

用椭偏法分析单波段及双波段兼容 a-C:H 增透膜*

许念坎 郭力军 刘正堂 郑修麟

(西北工业大学材料科学与工程系, 西安 710072)

摘 要 讨论了在单晶锗上为获得单波段(3~5 μm)及双波段(3~5 μm 、8~12 μm)兼容 a-C:H 增透膜所必需的膜系设计, 及用椭偏法对该膜进行的增透结果分析。结果表明, a-C:H 膜是理想的红外增透膜。椭偏法对分析所制备的膜是否符合膜系设计要求及沉积工艺参数的确定具有重要意义。

关键词 椭偏法, a-C:H 膜, 膜系设计。

1 引 言

3~5 μm 和 8~12 μm 是两个重要的红外波段。为实现单波段(3~5 μm), 特别是双波段(3~5 μm 和 8~12 μm)兼容增透, 从而提高红外信号的透过率, 提高红外探测器的分析灵敏度, 实现宽角度全方位制导, 并能适应在恶劣环境条件下使用, 就必需在红外材料表面镀增透、保护膜。可用于红外谱区的薄膜材料的种类是很有限的, 并没有太多的余地选择薄膜的折射率^[1]。氢化非晶碳膜(a-C:H 膜)作为新开拓的光学薄膜材料引起人们极大重视。它具有红外透明、折射率可变(变动范围 1.7~2.3)、膜层表面光滑; 硬度高、耐磨、耐蚀, 且制备衬底温度低、与基体附着性好等特性, 这使它非常适合作红外光学元件的增透兼保护膜^[2~4]。研究 a-C:H 膜在红外光学领域中的应用, 对现代红外军事装备的发展具有重要意义。

a-C:H 膜的折射率 n 和膜厚 d 都与制备条件有关, 必需选取合适的制膜工艺参数以符合膜系设计的要求。本文研究在单晶锗上等离子体化学气相沉积 a-C:H 膜, 用椭偏法测定膜层的折射率和厚度, 结合红外波段透过率曲线, 分析该膜是否符合膜系设计要求, 从而判定沉积工艺参数选用的合理程度。

2 红外 a-C:H 增透膜的膜系设计

当红外光从空气(折射率 $n_0 = 1$)正向射入锗片(红外波段折射率 $n_s = 4$)时, 空气与锗片的分界面上就会产生光的反射。如果不考虑锗片的红外吸收, 则该光学表面的反射率

* 原航空航天部科学技术研究院资助项目。

收稿日期: 1993年9月20日; 收到修改稿日期: 1994年3月29日

$$R = [(n_0 - n_s)/(n_0 + n_s)]^2 = 0.36$$

为减少表面反射损失, 必需在锗片表面镀减反射膜。

根据增透原理^[5], 为实现两介质分界面上的零反射, 理想单层增透必需满足两个条件:

$$n = \sqrt{n_0 n_s}, \quad nd = K\lambda/4 \quad (K \text{ 取奇数}) \quad (1)$$

式中 λ 为入射波长。由此, 得到实现 a-C:H 膜单波段(3~5 μm)增透条件为: 膜层红外波段的折射率 $n = 2$, 其厚度 $d = 375 \sim 625 \text{ nm}$ (K 取 1)。为使该波段的平均透过率值达到最大, 最佳膜厚 d 应接近中间值, 约 500 nm。

实现 a-C:H 膜双波段(3~5 μm 和 8~12 μm)的兼容增透, 应满足条件为: 膜层红外波段的折射率 $n = 2$, 其厚度 $d = 1125 \sim 1500 \text{ nm}$ (在 3~5 μm , 取 $K = 3$, 则 $d_1 = 1125 \sim 1825 \text{ nm}$; 在 8~12 μm , 取 $K = 1$, 则 $d_2 = 1000 \sim 1500 \text{ nm}$, 故 a-C:H 膜的设计厚度 $d = 1125 \sim 1500 \text{ nm}$), 最佳膜厚 d 约为 1300 nm。考虑到入射光线还要垂直通过由锗片到空气的另一界面, 其反射率也为 0.36, 所以必需将锗片的两面都镀上满足上述单层增透条件的 a-C:H 膜。

