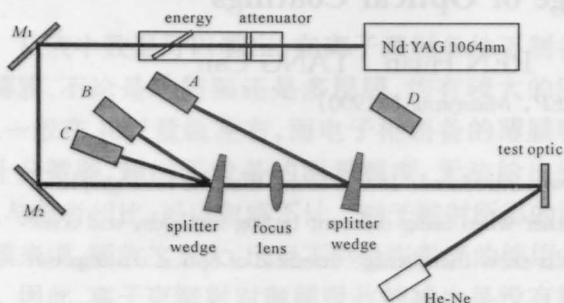


图 1 激光损伤测量装置示意图。A 为靶面激光能量空间分布测量;B、C 分别为激光能量和脉宽测量;D 为散射光测量

Fig. 1 Schematic of the experimental arrangement for laser damage measuring. A: Measuring the laser energy optical distribution the target; B, C: Measuring the laser energy and the pulse duration; D: Measuring the scattering light

2.2 损伤阈值的测量及实验方法

实验中对样品的辐照采用三种方式,1-ON-1 方式,即将实验能量分段,每段能量辐射 10 个以上不同点,根据各能量段的损伤几率与能量作图,反推至零损伤几率时的能量密度即为该元件的损伤阈值。损伤测量用的激光束径为 0.6 mm; S-ON-1 方式,对同一点用相同能量连续照射,至损坏为止; R-ON-1 方式,对每一点采用能量逐步升高、连续照射的方法,直到损坏为止。

实验过程记录激光照射过程中测到的各种现象,包括等离子闪光、反射散射光、损伤形貌以及对应的能量。激光束径从 0.6 mm 至 1.2 mm。为便于对比实验,损伤实验在同一块元件上的不同区域

(以扇形分区)。

3 结果与分析

3.1 光学膜层的损伤及形貌

在对被破坏的镜片的显微观察中主要有以下几类损伤形貌:剥层状损坏,坑状损坏,熔融坑形损坏,溅射形损坏等。

剥层损伤主要发生在高反射膜上,比较常见,见图 2A。在显微镜下可观察到边缘轮廓清晰的损伤斑,并可看到层状剥落,这种损伤通常发生在激光能流较高的情况下(约 30 J/cm^2 以上),有这一类损伤的元件的损伤阈值一般较高,但此类损伤极不稳定,连续的激光(能量密度略低于阈值)辐照会发生更大的损坏。坑形损伤最常见,在多层反射膜和单层增透膜上均有发生,其面积较小,一般为几微米到几十微米的量级(如图 2B)。对比膜层损伤前后的状况可以发现坑形损伤与膜层密切相关。通过显微镜观察,易产生这类损伤的镜片一般都有缺陷或膜层内容物,但缺陷的密度很小,元件表面总体很光洁。这类损伤一般发生在激光能量密度在约 $15 \sim 20 \text{ J/cm}^2$ 时。坑形损伤在持续激光照射下的行为比较复杂,有的可以长期稳定(一般直径小于 $10 \mu\text{m}$),有的损伤却会很快扩展。熔融坑形损伤具有类似金属融化时产生的光滑的凹坑,但发生几率不高,产生原因也可能和缺陷有关。熔融坑形损伤比坑形损伤稳定,见图 2C。溅射损伤和膜层材料有关,主要发生在反射膜(外层为 ZrO_2)或单层锆膜的严重损伤中,这种损伤常在较高激光通量时产生,在较低能量激光连续辐照下也会形成溅射损伤,损伤形貌类似陨石坑,周围有膜料物质呈放射状喷出,造成膜层的严重破坏,见图 2D。

3.2 膜层损伤过程分析

用较低能量(远低于损伤阈值)对 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 高反膜和 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 增透膜三种膜层按逐渐递增的方式连续照射(R-ON-1),图 3(a)是三种膜层在激光照射过程中对 He-Ne 激光的散射强度变化。在散射光强度明显增加的能量下,膜层也发生损坏,在显微镜下可以看到明显的损坏斑,在损坏后散射光强度的降低是由于照射点膜层被彻底剥掉造成的。几乎每一实验点在损坏前的较低能量下都会伴随多次的微弱闪光,但在普通显微镜下并没有明显的痕迹,也没有影响膜层的透射或反射。多次实验发现,对相同的镜片,不仅损伤阈值相同,发

表 3 不同工艺制备的薄膜在白宝石基底上的弱吸收

Table 3 The weak absorption of thin films on sapphire coated by different techniques

