

文章编号: 0253-2239(2008)10-2031-05

# DLC/Ag/DLC 复合多层薄膜光学性能

张德恒<sup>1</sup> 徐照方<sup>2</sup> 李伯勋<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 上海摩根碳制品有限公司, 上海 200241; <sup>2</sup> 中南大学 物理科学与技术学院, 湖南 长沙 410083)

**摘要** 采用等离子体增强化学气相沉积类金刚石(DLC)薄膜、高真空磁控溅射镀膜设备溅射 Ag 靶的方法制备了不同厚度 Ag、DLC 层的 DLC/Ag/DLC 多层膜, 分别用紫外可见分光光度计、四探针测试仪对样品的光学性能、电学性能进行了测试。结果表明, 随着 Ag 层厚度的增加, DLC/Ag/DLC 多层膜透射率先增后减, 外层 DLC 薄膜和内层 DLC 薄膜对透射率影响基本一致, 随着厚度增加透射率先增后减, 在内外层厚度为 40 nm, Ag 夹层厚度为 16 nm 时, DLC(30 nm)/Ag(16 nm)/DLC(40 nm)膜在 550 nm 处的透射率高达 94.4%, 电气指数高达  $112.4 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ , 远远超过现有透明导电膜的电气指数 ( $F_{TC} \approx 20 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ )。

**关键词** 薄膜光学; 光学性能; 多层膜; 光学透射率; 电气指数; 磁控溅射

**中图分类号** TN304.055 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20082810.2031

## Study on Optical Property of DLC/Ag/DLC Multilayer Films

Zhang Deheng<sup>1</sup> Xu Zhaofang<sup>2</sup> Li Boxun<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Shanghai Morgan Carbon Co. Ltd., Shanghai 200241, China

<sup>2</sup> School of Physics Science and Technology, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China

**Abstract** DLC/Ag/DLC multilayer films with different Ag and DLC thickness were prepared with high-vacuum magnetron sputtering. DLC layers were prepared by plasma enhanced chemical vaporation deposition method. The optical and electrical properties of samples were studied with a UV-vis spectrophotometer and a four-point probe, respectively. The results indicate that with the increase of the thickness of the Ag layer, the transmittance firstly increases and then decreases. With the increase of the thickness of the inner or outer DLC layer, the transmittance also firstly increases and then decreases. With the thickness of multilayer films up to DLC(30 nm)/Ag(16 nm)/DLC(40 nm), the film has a high optical transmittance of 94.4% at 550 nm and the electrical index is up to  $112.4 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$  which is much higher than that of the existing transparent optical conducting films ( $F_{TC} \approx 20 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ ).

**Key words** thin film optics; optical properties; multilayer films; optical transmittance; electrical index; magnetron sputtering

## 1 引 言

随着大屏幕、高清晰显示器的迅速发展,传统的 ITO 薄膜已满足不了要求,更低电阻率和更高透射率的透明导电膜成了人们研究的焦点. 而金属介质多层膜的导电性能与单层金属基本相同<sup>[1~4]</sup>, 金属两边的介质层除了保护金属膜外,还能起高透射射效果,使得金属介质多层膜有理由成为 ITO 薄膜的替代品。

Ag 具有优良的导电性能,而且其带间跃迁始于 4 eV 附近,在可见光区具有相对较低的光吸收系数<sup>[2]</sup>,所以常选用 Ag 作为中间的金属层. 有关

ITO, TiO<sub>2</sub> 等作为介质层, Ag 作为中间金属层的多层膜研究<sup>[5~8]</sup>较为深入. 金刚石是迄今为止自然界中性能最优良的光学增透材料之一,而类金刚石(DLC)<sup>[9]</sup>薄膜是一种有着类似金刚石性能的新型薄膜材料. 类金刚石薄膜用作光学保护膜和耐磨涂层被广泛研究,它的折射率低、透射率<sup>[10]</sup>高、耐腐蚀,可以用作红外光学玻璃保护膜、太阳能电池的减反射涂层<sup>[11,12]</sup>. 所以以 DLC 作为非金属透光层, Ag 作为金属导电层,制备 DLC/Ag/DLC 复合多层膜,研究其透光性能以及导电性能,有望取代 ITO 成为新一代导电光学薄膜。

