

文章编号: 0258-7025(2004)11-1356-05

# 电子束蒸发沉积工艺条件对 $ZrO_2$ 薄膜性能的影响

占美琼, 张东平, 贺洪波, 邵建达, 范正修

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘要** 在电子束蒸发沉积制备  $ZrO_2$  薄膜的过程中, 采用石英晶体振荡法监控膜厚和沉积速率。用 NKD7000 分光光度计测量了  $ZrO_2$  薄膜的折射率和膜厚, 用原子力显微镜分别观测了不同工作气压和沉积速率下薄膜的表面形貌、均方根粗糙度。结果表明, 随着工作气压的升高, 膜层的结构变疏松, 薄膜的折射率和均方根粗糙度都随之减小。随着沉积速率的增大, 膜层的结构变致密, 薄膜的折射率和均方根粗糙度都随之增大。并且从工具因子(TF)的角度得到了证实。实际镀膜过程中应该根据激光薄膜的应用需要选用合适的工艺条件, 在允许的均方根粗糙度范围内提高膜层的结构致密性和折射率。

**关键词** 薄膜;  $ZrO_2$  薄膜; 工作气压; 沉积速率; 石英晶体振荡法

**中图分类号** O 484.4 **文献标识码** A

## Influence of Process Conditions on Properties of $ZrO_2$ Coatings Prepared by Electron Beam Evaporation

ZHAN Mei-qiong, ZHANG Dong-ping, HE Hong-bo, SHAO Jian-da, FAN Zheng-xiu  
(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

**Abstract**  $ZrO_2$  coatings were prepared by electron beam evaporation, while coating thickness and deposition rate were monitored and demonstrated by quartz crystal oscillation. The refractive index and thickness of  $ZrO_2$  coatings were measured by NKD7000 spectrophotometer. The surface morphology and root-mean-square (RMS) roughness had been characterized by atomic force microscopy (AFM). It was found that the refractive index and RMS roughness were decreasing as the working pressure was increasing; the refractive index and RMS roughness were also increasing as a result of increasing deposition rate. Which were agreed with the results of tooling factor. Proper process conditions had to be used in order to get optical coatings with better structures under proper RMS roughness.

**Key words** thin films;  $ZrO_2$  coatings; working pressure; deposition rate; quartz crystal oscillation

### 1 引 言

$ZrO_2$  是一种最常用的光学薄膜材料<sup>[1]</sup>, 它具有高折射率、良好的化学稳定性, 以及在非晶状态下良好的透光性<sup>[2]</sup>。沉积过程中不同的工艺参数对  $ZrO_2$  薄膜的性质有重要的影响。

目前常规光学薄膜生产与制备过程中厚度的实时监控, 大都采用光电值法。光电信号强度的指示受多种因素的干扰, 所以这种方法控制极薄的薄

膜或非规整膜系很难保证控制精度, 而石英晶体振荡法可以方便地监控规整膜系和非规整膜系, 该方法控制膜厚具有使用简便、灵敏度高的优点, 控制精度能达到 0.1 nm 的数量级。通过针对其在电子束蒸发沉积工艺中的应用研究, 实际镀膜过程中可以根据需要选用合适的工艺条件, 有望在高性能激光薄膜的生产制备中得到推广应用。

本文分析了工作气压和沉积速率等工艺条件对  $ZrO_2$  薄膜折射率、膜层致密性的影响。并从工具因

收稿日期: 2003-07-07; 收到修改稿日期: 2003-10-23

作者简介: 占美琼(1978—), 女, 湖北人, 中国科学院上海光学精密机械研究所博士研究生, 主要从事膜厚监控和高功率激光薄膜的研究。E-mail: hbmzmq@mail.siom.ac.cn

