

文章编号: 0258-7025(2006)12-1680-04

铬过渡层对银膜光学性质及附着力的影响

孙喜莲^{1,2}, 邵建达¹

(¹ 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800; ² 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 研究了在玻璃基底上采用不同厚度的铬膜作过渡层,对银膜的光学性质及其附着力的影响。光谱测量结果表明,随着铬膜层厚度的增加,银膜的反射率先增大后减小。与直接镀在玻璃基底上的银膜的反射率相比,铬膜层厚度为 8~14 nm 时,银膜的反射率较低;铬膜层厚度为 17~21 nm 时,银膜的反射率得到提高,其中铬膜厚度为 17 nm 时,银膜的反射率最高;继续增加铬膜层的厚度,银膜的反射率又降低,说明采用一定厚度的铬膜作过渡层可以提高银膜的反射率。X 射线衍射(XRD)结构分析表明,一定厚度的铬膜改善了银膜的结晶程度,使薄膜的晶粒度增大,晶界散射及缺陷减少,从而使应变减小。剥落实验证明薄膜与玻璃基底之间的附着力也得到了提高。

关键词 薄膜;银膜;微结构;光学性质;附着力

中图分类号 O 484.4 文献标识码 A

Effect of Cr Interlayer on the Optical Properties and Adhesion of Ag Films

SUN Xi-lian^{1,2}, SHAO Jian-da¹

(¹ Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)
(² Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract Optical properties and adhesion of Ag films with Cr interlayer of different thickness on glass substrates were investigated by using spectrophotometer and X-ray diffraction (XRD). The spectra results showed that the reflectivity of Ag films increased with the thickness of Cr interlayer increasing from 8 to 17 nm and then decreased with increasing Cr film thickness to 24 nm. Compared with pure Ag films on glass substrates, the reflectivity of Ag films with 17~21 nm Cr interlayer was higher and that of Ag films with 8~14 nm and 24 nm Cr interlayer was lower. Thus, the reflectivity of Ag film can be promoted by introducing a certain thickness of Cr interlayer. The XRD analysis showed that with a certain thickness of Cr interlayer, the crystalline grains increased, intergranular defects and scattering decreased, and so the strain decreased. The adhesion was also improved by using the tape test method.

Key words thin films; Ag film; microstructure; optical properties; adhesion

1 引言

长期以来,银粒子由于其优良的光学性质而受到人们的关注。在所有的金属材料中,银对可见光和红外光的反射比最高(对可见光的反射比达 0.95 左右,对红外光的反射比可达 0.99),极易蒸发,且中性好,偏振效应最小。因此,银是可见光和近红外光区的重要光学材料。另外,银膜还具有电子传导快、电阻率小、易制备等优点,在微电子器件、光电子器

件、太阳能利用方面有着广泛的应用^[1]。例如液晶显示(LCD)、等离子显示板(PDP)及真空荧光显示(VFD),汽车挡风玻璃的除霜器及接收无限电波的天线也都是采用在玻璃基体上形成银导电膜^[2]。但是,由于银与玻璃基底之间的附着力比较差,在一些特殊的气氛中易被腐蚀而脱落,从而影响了其使用性能。为此,常采用在基底与膜系之间预镀过渡层^[3]来减少界面物理性质的突变,提高结合强度。

收稿日期:2006-01-11;收到修改稿日期:2006-03-23

作者简介:孙喜莲(1978—),女,山西运城人,中国科学院上海光学精密机械研究所博士研究生,主要从事宽角度宽广谱高反射膜的研究。E-mail: xiliansun@mail.siom.ac.cn

导师简介:邵建达(1965—),男,中国科学院上海光学精密机械研究所研究员,博士生导师,主要从事软 X 射线膜的研究。E-mail: jdashao@opfilm.com

Aoshima^[4], Alford^[5] 等分别采用了 Ag-Pd 合金, Ag-Ti 双层膜或合金来改善银膜的使用性能。Xu 等^[6]曾采用铬膜作为银膜与玻璃基底之间的过渡层,取得了一定的好结果,但未对其进行过系统的研究。Liu 等^[7]也做过相关方面的工作,但是未对银膜进行研究。本文在玻璃基底与银膜之间引入一系列不同厚度的过渡层铬膜,研究过渡层厚度对银膜的微结构、光学性质及膜基之间附着力的影响。结果将有利于优化工艺,提高银膜的使用性能。

