

文章编号: 0258-7025(2010)08-2051-06

# SiO<sub>2</sub> 材料蒸发特性对膜厚均匀性的影响

王 宁<sup>1,2</sup> 邵建达<sup>1</sup> 易 葵<sup>1</sup> 魏朝阳<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院上海光学精密机械研究所, 中国科学院强激光材料重点实验室, 上海 201800)

<sup>2</sup> 中国科学院研究生院, 北京 100049

**摘要** 膜厚均匀性是评价光学薄膜的重要标准之一。膜厚均匀性不好,膜系特性就会遭到严重破坏。作为用于光学薄膜的主要低折射率材料, SiO<sub>2</sub> 导热性很弱,且以升华的方式进行蒸发,具有特殊的蒸发特性,导致在利用电子束加热蒸发方式镀膜的过程中,膜厚分布会发生明显变化,从而严重影响薄膜质量。为了分析 SiO<sub>2</sub> 材料蒸发特性对膜厚均匀性的影响,对电子束焦斑热量分布进行了计算模拟,据此得到蒸发质量的分布。根据蒸发质量分布和蒸发源表面各点蒸发角的变化,计算了蒸发源在空间球面和空间平面上的分布。根据分析结果,总结了 SiO<sub>2</sub> 材料蒸发特性对膜厚均匀性产生影响的原因及膜厚分布的特点,为调整和改进 SiO<sub>2</sub> 材料镀膜工艺提供参考。

**关键词** 薄膜; 光学薄膜制备; SiO<sub>2</sub> 材料; 热量分布; 蒸发特性

中图分类号 O439; O484

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL20103708.2051

## Impact of Evaporation Characteristics of SiO<sub>2</sub> on Uniformity of Thin-Film Thickness

Wang Ning<sup>1,2</sup> Shao Jianda<sup>1</sup> Yi Kui<sup>1</sup> Wei Chaoyang<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China  
<sup>2</sup> Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** Uniformity of thin-film thickness is one of the main standards of judging optical thin film. The bad uniformity of thin film can damage the characteristics of costing system. As a main material of low refractive index to preparation of optic thin film, SiO<sub>2</sub> is poor thermal conductivity and sublimates. The particularity of evaporation characteristic of SiO<sub>2</sub> leads to obvious change of thin film thickness when SiO<sub>2</sub> is evaporated by e-beam method, which affects the quality of thin film heavily. For the purpose of analyzing the impacts of evaporation characteristics of SiO<sub>2</sub> on uniformity of thin film thickness, the heat distribution of e-beam spot is calculated and simulated, and the mass distribution is calculated. According to the mass distribution and the change of evaporation angle of point on evaporation surface, the thin film thickness distribution on spherical surface and flat surface is calculated. The reason of making the impact of evaporation characteristics of SiO<sub>2</sub> on uniformity of thin film thickness, and the particularity of thin film thickness distribution are concluded, which offer references of adjusting and improving the technological parameters for thin film coating of SiO<sub>2</sub> material.

**Key words** thin films; production of optic thin film; evaporation material of SiO<sub>2</sub>; heat distribution; evaporation characteristics

## 1 引 言

随着光学薄膜在高功率激光和光通信系统中应

用的日益增长,对高性能光学薄膜的质量要求也越来越高。膜厚的均匀性对光学薄膜的光学特性和机

收稿日期: 2009-11-18; 收到修改稿日期: 2009-12-16

作者简介: 王 宁(1982—),男,博士研究生,主要从事镀膜设备的自动化和镀膜工艺等方面的研究。

E-mail: shumangy@126.com

导师简介: 邵建达(1964—),男,研究员,博士生导师,主要从事光学薄膜技术与光电信息功能薄膜的研究。

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

械特性均有很大的影响,是评价光学薄膜质量的重要指标之一<sup>[1]</sup>。如果膜厚均匀性不好,膜系特性会遭到严重的破坏。电子束蒸发是制备光学薄膜的最主要方法之一,利用这种方法制备的薄膜,其膜厚均匀性与真空室内蒸发云形状有关,要想得到良好的薄膜均匀性,需要蒸发云具有相对稳定的形状。蒸发云的形状与镀膜材料的蒸发特性密切相关,尤其对于导热系数差的材料,在蒸发过程中会在蒸发源表面形成凹坑,严重影响到蒸发云的形状<sup>[2~5]</sup>。

