# 离子轰击对蒸发薄膜性质的影响\*

顾培夫 唐晋发 (浙江大学光仪系)

#### 提 要

用一个冷阴极离子枪产生的氧离子轰击淀积过程中的薄膜表而。研究了离子轰击对薄膜聚集密度和潮气吸附的影响。实验表明,经离子轰击的 ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 膜,用石英晶体微量天平测得的聚集密度增加到 0.9 以上;用这些材料制成的干涉滤光片,基于滤光片暴露于潮湿气氛中的潮气吸附,测得峰值透射波长的漂移减小了大约 2/3。这说明利用离子辅助技术有可能制备优良光学性能和机械性质的薄膜。

# 一、引言

电子显微术揭示<sup>CL, 21</sup>,大部分薄膜是由直径为几十毫微米的柱状结构组成,造成这种结构的原因之一是到达基板表面的淀积分子或原子的有限迁移率,如果我们能够设法提高吸附原子或分子的迁移率,则可望提高薄膜的聚集密度。于是有人设想,在淀积过程中用低能离子轰击薄膜,额外地提供激活能,来提高迁移率。Martain和 Macleod等人<sup>GSI</sup>用离子流密度为 16 μA/cm²,600 eV 的氩离子轰击,使得潮气吸附引起的滤光片峰值波长漂移由 8 nm 减小到 0.6 nm。Hirsch和 Varga<sup>GSI</sup>用 1650 eV 的氩离子轰击锗薄膜,减小了内应力。而Herrmann和 McNeil<sup>GSI</sup>用 50 μA/cm²,700 eV 的氩离子轰击冷基板上生长的 MgF₂ 膜,得到了通常 250°C 热基板上淀积才能得到的牢固度。Ebert<sup>GSI</sup>发展了 Heitman<sup>GSI</sup>的离子 氧反应技术,制备了 27 层 TiO₂/SiO₂ 反射镜,吸收损耗小于 1×10<sup>-4</sup>,散射损耗约为 2×10<sup>-4</sup>。我们也对一些常用氧化物进行了氧离子轰击实验,直接测定了轰击对聚集密度的影响和滤光片中心波长漂移量的变化,同时也测量了它们的散射和折射率等参数。 证实氧离子轰击对提高膜层聚集密度有较大的贡献。

# 二、实验细节

图 1 表示实验装置框图。图中 1 为离子枪电源, 2 为离子枪, 3 为蒸发源, 4 为样品, 5 为石英晶体探头, 6 为晶体振荡器, 7 为 E<sub>812</sub> 频率计, 8 为直流稳压电源。离子枪用来获得氧离子,它被安装在镀膜机底板上, 并与衬底法线方向大约成 20°角。它的结构如图 2 所示。为了防止阴极烧毁, 离子枪采用冷空心阴极 4, 阳极帽 1 接地。在阳极帽下方有一离子输出板 2, 材料为石英玻璃或 K<sub>0</sub> 玻璃, 若用导电的金属材料制成, 根据我们的实验, 将有大约 60% 的电子和离子被捕获。在阴极上加负高压, 离子枪喷口产生负氧离子和电子。

收稿日期: 1983年12月15日; 收到修改稿日期: 1984年3月26日

<sup>\*</sup> 中国科学院科学基金资助的课题。

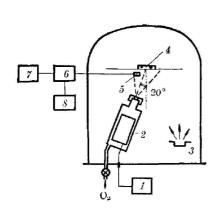


图 1 实验装置方框图 Fig. 1 Block diagram of the experimental setup

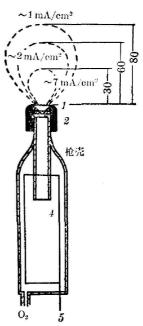


图 2 离子枪结构及电流密度分布 Fig. 2 Ion-gun and distribution of the current density

当真空度达 5×10<sup>-5</sup> Torr 数量级时,开始用针阀对离子枪充氧,管内的氧压大约为几 Torr,压力差由离子输出板的喷口小孔产生。离子枪的放电电流取决于放电管中的氧压,为了得到较高的离子流而不是电子流,放电氧压宜高而不宜低<sup>663</sup>。衬底上的电流密度用 1 cm² 的接收板测量,它可通过改变氧压和喷口与衬底的距离来调节。图 2 所示的电流密度是对实验所用的离子枪测定的。根据实验,其分布近似地与距离平方成反比。实验中离子枪喷口离衬底的距离大约为 80 mm,采用 900 V 直流高压,在基片上的电流密度大约为 1 mA/cm² 或更高些。石英晶体离喷口的距离约为 60 mm,电流密度约为 2 mA/cm²。

