

文章编号: 0253-2239(2010)07-2149-05

多腔诱导透射滤光片缺陷的成因分析及抑制

卢宝文^{1,2} 徐学科¹ 刘光辉^{1,2} 胡国行^{1,2} 刘晓凤^{1,2} 范正修¹

(¹ 中国科学院上海光学精密机械研究所, 中国科学院强激光材料重点实验室, 上海 201800)
² 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 多腔诱导透射滤光片制备后出现的缺陷, 严重地影响了薄膜样品的品质以及环境稳定性。实验用热蒸发的方法在室温浮法玻璃基底上制备了四腔诱导透射滤光片。用光学显微镜观测了缺陷的形貌, 将缺陷分为不同类型的点状缺陷和线状缺陷, 并结合光学轮廓仪和电子能量散射谱仪分析了缺陷的深度以及元素成份。分析结果显示, 基片污染、溅射以及应力、亚表面缺陷等综合因素是诱发缺陷产生的主要原因。为减少缺陷数量以及其尺寸和深度, 实验验证了基底酸洗工艺对缺陷的抑制效果, 证明了酸洗工艺具有可行性。最后结合缺陷产生的可能原因提出了制备工艺改进措施, 已经取得了较好的成果。

关键词 光学薄膜; 诱导透射滤光片; 薄膜缺陷; 酸洗工艺; 缺陷深度

中图分类号 O484.4 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103007.2149

Genetic Analysis and Suppression of Multiple-Cavity-Induced Transmission Filters' Defect

Lu Baowen^{1,2} Xu Xueke¹ Liu Guanghui^{1,2} Hu Guohang^{1,2} Liu Xiaofeng^{1,2} Fan Zhengxiu¹

(¹ Key Laboratory of High Power Laser Materials, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China
² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Defects were shown on the multiple cavity induced transmission filters (ITF), which greatly affected the sample's quality and environmental stability. Four-cavity ITF were prepared by evaporation method on the float glass at room temperature. Defects topographies were observed by optical microscope, and the defects were divided into different kinds of dig defects and scratch defects. Depth information and elementary composition of defects were obtained by optical profiler and EDS energy spectra analysis. The results showed the defects were mainly caused by unclean substrate, sputtering and other composite reasons like stress and sub-surface defects. In order to suppress the defect with numbers, width and depth, acid cleaning techniques were tested and confirmed effective. Good results achieved with improved techniques were made according to genetic analysis of defects.

Key words optical thin films; induced transmission filters; thin film defects; acid cleaning techniques; depth of defect

1 引言

诱导透射滤光片(ITF)是一种根据势透射率的概念和诱导透射理论来设计的金属-介质薄膜, 这种膜系具有高峰值透射率和宽截止区等突出优点, 作为单波长滤光片的时候具有很大的应用价值^[1~6]。

诱导透射滤光片可以只包含一层金属膜, 也可以包含多层金属膜, 这种包含多层金属膜的滤光片称为

多腔(多重)诱导透射滤光片。为了在不增加金属膜总厚度的情况下得到更高的势透射率, 多腔诱导透射滤光片是必然的选择^[7]。但由于多腔诱导透射膜系的工艺较为复杂^[8], 镀制出的滤光片表面会出现点状(Dig)和线状(Scratch)缺陷。缺陷的存在影响了光学系统的滤光性能, 增加了薄膜的散射损耗, 对薄膜滤光片环境稳定性也会产生极大的影响^[9~12]。

收稿日期: 2009-06-19; 收到修改稿日期: 2009-09-18

作者简介: 卢宝文(1983—), 男, 硕士研究生, 主要从事金属介质多层薄膜方面的研究。E-mail: zipol@yeah.net

导师简介: 徐学科(1976—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事数码光学薄膜和激光薄膜等方面的研究。

E-mail: xuxk@opfilm.com (通信联系人)

