

硫化锌衬底类金刚石复合增透保护膜系的制备

郭延龙 陆益敏 黄国俊 王淑云 程 勇 王会升 万 强

(武汉军械士官学校光电技术研究所, 湖北 武汉 430075)

摘要 常用的硫化锌衬底增透膜系存在硬度低, 保护效果差等问题, 难以满足在恶劣环境使用的要求。在真空中用准分子激光制备了高红外透射率、高硬度的类金刚石(DLC)膜, 与其他常见的红外薄膜材料共同组成 DLC 复合增透保护膜系。优化了纯 DLC 膜的工艺与性能。将锗片固定在石墨靶材表面组成复合石墨靶材, 采用准分子激光聚焦烧蚀真空中的复合靶材, 沉积出无氢掺锗 DLC 膜。发现硅、锗衬底上纯 DLC 膜少量掺锗后, DLC 膜的 SP^3 键含量提高, 但透射率略微降低, 内应力有所增加。因此, 复合膜系中选用纯 DLC 膜, 通过优化黏附层结构及 DLC 膜厚度等方法, 得到了性能明显提高的 DLC 复合增透保护膜系。该膜系具有远红外波段透射率高、牢固性好和耐划伤等优点, 并通过了水煮实验、军标胶带和摩擦实验。

关键词 薄膜; 类金刚石膜; 脉冲激光沉积; 增透膜; 保护膜; KrF 准分子激光; 硫化锌

中图分类号 O484.1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.s107005

Preparation of Composite Anti-Reflective and Protective Films with Diamond-Like Carbon Films on Sulfide Zinc Substrate

Guo Yanlong Lu Yimin Huang Guojun Wang Shuyun Cheng Yong

Wang Huisheng Wan Qiang

(*Opto-Electronics Facility, Wuhan Mechanical Technology College, Wuhan, Hubei 430075, China*)

Abstract Common anti-reflective films on ZnS substrate has low hardness and poor protective effect, so these films cannot function in harsh environment. Diamond-like carbon (DLC) films with high infrared transmittance and high hardness is deposited by quasi-molecule laser in vacuum. Composite anti-reflective and protective films with several common materials including DLC films is developed. The deposition parameters and performance of pure DLC films is optimized. A compound graphite target is made by fix a sector of Ge slice onto a round graphite slice. Unhydrogenated Ge doped DLC film is deposited by means of quasi-molecule laser ablation of compound graphite target in vacuum. Compare to pure DLC film, Ge doped DLC film on Si or Ge substrate has higher absorbance in infrared (IR) region, lower transmittance and higher SP^3 content. Thus pure DLC films is choosen for the composite films. The adhesion performance of the composite films is improved by introducing adhesive coating, optimizing of the thickness of DLC films and so on. The composite films has many advantages such as high tranmittance in far IR region, good adhesion, anti-scratch and so on, it also pass the boiling water test, tape adhesion test and scrub test.

Key words thin films; diamond-like carbon films; pulsed laser deposition; anti-reflection coatings; protective coatings; KrF quasi-molecule laser; sulfide zinc

OCIS codes 240.0310; 310.6860; 310.6870

1 引 言

硫化锌是远红外波段常用的光学材料之一, 可以在高速飞行器上使用。在工程应用中, 硫化锌极低的硬度导致其易被划伤、刮花, 严重限制了其寿命和性能。硫化锌衬底常用的增透膜系最外层材料多

使用氟化物、硫化锌、硒化锌或锗, 这些材料普遍硬度低、保护效果差, 难以满足在恶劣环境下的使用要求^[1,2]。因此, 研究一种兼具增透与保护功能的复合膜系尤为重要。

类金刚石(DLC)膜具有硬度高、宽光谱透明、耐

收稿日期: 2011-08-31; 收到修改稿日期: 2011-09-30

基金项目: 国家 973 计划(613108020303)资助课题。

作者简介: 郭延龙(1982—), 硕士, 讲师, 主要从事激光沉积类金刚石膜方面的研究。E-mail: catchtheday@163.com

腐蚀、耐磨、导热性好和场发射性能好等多种优点,在力学、热学、电学和声学等领域尤其是光学领域具有广泛而重要的应用价值,是优秀的红外光学保护膜材料^[3]。然而 DLC 膜与硫化锌衬底附着力极差,无法直接单独应用于硫化锌衬底上,而且折射率方面也不匹配。因此,必须采用多层薄膜的组合,将 DLC 膜用于复合膜系的最外层。在选择复合膜系中的薄膜材料时,不仅要考虑其光学性能,更要兼顾其力学性能、热学性能和化学性能等。综合以上考虑,复合膜系中的薄膜材料需要满足:1) 在 8~10 μm 波段透明;2) 与 ZnS 衬底及 DLC 膜都有很好的附着力;3) 内应力较小,最好是张应力,以抵消 DLC 膜较大的压应力;4) 硬度及弹性模量应处于 ZnS 衬底及 DLC 膜之间;5) 热膨胀系数应处于 ZnS 衬底及 DLC 膜之间。

