

光学薄膜的等离子体离子镀的研究*

刘旭 王滨 顾培夫 唐晋发

(浙江大学光科系, 杭州 310027)

摘 要 根据薄膜沉积过程等离子体对光学薄膜膜料蒸气分子或原子的作用, 建立了低压等离子体离子镀设备, 并对常规光学薄膜, 如硫化物、氧化物薄膜以及多层膜器件进行了系统的研究, 对所制备薄膜样品的透射光谱、吸收、散射以及膜层的聚集密度等进行了全面的测试分析。实验研究表明, 低压等离子体离子镀可大大提高常规光学薄膜的光机性能。

关键词 光学薄膜, 薄膜器件, 等离子体技术。

1 引 言

低压等离子体离子镀是一种新兴的光学薄膜沉积技术。它充分利用了等离子体在薄膜沉积过程中对膜料蒸气分子或原子的作用, 提高了沉积分子或原子的沉积能量, 使制备的样品膜层的聚集密度得以提高, 大大改善了薄膜器件的光机性能。该技术在八十年代后期出现之后, 即受到了国际薄膜界的高度重视, 开展了大量的研究工作^[1~3]。我国在这方面的研究是从1990年开始的, 大多集中于沉积原理及薄膜结构的分析研究^[4]。系统地用低压等离子体离子镀研制光学薄膜与多层膜器件, 并全面测试分析所研制的光学薄膜器件的光学性质与机械性能方面的研究工作未见报道。

本文主要报道低压大电流等离子体离子镀在沉积光学薄膜器件方面的应用, 简要地介绍所建立的离子镀系统, 着重介绍所沉积的光学薄膜以及薄膜器件系统的测试分析的研究结果。

2 等离子体离子镀系统及工作原理

等离子体离子镀是将常规的热蒸气技术与等离子体电弧镀技术相结合的一种新型的薄膜沉积技术。其工作原理是在常规的薄膜热蒸发过程中引入低电压大电流弧光放电的等离子体(一般为氩气与反应气体的混合等离子体), 高密度的等离子体与膜料蒸气分子或原子碰撞, 将膜料分子或原子部分电离。由于等离子体的电特性, 使得绝缘的基板与等离子体的鞘层之间形成一个 -10 V 左右的自偏压。在这个负的自偏压作用下, 正离子(包括 Ar^+ 、反应气体的离子以及膜料电离分子 M^+)加速向基板运动, 以几十电子伏特的能量沉积于基板, 使得沉积

* 国家自然科学基金与军事电子预研基金资助项目。

收稿日期: 1993年3月19日; 收到修改稿日期: 1994年9月9日

的薄膜致密度高,同时其它的低能离子对基板上已成膜的轰击也进一步改善了沉积在膜面的分子或原子的排列。所有这一切都使所沉积的薄膜有可能具有很高的聚集密度。此外,自偏压的作用,使膜料离子沿电力线方向垂直沉积于基板表面,改善了膜层的厚度均匀性。更为可取的是,若等离子体中掺入适量的反应气体(如氧气),形成含有反应气体的混合等离子体,就可以用反应沉积的方法实现各种化合物的沉积,而且所得到的化合物的化学计量可望十分准确。因此等离子体离子镀技术可以制备出光机性能较为理想的光学薄膜器件。

作者在国产 DMDE 450 真空镀膜机上设计、加工了一套低压等离子体离子源,并对常规的热蒸发设备如电阻热蒸发与电子束蒸发设备进行了适当的调整,建立了一台低压等离子体离子镀设备,系统原理如图 1 所示。

该离子镀设备主要由三部分构成:等离子体源,热蒸发设备与样品架。基中热蒸发源(不论是阻热式蒸发还是电子枪蒸发)以及样品架均与地绝缘。离子源是该系统的核心器件,由阴极灯丝腔、辅助阳极、二级反应气体电离室以及阳极构成。离子源是根据热阴极弧光放电的原理设计的,可以实现在较低的气压下、低电压、大电流的弧光放电。其简要的工作过程为:辅助气体(氩气)在阴极腔与阴极灯丝发射的热电子作用产生电离,部分电离的辅助气体在辅助阳极的作用下,通过辅助阳极的中心小孔进入二级腔。辅助阳极的小孔具有将蒸发室与阴极腔隔开的作用,使它们形成气压差,这样阴极腔中较高的气压有利于气体的电离,而蒸发室内较高的真空度有利于薄膜的沉积。二级腔为放电气体约束与反应电离室。反应气体如氧气等可以经辅助阳极充入二级腔,并在磁场的作用下电离,最后在蒸发室中形成了大电流混合气体等离子体。这一套等离子体发生器的主要工作参数见表 1,实验表明完全适合于光学薄膜的沉积需要。