子(TF)的角度发现了相吻合的现象。

## 2 实 验

### 2.1 薄膜制备

实验采用北京真空仪器厂生产的 ZZSX-800F 真空镀膜机和美国 Telemark 公司生产的 Model 860 石英晶控仪,该晶控仪可以实时显示并监控膜厚值和蒸发速率(精度分别为 0.1 nm 和 0.01 nm/s)。石英晶振片周围有水冷系统,使其在较稳定的温度下工作以减小温度变化引起晶控仪显示膜厚  $d_0$  的误差,从而减小工具因子的系统误差。这就保证石英晶控仪能作薄膜厚度定标,对样品上实际沉积的膜厚  $d$  进行实时对比监控。工具因子根据公式  $TF = d/d_0$  计算得到。在  $d_0$  数值相等的情况下,即晶振片上沉积膜层的质量相同时,如果实际沉积的膜厚值  $d$  大则对应的膜层结构相对疏松。石英晶控仪与电子枪相连,到达预设的膜厚值处石英晶控仪自动关掉挡板。

基底材料为  $\phi 21.6$  mm 的 K9 玻璃基片。镀膜前先将基片放在丙酮中用超声波清洗,再用去离子水清洗。镀膜过程中本底真空均为  $2.5 \times 10^{-3}$  Pa,基片烘烤温度  $300^\circ\text{C}$ 。在分析真空度因素影响的试验中,沉积速率为 0.3 nm/s,充入氧气后的工作气压分别为  $2.5 \times 10^{-3}$ ,  $5.0 \times 10^{-3}$ ,  $7.0 \times 10^{-3}$ ,  $9.0 \times 10^{-3}$  和  $1.1 \times 10^{-2}$  Pa;在分析沉积速率因素影响的试验中,工作气压为  $5.0 \times 10^{-3}$  Pa,沉积速率分别为 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 和 0.6 nm/s。

### 2.2 薄膜性能测试

用英国 Aquila 公司研制的 NKD7000 光学常数测量仪测量  $ZrO_2$  薄膜的折射率  $n$  和膜厚  $d$ ,用美国 Digital Instruments 公司生产的 Dimension 3000 原子力显微镜观测薄膜的表面形貌和均方根粗糙度。

## 3 实验结果及分析

### 3.1 工作气压对 $ZrO_2$ 薄膜的折射率和表面形貌的影响

工作气压对薄膜性能的影响主要有三个方面:首先是气相碰撞使蒸发分子动能变化;其次是分子平均自由程影响气体碰撞几率导致气孔率缺陷的变化;再次是蒸发分子与杂质气体分子之间的化学反应。

折射率(波长为 1300 nm)随工作气压的变化规

律如图 1 所示,从图中可以看出随工作气压的升高薄膜的折射率减小。当工作气压较低时,蒸发的膜料分子在向基片运输的过程中与其他分子碰撞的机会就较小,到达基片的膜料分子的动能就较大,同时膜层中杂质气体分子的含量也较少,膜层较致密,折射率也较大。反之,工作气压升高,由于碰撞几率增大,气孔率高,膜层变得疏松,折射率减小。

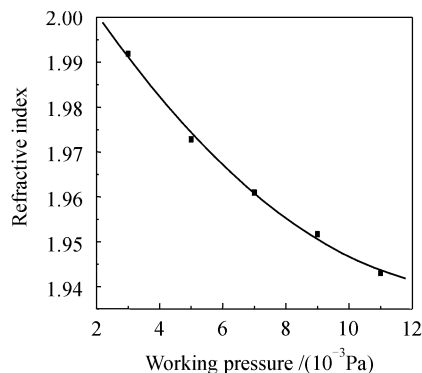


图 1 折射率与工作气压的关系

Fig. 1 Influence of working pressure on refractive index

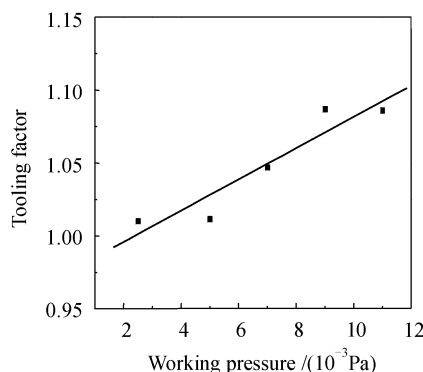


图 2 工具因子与工作气压的关系

Fig. 2 Influence of working pressure on tooling factor

工具因子的变化规律见图 2,表明工具因子随工作气压的升高总体趋势增大。从工具因子的计算公式可以知道,当显示厚度  $d_0$  监控一致时,工具因子较小,意味着薄膜的实际厚度  $d$  也较小,也就是薄膜较致密,这与图 1 的实验结果完全一致。

