

248 nm 纳秒激光沉积类金刚石增透保护膜的工艺研究

万 强 陆益敏* 米朝伟 韦尚方 田方涛 程 勇

武汉军械士官学校光电技术研究所, 湖北 武汉 430075

摘要 激光沉积的类金刚石膜是红外窗口增透保护膜的极佳选择。采用波长 248 nm 的纳秒脉冲激光沉积硅基底类金刚石膜,研究了不同脉冲能量对膜层光学性能、机械硬度及内应力等工程应用参数的影响。实验发现,随着准分子激光脉冲能量的提高,类金刚石膜样品的红外透射率和表面硬度逐步提高,表明高能量有利于沉积光学级类金刚石保护膜;但同时,膜层的内应力也随着激光脉冲能量的提高而增大,不利于膜层在基底上的附着,需要采用其他技术和工艺消除内应力过大的问题。分析结果为纳秒脉冲激光沉积类金刚石膜的研究提供了实践基础。

关键词 薄膜; 脉冲激光沉积; 类金刚石膜; 增透保护膜; 纳秒激光

中图分类号 O484.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP52.093101

Research on Anti-Reflective and Protective Diamond-Like Carbon Film Deposited by 248 nm Nanosecond Laser

Wan Qiang Lu Yimin Mi Chaowei Wei Shangfang Tian Fangtao Cheng Yong

Opto-Electronics Facility, Wuhan Ordnance Non-Commissioned Officers Academy, Wuhan, Hubei 430075, China

Abstract Diamond-like carbon (DLC) film prepared by pulsed laser deposition is one of excellent means for anti-reflective and protective films of infrared (IR) window. DLC film on silicon is prepared by 248 nm nanosecond laser, and influence of pulse energy on optics performance, mechanical hardness and residual stress of DLC film are studied. According as experiments, IR transmission and surface hardness of the films both increase along with increasing of laser pulse energy, which indicates that high energy is propitious to prepare protective DLC film for IR window. However, residual stress in DLC film is also increased to reduce the adhesion strength of the film on substrate. This result supplies the practice base to the study on DLC film prepared by nanosecond pulse laser deposition.

Key words materials; pulsed laser deposition; diamond-like carbon film; anti-reflective and protective film; nanosecond laser

OCIS codes 310.1210; 240.0310; 310.1515; 310.6860

1 引言

在红外光学系统中,常用的红外窗口(硅、锗等)折射率高(导致透射率低)、硬度低(易被划伤)、化学稳定性差(易被腐蚀),对特殊环境中的使用造成很大影响和限制。而类金刚石(DLC)是一种包含重要 sp³键的非晶碳,具有类似金刚石的优秀特性,如高透光性、高硬度和高稳定性^[1]。如果在红外窗口表面镀制低折射率 DLC 膜,那么不仅能够提高窗口红外透过,而且可以有效保护其不被划伤和腐蚀。在制备 DLC 膜的诸多方法中,脉冲激光沉积(PLD)法可以室温沉积、易掺杂、沉积速率快、可控性好、能沉积出精细的纳米结构等一系列优点^[2],深为众多研究工作者所青睐。

立陶宛的 Grigonis 等^[3]采用不同波长激光在 C₂H₂气氛条件下烧蚀石墨靶材产生 DLC 膜,研究其光学常数;罗乐等^[4-5]利用 248 nm 准分子激光沉积 DLC 膜,研究激光沉积条件对膜层 X 射线光电子能谱分析(XPS)光谱的影响;白俄罗斯的 Goncharov 等^[6]则利用 1064 nm 激光烧蚀不同的碳靶材,研究了拉曼光谱和机械硬度;美国的 Banks 等^[7]研究了波长 800 nm、脉宽 120 fs 激光沉积的 DLC 膜,总结出功率密度对膜层可见光与近红外透射性能以及膜层表面形貌等的影响;其他的如 Jung 等^[8-10]也分别研究了不同激光功率密度条件对

收稿日期: 2015-02-10; 收到修改稿日期: 2015-04-20; 网络出版日期: 2015-08-20

作者简介: 万 强(1980—),男,硕士,副教授,主要从事光电技术应用方面的研究。E-mail: gdyjs@263.net

*通信联系人。E-mail: luyimin_zy@163.com

沉积速率等性能的影响。在国内,程勇等^[11-15]在激光沉积光学级 DLC 膜方面开展了机理、工艺、设备研究,并实现了大面积均匀的工程化。

基于激光沉积 DLC 膜在红外窗口上的增透保护应用目的,本文对比分析了波长 248 nm 准分子纳秒激光不同脉冲能量对 DLC 膜光学性能、表面硬度以及内应力等性能的影响,为提高 DLC 膜性能奠定了实验基础。

