

文章编号: 0258-7025(2009)05-1200-05

# 不同退火过程对紫外 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 多层膜性能的影响

袁景梅 贺洪波 易 葵 邵建达 范正修

(中国科学院上海光学精密机械研究所光学薄膜技术与研究发展中心, 上海 201800)

**摘要** 采用直升式和阶梯式加热法对电子束热蒸发镀制出的  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  多层膜进行了  $400\text{ }^\circ\text{C}$  的退火处理, 发现采用阶梯式加热法退火后多层膜在  $190\sim 300\text{ nm}$  范围内的峰值反射率均得到提高, 说明此种后处理方法可能会改善膜层在紫外波段的光学性能。再对  $\text{HfO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3$  的单层膜进行相应的退火处理, 发现退火后  $\text{HfO}_2$  膜层的物理厚度减小从而发生蓝移现象; 直升式退火使  $\text{Y}_2\text{O}_3$  膜层的折射率变小引起蓝移, 阶梯式退火使得  $\text{Y}_2\text{O}_3$  膜层的物理厚度减小引起蓝移。对退火前后样品的微结构进行 X 射线衍射 (XRD) 法测量发现, 退火可以使材料进行晶化, 并且采用直升式加热法后材料的结晶度更大, 从而膜内散射变大, 会引起膜层反射率的轻微降低。

**关键词** 薄膜; 光学薄膜; 紫外; 退火

中图分类号 O484.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL20093605.1200

## Effect of Annealing on $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Multilayer Thin Films

Yuan Jingmei He Hongbo Yi Kui Shao Jianda Fan Zhengxiu

(R&D Center for Optical Thin Film Coatings, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

**Abstract**  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ultraviolet multilayer thin films were annealed in air at  $400\text{ }^\circ\text{C}$  through different models; temperature rising linearly or step by step. It was found that the peak reflectances of all samples raised at  $190\sim 300\text{ nm}$  if the temperature was raised step by step. Corresponding single-layer thin films were annealed through the two different ways, the physical thickness of  $\text{HfO}_2$  layer reduced. If the temperature rised linearly, the refractive index of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  film reduced, which also resulting in blues shifting. If the temperature rised step by step, the wavelength would shift to shorter way because of the reduce of physical thickness. Microstructures of the films before and after annealing were characterized by X-ray diffraction (XRD), it showed that annealing could crystallized the materials. If the temperature rising linearly, bigger crystals would cause more scattering, then reduce the reflectance of the film.

**Key words** thin films; optical thin film; ultraviolet; anneal

## 1 引言

材料特性对膜层性能的影响很大<sup>[1]</sup>, 在小于  $300\text{ nm}$  的波段,  $\text{HfO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3$  是比较常用的高折射率氧化物膜材料, 而  $\text{SiO}_2$  以其优良的透光特性和机械特性, 成为人们优先考虑的低折射率材料, 国内外对此已经进行过大量的研究。由于多数膜层的柱状生长结构, 存在大量不均匀的毛细状空间, 人们已经认识到成膜后的退火工艺可以改变膜层的结构、机械、

光学和阈值等特性并进行了大量的退火试验研究<sup>[2~10]</sup>, 但主要集中于不同的退火温度和退火时间对膜层性能的影响。对不同的退火过程对膜层性能的影响, 尚未见到相关的报道。

实验表明小于  $300\text{ }^\circ\text{C}$  的退火温度对氧化物样品的光学常数和微结构都没有太大的影响, 而  $700\text{ }^\circ\text{C}$  以上的高温会引起膜层的裂缝,  $400\text{ }^\circ\text{C}$  是一个比较理想的退火温度<sup>[11~14]</sup>。本文分别采用直升式和阶

收稿日期: 2008-07-18; 收到修改稿日期: 2008-08-19

基金项目: 国家自然科学基金(60678004)资助项目。

作者简介: 袁景梅(1978—), 女, 博士研究生, 目前研究方向为紫外光学薄膜技术。E-mail: jmyuan@mail.siom.ac.cn

导师简介: 邵建达(1964—), 男, 研究员, 博士生导师, 目前研究方向为大尺寸高功率激光薄膜技术。

E-mail: jdshao@mail.shcnc.ac.cn

梯式加热法对电子束热蒸发法镀制出的  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  多层膜进行了退火处理,发现它们的光学性能在 190~300 nm 范围内发生了比较大的变化,其中采用阶梯式加热法退火后多层膜反射率均得到提高。对相应的高折射率氧化物材料  $\text{HfO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3$  的单层膜进行相应的退火处理,根据单层膜性能的变化解释了多层膜光学性能在不同退火方式下发生不同变化的原因,用 X 射线衍射仪 (XRD) 对退火前后样品的微观结构进行分析,计算了晶粒的大小,进一步解释了多层膜性能发生特定变化的微观原因。在实际紫外波段膜层镀制中,可以采用阶梯式升温退火的方式改善膜层性能。