2 实 验

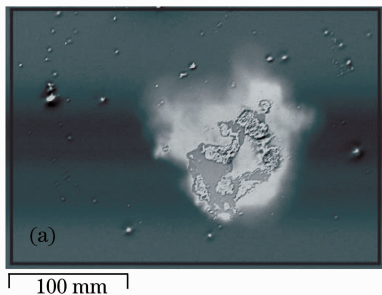
多腔诱导透射滤光片膜系采用交替蒸镀多层的 ZnS 和 Ag 两种薄膜材料制备而成。Ag 在可见光波段具有较低的吸收率,很适合用来设计诱导透射中心波长在可见光区的滤光片。根据文献[13],为了降低金属 Ag 膜在诱导波长处的高反射率,与其匹配的介质材料需要具有较高的折射率。ZnS 膜料除了具有高折射率的特点,还有制备工艺简单、能降低最小连续 Ag 膜厚度以及对积分透射率不敏感等优势^[14~16]。在金属-介质薄膜外,又采用电子枪加热蒸发镀制 Al₂O₃ 和 SiO₂ 膜层来保护滤光片,能有效地起到防止氧化和防潮的作用^[17]。

滤光片的基底采用 1.1 mm 厚的浮法工艺玻璃,镀膜前进行离子清洗 10 min,除去基片表面残留的气体 and 杂质。镀制薄膜的本底真空为 4×10^{-3} Pa,监控波长为 550 nm,不加烘烤^[18]。滤光片的膜系结构如表 1 所示,薄膜总厚度约 650 nm。镀制完毕后,将滤光片取出置于聚光灯下进行初步检验,标记出肉眼可见的诱导透射滤光片缺陷。通过对 200 个样品进行的统计分析,缺陷产生概率约为 47%。

表 1 多腔诱导透射滤光片膜系

Table 1 Multiple cavity induced transmission filter layers

Layer	Material	Layer	Material
1	ZnS	7	ZnS
2	Ag	8	Ag
3	ZnS	9	ZnS
4	Ag	10	Al ₂ O ₃
5	ZnS	11	SiO ₂
6	Ag		



3 多腔诱导透射滤光片缺陷分析

选取了 4 个比较典型的缺陷形貌进行分析,分别简记为缺陷 A,B,C 和 D。

3.1 点状缺陷分析

3.1.1 形状不规则的点缺陷

A 缺陷的主要形貌特征是缺陷边缘有色彩渐变区域,如图 1(a)所示,这表明缺陷边缘膜层有分层过渡区域,而且缺陷部分在显微镜下观察颜色都比较浅而且一致,说明缺陷大部分区域深度变化不大。同时,A 缺陷中存在有深色絮状物。这类缺陷是产生几率较大的缺陷类型之一。采用电子能量散射谱仪(EDS)对 A 缺陷进行元素成分分析,用来确定缺陷的产生原因。

图 1(b)是在通过缺陷的一条直线上对薄膜所含 O,Al 和 Si 元素进行含量分析得到的能谱曲线,薄膜中其它元素如 Zn,S,Ag 等元素的含量并无明显变化。测试结果显示缺陷区域的 Al 元素和 O 元素的含量比正常薄膜表面低 4~6 倍。按照元素百分比统计,缺陷区域 Al,O 两种元素的含量接近于零,因此缺陷区域的 Al₂O₃ 膜层产生脱落。

因为 Ag,Zn 等元素的含量没有受到缺陷的影响,所以判断薄膜脱落的位置应该在 Al₂O₃ 层与 ZnS 层之间。这个结果说明了缺陷的形貌是一个凹坑。缺陷区域 Si 元素的含量比膜面上略有增加,主要原因是外层 SiO₂ 对凹陷缺陷的填充作用。光学显微镜视场中的黑色絮状物的形貌和颜色异于缺陷其他部分,但元素分析结果中各元素组分没有变化,因此判断黑色絮状物含量极少,且与薄膜组分近似。

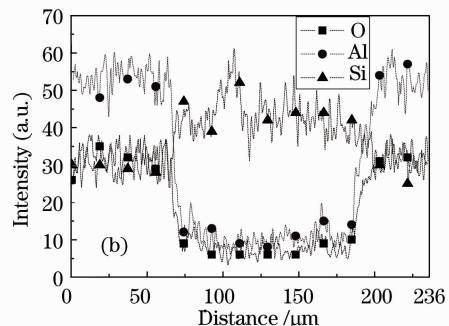


图 1 A 缺陷的扫描电镜图像(a)和 EDS 能谱图(b)