3 a-C:H 膜的制备方法

用射频-直流辉光放电化学气相沉积法在抛光的单晶锗片上沉积 a-C:H 膜, 用质量流量计控制气体($\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ar}$)的流量。为达到膜层要求的折射率及厚度, 在可获 a-C:H 膜的工艺参数范围内, 用正交设计法确定对 a-C:H 膜折射率影响最大的因素。在其它参数(射频功率、气体流量比 $\text{C}_2\text{H}_2/(\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ar})\%$ 、极板间距、真空度等)一定的条件下, 测出改变极板负偏压与膜层折射率的关系, 以及不同极板负偏压与膜层生长速率的关系。极板负偏压 v 由 -300 V 增至 -900 V, 用椭偏仪(激光波长 632.8 nm)测得 a-C:H 膜的 n 值由 1.6 升至 2.95; 消光系数 k 由 0.035 变至 0.11; 用最小二乘法拟合得 $n - v$ 关系的回归方程为 $n = 2.42 \times 10^{-3} v + 0.85$ (相关系数 $\gamma = 99\%$)^[6]。这为获得所需的 n 值而选择适当的负偏压提供了依据。由于没有设备直接测定红外光区的折射率, 用椭偏仪可测得激光波长下的光学参数, 所以存在折射率与测量光波波长的关系问题。一般用科契(Cauchy)公式 $n = A + B/\lambda^2 + C/\lambda^4$ 来表示, 但是 A 、 B 、 C 常数的确定是比较困难的, 并且对不同范围的波长, 常数可能也会变化。在试验中用工程的方法来处理这个问题, 通过红外透过率曲线, 结合椭偏仪测定结果, 间接算出红外折射率。试验中用调整激光波长下的 n 值来逐步逼近红外光区折射率 $n = 2$ 。

4 用椭偏法分析 a-C:H 红外增透膜

a-C:H 膜折射率及厚度的精确测定是分析膜层是否符合增透膜系设计要求, 关键在均匀薄膜的光学常数(折射率 n 、消光系数 k)测量, 椭偏法测量的精度最高^[1]。本试验在 JT75-1 型椭偏仪上采用双入射角法并考虑沉积过程的干涉次数等确定 a-C:H 膜的 n 、 k 、 d 值^[7]。

试样 1、2、3 分别代表单面镀单波段增透、双面镀单波段增透及双面镀双波段增透。它们的椭偏测量结果如表 1 所列。

镀膜后, 衡量它是否符合增透要求的检验指标是红外透过率。本试验采用美国 Niclet 公司制造的 60SXB 型红外光谱仪测定透过率。

Table 1. The data of IR transparent a-C:H films by ellispometer

No.	enhanced transmissivity range	coated surface	angle of incidence	elliptic parameter		measured wavelength (632.8 nm)			
			θ ($^{\circ}$)	Δ ($^{\circ}$)	ψ ($^{\circ}$)	d (nm)	n	k	
1	3~5 μm	single side	50	-181.27	16.53	395.5	2.85	0.08	
			55	191.45	9.71	399.5	2.85	0.08	
2	3~5 μm	both sides	A	50	194.41	22.84	539.0	2.80	0.08
				55	200.59	18.19	543.0	2.80	0.08
			B	50	194.33	23.61	529.5	2.85	0.08
				60	211.69	13.00	535.5	2.85	0.08
3	3~5 μm and 8~12 μm	both sides	A	50	188.30	23.21	1080.0	2.90	0.05
				60	198.33	12.03	1071.0	2.95	0.05

Note: the specimen 1 and specimen 2, 3 were taken from Ge disks of different batch respectively