图 3 是不同工作气压下  $ZrO_2$  薄膜的表面形貌。从图 3 可以看出随着工作气压的增大膜层表面起伏减小。不同工作气压下均方根粗糙度的变化如表 1 所示,可以看出随着工作气压的增大,均方根粗糙度随之减小。

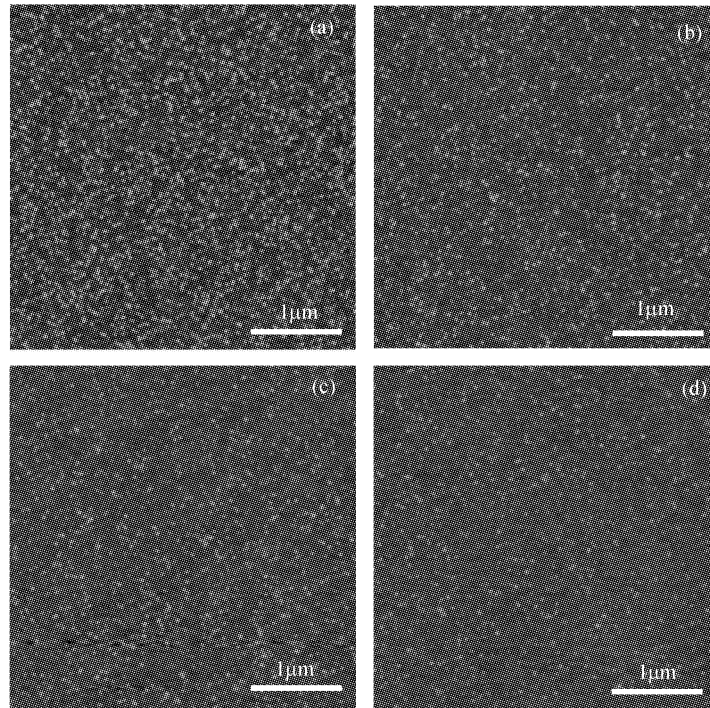
图 3 不同工作气压下  $ZrO_2$  薄膜的表面形貌

Fig. 3 Surface morphology of  $ZrO_2$  coatings under different working pressures  
 (a)  $P = 2.5 \times 10^{-3}$  Pa; (b)  $P = 7.0 \times 10^{-3}$  Pa; (c)  $P = 9.0 \times 10^{-3}$  Pa; (d)  $P = 1.1 \times 10^{-2}$  Pa

表 1 不同工作气压下  $ZrO_2$  薄膜的均方根粗糙度Table 1 RMS roughness of  $ZrO_2$  coatings under different working pressures

Working pressure /Pa	$2.5 \times 10^{-3}$	$7.0 \times 10^{-3}$	$9.0 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-2}$
RMS roughness /nm	3.010	2.244	1.973	1.562

### 3.2 沉积速率对 $ZrO_2$ 薄膜折射率和表面形貌的影响

折射率(波长为 1300 nm)随沉积速率的变化规律如图 4 所示,其结果表明折射率随沉积速率的增大而增大。当沉积速率(0.1 nm/s)较小时,由于沉

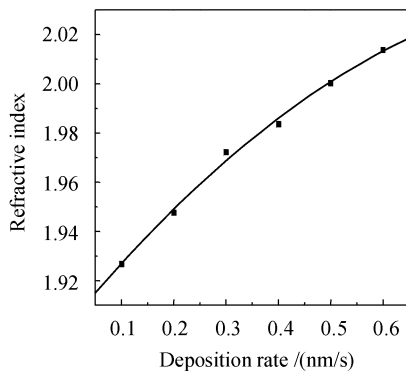


图 4 折射率与沉积速率的关系

Fig. 4 Influence of deposition rates on refractive index

积粒子能量低,薄膜的成核密度也较低,而且反蒸发严重,膜层结构松散,折射率比较小。随着沉积速率增加到 0.4 和 0.5 nm/s,单位时间内到达基片表面的气相原子增多,薄膜的成核速率增大;同时由于沉积速率的增大,到达基片表面的粒子具有较高的能