## 2 样品制备与退火实验

所有薄膜样品均在北京真空仪器厂生产的 DMD-450 型光学镀膜机上制备,采用传统的电子束蒸发沉积技术。镀膜基片采用熔石英,原因是玻璃基底在退火过程中会有钠从基底扩散到膜层中,从而影响膜层的折射率。镀膜前对基片进行纯净水浸泡、超声波处理、乙醇乙醚混合液清洗以降低基片的缺陷污染。 $\text{HfO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$  的沉积参数如表 1 所示(材料纯度分别为  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{HfO}_2$  (99.99%),  $\text{SiO}_2$  (99.99%) )。

表 1 各种材料的沉积参数

Table 1 Deposition parameters for various evaporation materials

Material	Substrate temperature/ $^{\circ}\text{C}$	$P_{\text{base}}/\text{Pa}$	$P_{\text{work}}/\text{Pa}$	Deposition Rate/( $\text{nm}/\text{s}$ )
$\text{HfO}_2$	200	$3 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-3}$	0.293
$\text{Y}_2\text{O}_3$	335	$4 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$	0.593
$\text{SiO}_2$	200	$8 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-2}$	0.385

$P_{\text{base}}$  is base vacuum;  $P_{\text{work}}$  is working pressure.

对沉积后的样品分为两组进行退火实验,其中 A 组采用直升式加热退火,即将烘箱的热源直接设定在目标温度  $400^{\circ}\text{C}$ ,当样品温度达到  $400^{\circ}\text{C}$  后使其在烘箱内稳定 2 h,再关掉热源使样品温度降至常温。对 B 组样品采用阶梯式加热退火,即将烘箱的热源逐步设定在  $100^{\circ}\text{C}, 200^{\circ}\text{C}, 300^{\circ}\text{C}, 400^{\circ}\text{C}$ ,当样品温度达到设定温度后,分别稳定 2 h 再将热源的温度逐级提高,最后在  $400^{\circ}\text{C}$  稳定 2 h 后关掉烘箱热源,使样品温度降至常温。假定样品的升温过程是线性的,两种加热方法的差别可以由图 1 看出。

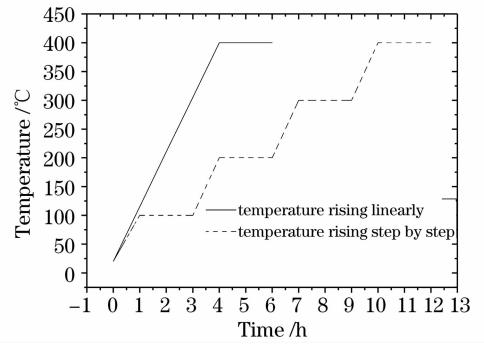


图 1 不同加热方式示意图

Fig.1 Different annealing procedures

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 膜层实验

#### 3.1.1 退火后多层膜反射率的变化

将  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  膜层在空气中进行不同过程的退

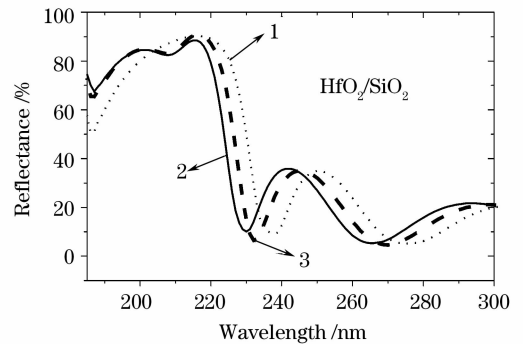


图 2  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  多层膜退火处理前后的反射率曲线  
Fig.2 Reflectance of  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  multilayer thin film before and after annealing