单一材料难以同时满足以上要求,所以必须采用多种薄膜材料的组合。

膜系最外层的 DLC 膜对延长整个复合增透保护膜系的寿命起着至关重要的作用。但 DLC 膜通常具有较大的内应力,加之其应力常常又与其硬度、 SP^3 键含量呈正相关,导致难以制备出较厚且不易脱落的高性能 DLC 膜,严重限制了其工程应用。

在 DLC 膜中掺入各种杂质元素(如钛、铬、铜、铁和氮等)是降低其内应力的有效途径之一。但是,大多数杂质元素会导致强烈的光学吸收,因此要制备光学级掺杂 DLC 膜,可供选择的掺杂元素极为有限。锆是常用的红外光学材料之一,与碳同族,如果在 DLC 膜中掺入锆,会生成部分碳化锆,碳化锆在红外波段也具有宽波段透明的优点,因此可以考虑在光学级 DLC 膜中掺入锆。

DLC 膜含氢会导致其热稳定性和化学稳定性下降,因此无氢 DLC 膜是现阶段研究的方向。使用化学气相沉积法制备 DLC 膜时可以掺入含锆的气体,掺锆量多时沉积出碳化锆薄膜,掺锆量少时沉积出掺锆含氢 DLC 膜,而不是掺锆无氢 DLC 膜。而且含锆气体都有剧毒,不利于应用。采用锆靶,在甲烷等碳氢气体中反应磁控溅射,也可生成碳化锆薄膜或掺锆含氢 DLC 膜,但也不能生成掺锆无氢 DLC 膜。

脉冲激光沉积(PLD)法是沉积无氢 DLC 膜的重要方法之一。该方法可室温下沉积、等离子体离化程度高、沉积速率快、便于通入背景气体、易掺杂,并且可控性好。本文采用石墨靶材制备纯 DLC 膜。将锆片固定在石墨靶材表面组成复合石墨靶材,采用 KrF 准分子激光烧蚀固定着锆片的复合石墨靶材,沉积出

掺锆无氢 DLC 膜,并研究了纯 DLC 膜和掺锆 DLC 膜在结构、光学特性和力学特性等方面的差异。

2 实 验

2.1 激光沉积纯 DLC 膜研究

采用美国相干公司的 Compex 205 型 KrF 准分子激光器作为光源,激光波长为 248 nm,最大激光单脉冲能量为 800 mJ,最大重复频率为 50 Hz,脉宽为 20~30 ns。采用焦距为 50 cm 的平凸透镜将准分子激光聚焦到真空罐内的复合石墨靶材表面,入射角为 45°。准分子激光聚焦在石墨靶材表面的光斑大小为 8 mm \times 0.8 mm。由此可以计算出,当以 400 mJ 的激光能量入射时,准分子激光光斑处的能量密度为 8.0 J/cm²,功率密度为 3.2 \times 10⁸ W/cm²。

采用美国尼高力公司的 Nicolet 4700 型傅里叶变换红外光谱仪测量镀纯 DLC 膜和掺锆 DLC 膜的硅基片、锆基片的透射率,为减小测量透射率的误差,要求衬底平行度小于 30"。采用美国尼高力公司的 Nicolet DXR 型激光拉曼光谱仪测量纯 DLC 膜和掺锆 DLC 膜的拉曼光谱。采用功率为 2 mW 波长为 632 nm 的激光激发拉曼散射,使用 50 倍的显微物镜。采用 Origin 软件对拉曼光谱进行双高斯峰拟合,得出无序(D)峰和石墨(G)峰的积分强度比 I_D/I_G 。值得注意的是,必须适当减小激光的功率(由最大功率 10 mW 减小到 2 mW),否则将导致 DLC 膜石墨化,得到错误的拉曼光谱。采用美国 Zygo 公司的激光干涉仪测量硅衬底镀膜前后的面型,根据 Stoney 公式