以 SiO<sub>2</sub> 为主要成分的石英材料是用于镀制光学薄膜的低折射率材料。作为光学薄膜的主要材料,块状 SiO<sub>2</sub> 材料的导热性很弱,而且是以升华的方式进行蒸发(本文中的蒸发泛指材料受热变为气体的过程),因此在利用电子束加热蒸发方式镀膜的过程中,容易在蒸发源表面形成凹坑,凹坑的产生能够导致 SiO<sub>2</sub> 蒸气在真空室内的分布的变化,使薄膜厚度分布不均匀<sup>[5,6]</sup>。为了分析 SiO<sub>2</sub> 材料蒸发特性对膜厚分布均匀性的影响,本文通过对电子束单个焦斑能量分布的计算和模拟,得出 SiO<sub>2</sub> 材料在蒸发过程中由于凹坑的产生而发生的蒸发角度的变化,根据电子束面源蒸发的蒸气发射特性,计算在蒸发 SiO<sub>2</sub> 材料过程中沉积的薄膜质量分布的变化,得出不同蒸发状态下的膜厚分布,总结出 SiO<sub>2</sub> 材料蒸发特性对膜厚均匀性产生影响的原因,并得出在 SiO<sub>2</sub> 材料蒸发源表面形貌不同时膜厚分布的特点。

## 2 理论依据

分析 SiO<sub>2</sub> 材料蒸发过程,假设电子枪工作状态如下:高压为  $U$ ,蒸发灯丝束流为  $I$ ,则蒸发束流能量密度(功率)为

$$P = U \times I,$$

因此焦斑能量为  $P \times t$ ,  $t$  为时间。焦斑产生的热量为<sup>[5]</sup>

$$P_{\text{beam}} = 0.24 \times P \times t,$$

热量  $P_{\text{beam}}$  用于蒸发材料,这些热量在被蒸发的材料表面以一定的分布规律进行分布,根据实验所用的蒸发源的焦斑形状特性,焦斑的热量选择以椭圆规律分布在材料表面<sup>[7,8]</sup>,焦斑能量分布为

$$Q_{\text{beam}} = \frac{P_{\text{beam}}}{\pi R_x R_y} \exp[-(x/R_x)^2] \times \exp[-(y/R_y)^2]. \quad (1)$$

由于 SiO<sub>2</sub> 材料直接升华的材料蒸发特性,单位质量 SiO<sub>2</sub> 材料从固态到气态经历两个吸热过程:升温到升华点的过程和 SiO<sub>2</sub> 溢出材料表面的过程。

综合两个过程,单位质量的材料升华所需要的热量为

$$Q_c = \left[ \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{0.0601} + C_p \times (t_2 - t_0) \right], \quad (2)$$

式中  $t_0$  是零摄氏度,  $t_2$  为 SiO<sub>2</sub> 材料在蒸发状态下的材料表面的温度,  $C_p$  为定压比热容,  $\Delta H_{\text{vap}}$  为二氧化硅的升华焓,数值上取  $\Delta H_{\text{vap}} = 540 \text{ kJ/mol}$ 。在计算单位质量材料升华所需要热量的时候,需要加上从零摄氏度升温到沸点时二氧化硅需要吸收的热量。

由(1),(2)式得到电子束蒸发材料的质量分布为

$$m = Q_{\text{beam}} / Q_c. \quad (3)$$

在分析电子束焦斑热量分布的基础上,研究 SiO<sub>2</sub> 蒸发特性对膜厚均匀性的影响。由于蒸发源类型为电子束蒸发的面源蒸发,因此其蒸气发射特性遵循  $\cos^n \varphi$  的分布特性,考虑到非余弦分布的膜厚均匀性,面源膜厚公式为<sup>[9]</sup>

$$d = \frac{m \cos^n \varphi \cdot \cos \theta}{\pi \rho r^2}, \quad (4)$$

式中角  $\varphi$  为面源法线与连接蒸发源和镀膜表面元的直线所构成的角度,角  $\theta$  为镀膜表面法线与连接蒸发源和镀膜表面元的直线所构成的角度,  $\rho$  为镀膜材料密度,  $r$  为蒸发距离。