火处理后,反射率的变化如图 2 所示。其中曲线 1 表示原样品反射率曲线,曲线 2,3 分别表示将  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  多层膜在空气中采用直升式和阶梯式加热退火后膜层的反射率。可以看出,退火后膜层在小于 220 nm 的深紫外波段出现两个次峰。采用直升式加热退火后靠近 220 nm 的中心波长向短波方向移动了 8 nm,而峰值反射率有所降低,采用阶梯式加热退火后相同波段中心波长向短波方向移动了 5 nm,峰值反射率有所提高。说明采用阶梯式加热退火后样品的光学性能得到改善,原因可能是材料微结构特性的变化使得多层膜的吸收变小或者散射变小或者高低折射率材料的光学性能差异变大。

#### 3.1.2 $\text{HfO}_2$ 单层膜退火实验

对  $\text{HfO}_2$  单层膜分别采用直升式和阶梯式加热到  $400^{\circ}\text{C}$  退火处理后,测出其透射率变化曲线如图 3(a),(b) 所示。

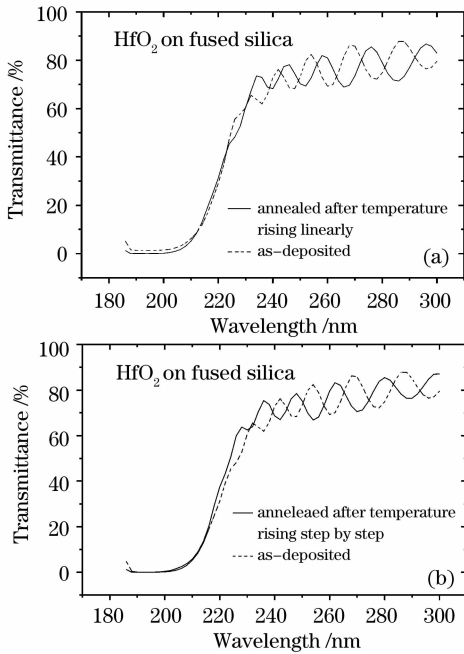


图3 沉积在石英基底上的  $\text{HfO}_2$  单层膜采用直升式方法 (a) 和阶梯式方法 (b) 加热到  $400\text{ }^\circ\text{C}$  进行退火后透射率的变化

Fig. 3 Transmittances of  $\text{HfO}_2$  single layer thin film annealed after temperature rising linearly (a) and after temperature rising step by step (b)

由图 3(a) 可以看出采用直升式加热法退火后材料的整体透射率曲线发生了比较明显的蓝移, 说明膜层的物理厚度减小了, 而峰值高度没有发生很大的变化, 从而折射率没有发生很大的变化, 所以是膜层的物理厚度减小了。在紫外波段膜层的透射率峰值出现升高, 说明膜层的消光系数有所降低。

由图 3(b) 可以看出采用阶梯式加热法退火后材料的整体变化趋势与直升式加热法退火后材料的变化趋势是相同的, 只是此法退火后在紫外波段  $225\text{ nm}$  处膜层的透射率出现明显的峰值, 说明材料的消光系数发生了比较大程度的下降。

### 3.1.3 退火前后膜层微结构变化

由 XDR 法测得的  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  多层膜退火前后结构的变化如图 4 所示。可以看到,  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  多层膜在退火后出现了明显的结晶情况, 这种从非晶态到晶态的微结构变化造成了  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  多层膜退火后在小于  $220\text{ nm}$  的深紫外波段出现两个反射率的次峰。从图 4 还可以看出出现的  $\text{HfO}_2$  晶粒, 多数属于  $a = 0.5285\text{ nm}$ ,  $b = 0.5181\text{ nm}$ ,  $c = 0.5115\text{ nm}$ ,  $\beta = 99.259$  的单斜晶系, 其对应的面指数都标明在图中。同时在采用直升式加热到  $400\text{ }^\circ\text{C}$  进行退火后的多层膜中出现了少量的  $a = 0.514\text{ nm}$ ,  $c =$