收稿日期: 2008-01-04; 收到修改稿日期: 2008-05-10

作者简介: 张德恒(1980-),男,工程师,硕士,主要从事碳材料光学、电学等方面的研究. E-mail: csu8888@163.com

## 2 实 验

采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术<sup>[13]</sup>,制备 DLC 薄膜。用 JSCK-450sf 高真空磁控溅射镀膜设备<sup>[14]</sup>在室温条件下进行 Ag 层的制备。Ag 靶的纯度为 99.999%,溅射频率为 13.56 MHz。基片用秦宁玻璃公司生产的载物片,先后用丙酮、酒精和去离子水超声清洗,用恒温干燥箱烘干。溅射前先将系统的真空度抽至  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa,随后充入纯度为 99.99% 的氩气,溅射气体压强为 1.0 Pa。膜厚由 FTM-V 膜厚监控仪在线监控,用 TU-1800 紫外可见分光光度计测量薄膜光学透射率<sup>[15]</sup>,用 szt-90 型四探针测试仪测量薄膜方块电阻。

本文模拟软件 Film Wizard<sup>TM</sup> Optical thin film software 是 Scientific Computing International 开发的光学模拟软件。

## 3 结构分析

### 3.1 实验数据与计算机模拟数据比较

多层膜结合方式为玻璃基底/DLC/Ag/DLC。用  $D_1$  表示外层与空气接触的 DLC 薄膜, $D_2$  表示与基底结合的 DLC 薄膜。

用 FTM-V 膜厚监控仪在线监控 Ag 层厚度,误差为 0.1 nm,当银层厚度达到需要厚度时,立即调整堵上溅射挡板,然后关闭溅射源;DLC 薄膜厚度通过严格沉积工艺控制实现。当打开气源,调节射频起辉,开始沉积薄膜计时,当沉积达到所需时间,立即关闭射频电源,再关闭气源,停止沉积<sup>[16]</sup>。利用台阶仪测量薄膜厚度,沉积时间和沉积厚度之间的关系。通过多次实验,计算得出,系统误差 0.5 nm。DLC 实验设计厚度 10 nm、20 nm、30 nm、40 nm、50 nm、60 nm 沉积时间分别为 5 min、

8 min、11 min、14 min、17 min、20 min,台阶仪实测数据为 11 nm、23 nm、29 nm、42 nm、54 nm、63 nm。对于不同沉积条件下的薄膜,根据透射光谱可以计算薄膜的吸收系数  $a$  和光学带隙<sup>[17]</sup>  $E_g$ 。J. Tauc<sup>[18]</sup> 等假设在导带和价带带边附近,隙态密度与能量的关系是抛物线形状,并假设与光子能量有关的跃迁矩阵元对所有跃迁过程都是相等的,即跃迁矩阵元为常数,因此可得  $ah\nu = \beta(h\nu - E_g)^2$ 。 $(ah\nu)^{1/2}$  与  $h\nu$  基本上成直线关系,由此方程可以得到光学带隙  $E_g$ 。本实验制备的 DLC 薄膜折射率  $n$  为 2,光学带隙  $E_g$  为 2.2 eV。

固定银层厚度为 16 nm,内层 DLC 薄膜厚度为 30 nm,改变外层 DLC 薄膜  $D_1$  厚度。 $D_1$  变化对可见光透射率影响的计算机模拟如图 1(a)所示。从图可知随着  $D_1$  厚度的增加,多层膜透射谱<sup>[15]</sup> 的短波区出现新的透射峰,峰值增高并逐渐向长波方向移动;当厚度大于 40 nm 后,峰值逐渐减小,但仍向长波方向移动。在  $D_1$  为 40 nm 时可见光明视区 550 nm 处透射率为 95.5%,而  $D_1$  大于或者小于这个值该处透射率减小,由此可知薄膜  $D_1$  厚度为 40 nm 时可见光透射率最高。

图 1(b)是  $D_1$  厚度变化的实测数据,与图 1(a)图变化趋势有很大的一致性。随着  $D_1$  层厚度的增大,透射主峰逐渐向长波方向移动。在 550 nm 处透射率有所增大,并且在可见光明视区 550 nm 左右变得平缓。而当  $D_1$  厚度大于 40 nm 后,透射强度明显减弱。关于外层  $D_1$  厚度增大使得透射峰位置向长波方向移动的原因可用以下理论解释,由单层膜的减反射原理可知,当薄膜厚度( $d$ )与折射率满足  $n \times d = \lambda/4$ <sup>[19]</sup> ( $n$  为透射材料的折射率)时,反射减弱,透射率大大提高。所以上述实验中,由于  $n$