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{6(1-\gamma_s)t_f} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right), \quad (1)$$

计算得到 DLC 膜的内应力。其中衬底厚度 t_s 为 3 mm,膜厚 t_f ,由台阶仪测量得到,镀膜前衬底的曲率半径为 R_1 ,镀膜后衬底的曲率半径为 R_2 ,由干涉仪测得的面型计算得出, E_s 为衬底的弹性模量,对于 Si 为 199 MPa, γ_s 为衬底的泊松比,对于 Si 为 0.3。当应力值为负时,薄膜受到压应力;当应力值为正时,薄膜受到张应力。由于 DLC 膜具有较大的压应力,原本基本呈平面的衬底镀膜后都变成凸面。为减小测量面型的误差,要求衬底光圈小于 1 个圈,且统一在同一盘抛光的同一面上镀膜。

在实验中,分别采用 200、400、600 和 750 mJ 的激光能量。不同的沉积时间,在硅衬底上沉积出膜厚接近的 4 片纯 DLC 膜,得到样品 1~4。4 个样品的工艺参数如表 1 所示。

表 1 工艺参数与测试结果

Table 1 Technical parameters and test results

Laser energy /mJ	Deposition time /min	Peak transmittance /%	Vale transmittance /%	Inner stress /GPa	I_D/I_G	Peak G / cm^{-1}	FWHM G / cm^{-1}	
1	750	10	64.4	51.9	-3.41	0.68	1559.6	186.2
2	600	13	63.4	49.9	-2.90	0.92	1559.6	175.9
3	400	27	62.0	49.2	-2.40	1.05	1556.8	175.4
4	200	45	59.8	/	-1.95	1.85	1550.8	173.0

由表 1 可见,对于硅衬底纯 DLC 膜,随着激光能量的降低,最高透射率(主峰值)和最低透射率(谷值)均有所降低,红外波段光学吸收增加,尤其体现在近红外波段,表现为透射率曲线次峰越来越低于主峰,当激光能量降低到 200 mJ 后,由于吸收的增加,已难以判断出最低透射率。样品 1 的最低透射率 $T_{\text{vale}} = 51.9\%$,接近未镀膜硅衬底的透射率 $T_{\text{sub}} = 53.7\%$,如图 1 所示,证明该样品的红外吸收很小,由台阶仪测试发现,其物理厚度 $d = 0.442 \mu\text{m}$,折射率约为 2.6,根据

$$T_{\text{vale}}/T_{\text{sub}} = \exp(-4\pi kd/\lambda) = \exp(-\alpha d) \quad (2)$$

可以推算出最低透射率对应的 $2.2 \mu\text{m}$ 波长处其消

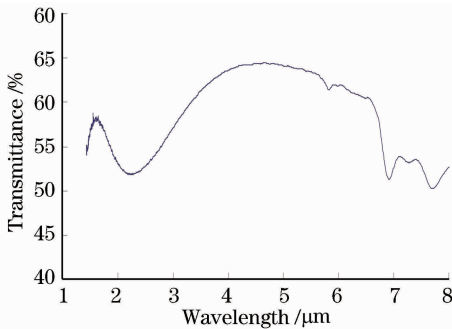


图 1 样品 1 的透射率曲线

Fig. 1 Transmittance curve of sample 1

光系数 $k = 0.0135$,吸收系数 $\alpha = 771 \text{ cm}^{-1}$ 。可见光激发的 DLC 膜拉曼谱在 $1200 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ 间呈现一个不对称的宽峰,这一宽峰是由 G 峰和 D 峰叠加而成的,均与 SP^2 键相关。由表 1 可见,随着激光能量的降低,内应力也随之减小;拉曼光谱显示,随着激光能量的降低,D 峰与 G 峰的积分强度比 I_D/I_G 增大,G 峰的半峰全宽(FWHM)减小^[4],说明 DLC 膜的原子排列有序化程度增强, SP^3 键含量减少。4 个样品中,只有样品 1,2 的拉曼光谱(样品 1 拉曼光谱如图 2 所示,为精确分峰,手工去除了硅的二阶拉曼峰)中可看见位于 $900 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 的硅衬底的二阶拉曼峰,定性说明其透明度高,光学吸收小。用 50 倍的显微镜观察样品 1~4 的表面,可以看到随着激光能量的降低,膜表面石墨大颗粒密度明显减少。