$0.525\text{ nm}$  的四方晶系结构的  $\text{HfO}_2$  晶粒。

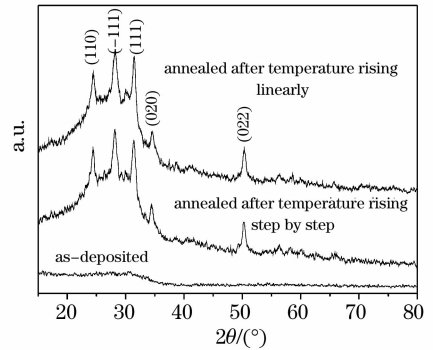


图4  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  多层膜退火处理后结构的变化  
Fig. 4 Microstructure of  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  multilayer before and after annealing

由公式  $D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$  可以求出晶粒的大小。其中,  $\theta$  为布拉格衍射角,  $\beta$  为衍射峰半峰全宽,  $\lambda = 0.15418\text{ nm}$  为 X 射线波长。算出采用直升式加热退火后形成的  $\text{HfO}_2$  晶粒大小为  $24.38\text{ nm}$ , 阶梯式加热退火后产生的  $\text{HfO}_2$  晶粒大小为  $23.7\text{ nm}$ 。可见, 采用直升式加热退火比采用阶梯式加热退火形成的  $\text{HfO}_2$  晶粒要大一些, 晶粒大可以理解为分子排列更为紧密, 从而膜层物理厚度变得更小, 所以多层膜退火后向短波漂移的量也更大一点。同时晶粒大了可能形成较大的膜层内散射, 这也会形成两种退火方式后多层膜反射率的轻微差别。

总之,  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  多层膜在空气中经过  $400\text{ }^\circ\text{C}$  左右的高温退火后, 发生明显的蓝移现象, 这是由于退火后  $\text{HfO}_2$  膜层的物理厚度减小, 从而光学厚度减小引起的。同时退火后在小于  $220\text{ nm}$  的深紫外波段出现两个反射率的次峰, 这是因为退火后  $\text{HfO}_2$  材料出现了明显的结晶情况引起的, 同时这种结晶情况会引起膜内散射的增加, 而采用直升式退火会形成比较大的晶粒, 从而散射也大一点。退火后  $\text{HfO}_2$  膜层在紫外波段的吸收得到不同程度的改善, 消光系数都得到降低, 采用阶梯式退火方式的效果更为明显一点。

## 3.2 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 膜层实验

### 3.2.1 退火后多层膜反射率的变化

$\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  多层膜采用不同方式退火后反射率的变化如图 5 所示。其中曲线 1 表示原样品反射率曲线, 曲线 2, 3 分别表示将  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  多层膜采用直升式和阶梯式加热退火后膜层的反射率。可以看出, 退火后膜层在小于  $200\text{ nm}$  的深紫外波段反射率峰值波长都向短波方向发生了偏移。其中采用直升式加热法退火后峰值波长向短波方向移动了

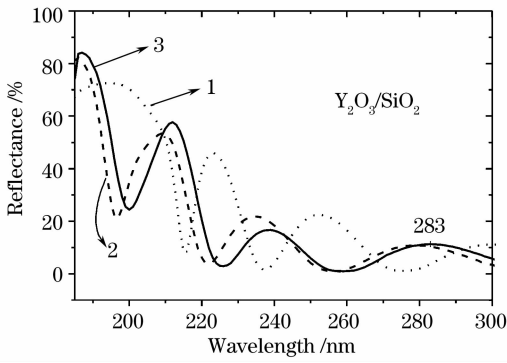


图 5  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  多层膜经过退火处理后反射率的变化曲线

Fig. 5 Reflectances of  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  multilayer thin film before and after annealing

15 nm, 峰值反射率升高 10%, 采用阶梯式加热法退火后相同波段中心波长向短波方向移动了 11 nm, 峰值反射率升高 11.5%。峰值反射率有如此大的提高说明在退火过程中减少了制备过程中引入的大量非化学计量比的  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 。

### 3.2.2 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 单层膜退火实验

对  $\text{Y}_2\text{O}_3$  单层膜分别采用直升式和阶梯式加热退火处理后, 测出它们的透射率变化曲线如图 6(a), (b)