Fig. 1 SME image (a) and EDS spectra (b) of defect A

3.1.2 有棱角的点状缺陷

B 缺陷的形貌特征是缺陷边缘棱角分明,缺陷形状往往出现有锐角或圆弧,如图 2(a)所示。在 Veeco 光学轮廓仪上进行了缺陷深度的测试,测试

结果如图 2(b)所示。

测试结果显示缺陷呈尖锐突起状,坡面斜率较大且光滑,峰值高度约为 5 μm,远大于薄膜厚度,因此 B 缺陷为颗粒状材料引起的缺陷。EDS 测试结

果显示缺陷区域的元素成分比例与膜面的成分基本相似,因此缺陷来自于薄膜与基底之间。根据 B 缺陷特有的形貌和纹理结构判断,最有可能的缺陷来源为基底表面附着的玻璃微粒。在玻璃切割过程中很可能由于崩边等原因产生细小的玻璃微粒嵌在基

片表面,由于在擦拭工艺过程中未清除干净而引入污染,造成了这种尖锐突出而边缘有棱角的点状缺陷。对未镀膜的基底进行观察,也有发现形貌相似的玻璃微粒,大多数出现在基片的边缘部位,肉眼不容易观察且难以擦除。

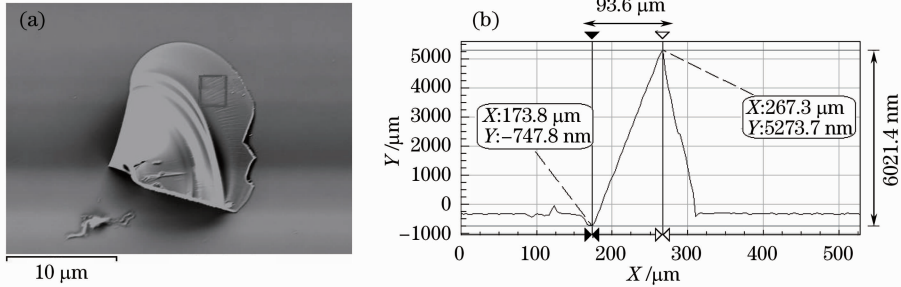


图 2 B 缺陷的扫描电镜图像(a)横向剖面图(b)

Fig.2 SEM image (a) X profile details (b) of defect B

3.1.3 圆形的点状缺陷

C 缺陷的形貌特征是具有清晰的圆形轮廓且缺陷面积较大,如图 3 所示。EDS 测试结果显示缺陷区域的各元素含量与膜面相比没有出现变化,因此判断缺陷来源于基底和薄膜之间。在 EDS 测试结果中发现缺陷区域存在有少量 Cl 元素。在文献 [19]中,对薄膜缺陷中含有的 Cl 元素的来源解释为清洗过程后因没有擦拭干净而遗留的化学清洗液。根据经验判断,这类圆形痕迹很可能是基片表面残留的小液滴在液体张力作用下形成的,小液滴的来源有可能是基底在清洗过程后没有擦拭干净而遗留的化学清洗液也有可能是某种人体体液,例如唾液、汗液等。对未镀膜的基片进行观察,同样也发现了类似的圆形痕迹。

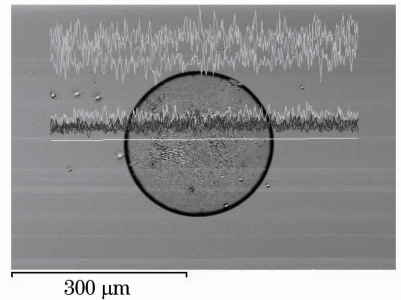


图 3 C 缺陷的扫描电镜图像和元素含量测试结果
Fig.3 SEM image of defect C and result of element content test