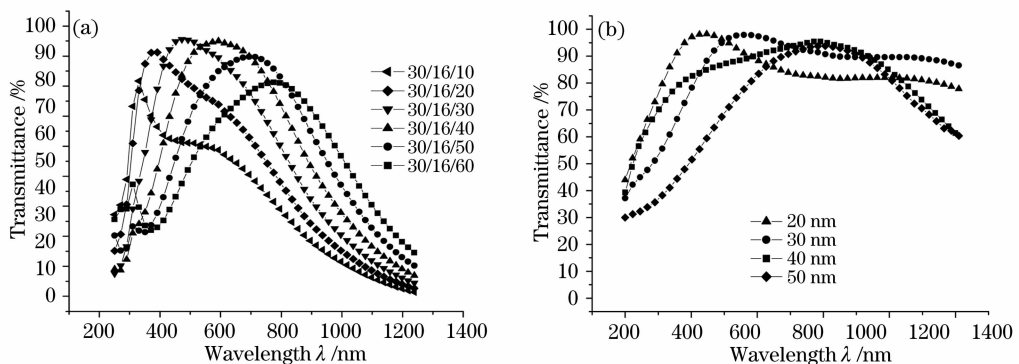


图 1 外层 DLC 薄膜  $D_1$  厚度变化对透射率的影响。(a) 计算机模拟, (b) 薄膜实际测量

Fig. 1 Effect of thickness of outside DLC thin film on optical transmittance. (a) Computer simulation, (b) actual measurement

基本不变,随着  $d$  的增大, $\lambda$  变大,即透射峰向长波方向移动。

透明导电膜不但要具有良好的可见光透射率还要有良好的色彩平衡度(即透射谱线呈水平),即透过白光。所以在  $D_1$  厚度为 40 nm 左右时,多层复合膜在可见光区域的透射性能较好。

固定银层厚度为 16 nm,外层 DLC 薄膜  $D_1$  厚度为 40 nm,改变内层 DLC 薄膜  $D_2$  厚度变化。从图 2(a) 计算机模拟数据可知,当  $D_2$  厚度小于 30 nm,随着  $D_2$  的增加,薄膜透射率明显增大,在  $D_2$

厚度为 30 nm 时薄膜在可见光明视区 550 nm 处透射率最大,达到 97.2%,之后随着厚度继续增大,透射率又有所减小,所以可知外层 DLC 薄膜的厚度 30 nm 时,可见光区的透射率最高。

如图 2(b) 是实验实测数据,从图中曲线变化趋势可以看出,在  $D_2$  厚度大于 30 nm 后,随着  $D_2$  厚度的增加,多层复合膜的透射率明显减小。这个变化趋势与计算机模拟的数据基本是一致的,可以证明在  $D_2$  厚度为 30 nm 左右时,能使复合多层膜的可见光透射率最好。

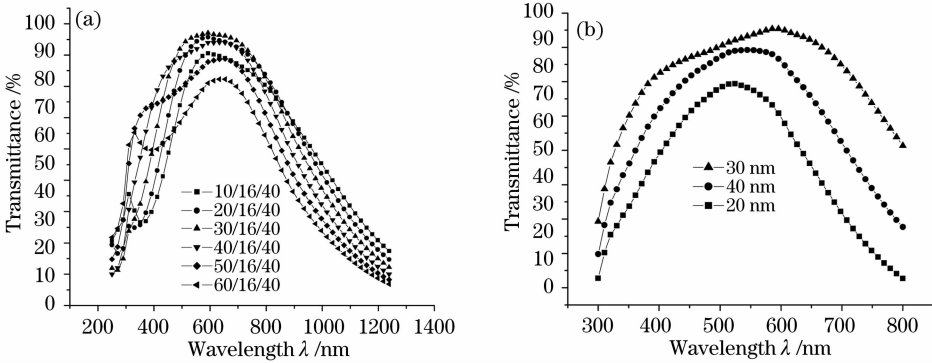


图 2 内层 DLC 薄膜  $D_2$  厚度变化对透射率的影响。(a) 计算机模拟, (b) 薄膜实际测量

Fig. 2 Effect of thickness of inside DLC thin film on optical transmittance. (a) Computer simulation, (b) actual measurement