2 实验过程

波长 248 nm 的准分子纳秒激光焦距聚焦烧蚀石墨(99.999%)靶材,产生的碳粒子沉积在单面抛光 Si(100)基底上形成 DLC 膜。准分子激光脉冲宽度约为 25 ns,脉冲重复频率为 50 Hz;靶材与衬底间距 10 cm。真空度达到 6.67×10^{-4} Pa 时,采用脉冲能量 100、200、300 和 400 mJ 分别沉积出峰值处于 4 μm 的 DLC 增透保护膜,对应能量密度分别约为 2.2、4.1、5.8 和 7.2 J/cm²。脉冲能量由低到高沉积的样品依次编号 A、B、C、D;每种脉冲能量的实验重复 3 次,测试结果取平均。

在高真空条件下的沉积过程中,激光入射窗口无可避免地受到污染,使入射的激光能量、光束质量等逐渐降低,从而使实验结果误差很大。为避免该问题,入射窗口前配有自动更换的玻璃组,沉积过程中,每 2 万脉冲更换一次干净玻璃。

3 实验结果与分析

3.1 红外特性

4 种脉冲能量沉积 DLC 膜的硅样品,红外透射率峰值和谷值分布如图 1(a)所示。

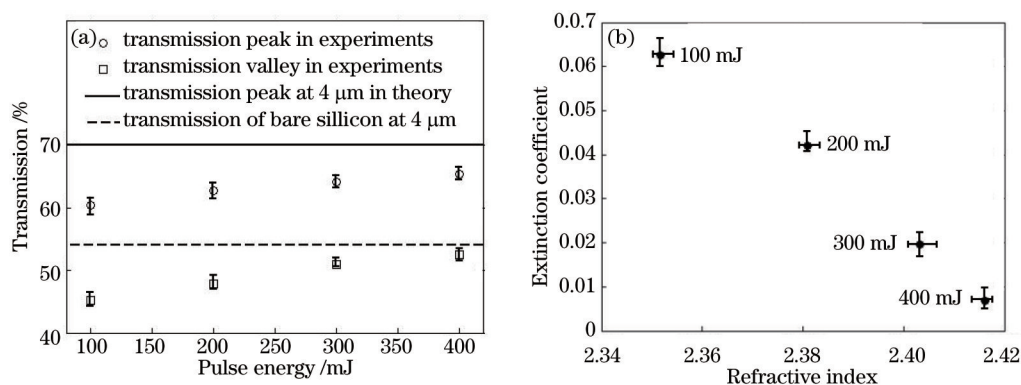


图 1 脉冲能量对 DLC 膜光学性能的影响。(a) 硅样品透射率; (b) DLC 膜光学常数

Fig.1 Influence of pulse energy on optical performance of DLC film. (a) Transmission of silicon sample; (b) optics constant of DLC film

由图 1(a)可以看出,随着准分子激光脉冲能量的提高,样品的红外透射率极值(峰值与谷值)均逐渐提高。当脉冲能量达到 400 mJ 时,红外透射率谷值已接近硅衬底未镀膜时的透射率,说明此时吸收很小。主要原因在于高能激光产生的碳粒子动能大,形成的 DLC 膜中 sp³ 含量高,即更接近金刚石性能,光学性能随之提高。另一方面,尽管脉冲能量 400 mJ 时沉积的 DLC 膜吸收很小,但其透射率峰值(65.8%)却远离理论的透射率峰值(70.1%),说明 DLC 膜的折射率偏大,还没有达到与硅衬底匹配最佳的折射率(1.84)。

椭圆测试的定量分析结果[如图 1(b)所示]也表明,DLC 膜折射率随准分子激光脉冲能量的提高而略增,可能是高能激光形成的膜层更致密,导致有效折射率略增,不过这种递增关系不敏感,处于 2.35~2.42 的微小变化水平;同时,随着准分子激光脉冲能量的提高,消光系数急剧降低,由 100 mJ 时的 0.0627 降低至 400 mJ 时的 0.0068,降低了一个数量级,这说明高的峰值功率密度更利于沉积光学级 DLC 膜。