石英晶体微量天平用来测量计算聚集密度所需的各个频率。设  $f_0$  为膜层淀积 前 的 振 荡频率, 淀积后的频率为  $f_1$ , 真空室放入潮湿空气后频率降到  $f_1$ , 则淀积膜层和吸附水汽所 引起的频率变化分别为  $\Delta f_1 = f_1 - f_0$ ,  $\Delta f_1' = f_1' - f_1$ 。 若膜层柱体部分的密度为  $\rho_a$ , 则聚集密 度可表示为  $\Gamma_a$ 

$$p = \frac{\Delta f_1}{\Delta f_1 + \rho_s \cdot \Delta f_1'},\tag{1}$$

可见只要测量出膜层蒸发前后和吸水前后的频率变化,就可求得聚集密度。

为了减小测频误差,每镀一层膜就需更换一片晶体。每次使用前,先测出该晶体本身 因吸水而引起的频率变化,以便进行校正。考虑到薄膜毛细孔的凝聚作用与相对湿度相关, 只有当相对湿度高于某个对应的临界半径的相对湿度时,小于该临界半径的毛细孔才会充 满水,为了尽可能真实地反映聚集密度,应让所有毛细孔都充满水,故真空室必须放入潮气,、 使相对湿度接近饱和。

薄膜折射率借助于光度法测量,测量仪器为 UV-240,透射率精度优于 0.3%。 根据光度计打印的透射率值,用下面公式计算折射率<sup>[9]</sup>

$$T_{m} = \left[1 - \left(\frac{1 - n_{s}}{1 + n_{s}}\right)^{2}\right] \frac{T_{F}}{T_{0}},$$
 (2)

$$n_F = \left\{ n_s \left[ \frac{2}{T_m} - 1 + \sqrt{\left( \frac{2}{T_m} - 1 \right)^2 - 1} \right] \right\}^{\frac{1}{2}}, \tag{3}$$

式中, $T_F$ 是厚度对应于 $\frac{\lambda}{4}$ 奇数倍波长位置上的透射率极值, $T_0$ 是该波长上基片的透射率, $n_s$ 为衬底折射率。

膜层折射率非均匀性用 q 表示,  $q = n_G/n_A$ , 系薄膜在玻璃侧与空气侧的折射率之比。因为在半波长整数倍波长上, 非均匀膜的反射率可表示成

$$R_I = \left(\frac{n_s n_A - n_G}{n_s n_A + n_G}\right)^2, \tag{4}$$

于是得到

$$q = n_s \frac{1 - \sqrt{R_I}}{1 + \sqrt{R_I}},\tag{5}$$

若q=1,则表示均匀膜,q<1表示正变非均匀膜,反之为负变非均匀膜。

淀积时,单层膜样品均在室温下制备,多层膜样品的基板温度约为  $100^{\circ}$ C。离子轰击淀积时的真空度约为  $2\sim3\times10^{-4}$  Torr,否则为  $5\times10^{-5}$  Torr。

# 三、实验结果

#### 1. 单层膜

常用氧化物膜料  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  和  $SiO_2$  的实验结果列于表 1。由表可见, 在淀积过程中, 对生长的薄膜表面进行离子辅助轰击, 可望膜层聚集密度得到明显的提高。 测量的膜层折射率也有所增加, 这是聚集密度升高的一种表示。 另外  $ZrO_2$  膜的折射率非均匀性也表明, 离子轰击的  $ZrO_2$  薄膜呈正变折射率非均匀性, 亦即  $n_A > n_G$ , 这也是较高聚集密度的一种反映。从散射比较侧量看, 引入离子轰击后多数情况下散射有所增加。