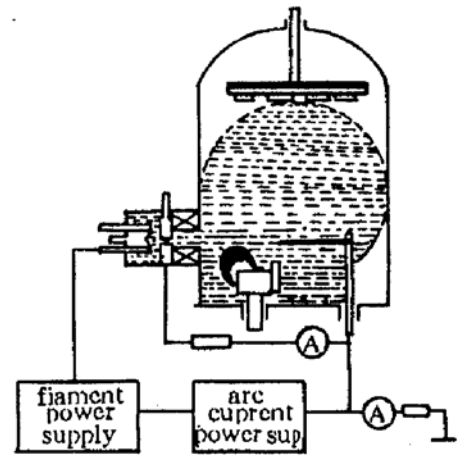


Fig. 1 The schema of low voltage ion plating system

Table 1 The working parameters of the plasma source

vacuum pressure	arc voltage	arc current
$2.7 \times 10^{-2} \text{ Pa} \sim 4.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$	40~100 V	<60 A

3 光学薄膜器件的研制

3.1 常规软膜的研究

由于硫化锌薄膜在较宽的光谱区域内都有很好的透过率、良好的蒸发特性,较为稳定的折射率等原因,是广泛使用的光学薄膜材料。硫化物薄膜蒸发温度低,一般用电阻热蒸发(也可用电子束热蒸发)制备,所沉积的薄膜虽有较好的光学特性,但稳定性较差,与基板的附着力也不好。作者曾尝试使用等离子体离子镀沉积技术制备 ZnS 薄膜。沉积过程中,先将背景的真空度抽至 $2.7 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 然后充 Ar_2 至 $1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$, 起动离子源,蒸发 ZnS, 保持弧电流在 15 A 左右,用光控法控制 ZnS 薄膜的厚度,然后用光度法与压痕法对所沉积薄膜的光机

特性进行测试。表 2 给出了离子镀的 ZnS 薄膜与常规阻热蒸发的 ZnS 薄膜的测试结果。

Table 2 The measurement results of ZnS thin films

	thermal evap.	ion plating
loading weight	20 g	20 g
rubbing tum	1	40
refractive index (550 nm)	2.35	2.40

可以看出,借助于大电流弧光放电等离子体中高密度离子与电子的电作用,等离子体离子镀大大改善了硫化锌薄膜的机械强度与附着力。

这种沉积机制似乎与离子辅助镀类似,但实际上等离子体离子镀与离子辅助镀技术有很大的差别。离子辅助镀是用低密度的相对高的能量直接轰击成膜样品表面,在较高的真空度情况下,获得较为致密的薄膜。但其沉积的面积受离子源离子束的限制,另外沉积粒子的本身能量并不高,而是靠其它高能粒子的轰击来提高其表面迁移率;而等离子体离子镀是用低能量、高密度的等离子体直接与蒸气膜料相作用,它不仅直接提高沉积粒子的沉积能量,且还对已沉积薄膜粒子进行低能轰击,改善迁移率,因而它可以在较低的真空度(1.0×10^{-2} Pa $\sim 2.7 \times 10^{-1}$ Pa)获得极致密的薄膜样品,且低能轰击粒子对膜层的掺杂,损伤作用很小。

3.2 氧化物薄膜的研究

氧化物薄膜有较高的蒸发温度,一般都需要用电子束蒸发技术沉积薄膜。常规工艺在制备氧化物薄膜时往往碰到膜层组份不完备、聚集密度不够高、吸收损耗比较大等缺点。为了提高薄膜的性能,往往在沉积过程中基板加高温(200°C左右),真空室内充入适量的氧气,避免过量失氧,沉积后进行烘烤处理,改善成膜的结构与组份。用低压等离子体离子镀制备氧化物薄膜就可简化处理工艺。由于在等离子体离子镀中引入了氧气,使得真空中形成氩气与氧气的混合等离子体,高密度的离子态氧的存在,大大减低了氧化物薄膜在沉积过程中的失氧几率。加上等离子体对氧化物蒸发分子的作用,无需对基板加热,既提高了氧化物蒸发分子的沉积能量从而提高薄膜的聚集密度,又保证所沉积的氧化物薄膜有较准确的化学计量。表 3 为光度法以及光波导模传播衰减法对所研制的氧化物薄膜的折射率与损耗的检测结果。