固定外层  $D_1$  薄膜厚度为 40 nm、内层  $D_2$  厚度为 30 nm,改变 Ag 层厚度变化。Ag 层厚度变化对透射率的影响如图 3 所示。从图 3(a) 计算机模拟数据可知,在银层较薄时,在短波区有新的透射峰,可见光区透射率较高。但是红外区的截至程度较低,因此薄膜性能较差;随着银层厚度的增加,短波区的透射峰消失,在银层厚度为 16 nm 时透射率大,红外截至度好,大于 16 nm 可见光区的透射率又有所降低,所以银层 16 nm 为最佳的透射层厚度。

16 nm,在 550 nm 左右透射率明显增大,但是 19 nm 时透射率有所减小。厚度 12 nm 的短波区有新的透射峰,随着厚度增加,在 16 nm 时这个透射峰基本消失,而且红外区的截至度变好。这是由于 Ag 层有效地抑制了多层膜红外区的透射性能。当 Ag 膜厚度为 12 nm 时,多层膜在可见光区中心区的透射率比 Ag 膜厚度较大时还要低,这与直接在玻璃上沉积 Ag 膜的结果不同。原因是,当仅仅制备 Ag 膜,Ag 的量越少,Ag 膜越薄,反射率越低,透射率越高;而制备成三层结构后对于成长连续性好的 Ag

图 3(b) 是实验实测数据,厚度从 12 nm 增大到

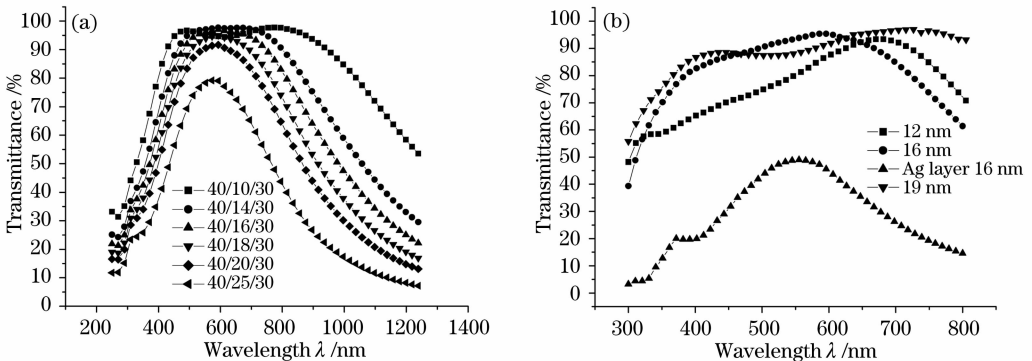


图 3 Ag 层厚度变化对透射率的影响。(a) 计算机模拟, (b) 薄膜实际测量

Fig. 3 Effect of thickness of Ag layer on optical transmittance. (a) Computer simulation, (b) actual measurement

膜,使得体系在可见光区达到高的透射率。对于 Ag 颗粒呈岛状分布的薄膜,由于薄膜厚度并不规整,破坏了反射光干涉,DLC 薄膜透射作用减弱。当 Ag 膜厚度达 16 nm 后,随着 Ag 层厚度的增加到 22 nm,可见光中心区透射率从 95.2% 下降到 84.5%。所以银层厚度在 16 nm 左右使复合多层膜的透射率较大而且曲线变化较为平缓,红外区截止度较好。

$D_1$ 、 $D_2$  层对多层膜光学性能的影响是不同的,原因是他们相邻的介质不同。和  $D_2$  相比, $D_1$  层造成多层膜透射率的变化更大。同时从对材料微结构的影响而言, $D_1$  层的表面粗糙度影响着整个体系所有膜的粗糙度和界面清晰度,而  $D_2$  只影响其本身。

### 3.2 模拟厚度对光学密度的影响

透射在密度试样上的辐射通量  $\Phi_0$  与透过它的辐射通量  $\Phi_t$  之比的常用对数,就称为该试样的光学密度。用公式可表示为  $D = \lg(\Phi_0/\Phi_t)$ 。从光学密度定义可知,光学密度值越小,表示透过该膜的辐射通量越大,即透射率越大。这是理想状况,但是实际制作样品考虑到薄膜反射率,该公式不够准确,但是可以和试验数据近似类比。外层  $D_1$  厚度变化对光学密度的影响如图 4 所示。从图 4 可以看出,外层  $D_1$  对多层膜的光学密度影响很大,所以在可见光明视区 500 nm 处,当  $D_1$  为 30 nm 时光学密度最小,可知该厚度光透射率最大,这与前面实验结果基本

