

文章编号: 0258-7025(2009)Supplement 1-0360-04

# 多层光学薄膜缺陷的形貌及成分

郭培涛<sup>1</sup> 薛亦渝<sup>1,2</sup> 赵立新<sup>2</sup> 夏志林<sup>2</sup> 黄才华<sup>1</sup> 张光勇<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 武汉理工大学汽车工程学院, 湖北 武汉 430070; <sup>2</sup> 武汉理工大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070)

**摘要** 光学薄膜的缺陷是光学系统性能提高的瓶颈,一直是实验和理论研究的重点。选取电子束蒸发工艺制备光学多层膜的典型缺陷,用扫描电子显微镜(SEM)测试了表面缺陷的形貌、成分。膜料选取:TiO<sub>2</sub>,SiO<sub>2</sub>。结果表明,结瘤缺陷在薄膜表面呈球冠状,成分为 Ti,Si 的氧化物;膜料喷溅颗粒未被完全包覆,或者不稳定吸附物崩落后形成的缺陷为凹坑状,成分为 Ti,Si 的氧化物,但是存在明显的 Ti 偏析;有一种表面粘附缺陷呈现不规则胶体状,碳含量明显偏高,为有机物;另一种粘附缺陷为带棱角块状,成分为 Ti,Si 的氧化物,与由结瘤形成的球状缺陷成分一致,是膜层崩落粘附形成。

**关键词** 光学薄膜; 缺陷; 电子束蒸发; 形貌; 成分

**中图分类号** TB43; O484.4

**文献标识码** A

**doi:** 10.3788/CJL200936s1.0360

## Morphological and Composition of Defects of Optical Coatings

Guo Peitao<sup>1</sup> Xue Yiyu<sup>1,2</sup> Zhao Lixin<sup>2</sup> Xia Zhilin<sup>2</sup> Huang Caihua<sup>1</sup> Zhang Guangyong<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> School of Automobile Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China)  
(<sup>2</sup> School of Material Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China)

**Abstract** Optical thin films greatly constrain the performance improvement of optical system. The defects of optical thin films are highlight point both in theory and experiment. Choose TiO<sub>2</sub>,SiO<sub>2</sub> as original materials and the typical defects of multilayer films which made by electron beam evaporation as research object. The morphology and composition were measured by scanning electron microscope (SEM). The result shows that the nodule defect is semisphere and composition correspond with the original material; defect formed by original material sputtering is pit and the content of Ti is much higher than nodule defect; one of the defects adhered on surface is irregular colloid contain with C which means this defect is organism; the other defects adhered on surface is block with arris and correspond with the original material.

**Key words** optical thin films; defect; electron beam evaporation; morphological; composition

## 1 引言

由于单层膜可以实现的功能单一,因此多层光学薄膜在光学系统中的实际应用更加广泛,但是光学薄膜的缺陷极大地限制了光学系统,特别是大功率激光器整体性能的提高<sup>[1]</sup>。许多研究者从理论<sup>[2,3]</sup>和实验<sup>[4~6]</sup>、检测<sup>[7]</sup>方面都在研究各种缺陷的形成机理和避免或者减少缺陷的方法。

从实验的角度分析,多层光学薄膜缺陷的成因有<sup>[8~15]</sup>:1)薄膜开始生长阶段不适当的基板温度、

基板表面的缺陷引起的薄膜缺陷;2)沉积过程中材料的喷溅所引起的结瘤缺陷;3)薄膜制备完成后表面粘附的杂质等。结瘤种子的来源很多,如基板表面的污染、附着在基板上的抛光和清洗的残余物、沉积室中的杂质,还有膜材料蒸发源产生的材料残存气体的爆炸和熔融材料的喷溅等,还有高温固态相移(如 HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 薄膜缺陷)、静电排斥等。张耀平等<sup>[11]</sup>还采用预置种子方法,用离子束溅射法制备了锆单层薄膜,对薄膜中结瘤微缺陷的生长过程进行