3.2 线状缺陷分析

D 缺陷的形貌特征是缺陷呈长条形或线形,形状不规则,如图 4(a)。在 Veeco 光学轮廓仪上进行了缺陷深度的测试,测试结果如图 4(b)所示。

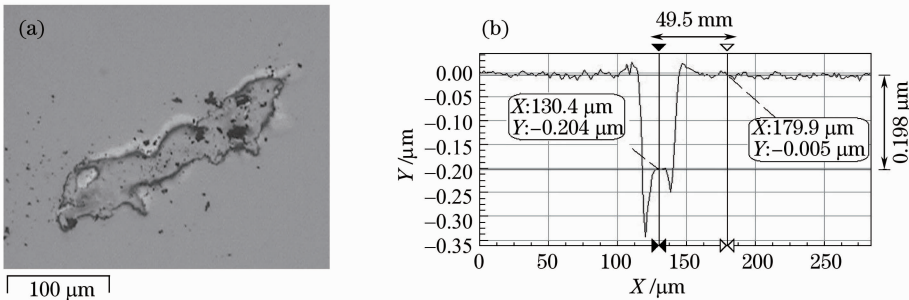


图 4 D 缺陷的显微形貌(a)和横向剖面图(b)

Fig.4 Micro-image(a) and X profile details(b)of defect D

轮廓仪的测试结果显示 D 缺陷处是一个狭长的凹陷区域,缺陷长度约 246 μm,宽度约 31 μm。缺陷中心区域呈平台状,深度约为 0.2 μm,平台周围有深度超过 0.3 μm 的窄而深的凹陷。进一步采用 EDS 对缺陷区域进行元素成分分析,用来确定缺

陷产生的原因。

图 5 分别是在通过 D 缺陷一条直线上对薄膜所含 Si,O,Zn,S 和 Ag,Al 等元素进行含量分析得到的能谱曲线。由图 5(a)中看出在缺陷区域 Zn 和 S 元素的含量极低,几乎为零;同样的情况也发生在

图 5(b) 的 Ag 元素中, 这样的测试结果说明了 ZnS 膜层和 Ag 膜层均已全部脱落。然而缺陷深度并没有达到膜层完全脱落的深度, 说明缺陷产生在 Al_2O_3 薄膜的沉积过程中, 而且大部分 Al_2O_3 薄膜

也已经脱落, 尚有少量 Al_2O_3 薄膜存留。接下来 SiO_2 薄膜的沉积起到了填补薄膜缺陷的作用, 造成缺陷区域 Si 含量比膜面增加 4 倍多。

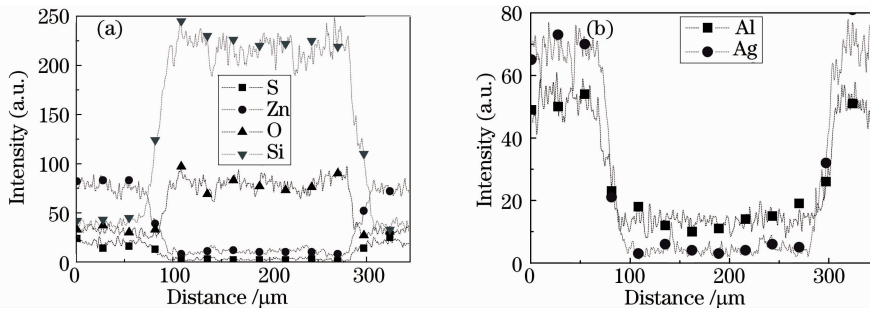


图 5 D 缺陷处的 EDS 能谱图。(a) S, Zn, O, Si; (b) Al, Ag

Fig. 5 EDS spectra of defect D. (a) S, Zn, O, Si; (b) Al, Ag

3.3 缺陷的产生原因分析

经过对多个点状、线状缺陷的分析, 总结了以下五种可能性较大的导致缺陷产生的原因:

1) 镀膜材料在蒸发过程中产生喷溅, 并溅射到薄膜基底上, 造成薄膜被破坏; 2) 镀膜材料被污染或者真空室不够清洁; 3) 基片表面清洗不干净或引入人为污染, 易导致有棱角或者圆形的点状缺陷; 4) 诱导透射滤光片随重数增多诱发了浮发玻璃基底的亚表面缺陷或者应力过大。

