

# 真空紫外波段铝反射膜制备

林大伟<sup>1</sup> 郭春<sup>1,2</sup> 张云洞<sup>1</sup> 李斌成<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院光电技术研究所, 四川 成都 610209)  
(<sup>2</sup> 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要** 为制备出在 130~210 nm 波段具有良好光谱性能的铝反射膜, 优化设计了铝反射镜中铝层和保护层氟化镁的厚度, 理论确定铝层和氟化镁保护层最佳厚度分别为 80 nm 和 33 nm。采用热舟蒸发工艺, 在 BK7 基片上制备了 Al 反射膜样品, 获得了 130~210 nm 波长范围内反射率均大于 80% 的金属铝膜。研究了铝层沉积速率和紫外辐照处理对薄膜性能的影响, 并考察了铝膜光谱性能的时效性。结果表明铝层沉积速率越快, 制备的铝膜反射率越高; 合理地存放铝膜元件, 可以长时间内保持铝膜的光谱性能。适当的紫外辐照处理能进一步提高铝膜在真空紫外波段的反射率。

**关键词** 薄膜; 铝反射膜; 蒸发速率; 真空紫外; 时效性; 紫外辐照

**中图分类号** O484.41 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201232.0231001

## Preparation on Vacuum Ultraviolet Reflective Aluminum Films

Lin Dawei<sup>1</sup> Guo Chun<sup>1,2</sup> Zhang Yundong<sup>1</sup> Li Bincheng<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Institute of Optics and Electrics, Chinese Academy of Sciences, Chengdu, Sichuan 610209, China)  
(<sup>2</sup> Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** To prepare aluminium coating with high performance in the spectral range of 130 ~ 210 nm, the thicknesses of Al and protective MgF<sub>2</sub> layers are theoretically optimized and the optimum thicknesses are determined to be approximately 80 nm and 33 nm, respectively. Experimentally, MgF<sub>2</sub> protected Al coating is prepared on a BK7 substrate using thermal-boat evaporation. The reflectance of the prepared Al coating is measured to be higher than 80% in the spectral range of 130~210 nm. The effects of deposition rate of Al and UV irradiation treatment on the spectral performance of the Al coating are studied. Aging effect is also experimentally investigated. The results show that the higher deposition rate of Al, the higher reflectance of the mirror. Correct storage method can maintain the spectral performance of the Al reflective film over time. Proper UV irradiation treatment can also enhance the reflectance of Al coating in the vacuum ultraviolet spectral range.

**Key words** thin films; Al reflective films; deposition rate; vacuum ultraviolet; aging effect; ultraviolet irradiation

**OCIS codes** 310.1860; 310.3915

## 1 引 言

真空紫外波段存在着大量的原子共振线, 辐射与物质相互作用时, 物质表现出强烈的吸收特性(典型吸收长度为纳米或微米量级)。观测、分析这些谱线对研究太阳物理、宇宙物理、大气物理和生命科学有着十分重要的意义<sup>[1~3]</sup>, 深紫外光刻激光和自由电子激光器的波长也都处于该波段范围内<sup>[4~6]</sup>。

在几乎所有的光学系统中, 反射镜都扮演着极为重要的角色。采用金属材料制备反射光学元件是

一种可行的选择, 其优点是薄膜镀制相对简单, 可通过对镀膜工艺中相关参数的优化选择, 诸如控制膜层的厚度、沉积速率和沉积温度等<sup>[7,8]</sup>, 进而获得性能良好的反射元件。

理论上, 在从 100~300 nm 的紫外波段, 金属铝(Al)在所有常见的金属材料中反射率最高, 因此 Al 是制作真空紫外波段金属反射镜的首选材料。但实际上, Al 本身是一种化学性质非常活泼的金属, 自然状态下其表面会生成一层极薄的、在