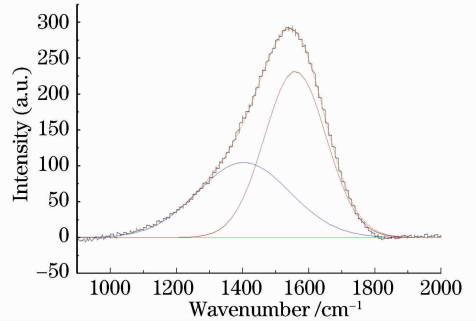


图 2 样品 1 的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of sample 1

将样品 3 和 4 在开水中煮 8 h 未见膜层起皮脱落现象,并通过军标胶带粘拉实验和橡皮头重摩擦实验,证明膜层附着性能可靠。

在锗衬底上也镀制了与硅衬底上类似厚度的纯 DLC 膜,发现当以 750 mJ 和 600 mJ 的激光入射时纯 DLC 膜有时易起皮脱落,当以 400 mJ 和 250 mJ 的激光入射时纯 DLC 膜未脱落,定性说明激光能量高时 DLC 膜内应力大。当以 400 mJ 和 250 mJ 的激光入射时锗衬底纯 DLC 膜的应力测量结果也证明激光能量高时 DLC 膜内应力大。为减小 DLC 膜的内应力,确保附着性能,同时兼顾透射率,复合膜系中的 DLC 膜采用 400 mJ 的激光单脉冲能量制备。

2.2 激光沉积掺锗 DLC 膜研究

将与石墨半径相同,厚度为 0.5 mm 的小扇形锗片固定在石墨表面,构成复合石墨靶材,如图 3 所

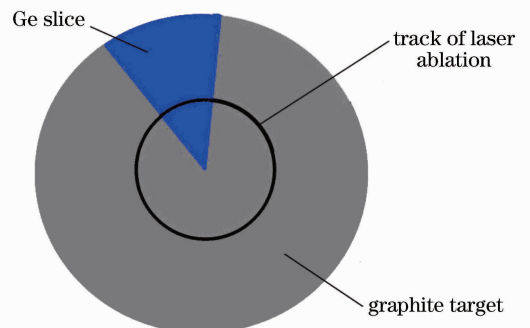


图 3 复合石墨靶材示意图

Fig. 3 Sketch of compound graphite target

示。随着复合石墨靶材的自转,激光大部分时间烧蚀石墨,产生碳等离子体,小部分时间烧蚀锆片,产生锆等离子体,从而在靶材对面(间距 9 cm)的衬底上沉积出掺锆 DLC 膜。改变扇形锆片的角度大小,就可以简便地改变掺锆量。

将激光能量固定在 200 mJ,分别沉积出掺锆量原子子分数为 2.1% 的样品 5 和掺锆量原子子分数为 4.3% 的样品 6,具体工艺参数如表 2 所示。

对于硅衬底掺锆 DLC 膜,随着掺锆量的增加,最高透射率明显降低,红外波段光学吸收显著增加,

尤其体现在近红外波段;随着掺锆量的增加,D 峰与 G 峰的积分强度比 I_D/I_G 减小,G 峰的半峰全宽(FWHM)增大,说明 DLC 膜的 SP^3 键含量增加,这可能是由于锆原子最外层的 4 个电子更易于与碳形成 SP^3 键,因此促进了 DLC 膜中 SP^3 键的形成;随着掺锆量的增加,内应力先明显增加,后略有减小。用 50 倍的显微镜观察样品 4~6 的表面,如图 4 所示,可以看到掺锆后,膜表面微米尺度大颗粒密度明显增加,主要是锆颗粒。

表 2 样品 5 和 6 的工艺参数与测试结果

Table 2 Technical parameters and test results of samples 5 and 6

Laser energy /mJ	Deposition time /min	Ge content /%	Peak transmittance /%	Vale Transmittance /%	Inner stress /GPa	I_D/I_G	Peak G / cm^{-1}	FWHM of peak G / cm^{-1}
5	200	2.1	57.6	/	-3.77	0.89	1536.2	168.9
6	200	4.3	53.5	/	-2.83	1.40	1547.8	177.5