一致。

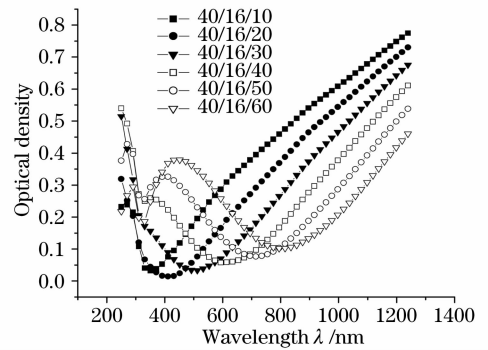


图 4 外层 DLC 厚度变化对多层膜光学密度的影响

Fig. 4 Effect of thickness of outside DLC thin film on optical density

表 1 是实验实测样品电气指数随着各层膜厚的变化情况。从表 1 可以看出,DLC 内层膜  $D_2$  厚度为 30 nm、银层厚度为 16 nm,DLC 外层  $D_1$  厚度为 40 nm 左右时的 3 号样品实测的多层膜电气指数达到 112.4 ( $10^{-3} \Omega^{-1}$ )。而  $D_1$  厚度为 30 nm 和 50 nm 对应电气指数为 96.7 ( $10^{-3} \Omega^{-1}$ ) 和 82.4 ( $10^{-3} \Omega^{-1}$ ),综合考虑多层膜可见光透射率和色彩平衡,认为三层膜厚度分别为:30 nm DLC/16 nm Ag/40 nm DLC 为最佳结构。3 号样品电气指数远远超过现有透明导电膜的电气指数 ( $F_{TC} \approx 20 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ )。

表 1 DLC/Ag/DLC 多层膜的性能参数( $\lambda=550$  nm)

Table 1 Performance parameters of DLC/Ag/DLC multilayer films

No.	$d$ / nm	Transmittance $T$ / %	Sheet resistance $R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	电气指数 $F_{TC} / (10^{-3} \Omega^{-1})$
1	20/16/30	84.3	4.9	37
2	30/16/30	92.8	4.9	96.7
3	40/16/30	94.4	5.0	112.4
4	50/16/30	79.7	5.1	82.4
5	40/16/40	89.6	5.3	62.9
6	40/16/50	77.9	5.4	15.2
7	40/12/30	88.3	9.2	31.3
8	40/22/30	80.7	2.8	41.8

## 4 结 论

利用软件模拟光学多层膜 DLC/Ag/DLC 光学透射率,和实验数据比较。结果表明,模拟数据和实验数据基本一致,曲线变化趋势都相符。随着 Ag 层厚度的增加,DLC/Ag/DLC 多层膜透射率先增后减。外层 DLC 薄膜和内层 DLC 薄膜对透射率影响基本一致,随着厚度增加透射率先增后减。在内层厚度为 30 nm、外层厚度为 40 nm,Ag 夹层厚度为 16 nm 时,DLC(30 nm)/Ag(16 nm)/DLC(40 nm)膜在 550 nm

处的透射率高达 94.4%。电气指数高达  $112.4 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ ,远远超过现有透明导电膜的电气指数 ( $F_{TC} \approx 20 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ ),有望取代 ITO 成为新一代透明导电薄膜。

## 参 考 文 献

- Bender M, Seelig W, Daube C *et al.*. Dependence of film composition and thicknesses on optical and electrical properties of ITO-metal-ITO multilayers[J]. *Thin Solid Films*, 1998, **326**: 67~71
- Liu Xuanjie, Cai Xun, Mao Jifang *et al.*. ZnS/Ag/ZnS nano-