DLC 膜红外透射率随脉冲激光能量的变化规律,与文献[14]相一致。文献[14]采用的激光脉冲能量很小(小于 200 mJ),从 XPS 测试结果中计算出 DLC 膜中 sp³ 键含量低(27.0%),从而导致红外透射率很低;这也从侧面反映了高能激光是制备 sp³ 键含量高 DLC 膜的必要条件。

与文献[3]相比,本研究中最大能量的激光沉积的 DLC 膜红外透射率略低。这是由于文献[3]中采用 C₂H₂ 气氛环境,沉积出含氢 DLC 膜,由于 C-H 键的作用,膜层折射率略低,从而促使样品的透射率较高;但也是由于 C-H 键的存在,该类 DLC 膜的热稳定性和表面硬度远低于本研究在高真空条件下沉积的 DLC 膜。

3.2 表面硬度

对 DLC 膜硅样品进行纳米压痕测试, 获得如图 2(a) 所示的纳米压痕曲线; 为减小测试误差以及衬底影响, 在 5~80 nm 压入深度范围内计算膜层平均硬度, 如图 2(b) 所示。

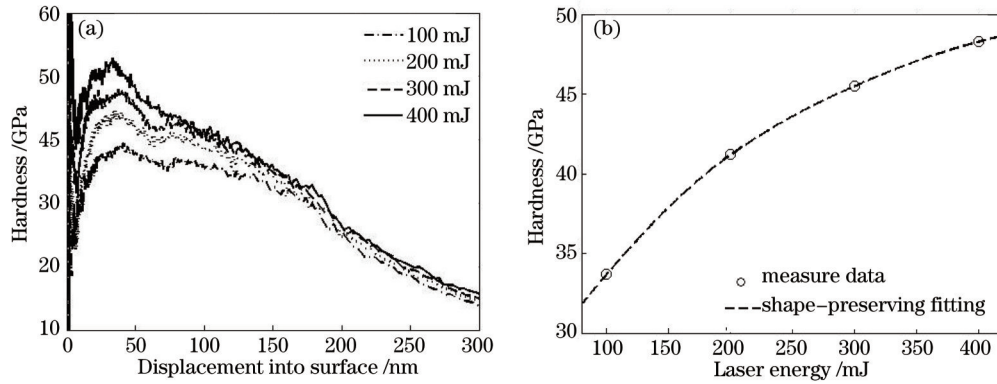


图 2 脉冲能量对 DLC 膜硬度的影响。(a) 硬度测试曲线; (b) 平均硬度拟合

Fig.2 Influence of pulse energy on nanohardness of DLC film. (a) Curve of hardness; (b) mean of hardness

由图 2 可见, 随着纳秒激光脉冲能量的增强, DLC 膜硬度逐渐提高。激光脉冲能量 100 mJ 时, 膜层硬度仅为 33.8 GPa, 而脉冲能量提高至 400 mJ 时, 膜层硬度可达到 48.3 GPa; 从 shape-preserving 方法拟合的结果来看, 如果激光脉冲能量能够继续增大, 膜层硬度也可以继续提高, 但提高幅度将大幅下降。从实验结果来看, 高能激光脉冲有利于沉积出高硬度的 DLC 膜, 其中原因有二: 1) 高能量获得高的 sp^3 键含量, 使膜层更接近金刚石性能, 机械硬度也较高; 2) 高的能量导致高的内应力(2.3 节中证实了这一点), 一般也会对硬度的提高起到促进作用^[2]。

248 nm 激光沉积的 DLC 膜硬度高于采用其他波长^[4-5,16]沉积的 DLC 膜。这是由于该激光的波长短、单光子能量大, 激发的等离子体动能相对高, 因此更容易提高 DLC 膜的 sp^3 键, 从而有利于提高其硬度。

3.3 内应力

内应力 σ 可由衬底镀膜前后的曲率半径 R_1 和 R_2 计算得到^[17], 当衬底的凹凸程度远小于衬底半径尺寸时, 内应力的计算依据可改写为

$$\sigma = \frac{4E_s t_s^2 (x_2 - x_1)}{3D^2 t_f (1 - \gamma)}, \quad (1)$$

式中 E_s 衬底弹性模量, 硅衬底的弹性模量一般为 199 GPa, $\gamma = 0.28$ 为泊松系数, x_1, x_2 分别为镀膜前、后衬底面型的凹凸程度, 以凹为正, t_s 为衬底厚度, D 为衬底直径, t_f 为膜层厚度。