Table 3 The experimental results of oxides films peposited

films	P_{total} (Pa)	P_{O_2}	are current (A)	index (550 nm)	attenuation (dB/cm)
HfO ₂	5.3×10^{-2}	20 %	10	2.06	2.6
Al ₂ O ₃	6.6×10^{-2}	30 %	10	1.71	10.0
SiO ₂	6.6×10^{-2}	10 %	8	1.46	
ZrO ₂	6.6×10^{-2}	10 %	10	1.91	12.4
TiO ₂	7.9×10^{-2}	30 %	24	2.46	16

TiO₂ 薄膜是非常理想的高折射率氧化物材料。但常规制备工艺所沉积的薄膜,折射率低且不稳定,吸收损耗也比较大。表 4 给出了在不同制备条件下, TiO₂ 膜的折射率及消光系数的测试结果。

Table 4 TiO₂ films deposited by different technique

sample	tech.	T _s °C	P _{O₂} (Pa)	Arc (A)	n (550 nm)	k (633 nm)
1	ion plating	30	1.8×10 ⁻²	26	2.43	3×10 ⁻⁴
2	ion plating	30	2.1×10 ⁻²	15	2.2	8×10 ⁻⁴
3	electron beam	30	1.8×10 ⁻²		2.0	2.7×10 ⁻³
4	electron beam	200	1.8×10 ⁻²		2.19	1.2×10 ⁻³

实验表明,等离子体离子镀可以获得折射率较高、损耗较小的光学性能优良的薄膜样品。

为了进一步分析薄膜的微结构与膜的聚集密度状况,从测量散射光空间分布的角度分析了不同工艺制备的 TiO₂ 样品表面粗糙度的差异。在同一块基片表面上,一半镀常规工艺制备的 TiO₂ 薄膜,另一半镀离子镀沉积的 TiO₂ 薄膜,同时再在整个样品面上镀上一层 20 nm 的铝膜以减少基板后表面粗糙度的影响:用角分布光散射仪分别测出常规工艺 TiO₂ 薄膜表面以及离子镀 TiO₂ 薄膜表面的散射光光强分布。结果如图 2 所示。很明显,离子镀的 TiO₂ 薄膜,表面散射要低于常规工艺制备的 TiO₂ 薄膜膜层表面散射,特别是在大散射角部分,即表面粗糙度的高频分量上。说明离子镀的 TiO₂ 薄膜的表面更光滑,膜层更致密。这一点与表 4 TiO₂ 折射率值中,离子镀的氧化钛薄膜的折射率要高于常规工艺的氧化钛薄膜相吻合。同时吸收损耗反而小了,进一步证明了离子镀薄膜的膜层聚集密度高于常规工艺制备的样品。

应该说明的是,等离子体离子镀技术沉积的薄膜的性质与等离子体的密度、弧流的大小以及反应气体含量的多少有密切的关系。为了制备性质优良的氧化物薄膜,必须优化这些工艺参数。表 3 中各种氧化物都是在优化后的工艺参数下制备的。它们都有比较高的折射率与相当低的膜层损耗。对于氧化物薄膜,大量的工艺实验研究表明,最佳的沉积条件是 Ar₂/O₂ 比为 3:1,弧流为 20~30 A 左右。

3.3 多层光学薄膜器件的研究

用低压等离子体离子镀制备了 TiO₂/SiO₂ 四分之一波长膜堆组成的法布里-珀罗型全介质滤光片,其结构为:G/(HL)³HH(LH)³/Air,其中 H 为 TiO₂ 薄膜,L 为 SiO₂ 薄膜。窄带滤光片在峰值波长附近有急剧的光谱透射变化,因此可以用制备窄滤光片的方法十分灵敏地检测离子镀多层光学薄膜器件的光学性能稳定性,从而进一步了解离子镀沉积薄膜的聚集密度的大小。实验中,对不同工艺制备的滤光片,测试了其从真空状态到大气状态透射峰的漂移情况,即膜层聚集密度的大小与吸潮情况,如图 3 所示,因为具有柱状微结构的薄膜,其膜层中的空隙部分造成了薄膜光学性能的不稳定性。从真空到大气状态,吸潮现象的发生会改变膜层的折射率,进而使滤光片透射峰漂移。所以透射峰漂移的大小可以十分灵敏地反映出膜层聚集密度的状况。

