

退火对金属介质多层膜的界面扩散及 抗化学清洗性能的影响

张 洪^{1,2} 晋云霞² 孔钊宇² 黄昊鹏^{1,2} 崔 云² 胡国行² 李响潭² 葛雯娜³ 叶邦角³

¹中国科学院大学, 北京 100049

²中国科学院上海光学精密机械研究所强激光材料重点实验室, 上海 201800

³中国科学技术大学近代物理系核探测与核电子学国家重点实验室, 合肥 230026

摘要 对金属介质多层膜样品进行不同温度的退火处理。实验发现,当退火温度为 350 °C 时,在样品 Au 层与 SiO₂ 层的界面处出现过渡层,样品具有很强的抗化学清洗能力。利用透射电子显微镜观测与能谱仪分析发现,过渡层的出现主要是 Cr 原子从 Au 层底部扩散到 SiO₂ 层的结果。过渡层可以增强 Au 层与 SiO₂ 层间的粘附力,阻挡酸溶液的渗入,使得金属介质多层膜的抗化学清洗能力得到增强。

关键词 材料; 界面扩散; 化学清洗; 退火; 粘附力

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201643.1003002

Influence of Annealing on Interface Diffusion and Anti-Chemical-Cleaning Property of Metal-Dielectric Multilayer Films

Zhang Hong^{1,2} Jin Yunxia² Kong Fanyu² Huang Haopeng^{1,2} Cui Yun²
Hu Guoxing² Li Xiangtan² Ge Wenna³ Ye Bangjiao³

¹University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

²Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

³State Key Laboratory of Particle Detection and Electronics, Department of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Abstract Samples of metal-dielectric multilayer films are post-annealed at different temperatures. It is experimentally found that at the annealing temperature of 350 °C, a transition layer between Au layer and SiO₂ layer of the samples occurs, and these samples possess the strong anti-chemical-cleaning ability. Based on the investigation by a transmission electron microscope and the analysis by an energy dispersive spectrometer, it is found that the occurrence of transition layers is mainly the result of Cr atoms diffusing from the Au bottom layer to the SiO₂ layer. The transition layer can enhance the adhesion between the Au layer and SiO₂ layer and block the infiltration of acid solutions, thus the anti-chemical-cleaning ability of metal-dielectric multilayer films is enhanced.

Key words materials; interface diffusion; chemical cleaning; annealing; adhesion

OCIS codes 310.3840; 310.4925; 050.2770

1 引 言

脉冲压缩光栅(PCG)是高功率激光系统中的重要元件之一^[1],一般要求其具有高损伤阈值、高衍射效率

收稿日期: 2016-03-31; 收到修改稿日期: 2016-04-26

基金项目: 国家自然科学基金(61405225, 61405219)

作者简介: 张 洪(1991—),男,硕士研究生,主要从事光栅后处理方面的研究。E-mail: zhangustc@siom.ac.cn

导师简介: 晋云霞(1976—),女,博士,研究员,硕士生导师,主要从事新型结构薄膜与光栅设计方面的研究。

E-mail: yxjin@siom.ac.cn(通信联系人)

与足够的带宽。多层介质膜光栅(MDG)具有高损伤阈值和高衍射效率^[2-3]而成为制备 PCG 的较佳选择。然而,MDG 内部介质层数较多、膜层较厚,导致其内部应力较大。金属介质多层膜光栅(MMDG)由金膜及覆于其上的少数几对 HfO₂/SiO₂ 介质层组成,与传统的 MDG 相比具有更少的介质层数与更宽的反射带宽,近年来受到了很多关注^[4-7]。在 MMDG 的制备过程中,会不可避免地会在光栅槽型中引入光刻胶、金属离子等残留杂质^[8],这些杂质对光栅的抗激光损伤阈值会产生不利的影响^[9-10]。因此,在使用 MMDG 之前,对其表面进行清洁是一项十分重要的工作^[11-12]。当前国际主流清洗方法是使用高温与强酸(如硫酸与过氧化氢的配比溶液^[13]),这种清洗会给 MMDG 引入化学腐蚀与热应力,经常导致膜层的脱落或其他缺陷的产生。本课题组在前期工作中发现,退火技术^[14-16]可以改善 MMDG 的抗化学清洗能力^[17],但是没有给出其机理,本文围绕此问题展开研究。