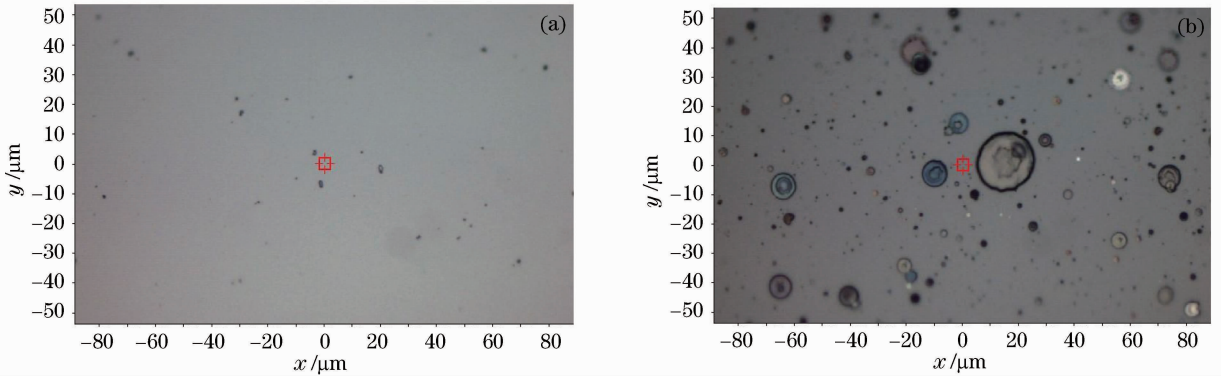


图 4 纯 DLC 膜样品 4(a)和掺锆 DLC 膜样品 6(b)的显微照片

Fig. 4 Microscopical photo of (a) pure DLC films sample 4 and (b) Ge doped DLC films sample 6

纯 DLC 膜少量掺锆后,DLC 膜在红外波段的吸收略有增加,透射率有所降低,内应力有所提高,不利于增透与保护。因此,采用纯 DLC 膜应用于复合膜系中。

2.3 复合膜系制备与优化

在 3~10 μm 波长范围内,作为多层高效增透膜系的高折射率膜料通常采用 ZnS、ZnSe 或 Ge,本课题中采用 ZnS。能与 ZnS 膜料进行匹配的低折射率氟化物材料,主要有 BaF₂,BiF₃,PbF₂,ThF₄,YF₃ 和 YbF₃ 等。BaF₂ 和 PbF₂ 不耐擦,ThF₄ 有放射性,不予考虑。因此,主要考虑氟化钇 YF₃ 和氟化镱 YbF₃。与 YF₃ 相比,YbF₃ 内应力小,且 YbF₃ 在 2.8~3.2 μm 及 5.6~7.3 μm 波长范围内因水引起的红外吸收峰少,在 12~14 μm 波长范围内吸收更少,因此采用 YbF₃。YbF₃ 不仅有良好的光学机械性能,而且与 ZnS 薄膜有较好的应力匹配。ZnS 和 YbF₃ 这两种薄膜一个是压应力,一个是张应力,

刚好可以部分抵消。YbF₃ 应力低,典型值为 175 MPa 的张应力。Yb 与 S 可生成稳定的硫化镱 Yb₂S₃,证明 Yb 与 S 之间可建立较强的化学键^[5]。因此,ZnS 膜和 YbF₃ 膜理论上可形成良好的附着力。在高温下,Yb 和 C 可生成 YbC₂,YbC₂ 在 1000 °C 以上才会分解,但遇水易水解产生乙炔。实验表明,DLC 膜和 YbF₃ 膜的附着力尚不够强,必须采用黏附层等措施提高附着力。

采用 TFC 软件进行膜系设计与优化。优化目标设置为在 8~10 μm 波段平均透射率最高,膜系为 mZnS Sub|YbF₃|ZnS|YbF₃|X|DLC|Air,X 为一种特殊的黏附层,为多种膜层组合,与 DLC 膜和 YbF₃ 膜都有较好的附着力,但对透射率有一定影响。由于 DLC 膜具有一定的吸收,软件自动优化时会将其厚度优化为 0,TFC 优化过程中必须限定其厚度。实验中,在其他膜层镀制完之后,分别镀制了 3 种不同厚度的 DLC 膜,进行了水煮、胶带粘拉、摩

擦和氧乙炔焰灼烧实验,发现 DLC 膜厚度存在一个最佳值,此时附着牢固性最好。

除 DLC 膜外,其他膜层采用离子束辅助电子束热蒸发技术制备,基底烘烤温度为 200 °C, YbF₃ 沉积速率为 1 nm/s, ZnS 沉积速率为 0.4 nm/s。实验发现,在第一层 YbF₃ 和 ZnS 衬底之间预镀一层 ZnS,可改变衬底的粗糙度及结晶状态,能够明显增强 YbF₃ 在衬底上的附着力,这是一项重要的工艺改进。