4.1 单波段(3~5 μm)增透分析

4.1.1 单面镀增透膜

锗片($\phi 11.9 \times 0.7$ mm)单面沉积 a-C:H 膜(试样 1)的红外透过率曲线如图 1 中曲线 2 所示。在波数 3099 cm^{-1} ($3.23 \mu\text{m}$)处, 峰值透过率达 66%。曲线 1 为该锗片未镀膜时的红外透过率曲线, 其红外透过率在 40%左右。

a-C:H 膜红外透明, 但在激光波长(632.8 nm)下测定光学参数时, 必需考虑膜的吸收。

若取 $k = 0$, 在计算中就找不到与测量出的椭圆参数 Δ 、 ψ 相应的 n 、 d 值。由于 $k \neq 0$, Δ 、 ψ 与

n 、 k 、 d 的关系是多值的, 所以处理时更为复杂和困难。试样 1 a-C:H 膜的 $n = 2.85$, $k = 0.08$; $d = 397.5 \text{ nm}$ (见表 1)。为更好地确认所测结果的可靠性, 又用干涉法在 6JA 型干涉显微镜上进行该试样的膜厚测定。图 2 为该单层膜表面镀金后台阶处的彩色干涉图。膜厚 $d =$

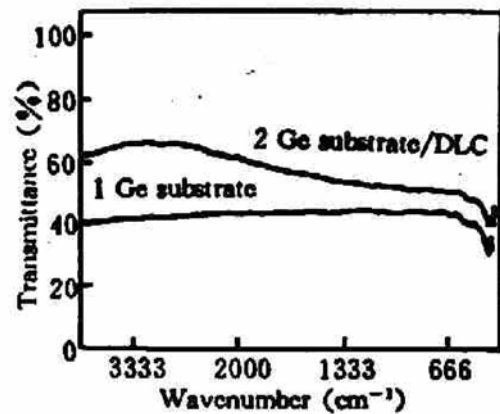
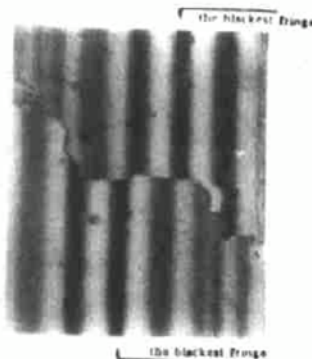


Fig. 1 Transmittance curve of an a-C:H film on a 0.7 mm thick Ge disk (specimen 1)



(a) white light



(b) green light

Fig. 2 Interference figure of the surface of the specimen 1 coated an aurum film at a step

$(\lambda/2) \cdot (\Delta L/L)$, 式中 λ 为单色光波长(本测试设备的绿光波长 $\lambda = 530 \text{ nm}$); L 为条纹间距; ΔL 为薄膜台阶处条纹位移量。为看清楚条纹的位移, 只能在白光下才能明确分辨^[8], 如图 2 (a)所示, 由于干涉显微镜多次读数测得台阶上下(膜与锗衬底)最黑条纹的相对偏移量 ΔL 为条

纹间距的 1.47 倍, 而这在单色光下是无法分辨的, 如图 2(b) 所示。经计算得 $d = 390 \text{ nm}$, 此结果与椭圆仪测得结果基本一致。干涉法其精度可测到 $(1/10) \times (\lambda/2) = 26.5 \text{ nm}$, 不存在多值解的问题, 直观地说明了本试验的椭圆测量结果可信。

将试样 1 的膜厚值及曲线 2 峰值处的波长代入公式(2)(取 $K = 1$), 得 $n = 2.03$, 可见所制备的膜较好地符合 $n = 2$ 的要求。峰值位置 ($3.23 \mu\text{m}$) 出现在 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 波段内, 其峰值透过率基本上已达到了锗片单面镀增透膜的最高值。说明试验中除沉积时间稍短使膜厚低于最佳膜厚值外, 其它工艺参数选取合适。若适当增加膜厚, 使之趋于最佳厚度值, 峰值就会出现在 $4 \mu\text{m}$ 波长附近, 这将提高膜层的平均透过率。