金属介质多层膜样品的结构为基底(Sub)/Cr/Au/SiO₂/HfO₂/SiO₂/HfO₂/SiO₂/HfO₂/空气,金属介质膜层的厚度分别为 10,200,89,122,50,187,50,20 nm。对样品分别进行 200,250,300,350,400 °C 空气退火,系统地研究了 Au 层与 SiO₂ 层界面处微结构的演化情况,同时研究了不同退火温度下样品的膜层应力变化情况。研究发现,退火后 Cr 原子扩散到 SiO₂ 层中,形成一个富 Cr 过渡层,Cr 原子的扩散改变了过渡层中的元素分布,增强了样品的抗化学清洗能力。

2 实验部分

采用电子束蒸发方法制备金属与介质多层膜样品。制样之前,利用石油醚与去离子水先后对熔石英基底进行清洗,烘干后放入真空室。在温度为 200 °C、真空压强为 4.5×10^{-3} Pa 的条件下,在基底上沉积 10 nm 的 Cr 膜,以增强基底与 Au 膜之间的粘附力。然后,在同样的压强与温度下,在 Cr 膜表面上沉积 200 nm 的 Au 膜。蒸发电压为 20 V,蒸发电流为 200 A。将 HfO₂ 与 SiO₂ 分别作为高、低折射率材料交替沉积到 Au 膜上。HfO₂ 的镀膜真空压强为 1.6×10^{-2} Pa,SiO₂ 的镀膜真空压强为 5.0×10^{-3} Pa。随后,样品被转移到退火炉中进行退火处理,炉内的温度从室温分别升到 200,250,300,350,400 °C,升温速率为 4.4 °C/min,炉内气体与外界相同,保温时长为 10 h,最后样品自然冷却到室温。

3 实验结果与讨论

不同退火温度样品的扫描电子显微镜(SEM)表面形貌如图 1 所示。当样品未经退火处理直接放入化学溶液中清洗时,样品的表面出现圆形鼓包,如图 1(a)所示。当退火温度仅为 200 °C 时,化学清洗后的样品表面出现许多裂纹,并且出现介质层从金膜上脱落的现象,如图 1(b)所示。图 1(b)中的 A 点显示出介质层脱落的边界区形貌,图 1(b)中的 B 点显示出介质层脱落之后底部暴露出来的金膜,图 1(b)中的 C 点为样品中未脱膜的表面位置。由图 1(c)可以清楚看到,当样品的退火温度达到 350 °C 时,化学清洗后的样品表面既没有裂纹也没有鼓包。这说明样品经受住了化学清洗。实验发现,经 350 °C 和 400 °C 退火处理后的样品都经受住了化学清洗。

采用 X 射线衍射(XRD) 仪研究了不同退火温度样品的物相结构,如图 2 所示,其中 2θ 为衍射角。由图

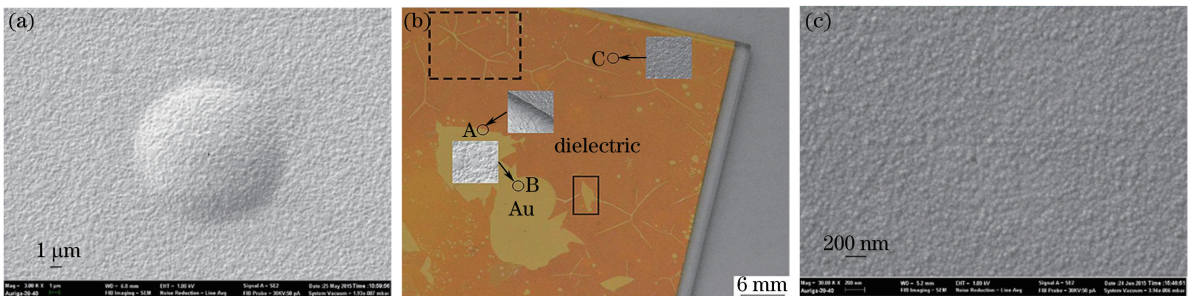


图 1 不同样品经化学清洗后的 SEM 形貌。(a)未退火;(b)200 °C 退火;(c)350 °C 退火

Fig. 1 SEM images of different samples after chemical cleaning. (a) As-deposited;