**基金项目:** 国家自然科学基金(10804090)和武汉理工大学校自由探索基金(XJJ200703)资助课题。

**作者简介:** 郭培涛(1982-),男,博士研究生,主要从事光电子、光学薄膜及激光损伤等方面的研究。

E-mail: shuibianhe218@163.com

**导师简介:** 薛亦渝(1946-),女,教授,主要从事薄膜材料及汽车新材料等方面的研究。

E-mail: xueyy@whut.edu.cn

了研究。

电子束蒸发工艺是比较常见的多层光学膜制备方法,为此,本文以电子束蒸发制备的红外截止滤光片为样品,研究了多层光学薄膜膜表面缺陷的形貌、成分、形成原因,探讨其解决办法。

## 2 实 验

薄膜试样采用 ZZS700-6/G 型箱式光学镀膜机制备。实验参数:本底真空为  $2 \times 10^{-3}$  Pa;工作真空为  $(1 \sim 2) \times 10^{-2}$  Pa;薄膜厚度和沉积速率由 XTC-2 型晶振仪控制;薄膜的光学厚度监控波长为 550 nm;基片为 0.3 mm 厚 D263 光学玻璃。薄膜的制备工艺为:基片温度 280 ℃;TiO<sub>2</sub> 沉积速率 0.5 nm/s;SiO<sub>2</sub> 沉积速率 2.5 nm/s。基本的膜系结构为:0.5L(HL)<sup>5</sup>(1.3H1.3L)<sup>6</sup>(1.4H1.4L)<sup>4</sup>1H0.7L,设计中心波长为 650 nm,采用 TFCalc 膜系设计软件进行优化。

形貌分析采用日本 JSM-5610LV 扫描电子显微镜(SEM),该仪器配备美国 EDAX 公司的 X 射线能谱仪(EDS)可以实现对显微点的元素定性(半定量)分析。

## 3 结果及分析

### 3.1 异物嵌入膜内造成的缺陷

如图 1 所示,图中圆形规则亮点为异物嵌入膜内被包覆形成的缺陷,边缘隐约可以看到每层膜料沉积时留下的台阶,能谱仪结果表明,其元素成分为 O, Si, Ti, 三个此类圆形规则亮点元素组成相同,原子比相近,与膜料的薄膜母体相同,可以判定此类缺陷为同一类型,产生原因也相同。C 点的微量 Na 可能来自于薄膜转移过程吸附的灰尘。从形貌上看,图 1 所示圆形规则亮点与节瘤形貌<sup>[8]</sup>一致,一般认为<sup>[8,15]</sup>是外界引入的杂质种子在薄膜生长过程中由于自阴影效应造成的,节瘤缺陷的形成源于种子的存

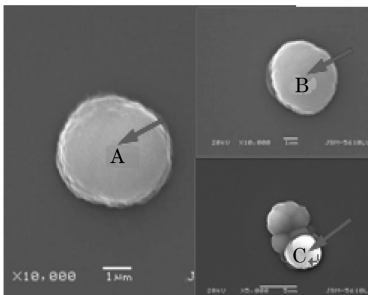


图 1 异物嵌入膜内被包覆形成的缺陷  
Fig. 1 Defects that impurity coated by films

在。图 1 对应缺陷的能谱分析结果如表 1 所示。

表 1 图 1 对应缺陷的 EDS 结果  
Table 1 EDS results of defects in Fig. 1

Points	A		B		C	
	Mass fraction	Atomic fraction	Mass fraction	Atomic fraction	Mass fraction	Atomic fraction
	/%	/%	/%	/%	/%	/%
O <sub>K</sub>	49.08	67.93	47.64	66.76	51.11	68.51
Si <sub>K</sub>	26.14	20.61	26.46	21.12	26.73	20.41
Ti <sub>K</sub>	24.78	11.45	25.9	12.12	19.78	8.85
Na <sub>K</sub>					2.38	2.22

此类缺陷种子的来源主要有:镀膜过程中,真空室内机械部件运动造成的内部杂质的崩落;未预熔好的大颗粒膜料;由于沉积束流选取不当造成的膜料喷溅;加热光斑调节不当引起受热不均或者膜料中含有的气体急剧膨胀造成的喷溅。如果种子是源材料熔融喷溅而引起的,则由于表面张力和重力,种子的形状是规则的球形或旋转椭球形的,则形成的缺陷是典型的结瘤缺陷。如果种子是由于固态源的喷射或弧光产生的,则种子的形状是不规则的,形成的缺陷的形貌也比较复杂。