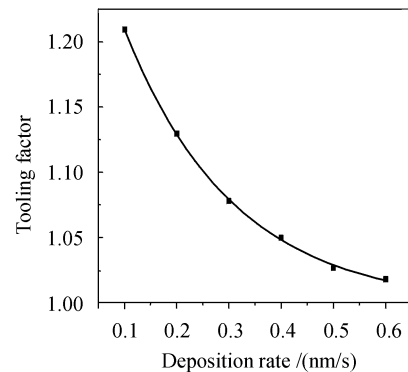


图 5 工具因子与沉积速率的关系

Fig. 5 Influence of deposition rates on tooling factor

量,表面活动能力较强,能够进行充分的扩散<sup>[3]</sup>和反应,薄膜晶粒变细,结构较致密,同时提高沉积速率会减少膜层中气体分子的含量,气孔率低,相应地使折射率增大。当沉积速率再进一步增加到 0.6 nm/s 时,单位时间内到达表面的粒子数增多,并且粒子大多就地沉积,晶粒比表面积增大<sup>[4]</sup>,膜层结构更致密,折射率也较大。

工具因子随沉积速率的变化规律如图 5 所示,不难发现工具因子随沉积速率的增大而减小。从工具因子的计算公式可以知道,当监控厚度都为  $d_0$

时,工具因子较小,则意味着薄膜的实际厚度  $d$  也较小,也就是薄膜较致密,折射率增大,这与图 4 的实验结果一致。

图 6 是不同沉积速率下  $ZrO_2$  薄膜的表面形貌,可以看出随着沉积速率的增大薄膜表面起伏也变大。表 2 给出了不同沉积速率下  $ZrO_2$  薄膜的均方根粗糙度。从表中看出随着沉积速率的增大,薄膜的均方根粗糙度随之增大。当沉积速率为 0.6 nm/s 时,薄膜的均方根粗糙度超过了 5 nm。

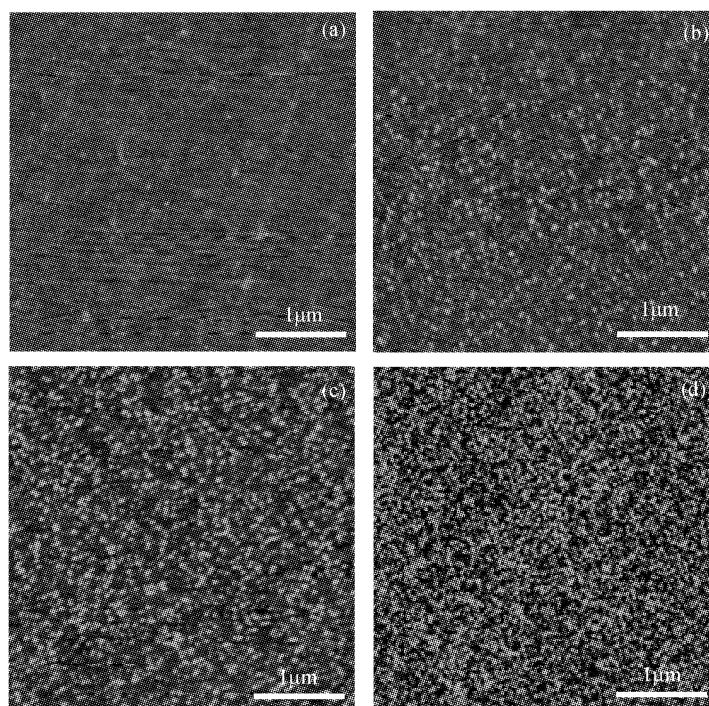


图 6 不同沉积速率下  $ZrO_2$  薄膜的表面形貌

Fig. 6 Surface morphology of  $ZrO_2$  coatings under different deposition rates  
(a) rate=0.1 nm/s; (b) rate=0.3 nm/s; (c) rate=0.4 nm/s; (d) rate=0.6 nm/s