2 实 验

2.1 样品制备

样品 1 是采用直流磁控溅射直接在基底上沉积的一定厚度的银膜,样品 2~7 亦采用直流溅射先沉

积铬膜,然后沉积与样品 1 相同厚度的银膜。其中铬的沉积时间分别为 5 min, 7 min, 9 min, 11 min, 13 min 和 15 min, 对应的膜厚分别为 8 nm, 11 nm, 14 nm, 17 nm, 21 nm 和 24 nm。真空室的本底真空度为 1.9×10^{-3} Pa。所用铬靶的纯度为 99.99%, 银靶的纯度为 99.999%, 铬靶直径为 80 mm, 厚度为 4 mm, 银靶直径为 80 mm, 厚度都为 3 mm。基底采用厚度为 3 mm, 直径为 30 mm 的 K9 玻璃, 其清洗采用有机溶剂擦洗法, 镀膜时基片温度为室温。基片直接放在靶材上方转动, 与靶材的距离约为 140 mm。为保证镀膜的均匀性, 所有基片都放在相同的位置, 夹具转速为 10 r/min。厚度控制采用时间监控法。沉积过程以挡板的开启为标志。工作气体为氩气(Ar), 氩气标定纯度为 99.99%。铬膜和银膜的沉积条件如表 1 所示。

表 1 铬膜和银膜的镀膜工艺参数

Table 1 Parameters of Cr and Ag coating

Films	Deposition method	Working pressure /Pa	Sputtering current /A	Deposition time /min	Film thickness /nm
Cr	DC	0.3	0.15	5~15	8~24
Ag	DC	0.6	0.10	30	115

2.2 样品测试

利用 Lambda-900 分光光度计对所制备的薄膜样品以波长为 420~680 nm 范围的垂直入射光测量了反射率。Lambda-900 分光光度计噪声在 500 nm 处小于 0.00005, 稳定性小于 0.0007 A/h, 波长精度小于 0.08 nm, 衰减小于 0.001 A, 杂散光小于 0.00008% T, 光度计精度小于 0.002 ABS。

采用总积分散射仪^[8]测量了薄膜样品表面的总积分散射(TIS)分布, 根据标量散射理论得到了样品的表面均方根(RMS)粗糙度。采用 MXP18AHF 型 X 射线衍射仪, 在 CuK_α 辐射条件下, 对所制备的薄膜样品的微结构和应力进行了测试分析。扫描方式为连续扫描, 步宽为 0.02°。用剥落实验推测了薄膜与基底之间的附着力。

3 结果与讨论

3.1 薄膜的光学性质

图 1 为 K9 玻璃基底上直接镀银膜和以不同厚度铬膜为过渡层的银膜的反射率曲线。表 2 给出了波长为 550 nm 处的各银膜样品的反射率随铬膜层厚度的变化关系。从图 1 及表 2 可以看出, 引入过

渡层后, 银膜的反射率发生了变化。即随着铬膜层厚度的增加, 银膜的反射率先增大后减小。与样品 1 的反射率相比, 当铬膜为 8~14 nm 时, 银膜的反射率较低, 当铬膜厚度为 17~21 nm 时, 银膜的反射率提高, 其中铬膜厚度为 17 nm 时, 银膜的反射率最高, 而继续增加铬膜层的厚度, 银膜的反射率降低。也就是说, 一定厚度的铬膜作过渡层时, 可以明显提高银膜的反射率。

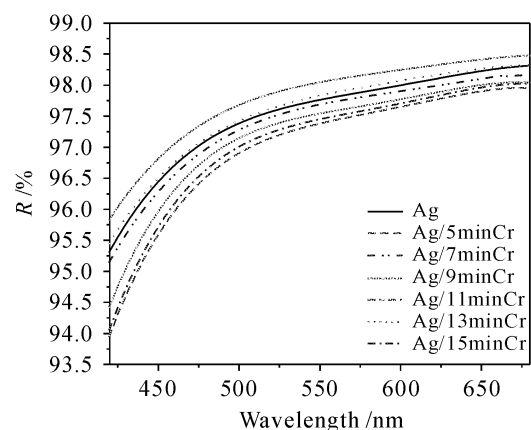


图 1 Ag/glass 和 Ag/Cr/glass 样品的反射率曲线
Fig. 1 Reflectance of Ag/glass and Ag/Cr/glass samples