## 3 单个焦斑热量分布

电子枪设备在材料表面产生的电子束焦斑在不同位置的聚焦特性不同。实验表明,在坩埚区域中,由于磁场分布的变化,电子束焦斑的形状也产生变化,靠近电子枪灯丝处的焦斑聚焦特性好于远离电子枪灯丝处的焦斑;在坩埚表面内圈形成的焦斑,聚焦特性好于其位于相对外圈时。根据实验现象进行模拟,得到的电子束焦斑聚焦特性如图 1 所示。

对于单个焦斑,以最外圈远离电子枪灯丝处的

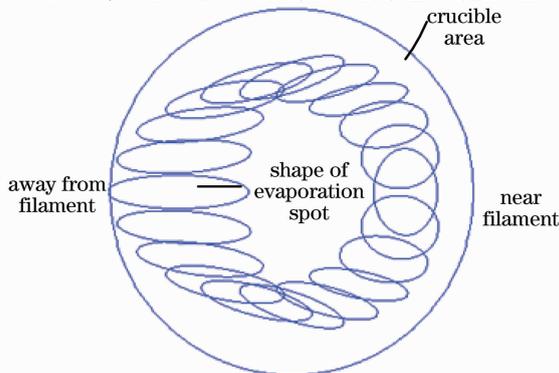


图 1 外圈焦斑形状模拟

Fig. 1 Shapes of evaporation spots of outer circle

焦斑为例,取电子束焦斑形状为椭圆型,其长、短半轴分别为  $R_x=6.5\text{ mm}, R_y=1.5\text{ mm}$ ;其焦斑热量分布也为椭圆分布,取电子束作用的时间  $t=10\text{ s}$ ,由(1)式可以得出焦斑的热量分布,计算中所用的 SiO<sub>2</sub> 材料机械性能及模拟参数<sup>[10]</sup>如表 1 所示,  $T$  为开尔文温度。

如图 2 所示,如果电子束焦斑形状确定,那么在此焦斑作用下的热量分布范围也确定,计算可得,在  $R_x=6.5\text{ mm}, R_y=1.5\text{ mm}$  的焦斑形状下,热量分布在  $R'_x=16\text{ mm}, R'_y=4.5\text{ mm}$  左右的范围内,分布面积较焦斑形状大很多。

表 1 SiO<sub>2</sub> 材料机械性能及模拟参数

Table 1 Mechanical features of SiO<sub>2</sub> and parameters of simulation

Density / $(\text{g}/\text{cm}^3)$	2.2
Heat capability / $[\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})]$	$35.936+3.3688\times T-0.0041\times T^2+2.5803\times 10^{-6}\times T^3-8.0867\times 10^{-10}\times T^4$
Thermal conductivity / $[\text{W}/(\text{m}\cdot\text{C})]$	$2.0504+1.177\times 10^{-4}\times T$
Voltage for accelerate electron /kV	6
Current of e-beam /mA	60

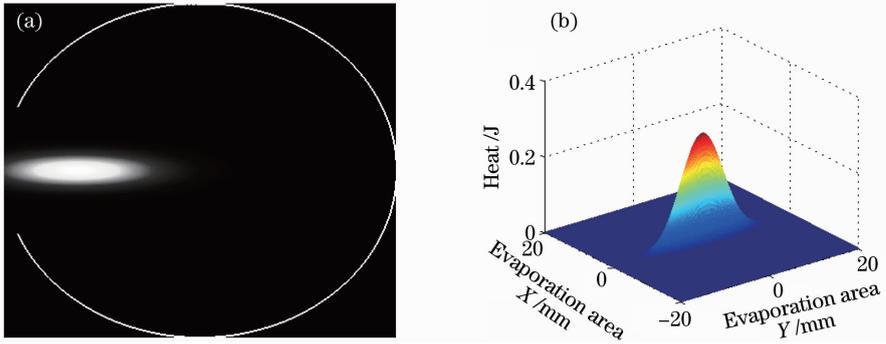


图 2 最远离蒸发源处焦斑的热量分布。(a)焦斑热量分布影响区域;(b)焦斑热量分布

Fig. 2 Heat distribution of evaporation spot farthest from evaporation source. (a) effect area of heat distribution of evaporation spot; (b) heat distribution of evaporation spot