实验采用同一批次高精抛光衬底, 因此镀膜前参数基本一致: 直径均为 25 mm, 厚度均为 1.82 mm; 同时, 膜层厚度集中在 400~420 nm 之间, 简便起见, 以 410 nm 计。

按(1)式计算, 样品 D1(400 mJ 脉冲能量沉积的样品之一)的内应力最大, 其面型由 Zygo 干涉仪测试, 如图 3 所示。

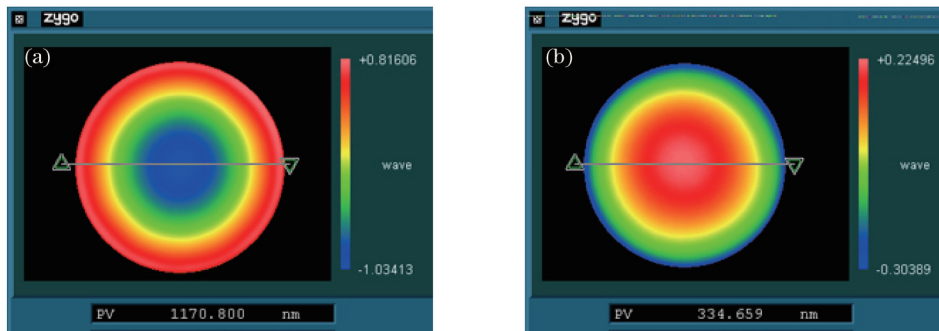


图 3 样品 D1 镀膜前后表面面型变形情况。(a) 镀膜前; (b) 镀膜后

Fig.3 Surface changes of sample D1 before and after deposition. (a) Surface of bare sample; (b) surface of sample after deposition

由图3可知,硅衬底镀DLC膜前呈现凹陷状态,而镀DLC膜后则呈现了凸起状态,变化幅度很大,说明DLC膜具有极强的内应力,这对膜层在衬底上的附着极为不利。通过测试和计算,膜层内应力随激光脉冲能量的变化规律如图4所示。

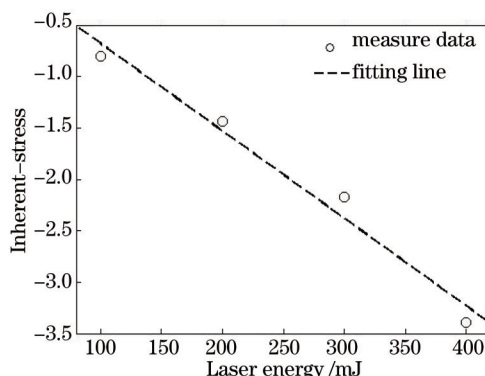


图4 脉冲能量对DLC膜内应力的影响

Fig.4 Influence of pulse energy on inherent-stress of DLC film

由图4可见,随着脉冲能量提高,样品的内应力呈线性提高。如果单纯从激光脉冲能量的角度出发,提高膜层的光学性能、硬度与降低内应力是一对矛盾,因此必须采用其他技术和工艺解决,项目组就此开展多方面研究,针对不同基底和应用需求研究开发出包括梯度膜、复合膜、掺杂膜等在内的多种DLC增透保护膜。

4 结 论

随着准分子激光脉冲能量的提高,DLC膜的折射率呈现不明显的略增趋势,而吸收却明显降低,表明高能量(或峰值功率密度)更有利于沉积光学级DLC膜;同时,膜层硬度逐渐提高,更利于保护衬底不被划伤。但是,膜层的内应力也随着激光脉冲能量的提高而增大,不利于膜层在基底上的附着,因此,必须采用其他技术和工艺(如梯度膜、复合膜、掺杂膜等)解决内应力与硬度、透射率矛盾的问题。