表 2 波长为 550 nm 处不同厚度铬膜为过渡层的银膜的反射率

Table 2 Reflectances of Ag films with different thickness of Cr film interlayer at 550 nm

Deposition time of Cr /min	0	5	7	9	11	13	15
Cr film thickness /nm	0	8	11	14	17	21	24
Reflectance /%	97.76	97.38	97.45	97.54	98.05	97.83	97.69

表 3 各样品的表面均方根粗糙度

Table 3 RMS of silver samples

Samples	1	2	3	4	5	6	7
Film stacks	Ag	Ag/5 min Cr	Ag/7 min Cr	Ag/9 min Cr	Ag/11 min Cr	Ag/13 min Cr	Ag/15 min Cr
TIS /($\times 10^{-4}$)	3.67	3.96	3.08	3.23	2.93	3.02	3.08
RMS /nm	0.975	1.014	0.895	0.915	0.871	0.884	0.895

表 3 给出了各样品的表面均方根粗糙度。可以看出引入铬过渡层后,除了样品 2 的表面粗糙度稍大于样品 1 的表面粗糙度外,其他银膜样品的表面粗糙度都减小,其中以样品 5 的表面粗糙度最小,继续增加铬膜层的厚度,银膜的表面粗糙度增大。这是由于金属铬与玻璃表面形成化学键,在玻璃基底上预先镀上一定厚度的铬膜,会改善基底的表面粗糙度^[9],但若继续增加铬膜的厚度,反而又会导致表面粗糙度的增大^[7]。通过比较薄膜的反射率与其表面粗糙度可以发现,二者随铬膜层厚度的变化规律比较相似,但不完全相同。由此可以推知,薄膜的表面粗糙度不是影响薄膜反射率的唯一因素,铬粒子扩散也是影响薄膜反射率的一个重要因素。样品 2~4 的反射率比样品 1 的反射率低,是因为铬膜厚度较薄、不连续,表面的铬粒子的活性比较大,向银层中扩散,影响了银膜的反射率。当铬膜厚度由 21 nm 增至 24 nm 时,银膜的反射率下降,是因为继续增加铬膜的厚度,其表面粗糙度增大,铬粒子的活性又增强,向银层中扩散,导致银膜的反射率又降低。

3.2 薄膜的微结构

图 2 给出了各银膜样品的 X 射线衍射(XRD)谱图。由图 2 可知,所制备的各银膜样品中均未出现铬的衍射峰。和银粉末的标准图谱相比,各样品均呈多晶结构,晶体结构为面心立方。在 $30^\circ \sim 80^\circ$ 范围内,银膜主要有 4 个特征峰,分别为(111), (200), (220), (311) 4 个晶面产生的峰。晶粒的择优取向都为(111),这是因为(111)取向的能量最小。样品 2~7 中银的(111)晶向的衍射峰半高宽先减小后增大,其强度先逐渐增大后又减小,其中样品 5 中的衍射峰为最强。和样品 1 相比,17 nm 厚的铬膜作

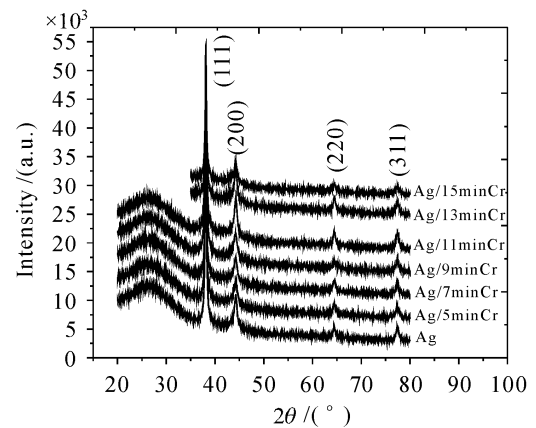


图 2 银膜样品的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD pattern of Ag samples