4.1.2 双面镀增透膜

锗片 ($\phi 13 \times 3 \text{ mm}$) 双面沉积 a-C:H 膜(试样 2) 的红外透过率曲线如图 3 所示。在 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 波段内平均红外透过率达 90% 左右, 在波数 2386 cm^{-1} (即 $4.19 \mu\text{m}$) 处, 峰值透过率达 99% (已接近极限值)。可见双面镀 a-C:H 膜大大提高了透过率。由表 1 可见, 试样 2 A 面: $n = 2.8, k = 0.08; d = 541 \text{ nm}$; B 面: $n = 2.85, k = 0.08; d = 532.5 \text{ nm}$ 。试样膜厚 d 值已接近设计最佳厚度 $d = 500 \text{ nm}$; 用峰值处波长 ($4.19 \mu\text{m}$) 代入(2)式, 求得 A、B 面的折射率分别为 1.94 和 1.97, 说明试样 2 双面镀 a-C:H 膜基本符合膜系设计要求, 工艺合适。

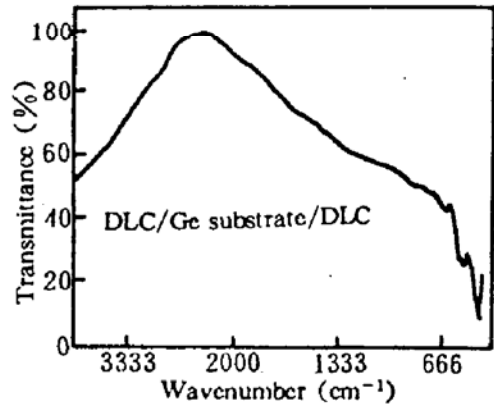


Fig. 3 Transmittance curve of an a-C:H film on a 3 mm thick Ge disk (specimen 2)

4.2 双波段 ($3 \sim 5 \mu\text{m}$ 和 $8 \sim 12 \mu\text{m}$) 兼容增透分析

锗片 ($\phi 13 \times 3 \text{ mm}$) 双面沉积 a-C:H 膜(试样 3) 实现双波段同时增透的红外透过率曲线如图 4 所示。曲线已明显出现了双峰, 峰值位置及透过率分别为 3373 cm^{-1} ($2.93 \mu\text{m}$) 处 98%, 1091 cm^{-1} ($9.17 \mu\text{m}$) 处 94%。

试样 3 中一面 (A 面) 的折射率及膜厚: $n = 2.92, k = 0.05; d = 1075.5 \text{ nm}$ (见表 1)。与双波段兼容膜系设计要求相比, 现测得 d 值低于最佳膜厚值, 说明沉积的膜层偏薄, 峰值位置略小于 $3 \mu\text{m}$ 。假定两面镀膜工艺参数基本一致, 在峰值 $2.93 \mu\text{m}$ 处, 由公式(2)(取 $K = 1$) 可求得 $n = 2.07$, 可见 n 值略偏高。只要工艺稍加调整, 适当降低 n 值并增加膜厚, 便可获得符合膜系设计要求的 a-C:H 膜。另外, 在 $8 \sim 12 \mu\text{m}$ 波段的峰值透过率略低于 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 波段的峰值透过率, 这可能是由于 a-C:H 膜在 $8 \sim 12 \mu\text{m}$ 波段的少量吸收所致。

当然, 若能实现多层膜或非均匀膜宽波段增透, 效果更佳。图 5 为锗片 ($\phi 11.9 \times 0.7 \text{ mm}$) 双面镀 a-C:H 膜(试样 4) 宽波段增透的红外透过率曲线。透过率曲线较平直, 在 $2.5 \sim 15 \mu\text{m}$ 波段范围内平均透过率大于 85%, 峰值透过率达 95%。非均匀膜的设计计算很繁复, 要实现设计要求也较困难。