(b) annealed at 200 °C ; (c) annealed at 350 °C

可以看出,所有样品都呈现出 HfO_2 的特征衍射峰, HfO_2 的主要衍射峰对应的晶面都在图中进行了标示。在退火温度从 200 °C 增长到 400 °C 的过程中,不同样品衍射峰的位置没有发生变化,峰的强度与半峰全宽几乎一致,这意味着退火温度从 200 °C 变化到 400 °C 时, HfO_2 层没有经历晶粒生长、相变、晶格变形等过程。

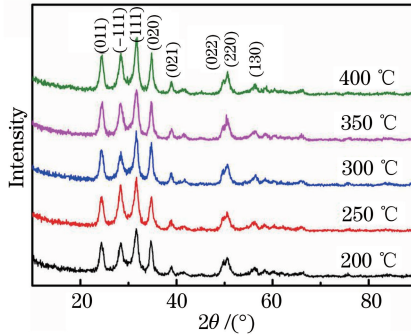


图 2 不同退火温度样品的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of samples annealed at different temperatures

图 3 给出了不同退火温度样品的原子力显微镜(AFM)表面形貌图。由图可以清楚看到,所有样品的表面形貌相似,不同退火温度样品的表面粗糙度几乎相同,波动变化不到 0.2 nm,该变化范围甚至小于同一块样品的测量误差。这再次证明了退火温度的变化不会对 HfO_2 层的结构产生影响,与 XRD 仪的测量结果一致。

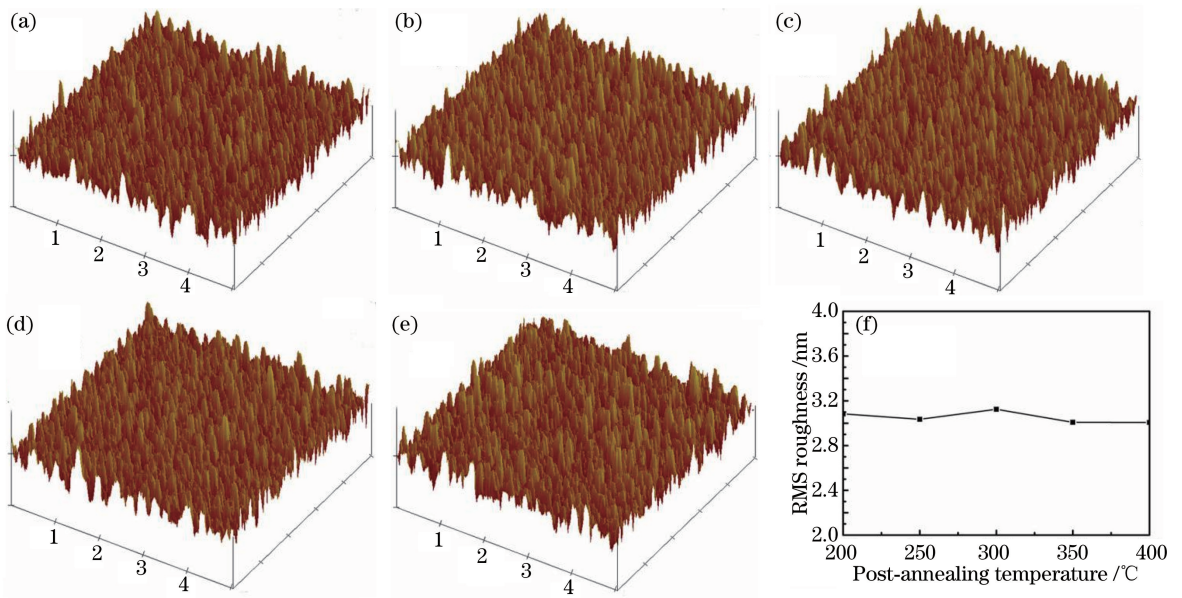


图 3 不同退火样品的 AFM 图。(a) 200 °C ; (b) 250 °C ; (c) 300 °C ; (d) 350 °C ; (e) 400 °C ;