过渡层时,银的衍射峰强度最强,即结晶程度最大。

利用谢乐(Scherrer)公式^[10],晶粒直径为

$$D = k\lambda / (\beta \cos\theta), \quad (1)$$

其中 k 取 0.9, $\lambda = 0.154056$ nm, β 为峰的半高宽, θ 为衍射角。由图 2 可分别计算不同厚度银膜的晶粒度。由

$$2d \sin\theta = \lambda \text{CuK}\alpha \quad (2)$$

可计算晶面间距。相关计算结果列入表 4。

表 4 X 射线衍射测量得到的薄膜结构参数

Table 4 Parameters of film structure determined by XRD

Samples	Peak position /($^\circ$)	FWHM /($^\circ$)	Grain size /nm	Interplanar distance /nm
Ag	38.075	0.415	20.2	0.2363
Ag/5 min Cr	38.081	0.585	14.4	0.2362
Ag/7 min Cr	38.086	0.525	16.0	0.2362
Ag/9 min Cr	38.077	0.459	18.3	0.2362
Ag/11 min Cr	38.087	0.407	20.6	0.2362
Ag/13 min Cr	38.087	0.448	18.7	0.2362
Ag/15 min Cr	38.084	0.473	17.8	0.2362

由表 4 的计算结果可以看出,随着铬膜层厚度的增加,银晶粒尺寸先增大后减小,即当铬膜的厚度由 8 nm 增加到 24 nm 时,银的晶粒尺寸由 14.4 nm 增大到 20.6 nm,而后再减小到 17.8 nm。和样品 1 的晶粒尺寸 20.2 nm 相比,样品 5 的晶粒尺寸要大 0.4 nm。此变化规律与银膜的反射率随铬膜层厚度的变化规律相似。也就是说,银膜的反射率与银晶粒尺寸之间存在相关性,晶粒长大,减少了晶界及缺陷,使得晶界散射减小,因而薄膜的反射率增大。

与银粉末的标准晶面间距 ($d = 0.23592 \text{ nm}$) 相比,样品 1~7 的晶面间距都偏大,但相差不大,说明溅射所制备的银膜样品中都存在一定的压应力,但不大。由于样品都是在室温下制备的,所以残余应力主要表现为内应力。通过比较发现,引入铬膜层后,银的晶面间距有所减小,但不明显,说明铬膜对银的微结构没有显著影响。

3.3 薄膜的附着力

薄膜附着性的来源有范德瓦尔斯力、扩散附着、机械锁合、静电引力、化学键力等^[11],溅射膜与基体间的界面为类扩散界面,其附着性主要来源于扩散附着和机械锁合,这是由于溅射时具有一定能量的成膜粒子进入基体造成的。如果膜与基体间发生化学反应,化学键力对附着性也有较大作用。由于银膜与玻璃之间的键合力小于玻璃内部的结合力,所以扩散进入玻璃内的金属银微粒仍是以银原子的形式存在^[12],结果银膜很容易从玻璃基底上脱落。而若在玻璃基底上预先溅镀一层铬膜后,由于铬原子与玻璃之间的键合力要大,它易于氧化,与玻璃表面形成化学键,同时铬与银互扩散,结合良好,增强了银膜与基底之间的附着力。

对薄膜附着力的检测采用了剥落实验^[13],用 Scotch 3M 胶带覆在薄膜上,然后观察剥离后薄膜是残留在基片上还是从基片上被剥落,由此可以推断附着力的多少。实验结果表明,样品 1 经过 3 次就剥落了,而样品 2 与样品 3 经过 30 次剥落,样品 4~7 都经过了 50 次还未剥落,说明在玻璃基底上预先镀制一定厚度的过渡层铬膜,确实增强了银膜与基底之间的附着力。