No.	Substrate	Type of film	Technique	Sign of thermal-optical	Absorption
0	sapphire(sample)	Absorb	Ion sputtering	1.4×10^{-4}	0.996
1	sapphire	AR	Ion sputtering	1.1×10^{-7}	7.8×10^{-4}
2	sapphire	AR	EG	—	—
3	sapphire	TiO ₂	EG	—	—

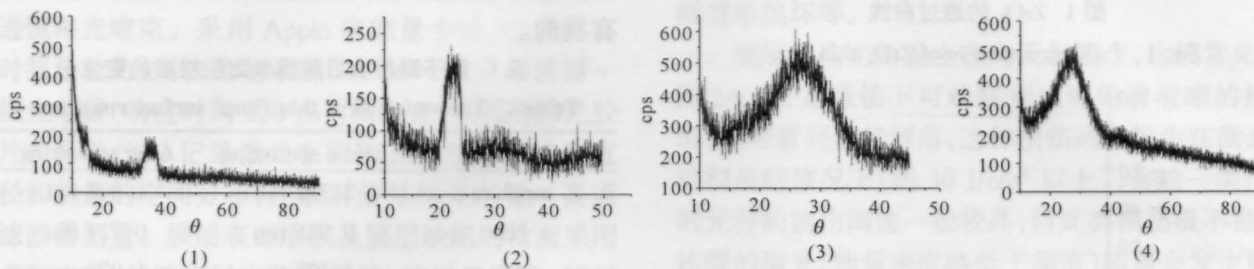


图 5 X 射线衍射结构图

Fig.5 The diagram of thin films' structure under XRD

从表中数据可以看出,在离子溅射条件下制备的薄膜,不论是单层膜还是多层膜,均有较大的吸收,一般在 10^{-4} 量级左右,而电子枪制备的薄膜吸收十分微弱,超出了设备的测量精度,无法给出结果,与前者相比,可以忽略不计。对于溅射所得的增透膜来说,吸收这么大,已经不符合强激光的使用条件。因此,离子束溅射对薄膜吸收的减少是没有帮助的。

3.4 薄膜结构的测试和分析

对于这些薄膜,膜层厚度一般在几百个纳米,采用大角度 X 射线衍射就可以反映出薄膜的结构。图 5 给出了这些样品的测量曲线,图中横坐标为入射角,纵坐标为强度。在这四块样品中,(1),(3)是离子溅射的,(2),(4)是电子枪蒸镀的,(1),(2)是在白宝石基底镀的增透膜,(3),(4)是在 K9 玻璃基底上镀的氧化钛单层膜。从图中可以看到,这些曲线形状大同小异,在 30° 附近有较大的突起,但并不尖锐,是非晶态的特征,没有多晶现象,表明两种工艺尚未对薄膜的结构有重要的改变。离子溅射是在常温下进行的,能量高也仅只是使薄膜表面形貌有变化;电子枪能量低,在基底加热的条件下,也没有使薄膜结构形成多晶态。

4 结 论

总结上述结果,可以看出,离子溅射制备薄膜时

有以下几个特点:

- 1) 提高薄膜材料的折射率,使其更接近于块状材料;
- 2) 改善薄膜表面形貌,降低散射损耗;
- 3) 离子溅射尚不能使薄膜的微结构发生重大改变;
- 4) 所得薄膜吸收较大,这对于强激光薄膜来说是十分不利的,因为薄膜的破坏及损伤大部分原因是由吸收所引起的;
- 5) 离子溅射的蒸镀速率非常慢,每秒百分之几纳米,镀膜时间长,导致成本提高。

尽管离子溅射镀膜工艺的优点突出,但由于其吸收较大,尚无法在高功率激光薄膜的制备中广泛应用,但如对薄膜的吸收要求不予考虑,或者只为增加薄膜的牢固性,则离子溅射技术是十分有吸引力的。

参 考 文 献

- 1 R. R. Willey. Practical design and production of optical thin films. New York: Marcel Dekker, Inc., 1996. 109
- 2 光学薄膜. 固体激光技术基础丛书之四. 上海: 上海人民出版社, 1976. 79
- 3 H. K. 普尔克尔. 玻璃镀膜. 北京: 科学出版社, 1988. 365
- 4 王英剑, 胡海洋等. 高反射硅镜弱吸收的研究. 中国激光, 2001, A28(10): 937~940
- 5 Hu Haiyang, Fan Zhengxiu *et al.*. Measuring weak absorptance of thin film coatings by surface thermal lensing technique. *Laser Physics*, 2000, 10(2): 633~639