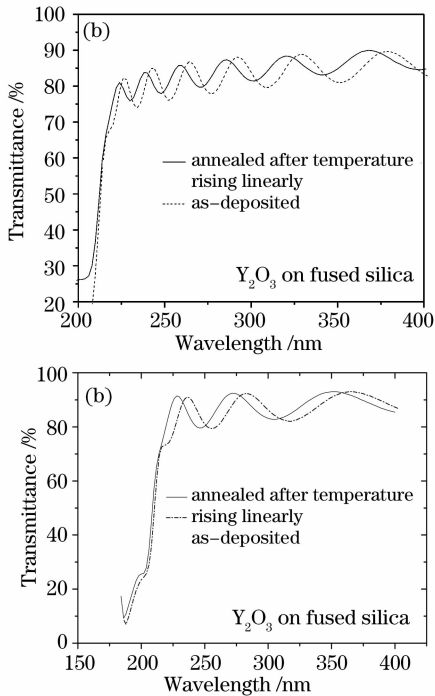


图 6 沉积在石英基底上的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  单层膜采用直升式方法 (a) 阶梯式方法 (b) 加热到 400℃ 进行退火后透射率的变化

Fig. 6 Transmittances of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  single layer thin film annealed after temperature rising linearly (a) and after temperature rising step by step (b)

所示。由图 6(a) 可以看出,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  经过直升式加热退火后, 透射率峰值的高度变小了, 说明  $\text{Y}_2\text{O}_3$  材料的折射率降低了。折射率变小会引起膜层光学厚度变小, 从而使膜层发生蓝移现象。

由图 6(b) 可以看出, 采用阶梯式加热方式进行退火后,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  单层膜的透射率峰值的高度基本没有变化, 说明  $\text{Y}_2\text{O}_3$  材料的折射率基本没有变化, 可以将蓝移现象解释为膜层的物理厚度减小了。

### 3.2.3 退火前后膜层结构变化分析

由 X 射线衍射法测得  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  多层膜退火前后结构的变化如图 7 所示。可以看出,  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  多层膜在退火前后都存在结晶现象, 存在  $a = 10.604 \text{ nm}$  的立方晶系结构。但是, 经过退火后的样品结晶度明显升高。在空气中采用直升式加热退火形成的结晶度要比阶梯式加热退火形成晶体的结晶度高一点, 得到的晶粒尺寸分别为 11.5 nm 和 10.95 nm, 而退火前  $\text{Y}_2\text{O}_3$  晶粒尺寸为 9.39 nm。同样晶粒大的膜内散射也大, 这也是造成两种方式退火后样品反射率差别的原因。

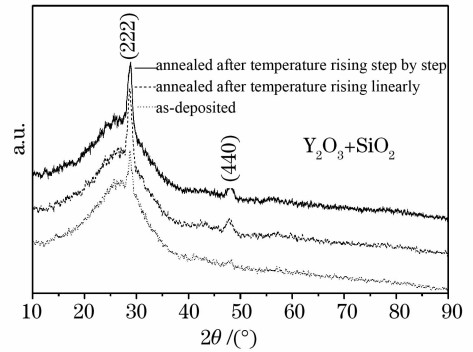


图 7  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  多层膜经过退火处理后结构的变化

Fig. 7 Microstructures of  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  multilayer before and after annealing

总之,  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  多层膜在空气中经过 400℃ 左右的高温退火后, 发生明显的蓝移现象。其中, 采用直升式退火后  $\text{Y}_2\text{O}_3$  膜层的折射率变小引起光学厚度变小从而引起蓝移, 采用阶梯式退火后,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  膜层的物理厚度减小引起光学厚度变小从而引起蓝移。退火后膜层的性能得到明显的改善, 是因为退火过程减少了制备过程中引入的大量非化学计量比的  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 。其中采用阶梯式退火改善的效果更明显一点是因为直升式退火会形成比较大的晶粒, 从而散射也大一些。

## 4 结 论

对  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  多层膜在空气中分

别采用直升式和阶梯式将样品加热到 400 °C 进行退火,发现采用阶梯式加热退火后,样品的峰值反射率得到不同程度的提高;相比之下,采用阶梯式加热退火法对膜层光学性能的改善比采用直升式加热法来说稍好一点。对退火前后样品的微结构进行 XRD 法测量发现,退火可以使材料进行晶化,并且采用直升式加热法后材料的结晶度更大,从而膜内散射变大,会引起膜层反射率的轻微降低。对于  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  多层膜而言,两种退火方式都使得高折射率膜层物理厚度变小,光学厚度变小,从而引起了蓝移现象,其中阶梯式加热方式使得膜层的消光系数变小,膜层的峰值反射率升高。对于  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  多层膜而言,引起膜层反射率提升 10% 左右,最主要的原因是退火过程减少了制备过程中引入的大量非化学计量比的  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,同时直升式退火使  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的折射率发生了降低,阶梯式退火使  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的物理厚度发生了降低,它们都可以引起膜层光学厚度的变小,从而引起膜层的蓝移。