表 2 不同沉积速率下  $ZrO_2$  薄膜的均方根粗糙度

Table 2 RMS roughness of  $ZrO_2$  coatings under different deposition rates

Deposition rate / (nm/s)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6
RMS roughness / nm	1.412	1.606	2.724	3.352	5.572

### 3.3 讨论

在常规激光薄膜的实际应用中,人们往往希望获得较致密的膜层以避免中心波长的漂移或由于缺陷、气孔率高而带来的激光损伤阈值下降。但在改进薄膜致密性的同时还必须考虑到薄膜表面粗糙度的变化,防止由于表面粗糙度太大导致薄膜损耗的增加。所以沉积速率和工作气压等工艺条件应根据

需要进行适当的选择<sup>[5]</sup>,才能得到高性能的薄膜以满足激光薄膜的实际需要。

## 4 结 论

本文的研究结果表明, $ZrO_2$  薄膜的折射率随工作气压的升高而减小,随沉积速率的增大而增大;膜层的结构致密性随着工作气压的降低以及沉积速率

的增大而增大;均方根粗糙度随工作气压的升高而减小,随沉积速率的增大而增大。因此实际镀膜过程中应该根据激光薄膜的应用需要选用合适的工艺条件,兼顾折射率、膜层致密性和均方根粗糙度的要求,在允许的均方根粗糙度范围内提高膜层的结构致密性和折射率。

### 参 考 文 献

- 1 Zhang Ninglin, Song Zhitang, Xing Su *et al.*. Investigations on the relations between crystal structure and electrical properties of ZrO<sub>2</sub> thin films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(4):345~348  
章宁琳,宋志棠,邢溯等. 准分子脉冲激光沉积法制备的ZrO<sub>2</sub>薄膜结构和电学性能的研究[J]. 中国激光, 2003, **30**(4):345~348
- 2 M. A. Fardad, M. Fallahi. Sol-gel multimode interference power splitters [J]. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 1999, **11**(6):697~699
- 3 L. Actuok. Thin Film Physics [M]. Beijing: Science Press, 1986. 68~112  
L. Actuok. 薄膜物理[M]. 北京:科学出版社, 1986. 68~112
- 4 Zhang Guobing, Hao Yilong, Tian Dayu *et al.*. Residual stress properties of polysilicon thin film [J]. *Chinese J. Semiconductors*, 1999, **20**(6):463~467  
张国炳,郝一龙,田大字等. 多晶硅薄膜应力特性研究[J]. 半导体学报, 1999, **20**(6):463~467
- 5 Shin-Pon Ju, Cheng-I Weng, Jee-Gong Chang *et al.*. A molecular dynamics study of deposition rate dependence of film morphology in the sputtering process [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, **149**(2~3):135~142



## 《中国激光》关键词推荐表

为了使作者在撰写论文时更准确地选择第一关键词,本刊特推荐以下学科名称,供作者选用:

大气与海洋光学(atmospheric and ocean optics)  
 衍射与光栅(diffraction and gratings)  
 光纤光学(fiber optics)  
 光通信(optical communication)  
 傅里叶光学与光信号处理(fourier optics and optical signal processing)  
 几何光学(geometrical optics)  
 导波光学(集成光学)(guided wave optics( integrated optics))  
 全息(holography)  
 图像处理(image processing)  
 成像系统(imaging systems)  
 仪器,测量与计量(instrumentation, measurement and metrology)  
 激光器(lasers)  
 激光物理(laser physics)  
 激光技术(laser technique)  
 激光光学(laser optics)  
 材料(materials)  
 医用光学与生物技术(medical optics and biotechnology)  
 显微(microscopy)  
 非线性光学(nonlinear optics)  
 光数据存储(optical data storage)  
 光学设计与制造(optical design and fabrication)  
 光学器件(optical devices)  
 光电子学(optoelectronics)  
 量子光学(quantum optics)  
 遥感(remote sensing)  
 散射(scattering)  
 光谱学(spectroscopy)  
 薄膜(thin films)  
 超快光学(ultrafast optics)  
 X射线光学(X-ray optics)