对于坩埚平面上不同的位置,焦斑的形状也不同,以最内圈靠近电子枪灯丝的焦斑作为比较,其电子束焦斑长、短半轴分别为  $R_x=3.3\text{ mm}$  和  $R_y=3.8\text{ mm}$ ;其焦斑热量分布同样也为椭圆分布,电子束作用时间  $t=10\text{ s}$ ,其焦斑的热量分布如图 3 所示。

图 2,3 表明,电子束焦斑形状不同,其热分布影响区域也不同,在同样能量输入的情况下,由于热量分布的不同,材料蒸发的质量分布也不同,这就决定了在电子束蒸发的过程中,在不同的蒸发点上沉积在基片表面的蒸发材料膜厚分布不同。

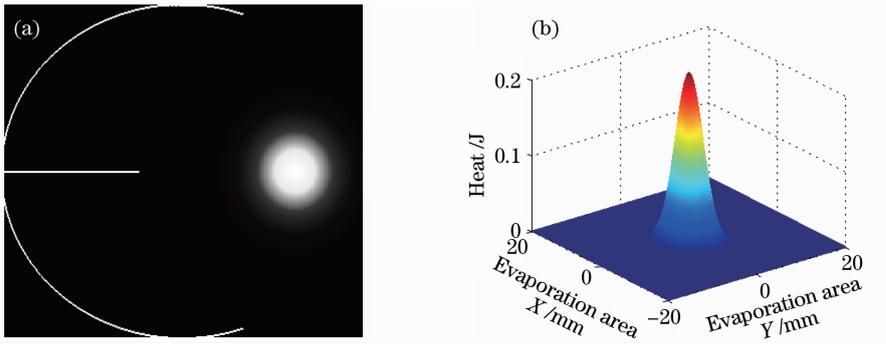


图 3 最靠近蒸发源焦斑的热量分布。(a)焦斑热量分布影响区域;(b)焦斑热量分布

Fig. 3 Heat distribution of evaporation spot nearest from evaporation source. (a) effect area of heat distribution of evaporation spot; (b) heat distribution of evaporation spot

#### 4 蒸发特性对膜厚分布的影响

根据 SiO<sub>2</sub> 材料的热量分布特性,在蒸发过程中,

蒸发材料表面会产生深度不断加深的凹坑,凹坑的产生,会导致镀膜机真空室内的蒸发云的形状发生改

变,从而引起夹具上各点的膜厚分布不均匀。下面针对不同蒸发表面对蒸发云形状的影响进行研究。

对于单个焦斑,如图 4(a)所示,由于在蒸发过程中有凹坑出现,对于球面上的同一个镀膜表面元,蒸发材料  $\text{SiO}_2$  表面上的每个点的蒸发角都有所不同,导致如图 4(b)所示的  $\text{SiO}_2$  表面上一点的蒸发特性,由图可以看出,蒸发主方向上的材料沉积质量最多,两侧的沉积质量依次减少,由于蒸发角度的限制,蒸发云不会完全分布到整个空间。