#### 2. 多层膜

既然单层膜的聚集密度在离子辅助轰击下有所提高,那末它在多层膜中同样应该得到证实。为此,我们将  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  和  $SiO_2$  三种材料分别制成带通滤光片,以便观察它们的中心波长漂移。实验结果列于表 2。

据表 2, 采用离子轰击后, 滤光片的漂移量大约可减小  $\frac{2}{3}$ 。 图 3 是测量的透射曲线, 图 3(a)是 (HL) $^4$ H4LH(LH) $^4$ ZrO $_2$ -SiO $_2$  吸潮前(曲线 1)和高湿中吸潮后(曲线 2)的曲线; 图 3(b)是 (HL) $^2$ H4LH(LH) $^2$ TiO $_2$ -SiO $_2$  吸潮前(曲线 1)和大气中吸潮后(曲线 2)的曲线。由图可见, 滤光片在漂移过程中极大透射率和半宽度变化甚小, 主要特征表现为曲线向长波移动。另外, 经离子轰击的滤光片, 由于材料折射率提高, 截止度的改善也是显而易见的。

样品 3 以 TiO 作为初始材料,由于未轰击的样品吸收较大,故将两个滤光片一起在空气中 300℃ 烘烤处理 2 小时,烘烤的结果使它们的总漂移量大大减小。

这些滤光片的吸潮过程主要发生在接触空气的开始阶段。 滤光片制备结束后, 大约经

#### 表1 单层膜的实验结果

Table 1 Experiment results of single layers

材 料	序号	女工车土	几何厚度	聚集密度 散 射		(%)	折射率	非均匀性
		有无轰击	(Å)	p	膜 层	衬 底	$n_F(\lambda)$	q
$Z{ m rO}_2$	1	有	600	0.94	0.15	0.71	1.79(860)	0,986
		无	990	0.61	0.14	0.11	1.73(860)	1.048
	2	有	700	0.92	0.11	0.07	1.84(660)	0.988
		无	690	0.64	0.08		1.75(670)	1.012
${ m TiO}_2$	1	有	1800	0.90	0.19	0.17	2.09(670)	
		无	2100	0.69	0.20		1.86(690)	
	2	有	660	0.92	0.11	0.08		***
		无	2360	0.72	0.07	0.03		
${ m SiO_2}$	1	有	2980	0.93				1
		无	3710	0.86			_	
	2	有	16 <b>7</b> 0	0.92	0.13	0.00	1.45(680)	
		无	1990	0.83	0.12	0.06	1.44(720)	

#### 表2 轰击和未轰击的两种滤光片的峰值波长漂移

Table 2 Peak wavelengths drift for interference filter with and without bombardment

序号	膜 系 结 构	轰 击 否	漂移前的中心 波 长 (nm)	大气中的漂 移量 (nm)	100%相对湿度 中的漂移(nm)
1	G(HL) <sup>4</sup> H4LH(LH) <sup>4</sup> A	有	550	3.5	7.0
	H—ZrO <sub>2</sub> , L—SiO <sub>2</sub>	无	540	15.3	20.2
2	G(HL)3H4LH(LH)3A	有	510	6.6	8.8
	$H$ – $ZrO_2$ , $L$ – $SiO_2$	无	530	17.7	20.0
3	G(HL) <sup>2</sup> H4LH(LH) <sup>2</sup> A	有	545	2.7	3.4
	H—TiO 作初始材料 L—SiO2	无	540	6.9	8.7
4	G(HL) <sup>2</sup> H4LH(LH) <sup>2</sup> A	有	550	2.8	7.0
	H—TiO <sub>2</sub> , L—SiO <sub>2</sub>	无	580	10.7	<b></b>

2个小时后充入氦气,在暴露于空气的开始半个小时内,波长漂移大约可超过总漂移量的一半以上。

为了把单层膜聚集密度的测量结果与滤光片的漂移量联系起来,我们用计算机进行了模拟。由表 1,取离子轰击时的聚集密度为 $P_{\text{ZrO}}=0.94$ , $P_{\text{TiO}}=0.92$ 和 $P_{\text{SiO}}=0.92$ ,未轰击时分别取 0.65, 0.7 和 0.85。计算得到的结果为:由 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 构成的滤光片 (HL) $^4\text{H4LH}(\text{LH})^4$ ,未轰击和轰击时的漂移量分别为 25 nm 和 9 nm;同样, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 构成的滤光片 (HL) $^2\text{H4LH}(\text{LH})^2$ ,对应的漂移分别为 22 nm 和 9 nm。这些结果与表 2 的实