(f)样品的表面粗糙度均方根(RMS)随退火温度变化图

Fig. 3 AFM images of samples annealed at different temperatures. (a) 200 °C ; (b) 250 °C ; (c) 300 °C ; (d) 350 °C ; (e) 400 °C ; (f) variation of plot of root-mean-square (RMS) roughness of sample surface with post-annealing temperature

利用透射电子显微镜(TEM)观测未退火样品,得到横断面的高分辨显微图片,如图 4 所示。从图可以看出,未退火样品的 Au 层与 SiO_2 层界面处有一个初始过渡层,过渡层的宽度不超过 5 nm,由 Au 原子与 SiO_2 的混合物组成。过渡层中的 Au 原子呈晶态分布,具有不同晶向,其晶面平行于临近的 Au 膜内部晶粒晶面。初始过渡层的粘性较差,在化学溶液中清洗时容易发生脱膜现象。

400 °C 退火样品与未退火样品的横断面 TEM 形貌图对比与 400 °C 退火样品的能谱仪(EDS)结果如图 5 所示。图 5(a)是未退火样品的 Sub/Cr/Au 横断面显微形貌图,可以看出 Au 层底部的 Cr 层是连续的。图 5(b)是 400 °C 退火样品的 Sub/Cr/Au 横断面显微形貌图,可以看出,与未退火样品相比,Au 层底部的 Cr 层发生了间断并且厚度也变薄了。当样品经过 400 °C 退火以后,在 Au 层的上界面形成了一层过渡层,如图

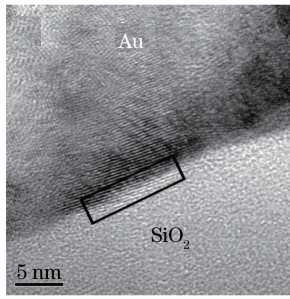


图 4 未退火样品的横断面明场 TEM 高分辨图

Fig. 4 High resolution TEM images of cross-section of as-deposited sample at bright field

5(c)所示。过渡层的宽度约为 5 nm,略宽于未退火样品的初始过渡层。利用 EDS 从 Au 层到 SiO₂ 层进行扫描,以探测过渡层中化学元素组成,如图 5(d)所示,图中 Au 层与 SiO₂ 层的交界处用黄色方框标示出来,红线为扫描路径。图 5(e)表明,随着探测点的位置逐渐远离 Au 层,过渡层中 Au 的含量逐渐下降。与此同时,在过渡层中也探测到了 Cr 的存在,如图 5(f)所示。然而,Au 与 Cr 在过渡层中的含量变化是不同的。在图 5(d)中远离 Au 层的 1 点处,过渡层中 Cr 的含量甚至高于 Au,即在 Au 含量较低的位置处,仍然能探测到较多的 Cr。这表明 Au 层底部 Cr 层中的 Cr 原子的扩散,是通过 Au 层达到 Au 层的上界面并发生原子堆积,形成一层新的富 Cr 过渡层,改变了初始过渡层中的化学元素组成及其相对含量。