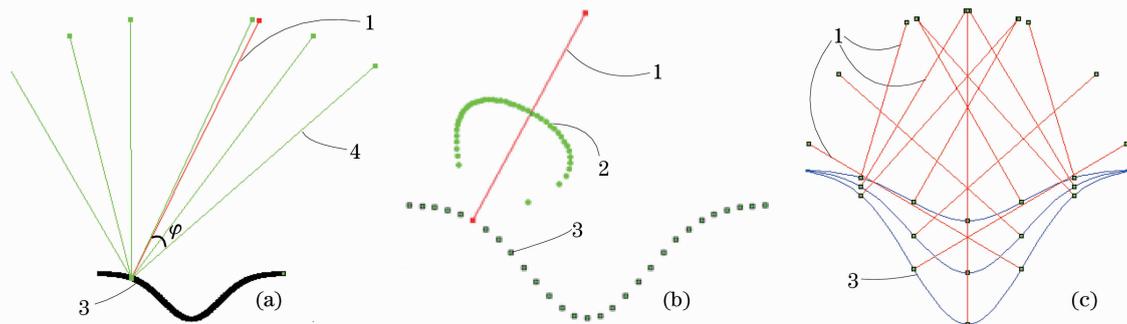


图 4 (a)蒸发源表面一点蒸发角度的变化;(b)蒸发源表面一点蒸发特性;(c)蒸发源表面形状对蒸发主方向的影响

Fig. 4 (a) Change of angle of point; (b) evaporation on surface of evaporation source; (c) affect of surface characteristic of evaporation source to main direction of evaporation

由(4)式可知,与膜厚分布  $d$  有关的参数有蒸发质量  $m$ ,蒸发距离  $r$  以及角度  $\varphi$  和  $\theta$ 。如图 5 所示,若设定镀膜表面元  $S$  分布于球面表面,蒸发源  $E$  位于球心处,计算蒸发距离  $r$  为半径的球面膜厚分布。由于这种模型中角度  $\theta$  值为 0,因此(4)式就简化为

$$d = \frac{m}{\pi\rho} \frac{\cos^n \varphi}{r^2}. \quad (5)$$

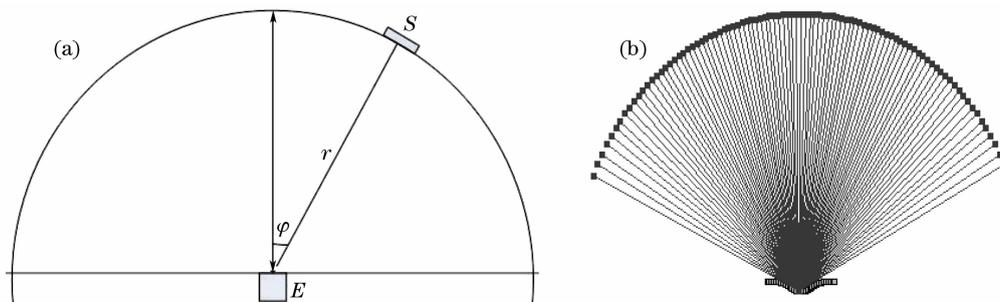


图 5 (a)蒸发源位于球心模型;(b)蒸发源表面一点蒸发角范围

Fig. 5 (a) Model of evaporation source locates at centre of sphere; (b) angle range of point on surface of evaporation source

计算各点的膜厚分布时,(5)式中的变量  $n$  取 1,以满足面源蒸发特性。然后在整个蒸发源凹坑表面积分,得到整个空间的膜厚分布。为了说明由于蒸发源凹坑的深度变化而产生的镀膜过程中膜厚分布的变化,分别模拟了在一定焦斑能量作用下,持续 40,70 和 100 s 后,整个膜厚分布的情况,如图 6(a)

随着蒸发时间的增加,各个点的蒸发主方向发生变化,导致在球面上同一点的沉积速率发生变化,从而改变膜厚的分布。

同样,如图 4(c)所示,在  $\text{SiO}_2$  材料表面凹坑上的同一点,随着材料的不断蒸发,蒸发曲面在此点的法线方向,即蒸发主方向发生改变,导致在蒸发表面的凹坑上的每一点处产生的蒸发云的形状均有不同。图中 1 为蒸发主方向,2 为蒸发特性,3 为凹坑表面,4 为蒸发方向。