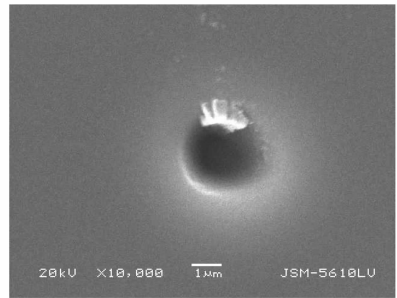


图 2 大颗粒膜料脱落形成的针孔缺陷  
Fig. 2 Defect that material sputtering from film

### 3.2 不稳定吸附物脱落引起的缺陷

图 2 所示即为膜层表面针孔缺陷,针孔内 Ti 元素含量存在明显偏析,如表 2 EDS 检测结果所示。此类缺陷多数是由薄膜沉积过程中的灰尘等其他不稳定吸附物,因与膜层结合力不够而脱落形成的,在后续薄膜沉积时没有完全填充,且最后沉积的是 TiO<sub>2</sub> 膜层。也可能是由于镀膜过程中 TiO<sub>2</sub> 发生喷溅而形成的,膜料喷溅的颗粒在镀膜过程中形成缺陷点,后续沉积的膜层没有将其完全包覆,其成分与膜层母体存在差异,导致颗粒周围热应力聚集,喷溅到膜层表面的 TiO<sub>2</sub> 颗粒在镀膜过程中发生脱落,但是 TiO<sub>2</sub> 会在边缘残留从而造成 Ti 元素含量过高。在薄膜蒸镀过程中膜料本身的分解和喷溅以及真空系统中结构材料引入不当而引起的喷溅,抽气

系统抽气时扬起的灰尘形成的不稳定吸附物,是造成此类缺陷并导致光学薄膜性能降低的主要工艺因素。可以从膜料的预熔、沉积速率<sup>[11,13]</sup>、抽气系统的改造等方面减少此类缺陷的产生。其他研究者用不同的膜料制备的多层膜,同样会有这种缺陷,且分析形成原因有膜料的喷溅<sup>[16]</sup>,并且此种缺陷很容易引起薄膜的环境不稳定性,有必要对薄膜的沉积工艺进行改进。

### 3.3 异物附着与膜表面形成的缺陷

图 3 所示为典型的不规则胶体状缺陷,表 2 所

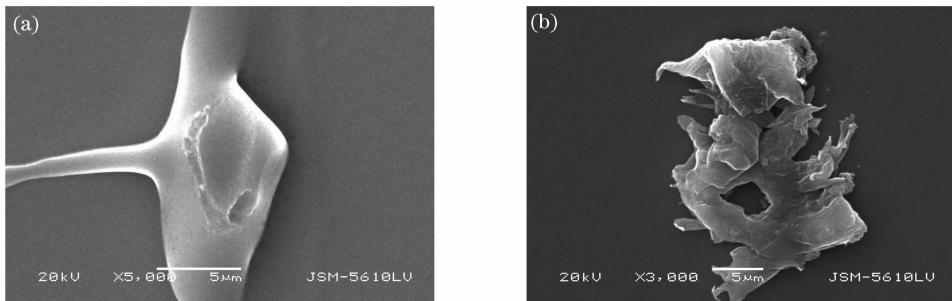


图 3 异物附着与膜表面形成的缺陷

Fig. 3 Defects that colloid adhered on surface

表 2 图 2~图 4 对应缺陷的 EDS 结果

Table 2 EDS results of defects in Fig. 2~Fig. 4

Elements	Fig. 2		Fig. 3(a)		Fig. 3(b)		Fig. 4	
	Mass fraction /%	Atomic fraction /%	Mass fraction /%	Atomic fraction /%	Mass fraction /%	Atomic fraction /%	Mass fraction /%	Atomic fraction /%
O <sub>K</sub>	13.87	28.55	15.56	13.34	4.71	4.09	38.39	58.36
Si <sub>K</sub>	25.22	29.57	6.05	2.95	8.08	4.00	28.93	25.05
Ti <sub>K</sub>	60.92	41.88	6.73	1.93	10.38	3.01	32.68	16.59
C <sub>K</sub>			71.66	81.79	76.84	88.9		