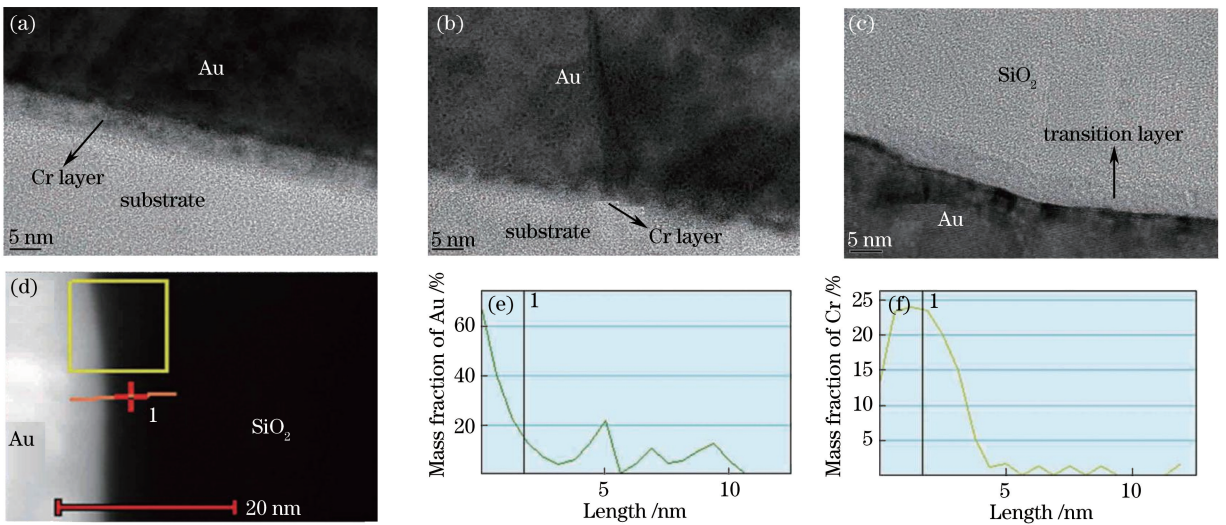


图 5 样品横断面 TEM 图和 EDS 分析路径及成分含量变化。(a)未退火样品;(b) 400 °C 退火样品(Au 层下方界面); (c) 400 °C 退火样品(Au 层上方界面);(d)从 Au 层到 SiO₂ 层的 EDS 扫描路径;(e) Au 的含量变化;(f) Cr 的含量变化
Fig. 5 Cross-section TEM images of different samples and EDS scanning path and composition variance. (a) As-deposited sample; (b) sample annealed at 400 °C (interface below Au layer); (c) sample annealed at 400 °C (interface on Au layer); (d) EDS scanning path from Au layer to SiO₂ layer; (e) variation of mass fraction of Au; (f) variation of mass fraction of Cr

正电子湮灭谱是探究材料内部缺陷类型与比例的有效手段^[18-19],湮灭谱的多普勒展宽可以通过线性参数 S 与 W 来表征^[20]。每种缺陷类型都有独有的 S 与 W 参数,因此,如果在材料中只探测出一种缺陷,那么 S 参数与 W 参数存在线性依附关系^[21]。随着正电子入射能变化的归一化 S 参数可以用来分析材料深度方向上的缺陷,空位尺寸与空位比例的变化都可能引发 S 参数的变化^[22]。图 6(a)给出了不同退火温度样品的 S - W 分析结果。由图可以看出,不同退火温度样品的 S - W 参数具有相同的线性依附关系,这意味着不同退火温度样品具有同样的缺陷类型,即退火温度的变化不会引起样品中缺陷类型的变化。图 6(b)中正电子入射能量范围为 18.6~20.0 keV。由图可以看出,在相同注入能条件下, S 参数随着退火温度的升高呈现出明显的下降趋势。由于不同退火温度的样品具有相同的缺陷类型,所以随着退火温度的升高,样品过渡层的缺陷比例逐渐下降。这是由于随着退火温度升高,更多的 Cr 原子扩散进入到过渡层中,填充了过渡层中的