在球面模型下,蒸发距离不变,等于球体半径,蒸发质量分布根据焦斑热量分布可以得出,蒸发角度由镀膜表面各点位置决定。

由于蒸发源出现凹坑,因此各点的蒸发角范围不同,如图 5(b)所示,每一个点上的材料只能沉积到一定角度范围的空间区域,导致各点蒸发特性不同。

所示。随着焦斑作用时间的增加,由于凹坑不断加深,整个蒸发源在整个空间上分布的均匀性变差,并且随着蒸发表面凹坑的加深,有效的蒸发角度变小。图 5(a)中  $\varphi=0$  处空间区域的膜厚  $d_{\text{mid}}$  与角度  $\varphi$  处空间区域的膜厚  $d_{\varphi}$  的比值  $d_{\text{mid}}/d_{\varphi}$  随蒸发的进行而增大。同时,在凹坑达到一定深度时,蒸发源上各点

的蒸发有效范围明显减少,使蒸发源正上方的区域沉积的薄膜厚度大于  $\varphi$  较大的空间区域。图 6(b)

是将图 6(a)归一化后的结果,可以看出膜厚分布的明显变化。

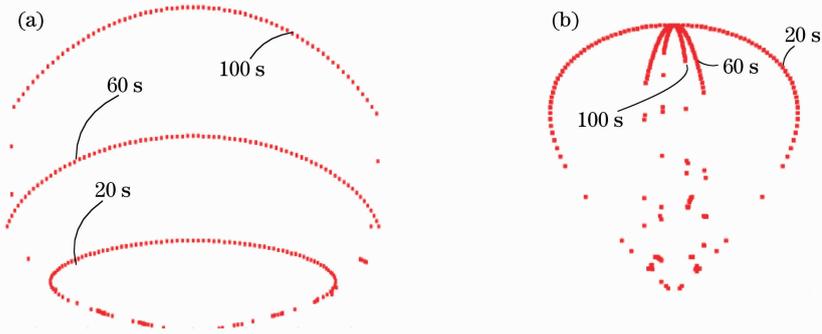


图 6 球面膜厚分布图。(a)球面膜厚分布;(b)膜厚分布归一化

Fig. 6 Thin-film thickness scattergram of spheric surface. (a) thin-film thickness of spheric surface; (b) normalization of thin-film thickness of spheric surface

由于实际生产中蒸发源的位置不在球心处,对于在平面上的膜厚分布更具有实际意义。图 7(a)所示的是平行夹具位于蒸发源正上方的情况,基片放置在平面夹具上,镀膜表面元法线与蒸发源法线平行。依据(4)式,对平面膜厚分布计算的结果如图 7(b)所示,随着焦斑作用时间的增加,凹坑不断加深,  $d_{mid}/d_{\varphi}$  随蒸发的进行而减小,蒸发源正上方的区域沉积的薄膜厚度明显小于  $\varphi$  较大的空间区域。

在凹坑达到一定深度时,蒸发源上各点的蒸发有效范围也明显减少。结果表明,在平面夹具上的膜厚分布同样会随着蒸发过程中蒸发源凹坑的变深而发生变化,其过程是一个  $d_{mid}/d_{\varphi}$  从大到小的过程,并且根据计算结果来看,  $\varphi$  在一定的范围内有可能会出出现  $d_{mid}/d_{\varphi}$  接近 1 的时刻,这个时刻的镀膜平面的膜厚分布相对均匀。

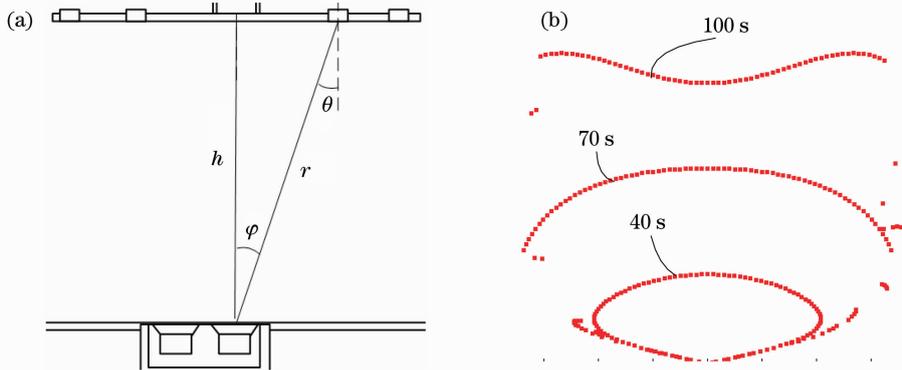


图 7 (a)平面夹具位于蒸发源正上方的夹具配置;(b)平面膜厚分布图

Fig. 7 (a) Flat clamp located above the evaporation source; (b) thin-film thickness scattergram of flat surface