参 考 文 献

- 1 Robertson J. Diamond-like amorphous carbon[J]. *Materials Science and Engineering*, 2002, 37(4): 129-281.
- 2 Xue Qunji, Wang Liping. *Thin Film Materials of Carbon-base DLC*[M]. Beijing: Science Press, 2012: 143-159, 452.
薛群基, 王立平. 类金刚石碳基薄膜材料[M]. 北京: 科学出版社, 2012: 143-159, 452.
- 3 Grigonis A, Rutkuniene Z, Vinciuonaite V. Different wavelength laser irradiation of amorphous carbon[J]. *Acta Physica Polonica A*, 2011, 120(1): 26-29.
- 4 Luo Le, Zhang Junfang, Fang Xiaodong, *et al.*. Influence of the laser pulsed energy upon the diamond-like carbon film and its infrared property[J]. *Chinese J Lasers*, 2010, 37(12): 3121-3126.
罗 乐, 张君芳, 方晓东, 等. 脉冲激光能量对类金刚石膜及其红外光学特性的影响[J]. *中国激光*, 2010, 37(12): 3121-3126.
- 5 Luo Le, Zhao Duliang, Chu Yaqiong, *et al.*. Experimental investigation of diamond-like carbon films deposited by pulsed laser deposition[J]. *Chinese J Quantum Electronics*, 2012, 21(6): 759-764.
罗 乐, 赵读亮, 储雅琼, 等. 脉冲激光沉积法沉积类金刚石膜的实验研究[J]. *量子电子学报*, 2012, 21(6): 759-764.
- 6 Goncharov V, Gusakov G, Puzyrev M, *et al.*. Pulsed laser deposition of diamond-like amorphous carbon films from different carbon targets[J]. *Publ Astron Obs Belgrade*, 2010, 89(2): 125-129.
- 7 Banks P S, Dinh L, Stuart B C, *et al.*. Short-pulse laser deposition of diamond-like carbon thin films[J]. *Appl Phys* 1999, 69(1): S347-S353.
- 8 Jung H S, Park H H. The correlation between the laser energy density and the properties of diamond-like carbon films with Nd:YAG (355 nm) excimer laser[J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 1998, 33: S423-S426.
- 9 Schwan J, Ulrich S, Theel T, *et al.*. Stress-induced formation of high-density amorphous carbon thin films[J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 82(6): 6024-6031.
- 10 Bonelli M, Ferrari A C, Fioravanti A P, *et al.*. Structural and mechanical properties of diamond-like carbon films prepared by pulsed laser deposition with varying laser intensity[J]. *Mat Res Soc Symp Proc*, 2000, 593(3): 359-364.
- 11 Yang Xue, Wang Yiping, Guo Yanlong, *et al.*. Key technology research for infrared transmittance of DLC film prepared

- by pulse laser deposition[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2011, 40(1): 24-27.
杨 雪, 汪怡平, 郭延龙, 等. 脉冲激光沉积类金刚石膜红外增透技术研究[J]. *红外与激光工程*, 2011, 40(1): 24-27.
- 12 Cheng Yong, Guo Yanlong, Wang Shuyun, *et al.*. Optical application of diamond like carbon film deposited on Si substrate by pulsed laser[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2010, 39(5): 576-579.
程 勇, 郭延龙, 王淑云, 等. 激光在硅基底沉积类金刚石膜的光学应用[J]. *红外与激光工程*, 2010, 39(5): 576-579.
- 13 Guo Y L, Wang S Y, Wang X B, *et al.*. Excimer pulsed laser deposition of diamond-like carbon film[C]. SPIE, 2009: 73811U.
- 14 Wang S Y, Guo Y L, Wang X B, *et al.*. Infrared anti-reflection DLC film by Femtosecond pulsed laser deposition[C]. SPIE, 2009: 73820R.
- 15 Yang Xue, Cheng Yong, Guo Yanlong, *et al.*. Research of new technology for large area and uniformly DLC film obtained by PLD[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2009, 38(S1): 452-454.
杨 雪, 程 勇, 郭延龙, 等. 脉冲激光沉积大面积类金刚石膜新技术研究[J]. *红外与激光工程*, 2009, 38(S1): 432-454.
- 16 De B A, Rau J V, Santagata A, *et al.*. Diamond-like carbon thin films produced by femtosecond pulsed laser deposition of fullerite[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 205(12): 3747-3753.
- 17 Miller D C, Herrmann C F, Maier H J, *et al.*. Thermo-mechanical evolution of multilayer thin films: Part I mechanical behavior of Au/Cr/Si microcantilevers[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(6): 3208-3223.

栏目编辑: 张浩佳