收稿日期: 2011-08-18; 收到修改稿日期: 2011-09-14

作者简介: 林大伟(1979—), 男, 硕士, 助理研究员, 主要从事深紫外薄膜的研制及检测等方面的研究。

E-mail: ldw9756@sohu.com

180 nm波长以下呈强烈吸收的氧化层( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),这使得 Al 膜在真空紫外波段的反射率在使用中、甚至镀制过程中便开始下降。如何提高 Al 膜的抗氧化特性,是 Al 膜制备时首要考虑的问题,最常用的方法是加氟化物保护层。本文通过理论设计,优化 Al 膜和  $\text{MgF}_2$  保护层的厚度,并结合实际工艺优化铝膜的沉积速率,制备出在 130~210 nm 波长范围内反射率均大于 80% 的  $\text{MgF}_2$  介质保护 Al 反射膜;并研究了 Al 膜光谱特性的时效性和紫外辐照处理清洁 Al 膜的特性。

## 2 膜系设计

通常用于镀制金属反射膜的材料有铝、银和金等,它们在真空紫外、可见和近红外波段的光谱曲线如图 1 所示,数据采用 Palik 报道的参数<sup>[9]</sup>,运用 Macleod 膜系设计软件理论计算获得。从图中可知,Al 是唯一从真空紫外波段到红外波段都具有很高反射率的材料,但 Al 膜表面暴露于大气中就会逐渐生成一层薄的氧化铝。尽管表面氧化层能提高 Al 膜的稳定性,但是表面氧化层在 180 nm 以下具有很强的吸收,严重影响 Al 膜在真空紫外波段的光谱性能,为此必须使用介质保护层以阻止 Al 膜表面的氧化。通常用作真空紫外波段 Al 膜表面保护的介质主要有  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$  和  $\text{LaF}_3$  等。但是由于  $\text{SiO}_2$  和  $\text{LaF}_3$  在 150 nm 以下波段具有很高的吸收,不宜作真空紫外波段 Al 反射膜的单层介质保护膜;而  $\text{LiF}$  和  $\text{AlF}_3$  膜层则易吸收水分致使 Al 膜表面生成气泡,影响 Al 膜在整个波段的光谱性能和使用寿命<sup>[10]</sup>。综上所述,为制备真空紫外波段高性能的 Al 膜,用于保护 Al 膜的单层介

质材料首选  $\text{MgF}_2$ <sup>[11]</sup>。以下理论设计中膜层的光学常数参考 Palik 等报道的数据<sup>[9,12]</sup>。

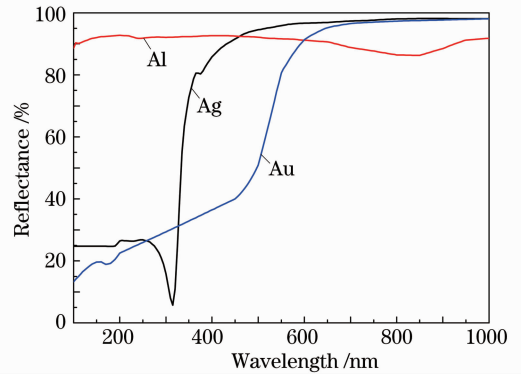


图 1 金膜、银膜和铝膜在真空紫外、可见和近红外波段的反射谱

Fig. 1 Reflectance of Au, Ag and Al films in VUV, visible and near infrared spectral ranges

### 2.1 Al 膜厚度对 Al 反射镜反射率的影响

为制备高性能的 Al 反射膜,首先必须合理设计铝膜层的厚度。图 2(a)为在 130, 170 和 210 nm 3 个波长处,入射光垂直入射时 Al 膜反射率随铝层厚度的变化关系。理论计算基于薄膜特征矩阵,并运用 Matlab 软件编写程序获得。运用薄膜特征矩阵理论计算光学薄膜的特性已有大量文献报道<sup>[13,14]</sup>,在此不作重复。由图可知在 3 个波长处,Al 膜反射率均随铝层厚度增加而增加,并逐渐趋于恒定值。显然为制备在 130~210 nm 波段高性能的 Al 膜,铝层的厚度大于 60 nm 即可。但在实际的制备过程中,由于沉积速率较快,当铝层厚度过低时,Al 膜反射元件铝层厚度均匀性不好。Al 薄膜厚一些,再经过适当温度的退火处理,由于原子获得