### 3.4 真空室内膜层崩落导致

此缺陷在 200 倍光学显微镜下观察呈黑色,从 SEM 形貌图(图 4)可以看出,此种黑点实质为膜层表面的污染物,而且该污染物具有明显的断裂截面。可能是累积在真空室内的膜层,因为应力的积累或

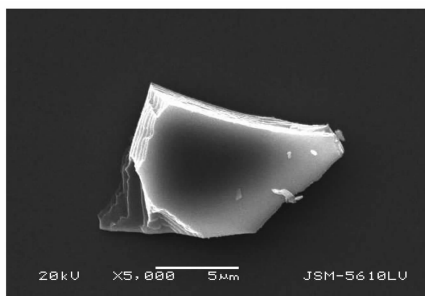


图 4 真空室内膜层崩落导致的缺陷 SEM 图

Fig. 4 Films remain on the vacuum chamber breakout and adhere on surface

示该缺陷的碳含量很高,是其他成分检测结果所没有出现的。此类缺陷是在基板清洗、存放、转移过程中引入的杂质造成的,从能谱分析上可以看出,主要以有机物为主,可能是薄膜划片之后用塑料膜包装的时候留下的有机粘合剂。此类缺陷的存在也会严重影响薄膜的光学性质,特别是用于激光器件上,高功率密度的激光照射在杂质上,温度的升高会造成杂质的碳化、熔化或者气化,损伤整个膜面,引起整个光学系统的性能不稳定。

者碰撞而脱落,进而附着在膜层的表面形成的缺陷。EDS 测试结果如表 2 所示,证明其化学成分主要为 O, Si, Ti, 为膜层的颗粒,与实验时该设备这段时间所用的膜料成分一致,即为 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>。为减少此类缺陷,需提高真空室内部的清洁度,缩短室内清洁周期。真空室内部清洁度比较低时,放气过程也会使基片表面形成二次污染。另外,真空室内器件的运动造成的大块状累积膜层的崩落,划片时造成的膜层崩落等也会形成此类缺陷。

从 SEM 显微形貌及 EDS 成分分析结果可以看出,从成膜时间上可以将缺陷分为两种大类型:

1) 镀膜过程中产生,不可去除。如 3.1 节及 3.2 节所述缺陷类型。

2) 镀膜结束后产生,即镀膜结束后膜层表面所附着,可通过其他手段去除,如 3.3 节及 3.4 节所述缺陷类型。

为了获得无污染、低缺陷密度和高质量的光学薄膜,必须避免各种可能的污染来源,除了选择高性能的真空抽运组,高纯度的膜料和洁净的基底外还应该选择性能良好的包装胶体材料。

## 4 结 论

电子束蒸发制备多层光学薄膜,主要缺陷有杂质被膜层包裹形成的结瘤,在膜表面呈规则的球冠状;膜料喷溅形成的针孔,在后续膜层的掩盖后呈凹坑状;真空室内壁崩落的膜层,呈阶梯棱角分明块体状;包装时粘附的有机胶体,呈不规则胶体状。减少这些类型的缺陷需要改进的方面有:膜料和合适预熔工艺的选取;真空室内壁的清纯度;包装时粘接剂的选择等。