可以看出,随着等离子体密度的增大,滤光片峰值的漂移逐渐减小。当等离子体的密度大于 26 A 时,滤光片的峰值不漂移;而常规电子枪沉积的薄膜滤光片其峰值漂移竟达 21.8

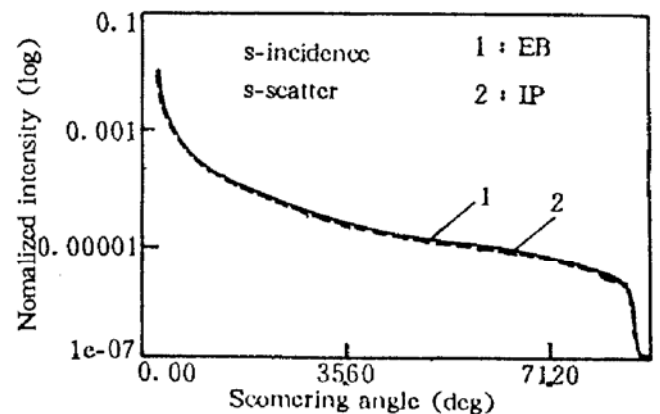


Fig. 2 Angular scattering distribution measured of TiO₂ films

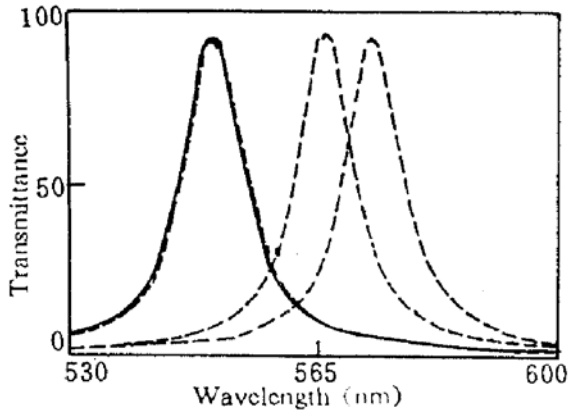


Fig. 3 The spectral transmittance of F-P filters deposited by different techniques

nm。这就更清楚地表明离子镀可以大大提高薄膜的聚集密度,提高薄膜光机性能的稳定性。

总 结 低压等离子体离子镀利用了高密度等离子体对膜料蒸气分子的作用以及本身的电特性,使沉积分子的能量得以提高,改善了薄膜的结构与化学组份,膜层致密,光机稳定性好,在常规光学薄膜器件的制备中表现出很强的优越性。更为重要的是,等离子体反应离子镀充分利用反应气体的等离子体对膜料分子的化学作用,可以反应沉积出许多常规蒸发工艺所无法制备的光学与光电薄膜器件。此外,离子镀技术由于无需对基板加热即能获得机械性能、光学性能好的薄膜器

件,因此该技术在冷基板加工上(塑料样品镀膜上)有很广的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Karl H. Guenther, Boon Loo, David Burns *et al.*, Microstructure analysis of thin films deposited by reactive evaporation and by reactive ion plating. *J. Vacuum Sci. & Technol. A*, 1989, 7(3): 1436~1442
- [2] H. K. Pulker, A new look at optical coating techniques. *Photonics Spectra*, 1990, 24(2): 100~105
- [3] S. Zarrabian, C. Lee, K. H. Guenther, Emission spectroscopy of reactive low-voltage ion plating for metal-oxide thin films. *Appl. Opt.*, 1993, 32(28): 5606~5611
- [4] 王建成, 韩丽瑛, 高健存, 反应离子镀光学薄膜的微观结构分析. *光学学报*, 1993, 13(10): 956~959

Studies of Optical Thin Film Deposited by Plasma Ion Plating

Liu Xu Wang Bin Gu Peifu Tang Jinfa

(Department of Optical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(Received 19 March 1993; revised 9 September 1994)

Abstract A low voltage plasma ion plating (LVIP) system has been set up based on the actions of plasma with the coating vaporant during thin film deposition. The conventional optical thin film materials, such as sulphide, oxides and multilayer thin film devices have been studied using this system. The spectral transmittance, absorption, scattering and the packing density of the films have been measured and analyzed. Experiment results show that LVIP can improve significantly the optical and mechanical performance of the thin films deposited.

Key words optical thin film, thin film device, plasma process.