多光谱 ZnS 透射率、ZnS 正面镀制复合膜系透射率、ZnS 正面镀制复合膜系透射率和背面镀普通增透膜透射率曲线如图 5 所示。最高透射率为 83.4%,平均透射率达 76.3%。在样品背面镀普通增透膜系后,最高透射率达 91.4%,平均透射率达 86.0%。由于各膜层厚度存在一定的误差,且膜材料 X 和 DLC 膜略有吸收,导致在 9~10 μm 波段实测透射率略低于理论值,有待今后进一步优化。

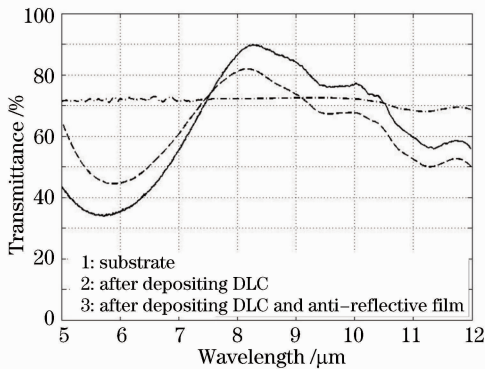


图 5 在 ZnS 上镀复合膜系前、后的理论与实际透射率曲线

Fig. 5 Transmittance curves of bare ZnS and ZnS with composite films in theory and in practice

3 结 论

制备出掺锆无氢 DLC 膜,具体方法是将锆片固定在石墨靶材表面组成复合石墨靶材,采用准分子激光聚焦烧蚀真空中的复合靶材,从而在硅、锆衬

底上沉积出掺锆 DLC 膜。发现激光功率密度在 $1.6 \times 10^8 \sim 6 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ 之间变化时,功率密度越高,沉积出的纯 DLC 膜红外透射率越高,光学吸收越小,内应力也越大,拉曼光谱中的 D 峰与 G 峰的积分强度比 I_D/I_G 越小,G 峰的 FWHM 越大,说明 DLC 膜的 SP³ 键含量增加。还发现纯 DLC 膜少量掺锆后,DLC 膜在红外波段的吸收略有增加,透射率有所降低,内应力有所提高。

采用 PLD 和热蒸发技术制备复合膜层,通过优化黏附层结构以及 DLC 膜层工艺等方法,减小了膜系内应力,提高了膜系附着力,研制出硫化锌衬底 8~10 μm 波段 DLC 复合增透保护膜系。该膜系附着性能可靠,透射率较高,并顺利通过军标胶带粘拉、橡皮头重摩擦和水煮等实验。

参 考 文 献

- 1 He Caimei, Fu Xiuhua, Sun Yulin *et al.*. Study and fabrication of multi-band laser filter film[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(6): 1550~1554
贺才美,付秀华,孙钰林等. 多波段激光滤光膜的研制[J]. *中国激光*, 2009, **36**(6): 1550~1554
- 2 Yu Tianyan, Zhu Furong, Liu Dingquan *et al.*. Design and deposition of broadband IR antireflection coatings on ZnS lenses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(2): 270~273
于天燕,朱福荣,刘定权等. 硫化锌透镜中波长红外宽带增透膜的研制[J]. *光学学报*, 2005, **25**(2): 270~273
- 3 Guo Yanlong, Wang Shuyun, Wang Xiaobing *et al.*. Pulsed laser deposition of diamond-like carbon films [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2008, **45**(3): 32~37
郭延龙,王淑云,王小兵等. 脉冲激光沉积类金刚石膜技术[J]. *激光与光电子学进展*, 2008, **45**(3): 32~37
- 4 A. C. Ferrari, J. Robertson. Raman Spectroscopy in Carbons [M]. Beijing: Chemic Industry Press, 2007. 193~195
A. C. Ferrari, J. Robertson. 碳材料的拉曼光谱[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007. 193~195
- 5 Li Mei, Liu Zhaogang, Wu Jinxiu *et al.*. Lanthanum and Its Analytical Chemistry [M]. Beijing: Chemic Industry Press, 2009. 113~115
李梅,柳召刚,吴锦绣等. 稀土元素及其分析化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009. 113~115

栏目编辑: 韩 峰