4 结 论

研究表明,在银膜与玻璃基底之间加镀一定厚度的过渡层铬膜,可以减小薄膜的表面均方根粗糙度,提高薄膜的反射率。通过微结构分析表明,

一定厚度的铬膜能够改善银膜的结晶程度,使其峰宽变窄,衍射峰增强,晶粒度增大,减少了晶界散射及缺陷,从而使得薄膜的应变减小。薄膜的剥落实验表明,引入过渡层铬膜后,增强了银膜与玻璃基底之间的附着力。

参 考 文 献

- 1 Wu Guifang, Song Xueping, Yang Chenghao *et al.*. Effect of annealing temperature on the stress and properties of sputtering Ag films on Si wafers [J]. *Journal of Functional Materials Contents*, 2003, **34**(6):682~684
吴桂芳,宋学萍,杨成浩等. 退火温度对硅基上溅射银膜微结构和应力的影响[J]. *功能材料*, 2003, **34**(6):682~684
- 2 Wei Qunyan, Li Xiangqun, Yu Shougeng. Microscopic analysis about sintering process of silver film on the glass substrate [J]. *Precious Metals*, 2001, **22**(3):5~8
韦群燕,李向群,俞守耕. 银膜在玻璃基底上烧结过程微观结构分析[J]. *贵金属*, 2001, **22**(3):5~8
- 3 Tan Tianya, Huang Jianbin, Zhan Meiqiong *et al.*. The design and error analysis of 1064 nm, 532 nm frequency-doubled antireflection coating for LBO [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(2):242~247
谭天亚,黄建兵,占美琼等. LBO 晶体上 1064 nm, 532 nm 二倍频增透膜的设计与误差分析[J]. *中国激光*, 2006, **33**(2):242~247
- 4 Yuki Aoshima, Masami Miyazaki, Kazuo Sato *et al.*. Development of silver-based multilayer coating electrodes with low resistance for use in flat panel displays [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39**(Part 1, 8):4884~4889
- 5 T. L. Alford, Danial Adams, T. Laursen *et al.*. Encapsulation of Ag films on SiO₂ by Ti reactions using Ag-Ti alloy/bilayer structures and an NH₃ ambient [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(23):3251~3253
- 6 Xueke Xu, Zhaosheng Tang, Zhengxiu Fan *et al.*. Effect of chromium intermediate layer on properties of silver coatings [J]. *Opt. Eng.*, 2004, **43**(4):971~974
- 7 Chian Liu, J. Erdmann, A. Macrander. In situ spectroscopic ellipsometry as a surface-sensitive tool to probe thin film growth [J]. *Thin Solid Films*, 1999, **355~356**:41~48
- 8 Hou Haihong, Hong Ruijin, Zhang Dongping *et al.*. Total integrated scatterometer for measuring the microroughness of optical thin films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(9):1258~1261
侯海虹,洪瑞金,张东平等. 测量薄膜微粗糙度的总积分散射仪[J]. *中国激光*, 2005, **32**(9):1258~1261
- 9 Shao Jianda, Fan Zhengxiu, Yi Kui *et al.*. The roughness of the very thin Si films [J]. *Chinese J. Lasers*, 1996, **A23**(9):801~805
邵建达,范正修,易葵等. 薄 Si 膜对基底表面粗糙度的影响[J]. *中国激光*, 1996, **A23**(9):801~805
- 10 Fan Xiong. X-ray Metallurgy [M]. Beijing: China Machine Press, 1996
范雄. X 射线金属学[M]. 北京:机械工业出版社, 1996
- 11 Xie Zhiwei, Meng Jilong, Wang Guoqing. Interfaces and adhesion in physical vapor deposition films [J]. *Vacuum Science and Technology*, 2001, **21**(3):203~209
谢致薇,蒙继龙,王国庆. 物理气相沉积薄膜的界面与附着力[J]. *真空科学与技术*, 2001, **21**(3):203~209
- 12 Faquan Cheng, Jiping Hu. Analysis of Al/glass and Ag/glass mirror films [J]. *Solar Energy Materials*, 1998, **18**:83~86
- 13 Tian Qiubo, Liu Delin. Handbook of Film Science and Technology [M]. Beijing: China Machine Press, 1991
田秋波,刘德霖. 薄膜科学与技术手册[M]. 北京:机械工业出版社, 1991