- multilayer films for transparent electrodes in flat display application [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2001, **183**: 103~110
- 3 Liu Xuanjie, Cai Xun, Qiao Jinshuo *et al.*. The design of ZnS/Ag/ZnS transparent conductive multilayer films[J]. *Thin Solid Films*, 2003, **441**: 200~206
- 4 Pang Hongqi, Yuan Yongbo, Zhou Yufe *et al.*. ZnS/Ag/ZnS coating as transparent anode for organic light emitting diodes [J]. *J. Luminescence*, 2007, **122/123**: 588~592
- 5 Zhang Qifeng, Wu Jinlei. Influence of light intensity on internal field-assisted photoemission characteristics of Ag-BaO thinfilm[J]. *Chin. J. Semiconductors*, 2000, **21**(12): 1184~1186  
张琦锋,吴锦雷. 入射光强对 Ag-BaO 薄膜内场助光电发射特性的影响[J]. *半导体学报*, 2000, **21**(12): 1183~1188
- 6 Kloppel A, Kriegseis W, Meyer B K *et al.*. Dependence of the electrical and optical behaviour of ITO-silver-ITO multilayers on the silver properties[J]. *Thin Solid Films*, 2000, **365**: 139~146
- 7 Leftheriotis G, Yianoulis P, Patrikios D. Deposition and optical properties of optimized ZnS/Ag/ZnS thin films for energysaving applications[J]. *Thin Solid Films*, 1997, **306**: 92~99
- 8 Choi K H, Kim J Y, Lee Y S *et al.*. ITO/Ag/ITO multilayerfilms for the application of a very low resistance transparentelectrode[J]. *Thin Solid Films*, 1999, **341**: 152~155
- 9 Chen Bo, Wang Xiaobing, Cheng Yong *et al.*. Survey on the research and application of military nano diamond film[J]. *Optoelectronic Technology & Information*, 2003, **16**(4): 1~7  
陈波,王小兵,程勇. 军用纳米金刚石膜的研究与应用综述[J]. *光电子技术与信息*, 2003, **16**(4): 1~7
- 10 Li Zhenghua, Shen Tingen, Zheng Hao *et al.*. Study on the optical gain of photonic crystals fiber with active impurity[J]. *Quantum Acta Optica Sinica*, 2006, **12**(2): 113~119  
李正华,沈廷根,郑浩等. 掺杂光子晶体光纤自发辐射与掺杂激活杂质的光增益透射谱研究[J]. *量子光学学报*, 2006, **12**(2): 113~119
- 11 Robertson J. Properties of diamond-like carbon [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 1992, **50**(3): 185~191
- 12 Donnet C. Advanced solid lubricant coating for high vacuum environment[J]. *Surf. Coat. Technol.*, 1996, **80**(1): 151~156
- 13 Liu Xiongfei, Zhang Deheng, Qi Haibing *et al.*. Influence of chemistry structure of FDLC on optical property[J]. *Appl. Opt.*, 2007, **28**(1): 51~54  
刘雄飞,张德恒,齐海兵. FDLC 薄膜的化学结构对光学性能的影响[J]. *应用光学*, 2007, **28**(1): 51~54
- 14 Zhou Ying, Geng Yongyou, Gu Donghong. Structure and optical property changes of heat Induced NiO<sub>x</sub> thin films [J]. *Chin. J. Lasers*, 2007, **34**(1): 123~127  
周莹,耿永友,顾冬红. 热致 NiO<sub>x</sub> 薄膜的结构和光学性质变化[J]. *中国激光*, 2007, **34**(1): 123~127
- 15 Peng Donggong, Wu Yonggang, Jiao Hongfei *et al.*. Design of narrowband high-reflection filter coating with wide stop band[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(5): 1001~1006  
彭东功,吴永刚,焦宏飞等. 宽截止窄带高反射滤光膜设计[J]. *光学学报*, 2008, **28**(5): 1001~1006
- 16 Han Jiecai, Tan Manlin, Zhu Jiaqi *et al.*. Properties of tetrahedral amorphous carbon films characterized by X-ray reflectivity technique [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(4): 572~576  
韩杰才,檀满林,朱嘉琦等. 非晶金刚石薄膜的 X 射线反射研究[J]. *光学学报*, 2005, **25**(4): 572~576
- 17 Cheng Tonglei, Li Shuguang, Zhou Guiyao. Relation between power fraction in the core of hollow-core photonic crystal fibers and their bandgap property[J]. *Chin. J. Lasers*, 2007, **34**: 249~254  
程同蕾,李曙光,周桂耀. 空芯光子晶体光纤纤芯中的功率分数及其带隙特性[J]. *中国激光*, 2007, **34**: 249~254
- 18 Kaufman J N, Metin S. Symmetry breaking in nitrogen-doped amorphous carbon: Infrared observation of the Raman-active G and D bands[J]. *Phys Rev. B*, 1989, **39**: 13053~13060
- 19 Lin Yongchang, Lu Weiqiang. *Theory of Optical Film* [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1990. 115~120  
林永昌,卢维强. *光学薄膜原理* [M]. 北京: 国防工业出版社, 1990. 115~120