### 参 考 文 献

- Jingmei Yuan, Hongji Qi, Yuanan Zhao *et al.* . Influence of purity of  $\text{HfO}_2$  on reflectance of ultraviolet multilayer[J]. *Chin. Opt. Lett.* ,2008, **6**(3):222~224
- Yawen Zhang, Shu Jin, Chunsheng Liao *et al.* . Microstructures and optical properties of nanocrystalline rare earth stabilized zirconia thin films deposited by a simple sol - gel method[J]. *Materials Lett.* ,2002, **56**(6):1030~1034
- B. J. Pond, J. I. Debar, C. K. Carniglia. Stress reduction of ion-beam-sputtered mixed-oxide coatings by baking. [C]. *SPIE* , 1988, **1775**:311~319
- K. F. Ferris, M. R. Thompson, G. J. Exarhos *et al.* . Optical properties of metal-oxide thin films: influence of microstructure. [C]. *SPIE* , 1988, **1775** : 328~337
- D. G. McCulloch, A. R. Merchant. The effect of annealing on the structure of cathodic arc deposited amorphous carbon nitride films. [J]. *Thin Solid Films* ,1996, **290** - **291**:99~102
- A. Georgea, T. James, F. J. Kai *et al.* . Mechanical, optical and structural properties of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{MgF}_2$  thin films deposited by plasma ion assisted deposition. [J]. *Thin Solid Films* , 1999, **342**:83~92
- Yuanan Zhao, Yingjian Wang, Hui Gong *et al.* . Annealing effects on structure and laser-induced damage threshold of  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  dielectric mirrors[J]. *Applied Surface Science* ,2003, **210**(3~4):353~358
- Yang Yifa, Long Hua, Yang Guang *et al.* . Effect of temperature on structure and properties of femtosecond laser deposited silicon based zinc oxide thin films[J]. *Chinese J. Lasers* ,2007, **34**(9):1282~1286  
杨义发,龙 华,杨 光等.温度对飞秒激光沉积 ZnO/Si 薄膜的结构和性能的影响[J]. *中国激光* ,2007, **34**(9):1282~1286
- Tian Guanglei, Shen Yanming, Shen Jian *et al.* . Influence of technological conditions of deposition process on microstructure of thin films[J]. *Chinese J. Lasers* ,2006, **33**(5):673~678  
田光磊,申雁鸣,沈 健等.制备工艺条件对薄膜微结构的影响 [J]. *中国激光* ,2006, **33**(5):673~678
- Zou Jun, Zhou Shengming, Peng Guanliang *et al.* . Research of the morphologies and structure of  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  annealed in various atmospheres[J]. *Acta Optica Sinica* ,2005, **25**(7):949~952  
邹 军,周圣明,彭观良等.不同退火气氛下  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  形貌和结构研究[J]. *光学学报* ,2005, **25**(7):949~952
- David Smith, Philip Baumeister. Refractive index of some oxide and fluoride coating materials[J]. *Appl. Opt.* ,1979, **18**(1):111~115
- Shang Shuzhen, Liao Chunyan, Yi Kui *et al.* . Experimental study of annealing effects on electron-beam evaporated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films, [J]. *High Power Laser and Particle Beams* ,2005, **17**(4):511~514  
尚淑珍,廖春艳,易 葵等.退火对电子束热蒸发  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜性能影响的实验研究[J]. *强激光与粒子束* ,2005, **17**(4):511~514
- P. Baumeister, O. Arnon. Use of hafnium dioxide in multilayer dielectric reflectors for the near UV[J]. *Appl. Opt.* ,1977, **16**(2):439~444
- Shang Shuzhen, Shao Jianda, Shen Jian *et al.* . Effects of annealing on electron-beam evaporated 193 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$  HR mirrors[J]. *Acta Physica Sinica* ,2006, **55**(5):2639~2643  
尚淑珍,邵建达,沈 健等.退火对电子束热蒸发 193 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$  反射膜性能的影响[J]. *物理学报* ,2006, **55**(5):2639~2643