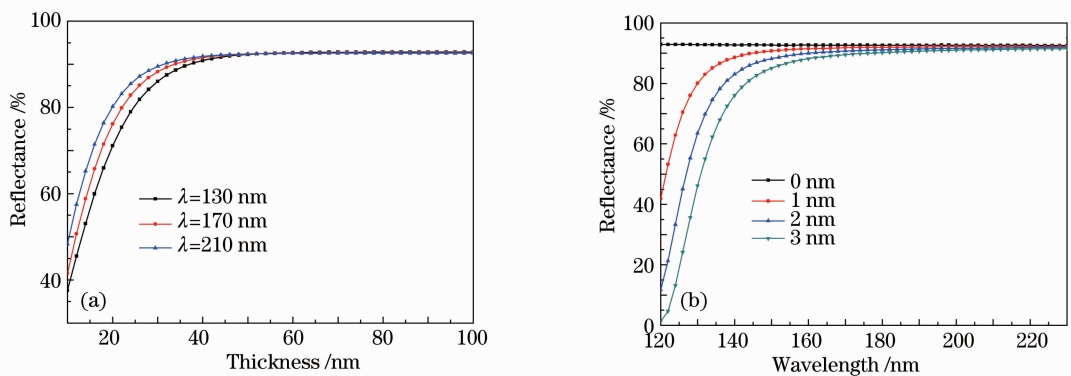


图 2 Al 反射膜反射率随(a) Al 层厚度和(b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层厚度变化关系

Fig. 2 Dependences of the reflectance of Al mirrors on the (a) thickness of Al layer and (b) thickness of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer, respectively

了足够能量,从而可充分迁移,从高势点向低势点区移动,薄膜空位、位错和空洞等缺陷进一步减少,薄膜表面变得平滑,其表面粗糙度基本达到退火前的水平。不同退火温度的薄膜颗粒排布致密而光滑,均方根粗糙度较小,达到了原子尺度的光滑水平,有利于薄膜平整均匀。由于薄膜退火内部减少缺陷、气体的释放等因素改变了薄膜的光学常数,有利于获得高反射率<sup>[15,16]</sup>。但是铝层太厚会引入镀膜过程中的缺陷,而且我们的镀膜设备不能达到超高真空,高温退火可能引起 Al 氧化,生成的氧化铝对真空紫外反射有很强的衰减效果,因此铝层厚度不致反射率产生明显降低即可。由图 2(a),可知 Al 膜厚范围可以选择 80~110 nm,这里 Al 膜设计和制备时铝层厚度取 80 nm。图 2(b)为在 130,170 和 210 nm 3 个波长处,入射光垂直入射时 80 nm 厚的 Al 膜反射率随其表面氧化层厚度变化关系。当表面氧化层厚度从 0 逐渐增加到 3 nm 时,80 nm 厚的 Al 膜反射率在 130,170 和 210 nm 波长处分别下降了 46.7%,3.1% 和 1.4%。可见为制备在 130~210 nm 波段性能好的 Al 膜,就必须对 Al 膜进行保护。