空位。图 6(a)表明随着退火温度的升高,样品中没有新相或其他缺陷类型生成。不同温度样品中的 Cr 原子在过渡层中的扩散通道是相同的,是一种简单的间隙传输机制。

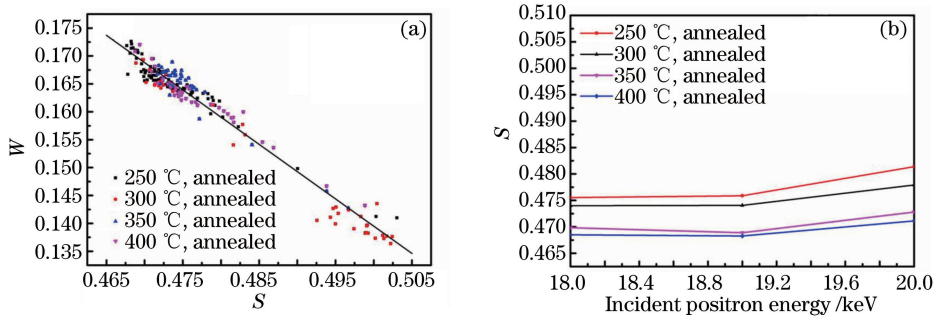


图 6 不同退火温度样品的 S 分别与(a) W 和(b)入射正电子能的关系

Fig. 6 Relationships between S and (a) W and (b) incident positron energy for samples annealed at different temperatures, respectively

图 7 给出了未退火样品与 200,300,400 °C 退火样品的拉曼光谱。由图可以看出,随着退火温度的升高,样品对应的拉曼光谱中峰的位置与峰的个数没有发生变化,即没有新相产生,这与 XRD 结果一致。从图 7 还可以看出,随着退火温度的升高,拉曼峰的强度逐渐变大,这是样品中结构的有序度增加造成的。所有样品的拉曼峰的主峰位置都在 499 cm^{-1} 处,这与非晶态 SiO_2 的拉曼测量值的 D1 线的峰位置(495 cm^{-1})较接近,D1 线是非晶态 SiO_2 拉曼光谱的两个特别尖锐线之一^[23-24]。从图 7(b)中可以看出,D1 线的峰位置没有随着退火温度的升高而发生移动,这表明不同退火样品的 SiO_2 层具有相同的应力分布,即退火温度的升高不会造成介质层内 SiO_2 层的应力变化。

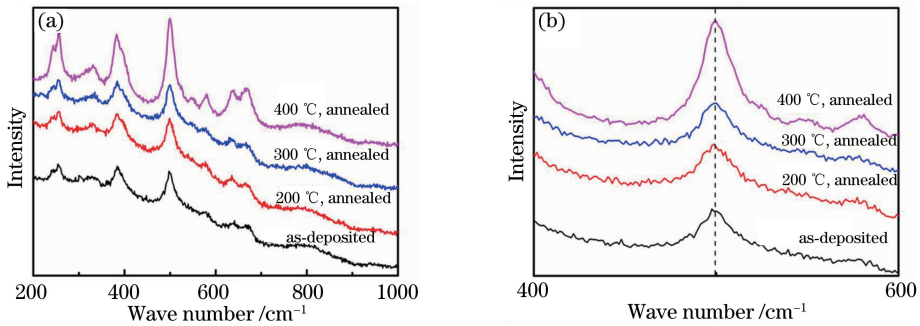


图 7 未退火样品与不同温度退火样品的拉曼光谱

Fig. 7 Raman spectra of as-deposited sample and samples annealed at different temperatures

从 TEM 观测结果与 EDS 分析结果可以发现,Cr 原子能够通过 Au 层从 Cr 层中扩散到过渡层。在扩散过程中,样品中没有发生化学反应,Cr 原子在过渡层中是通过间隙传输机制扩散的。在 Cr 原子扩散的过程中,Au 层上层的 SiO_2 层仅仅起到容器承载的作用,不会对 Cr 原子的扩散施加外力,Cr 的扩散是一种遵循菲克定律的浓度梯度扩散。随着退火温度的升高,越来越多的 Cr 原子进入到过渡层并填充了过渡层中的空位,这导致了 Au 层与 SiO_2 层之间界面处的空位比例的降低。同时,富 Cr 过渡层不仅可以增强 Au 层与介质多层膜之间的粘附力,还可以增强样品抗化学清洗能力。在化学清洗过程中,化学清洗液渗透到基底与多层膜的界面处,进入鼓包内形成局部应力^[11],从而导致脱膜现象的产生。在实验中,当对未退火样品进行清洗时,在样品的表面观察到了同样的鼓包,区别在于金属介质多层膜的脱膜发生在 Au 层与介质多层膜(MLD)的界面处,如图 8(a)所示。化学清洗时,在 Au 层与 MLD 层之间的界面处, H_2O_2 分解所聚集的气泡对 MLD 形成向上的压力,形成了初始的鼓包。当退火温度为 350 °C 与 400 °C 时,大量的 Cr 原子填充了 Au 层与 SiO_2 层界面处原有的空位,所形成的富 Cr 过渡层阻挡了酸溶液的渗入,因此界面处不会形成鼓包,如图 8(b)所示。因此,高温退火能使金属介质多层膜具有更强的抗化学清洗能力。