结 论 1) a-C:H 膜在锗片上可以实现单波段 ($3 \sim 5 \mu\text{m}$) 及双波段 ($3 \sim 5 \mu\text{m}$ 和 $8 \sim 12 \mu\text{m}$) 兼容增透, 它是红外材料理想的增透保护膜。

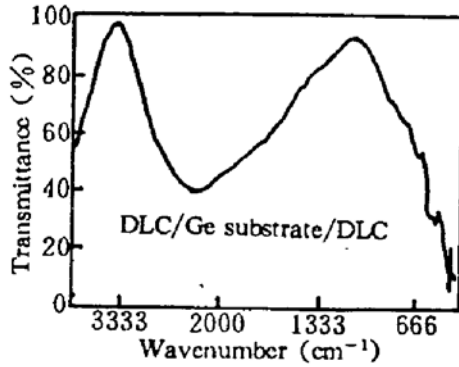


Fig. 4 Transmittance curve of an a-C:H film on a 3 mm thick Ge disk (specimen 3)

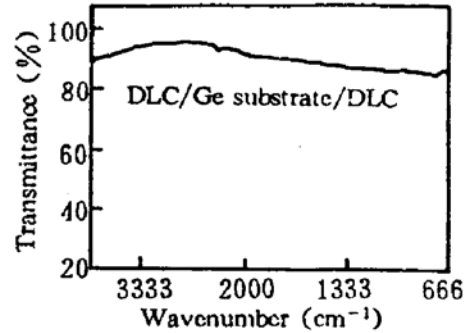


Fig. 5 Transmittance curve of an a-C:H film on a 0.7 mm thick Ge disk (specimen 4)

2) 椭偏法可以较精确地测定单层 a-C:H 膜的 n 、 k 、 d 值, 是分析膜层是否符合设计要求, 确定沉积工艺参数的有效手段。

参 考 文 献

- [1] 林永昌, 卢维强, 光学薄膜原理. 北京 国防工业出版社, 1990, 171~252
- [2] Hsiao-chu, D. B. Bogy, Characterization of diamondlike carbon films and application as overcoats on thin-film media for magnetic recording. *J. Vac. Sci. & Technol. A*, 1987, 5(6): 3287~3312
- [3] 钱苗根, 非晶态碳膜及其应用. 材料科学与工程, 1991, (1): 15~19
- [4] 陆炳哲, 军用红外热象仪观察窗口综述. 红外技术, 1990, 12(2): 1~6
- [5] 唐晋发, 顾培夫, 薄膜光学与技术. 北京 机械工业出版社, 1989: 42~45
- [6] 郭力军, 许念坎, 刘正堂等, 极板负偏压对类金刚石薄膜性质的影响. 材料研究学报, 1994, 8(1): 67~70
- [7] 半导体教研室, 椭圆度仪测量硅片上薄膜厚度及折射率. 西安交通大学学报, 1974, (2~3): 17~29
- [8] 王甫培, 诺玛斯基偏光显微干涉原理及其在材料检验中的应用. 理化检验(物理分册), 1987, 23(1): 34~37

Analysis of Antireflective and Simultaneously Antireflective a-C:H Films in Both Single-Double Band by Ellipsometry Method

Xu Niakan Guo Lijun Liu Zhengtang Zheng Xiulin

(Department of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xian 710072)

(Received 20 September 1993; revised 29 August 1994)

Abstract The design of film system for obtaining a-C:H films on Ge single crystal with antireflective or simultancously antireflective effect in both single band (3~5 μm) and double bands (3~5 μm and 8~12 μm) was studied. The analysis of the antireflective effect of these films with the aid of a ellipsometer was discussed. The results show that a-C:H film could be used as an ideal IR antireflection material. It was also found that ellipsometry analysis was essential for both studying on it the films will or will not be in accordance with the film system design and determining the deposition conditions.

Key words ellipsometry method, a-C:H film, design of film system.