### 5 结 论

由于 SiO<sub>2</sub> 材料的导热性很弱,而且是以升华的方式进行蒸发,因此在电子束蒸发过程中,会在蒸发源表面形成凹坑,并且凹坑会随着蒸发材料质量的增加而加深,影响到空间的膜厚分布。对单个焦斑热量分布进行了模拟计算,根据热量分布得到蒸发源表面蒸发质量的分布,从而得到蒸发源的表面特性。根据蒸发源表面特性,计算镀膜过程蒸发源表面各点的蒸发角变化,利用面源膜厚分布公式进行膜厚分布的计算。通过对球面膜厚分布的计算,结

果表明,在球面上的膜厚分布随着蒸发质量的增加,蒸发角范围的减小,与蒸发源表面法线夹角越大的镀膜表面的膜厚增长速度越慢;对平面膜厚分布的计算,结果表明在平面上的膜厚分布随着蒸发质量的增加,与蒸发源表面法线夹角越大的镀膜表面的膜厚增长速度越快,并且会出现在一定蒸发角范围内膜厚较均匀增加的可能性。研究 SiO<sub>2</sub> 材料蒸发特性对膜厚均匀性的影响,对于 SiO<sub>2</sub> 材料蒸发工艺的调整和改进有一定的参考价值。

## 参 考 文 献

- 1 Fang Ming, Shao Shuying, Shen Xuefeng *et al.*. Evolution of growth stress of HfO<sub>2</sub> thin film[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(6): 1734~1739  
方明, 邵淑英, 沈雪峰等. HfO<sub>2</sub> 薄膜生长应力演化研究[J]. *光学学报*, 2009, **29**(6): 1734~1739
- 2 Tian Xuesong, Liu Jincheng, Li Lianjiang *et al.*. Thin films thickness calculation of vanadium dioxide using as laser protection material[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(s1): 161~163  
田雪松, 刘金成, 李连江等. 二氧化钒薄膜用于激光防护时膜层厚度的计算[J]. *中国激光*, 2008, **35**(s1): 161~163
- 3 Wang Shancheng, Fang Ming, Yi Kui *et al.*. Rate control in electron-beam evaporated optical coatings[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(10): 1591~1594  
王善成, 方明, 易葵等. 电子束蒸发镀膜速率控制[J]. *中国激光*, 2008, **35**(10): 1591~1594
- 4 Wang Shancheng, Guo Shihai, Yi Kui. The equipment of controlling deposition rate of e-beam evaporation and the control method; China, 200710047629.1[P]. 2007-10-31  
王善成, 郭世海, 易葵. 电子束蒸发速率自动控制设备及其控制方法; 中国, 200710047629.1[P]. 2007-10-31
- 5 Zhou Jing, Guo Shihai, Yi Kui. Computer controlled equipment of e-beam deflection; China, 200610028628.8[P]. 2006-07-05  
周婧, 郭世海, 易葵. 计算机控制的电子束偏转设备; 中国, 200610028628.8[P]. 2006-07-05
- 6 M. Ohring. *Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure* [M]. Boston: Academic Press, 2002
- 7 A. Powell, U. Pal, J. van den Avyle *et al.*. Analysis of multicomponent evaporation in electron beam melting and refining of titanium alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1997, **28**(6): 1227~1239
- 8 A. Powell, P. Minson, G. Trapaga *et al.*. Mathematical modeling of vapor-plume focusing in electron-beam evaporation [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2001, **32**(8): 1959~1966
- 9 Tang Jinfa, Gu Peifu, Liu Xu *et al.*. *Modern Optical Thin Film Technology* [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006. 221~271  
唐晋发, 顾培夫, 刘旭等. *现代光学薄膜技术* [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2006. 221~271
- 10 D. M. Mattox. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing* [M]. New York: William Andrew Publishing/Noyes, 1998