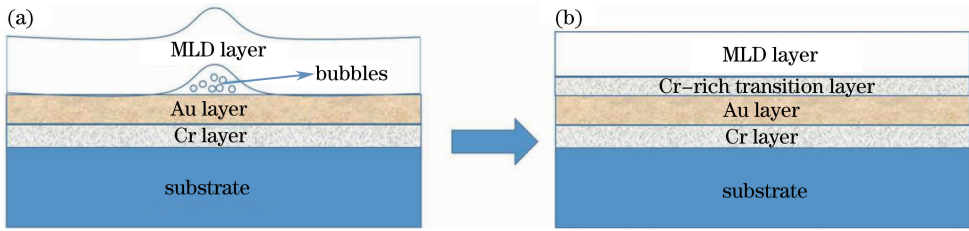


图 8 (a) 未退火样品的化学清洗和(b)退火后样品的抗化学清洗机理示意图

Fig. 8 Schematic diagrams of (a) chemical-cleaning mechanism for as-deposited samples and (b) anti-chemical-cleaning mechanism for post-annealed samples

4 结 论

350 °C 以上温度退火处理后的金属介质多层膜具有很好的抗化学清洗能力, 主要原因是界面扩散形成了过渡层。Cr 层中的 Cr 原子通过 Au 层扩散, 到达 Au 层与 SiO₂ 层之间的界面处, 在该界面处形成富 Cr 过渡层。该过渡层增强了 Au 层与介质层之间的粘附力, 阻挡了酸溶液的渗入, 金属介质多层膜的抗化学清洗能力得到了增强。

参 考 文 献

- 1 Qian Guolin, Wu Jianhong, Li Chaoming, *et al.* Study of gratings tiled by holographic exposure with wave aberration[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(3): 0305002.
钱国林, 吴建宏, 李朝明, 等. 有像差情况下的全息光栅拼接研究[J]. *光学学报*, 2015, 35(3): 0305002.
- 2 Kessler T J, Bunkenburg J, Huang H, *et al.* Demonstration of coherent addition of multiple gratings for high-energy chirped-pulse-amplified lasers[J]. *Opt Lett*, 2004, 29(6): 635-637.
- 3 Qiao J, Kalb A, Guardlben M J, *et al.* Large-aperture grating tiling by interferometry for petawatt chirped-pulse-amplification systems[J]. *Opt Express*, 2007, 15(15): 9562-9574.
- 4 Guan H Y, Chen S B, Wu J B, *et al.* High-efficiency, broad-bandwidth metal/multilayer-dielectric gratings[J]. *Opt Lett*, 2014, 39(1): 170-173.
- 5 Guan H Y, Jin Y X, Liu S J, *et al.* Near-field optical properties of wide bandwidth metal multi-layer dielectric gratings for pulse compressor[J]. *Appl Phys B*, 2014, 114(4): 557-565.
- 6 Bonod J, Néauport J. Optical performance and laser induced damage threshold improvement of diffraction gratings used as compressors in ultra high intensity lasers[J]. *Opt Commun*, 2003, 260(2): 649-655.
- 7 Palmier S, Neauport J, Baclet N, *et al.* High reflection mirrors for pulse compression gratings[J]. *Opt Express*, 2009, 17(22): 20430-20439.
- 8 Wang Qi, Zheng Yanchang, Qiu Keqiang, *et al.* Fabrication of echelle gratings with 90° apex angle[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(9): 0905001.
王 琦, 郑衍畅, 邱克强, 等. 90° 顶角中阶梯光栅的研制[J]. *光学学报*, 2014, 34(9): 0905001.
- 9 Jovanovic I B, Brown C G, Stuart B C, *et al.* Precision damage tests of multilayer dielectric gratings for high-energy petawatt lasers[C]. *SPIE*, 2005, 5647: 34-42.
- 10 Kong W J, Liu S J, Shen J, *et al.* Study on LIDT of MDGs for different fabrication processes[J]. *Microelectron Eng*, 2006, 83(4): 1426-1429.
- 11 Howard H P, Aiello A F, Dressler J G, *et al.* Improving the performance of high-laser-damage-threshold, multilayer dielectric pulse-compression gratings through low-temperature chemical cleaning[J]. *Appl Optics*, 2013, 52(8): 1682-1692.
- 12 Chen S B, Sheng B, Xu X D, *et al.* Wet-cleaning of contaminants on the surface of multilayer dielectric pulse compressor gratings by the Piranha solution[C]. *SPIE*, 2010, 7655: 765522.
- 13 Liddell H, Mehrotra K, Lambropoulos J, *et al.* Fracture mechanics of delamination defects in multilayer dielectric coatings[J]. *Appl Optics*, 2013, 52(32): 7689-7698.
- 14 Wang Zhaoyang, Wang Hongwei, Xu Shifeng. Effect of annealing on ultraviolet emission characteristics of ZnO films by PLD[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(s2): s231002.