## 参 考 文 献

- Xia Zhilin, Shao Jianda, Fan Zhengxiu. Effect of bulk inclusion in films on damage probability[J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, **56**(1): 400~406  
夏志林,邵建达,范正修. 薄膜体内缺陷对损伤概率的影响[J]. *物理学报*, 2007, **56**(1): 400~406
- Song Peng, Lu Jiansheng, Zhang Defeng *et al.*. Finite element method simulation of defects and growth model during metal thin film deposition[J]. *Materials Science & Technology*, 2007, **15**(11): 827~830  
宋 鹏,陆建生,张德丰等. 金属薄膜缺陷及生长模式的有限元模拟[J]. *材料科学与工艺*, 2007, **15**(11): 827~830
- Hou Haihong, Shen Jian, Shen Zicai *et al.*. Stratified-interface scattering model for multilayer optical coatings[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(7): 1102~1106  
侯海虹,沈 健,沈自才等. 光学薄膜的分层界面散射模型[J]. *光学学报*, 2006, **26**(7): 1102~1106
- H. Kinoshita, K. Hamamoto, N. Sakaya *et al.*. Observation of the internal defects of multilayer film [J]. *Microelectronic Engineering*, 2007, **84**(5~8): 1015~1018
- Ling Bo, Liu Shijie, Yuan Lei *et al.*. Influence of metal contamination in vacuum chamber on properties of optical thin films[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(7): 988~991  
凌 波,刘世杰,袁 磊等. 真空室内金属杂质污染对光学薄膜性能的影响[J]. *中国激光*, 2007, **34**(7): 988~991
- Shao Shuying, Tian Guanglei, Fan Zhengxiu *et al.*. Influences of the deposition parameters and aging time on the residual stress of SiO<sub>2</sub> films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(1): 126~130  
邵淑英,田光磊,范正修等. 沉积参量及时效时间对 SiO<sub>2</sub> 薄膜残余应力的影响[J]. *光学学报*, 2005, **25**(1): 126~130
- Chen Bingquan. Defect measurement based on rotating aperture-stroboscopic speckle interferometry[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(1): 78~81  
陈炳泉. 旋转孔径频闪干涉法用于缺陷检测[J]. *中国激光*, 2007, **34**(1): 78~81
- Zhang Dongping, Fan Ping, Shao Jianda *et al.*. inclusion microdefects in optical film [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2006, **43**(4): 34~39  
张东平,范 平,邵建达等. 光学薄膜中的包裹物微缺陷[J]. *激光与光电子学进展*, 2006, **43**(4): 34~39
- M. Poulingue, M. Ignat, J. Dijon. The effects of particle pollution on the mechanical behaviour of multilayered systems [J]. *Thin Solid Films*, 1999, **348**(1~2): 215~221
- Zhang Yaoping, Xu Hong, Ling Ning *et al.*. Study on the surface defect density of infrared laser thin film[J]. *Applied Laser*, 2005, **25**(3): 165~169  
张耀平,许 鸿,凌 宁等. 红外激光薄膜表面缺陷研究[J]. *应用激光*, 2005, **25**(3): 165~169
- Zhang Yaoping, Xu Hong, Ling Ning *et al.*. Influence of YbF<sub>3</sub> deposition rate on surface defect density of infrared laser thin film[J]. *High Power Laser & Particle Beams*, 2005, **17**(7): 1019~1022  
张耀平,许 鸿,凌 宁等. YbF<sub>3</sub> 沉积速率对红外激光薄膜表面缺陷的影响[J]. *强激光与粒子束*, 2005, **17**(7): 1019~1022
- Hu Jianping, Chen Mei, Fu Xiongying *et al.*. Relation between laser damage and defects of HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> HR coatings[J]. *High Power Laser & Particle Beams*, 2001, **13**(5): 529~532  
胡建平,陈 梅,付雄鹰等. HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 高反射膜的缺陷及其激光损伤[J]. *强激光与粒子束*, 2001, **13**(5): 530~532
- Zhang Yaoping, Zhang Yundong, Ling Ning *et al.*. Study on the influence of substance temperature on the defect and optical performance of single YbF<sub>3</sub> films[J]. *Optical Instruments*, 2006, **28**(1): 93~96  
张耀平,张云洞,凌 宁等. 基底温度对 YbF<sub>3</sub> 薄膜缺陷和光学性能影响研究[J]. *光学仪器*, 2006, **28**(1): 93~96
- Ling Xiulan, Huang Wei, Zhang Yundong. Thermal-stress response of nodule defects in multi-layer optical thin film based on finite element method[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2005, **32**(4): 16~19  
凌秀兰,黄 伟,张云洞. 节瘤缺陷对薄膜热力损伤的有限元分析[J]. *光电工程*, 2005, **32**(4): 16~19
- Zhang Dongping, Qi Hongji, Shao Jianda *et al.*. Mechanism of nodule growth in ion beam sputtering films[J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, **54**(3): 1385~1389  
张东平,齐红基,邵建达等. 离子束溅射法薄膜生长中结瘤微缺陷的生长机理[J]. *物理学报*, 2005, **54**(3): 1385~1389
- Zhaong Dongping, Qi Hongji, Fang Ming *et al.*. Influence of the microdefect on the environment stability of thin film filters[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(6): 874~877  
张东平,齐红基,方 明等. 微缺陷对薄膜滤光片环境稳定性的影响[J]. *光子学报*, 2005, **34**(6): 874~877