其中第一条和第二条原因是综合导致形状不规则点状缺陷的主要原因, 第四条原因是导致线状缺陷的主要原因。

3.4 缺陷预防措施和工艺改进

3.4.1 玻璃基片酸洗工艺

缺陷产生的原因包括基片不清洁和基片亚表面缺陷等问题, 因此能够增加基片的清洁程度和具有抑制基片亚表面缺陷的化学清洗处理应该是抑制滤光片缺陷产生的有效手段之一。化学清洗通过提高镀膜基片质量, 达到抑制缺陷的目的, 其中以盐酸清洗较为典型。可采用体积分数为 5% 的盐酸对镀膜基片进行 4 h 酸洗浸泡, 然后取出基片, 在超声清洗设备中用去离子水分两槽进行超声清洗各 10 min。取出基片后用风刀吹干进行镀膜。文献[20]表明进行过酸洗的基片样品表面变得光洁, 结构完整, 去除了杂质和微裂纹, 减少了产生破坏的隐患。在显微镜下观察酸洗后的基片在镀膜后产生的缺陷, 缺陷线度明显减小。对缺陷类型的统计结果显示玻璃基片酸洗工艺使缺陷产生几率从约原来的 47% 降低到约 31%, 其中有棱角的点状缺陷和线状缺陷数目有所下降且没有出现圆形点状缺陷。在台阶仪测试

中, 酸洗后基片镀膜产生缺陷的深度较未经过酸洗处理基片镀膜产生的缺陷浅, 平均缺陷深度减小 120 nm。缺陷的线度减小和深度变浅证明了酸洗工艺能够起到清洁玻璃基片和抑制基底亚表面缺陷诱发镀膜缺陷的作用。

3.4.2 镀膜工艺改进措施

在采用酸洗工艺的基础上, 为进一步降低缺陷产生概率, 提出了一些镀膜工艺改进措施。1) 保持蒸发 Ag 膜沉积速率的稳定; 2) 增加 Al_2O_3 和 SiO_2 膜料的预熔时间, 适当降低其蒸发速率; 3) 对镀膜材料进行品质控制; 4) 保持真空室和超净间更清洁的环境, 加强生产过程操作规范。

通过生产实验验证, 采用以上工艺后, 缺陷产生概率进一步降低到了约 22%, 形状不规则的点状缺陷数目明显减少。

4 结 论

薄膜的沉积工艺涉及到的因素众多, 不同膜系不同工艺下缺陷的产生原因也不尽相同。针对多腔诱导透射滤光片在制备过程中产生的缺陷, 借助光学显微镜、光学轮廓仪和 EDS 等仪器对缺陷的四种典型形貌和主要产生原因进行了分析。分析结果显示基片污染、喷溅、应力以及基片亚表面缺陷等因素是诱发缺陷产生的主要原因。采用酸洗基片以及一些镀膜工艺改进措施, 有效地降低了缺陷产生的概率, 对诱导透射滤光片的制备工艺有重要的指导意义。目前仍有约 22% 的缺陷产生概率没有完全解决, 因此下一步工作的主要研究方向为滤光片缺陷产生的微观过程和机理, 提出新的基片清洁方法和工艺改进措施, 将滤光片缺陷的产生概率降至最低。