- 王兆阳, 王宏伟, 徐世峰. 退火对 PLD 方法制备的 ZnO 薄膜紫外发光特性的影响[J]. 光学学报, 2014, 34(s2): s231002.
- 15 Yang C, Fan H Q, Qiu S J, *et al.* Microstructure and dielectric properties of La_2O_3 films prepared by ion beam assistant electron-beam evaporation[J]. J Non-Cryst Solids, 2009, 355(1): 33-37.
- 16 Yang C, Fan H Q, Xi Y X, *et al.* Effects of depositing temperatures on structure and optical properties of TiO_2 film deposited by ion beam assisted electron beam evaporation[J]. Appl Surf Sci, 2008, 254(9): 2685-2689.
- 17 Wu Jianbo, Jin Yunxia, Guan Heyuan, *et al.* Effect of annealing temperature on metal/dielectric multilayers for fabricating broadband pulse compression gratings[J]. Journal of Inorganic Materials, 2014, 29(10): 1087-1092.
- 吴建波, 晋云霞, 关贺元, 等. 退火温度对宽带脉冲压缩光栅载体金属/介质多层高反膜的影响[J]. 无机材料学报, 2014, 29(10): 1087-1092.
- 18 Li Q, Ye B N, Hao Y P, *et al.* Annealing temperature effects on the magnetic properties and induced defects in C/N/O implanted MgO[J]. Nucl Instrum Meth B, 2013(297): 29-34.
- 19 Krause Rehberg R, Leipner H S. Positron annihilation in semiconductors: Defect studies[M]. Berlin: Springer Science & Business Media, 1999, 127.
- 20 Toivonen J, Hakkarainen T, Sopanen M, *et al.* Observation of defect complexes containing Ga vacancies in GaAsN[J]. Appl Phys Lett, 2003, 82(1): 40-42.
- 21 Gebauer J, Börner F, Krause R R, *et al.* Defect identification in GaAs grown at low temperatures by positron annihilation [J]. J Appl Phys, 2000, 87(12): 8368-8379.
- 22 Chen Z Q, Sekiguchi T, Yuan X L, *et al.* N^+ ion-implantation-induced defects in ZnO studied with a slow positron beam [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2004, 16(2): S293.
- 23 Galeener F, Lucovsky G. Longitudinal optical vibrations in glasses: GeO_2 and SiO_2 [J]. Phys Rev Lett, 1976, 37(22): 1474.
- 24 Giacomazzi L, Umari P, Pasquarello A. Medium-range structure of vitreous SiO_2 obtained through first-principles investigation of vibrational spectra[J]. Phys Rev B, 2009, 79(6): 064202.