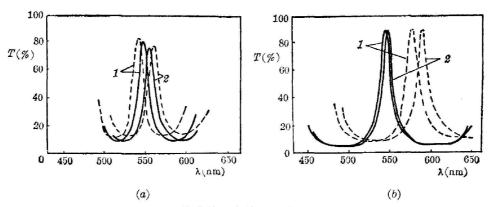


图 3 滤光片吸潮前后测量的透射曲线

Fig. 3 The measured transmittance curves of filters before and after abosrption of moisture ——with bombardment; ——without bombardment

#### 验值基本上是接近的。

实验中还发现, 轰击薄膜的牢固度明显地提高了, 类似于较高基板温度(如 200°C) 下制备的薄膜牢固度。

### 四、讨 论

光学薄膜在淀积过程中辅以离子轰击来提高淀积分子或原子的迁移率,从而提高薄膜的聚集密度是有效的。在本实验中,由于单层膜的聚集密度是基于石英晶体测频测量的,所以限止了较高基板温度的使用。如果能适当提高基板温度,聚集密度还将进一步提高。为了测量较高基板温度下薄膜的聚集密度,更合理的办法是采用光度法直接测量真空室中的薄膜在吸潮前后的波长漂移。此外,如果适当增加轰击离子的能量和剂量,效果可望更佳,但是散射损耗可能相应增加。所以既能得到较高聚集密度又能保持很低散射的有效途径尚有待于探索。

离氧轰击的另一个重要作用是提高氧化度,减少分解引起的吸收。特别是那些结合能较低的材料,热蒸发往往表现出强烈的分解,象导电氧化铟和氧化锡薄膜就是典型的例子,对这些薄膜辅以离子氧轰击,吸收会明显减小。限于我们的实验条件,本文未能对氧离子轰击后的薄膜吸收进行精确测定。另一方面,对氟化物、硫化物和半导体薄膜,氧离子轰击是不利的,而应该采用惰性气体(如 Ar)。为此,进一步改进离子枪结构是必须的。

#### 参考文献

- [1] J. M. Person; Thin Solid Films, 1970, 6, No. 5 (Nov), 349.
- [2] K. H. Guenther and H. K. Pulker; Applied Optics, 1976, 15, No. 12 (Dec), 2992.
- [3] P. J. Martin, H. A. Macleod, R. P. Netterfield, C. G. Pacsy and W. G. Sainty; Applied Optics, 1983, 22, No. 1 (Jan), 178.
- [4] E. H. Hirsch and I. K. Varga; Thin Solid Films, 1980, 69, No. 1 (May), 99.
- [5] W. C. Herrmann and J. R. McNeil; Proc. SPIE, 1982, 325, 101.
- [6] J. Ebert; Proc. SPIE, 1982, 325, 29.
- [7] W. Heitmann; Appl. Opt., 1971, 10, No. 11 (Nov), 2414.
- [8] 顾培夫; 《光学薄膜的聚集密度》, 《浙江大学学报》, 1982, No. 4 (Dec), 47.

# Effect of ion bombardment on thin film properties

Gu Peifu and Tang Jinfa
(Dept. of Optical Sinstrument, Zhejiang University, Hangzhou)
(Received 15 December 1983; revised 26 March 1984)

#### Abstract

Oxygen ions from a cold cathode ion-gun have been used for bombarding the growing thin films. The effect of ion bombardment on film packing density and moisture adsorption is examined. Experimental results confirm that the packing density of  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  and  $SiO_2$  with ion bombardment, measured by a quartz crystal microbalance, is increased to over 0.9. Based on the technique of moisture adsorption the measured drift of the peak transmission wavelength of interference filters consisted of these materials is reduced by a factor of 3. It shows that ion assisted technique might be employed to produce films of superior optical and mechanical performances.