与此同时,对制备薄膜过程进行标准化控制的重要性始终不可忽视。

参 考 文 献

- 1 Tang Jinfa, Gu Peifu, Liu Xu *et al.*. Modern Optical Thin Film Technology [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006. 154~160
唐晋发,顾培夫,刘旭等.现代光学薄膜技术[M].杭州:浙江大学出版社,2006.154~160
- 2 Pan Yongqiang, Lu Jinjun, Song Junjie, *et al.*. Electric welding blinkers induced transmission filter research [J]. *Laser & Infrared*, 2005, **35**(9):700~702
潘永强,卢进军,宋俊杰等.电焊护目诱导透射滤光片的研究[J].激光与红外,2005,35(9):700~702
- 3 H. A. Macleod. Thin-Film Optical Filters [M]. Third Edition. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 2001. 328~334
- 4 Jin Yangli, Ma Mianjun. Application of admittance loci illustrate method in ITF design [J]. *Optical Instruments*, 2007, **29** (1): 80~83
金扬利,马勉军.导纳轨迹图解方法在诱导透射滤光片设计中的应用[J].光学仪器,2007,29(1):80~83
- 5 Lin Yuxiang, Zhang Yueguang, Gu Peifu *et al.*. Design for improving performance of induced transmission filter [J]. *Journal of Zhejiang University (Engineering Science)*, 2005, **39** (2): 273~276
林宇翔,章岳光,顾培夫等.提高诱导透射滤光片性能的改进设计[J].浙江大学学报(工学版),2005,39(2):273~276
- 6 Sun Ping, Qi Yu. Design of induced transmission filter according to potential transmission concept [J]. *Optics and Precision Engineering*, 1995, **3**(1):21~27
孙平,齐钰.依势透射率的概念设计诱导透射滤光片[J].光学精密工程,1995,3(1):21~27
- 7 Honciu Gheorghe. Filters with induced transmission [J]. *SPIE*, 1997, **3405**:1178~1182
- 8 Tian Guanglei, Shen Yanming, Shen Jian *et al.*. Influence of technological conditions of deposition process on microstructure of thin films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(5): 673~678
田光磊,申雁鸣,沈健等.制备工艺条件对薄膜微结构的影响[J].中国激光,2006,33(5):673~678
- 9 Zhang Dongping, Qi Hongji, Fang Ming *et al.*. Influence of the microdefect on the environment stability of thin film filters [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(6): 873~876
张东平,齐红基,方明等.微缺陷对薄膜滤光片环境稳定性的影响[J].光子学报,2005,34(6):873~876
- 10 Wei Chaoyang, He Hongbo, Shao Jianda *et al.*. Thermodynamics damage of optical coatings induced by absorbing inclusion thermal irradiation [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(4): 809~812
魏朝阳,贺洪波,邵建达等.吸收杂质热辐射诱导光学薄膜破坏的热力机制[J].光学学报,2008,28(4):809~812
- 11 Pan Yongqiang, Wu Zhensen, Hang Lingxia. Optical thin films interfaces roughness cross-correlated properties and light scattering [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(6): 916~920
潘永强,吴振森,杭凌侠.光学薄膜界面粗糙度互相关特性与光散射[J].中国激光,2008,35(6):916~920
- 12 Hou Haihong, Shen Jian, Shen Zicai *et al.*. Stratified-interface scattering model for multilayer optical coatings [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(7): 1102~1106
侯海虹,沈健,沈自才等.光学薄膜的分层界面散射模型[J].光学学报,2006,26(7):1102~1106
- 13 J. A. Pracchia, J. M. Simon. Transparent heat mirrors: influence of the materials on the optical characteristics [J]. *Appl. Opt.*, 1981, **20**(2):251~258
- 14 Xuanjie Liu, Xun Cai, Jinsuo Qiao *et al.*. The design of ZnS/Ag/ZnS transparent conductive multilayer films [J]. *Thin Solid Films*, 2003, 441: 200~206
- 15 Wang Sumei, He Hongbo, Shao Jianda *et al.*. ZnS birefringent sculptured thin film prepared by glancing angle deposition technique [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(12): 1699~1702
王素梅,贺洪波,邵建达等.倾斜角沉积技术制备ZnS双折射垂直薄膜[J].中国激光,2005,32(12):1699~1702
- 16 G. Leftheriotis, P. Yianoulis, D. Patrikios. Deposition and optical properties of optimized ZnS/Ag/ZnS thin films for energy saving applications [J]. *Thin Solid Films*, 1997, **306** (1): 92~99
- 17 Ping Zhu, Hao Ren. The research on the interface adhesion comparison of ZnS, SiO₂ and Ag thin films deposited by vacuum coating method [J]. *SPIE*, 1998, **3175**:171~174
- 18 Lin Yongzhong, Lin Jian. The effect of structuring temperature to performance of filter of exutory transmission [J]. *Journal of Fujian Normal University (Natural Science Edition)*, 2006, **22**(1):49~52
林永钟,林坚.基体温度对诱增透射滤光片特性的影响[J].福建师范大学学报(自然科学版),2006,22(1):49~52
- 19 R. J. Martín-Palma, L. Vázquez, J. M. Martínez-Duart. Defect characterization of silver-based low-emissivity multilayer coatings for energy-saving applications [J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2001, **19**(5): 2315~2319
- 20 Gu Zhengtian, Liang Peihui, Zhang Weiqing. Influence of chemical cleaning on glass surface optical performance [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(3):367~370
顾铮天,梁培辉,张伟清.化学清洗对玻璃表面层光学特性的影响[J].中国激光,2004,31(3):367~370