## 2.2 MgF<sub>2</sub> 厚度对 Al 反射镜反射率的影响

MgF<sub>2</sub> 以其在真空紫外到中红外波段内都具有低的折射率和吸收损耗,并且机械强度高的特性,成

为一种非常重要的薄膜材料。在 130,170 和 210 nm 3 个波长处,用 MgF<sub>2</sub> 保护的厚度为 80 nm 的 Al 反射膜的光谱性能随表面 MgF<sub>2</sub> 保护层厚度变化关系如图 3(a) 所示。理论设计时,MgF<sub>2</sub> 在 130,170 和 210 nm 波长处的光学常数分别取  $1.5329-i0.0174$ ,  $1.4403-i0.0021$  和  $1.4157-i0.0004$ <sup>[9]</sup>。在 170 nm 和 210 nm 波长处,由于 MgF<sub>2</sub> 薄膜的吸收小,随 MgF<sub>2</sub> 保护层厚度增加,MgF<sub>2</sub> 膜层厚度和铝层厚度匹配使 Al 反射膜的光谱性能呈现相干周期性现象;而在 130 nm 波长处,由于 MgF<sub>2</sub> 薄膜的吸收较大,Al 反射膜的光谱性能不仅表现出相干周期性而且随 MgF<sub>2</sub> 膜层厚度增加而衰减。由图 3(a) 可知,制备在 130~210 nm 波段性能好的 Al 膜的最佳 MgF<sub>2</sub> 保护层厚度范围为 25~35 nm。MgF<sub>2</sub> 保护层厚度过低或过高都会降低 Al 膜在 130 nm 波长的反射率,由此可见 MgF<sub>2</sub> 保护层厚度主要由 Al 反射膜使用波段的最短波长处的光谱性能指标决定。图 3(b) 为 MgF<sub>2</sub> 保护层厚度分别取 27,29,33 和 35 nm 时,Al 层厚 80 nm 时的 Al 反射膜在 120~230 nm 波段范围内的理论光谱性能。可见 MgF<sub>2</sub> 保护的厚度在 29~33 nm 范围时,Al 层厚 80 nm 时的 Al 反射膜在 130~210 nm 波段范围内的理论反射率均高于 87%。考虑 MgF<sub>2</sub> 层的保护作用,实际镀膜中 MgF<sub>2</sub> 保护层的厚度取为 33 nm。

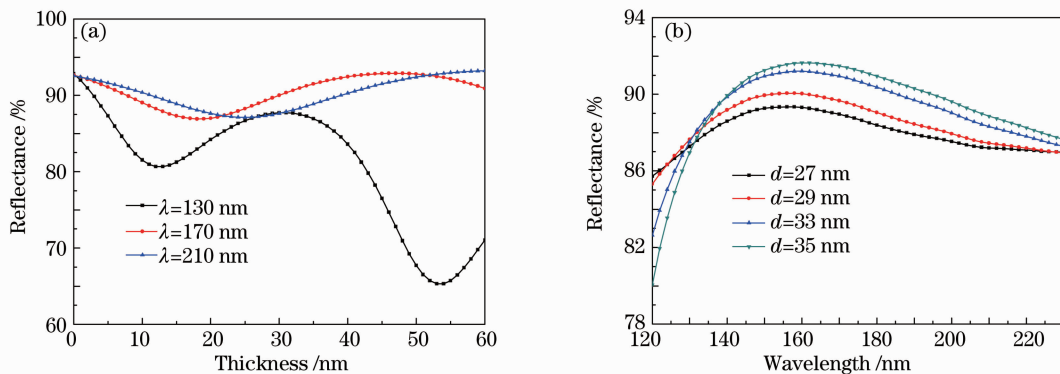


图 3 MgF<sub>2</sub> 保护的 Al 反射膜光谱特性随 MgF<sub>2</sub> 厚度变化关系。(a) 在 130,170,210 nm 波长处;(b) 在 120~230 nm 波段  
Fig. 3 Reflectance of MgF<sub>2</sub> protected Al mirrors versus the thickness of MgF<sub>2</sub> layer. (a) At the wavelength 130, 170 and 210 nm respectively; (b) in the wave band 120~230 nm

## 3 Al 反射膜的制备与测试

实验样品由成都南光机器有限公司 ZZS800-2/G 型箱式镀膜机制备,该设备真空系统采用无油低温泵作为高真空泵,不仅提高镀膜机抽真空效率,而且可有效地避免油对真空紫外薄膜的污染。Al 膜和 MgF<sub>2</sub> 保护层均采用热舟蒸发方式制备,Al 膜料是

纯度为 99.999% 的铝颗粒,而 MgF<sub>2</sub> 保护层膜料则是低氧小颗粒材料,膜层厚度和沉积速率采用石英晶振监控,制备时本底真空度不高于  $2 \times 10^{-4}$  Pa,基底温度低于 100 °C。基板采用光洁度较好的 BK7 玻璃,原子力显微镜测得其表面  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  范围内的均方根粗糙度为 0.5 nm 左右。

Al 反射膜样品制备后采用美国 McPherson 公司的 VUVas2000 真空紫外分光光度计检测。为避免空气中氧气和水蒸汽在真空紫外波段强烈的吸收对测量的影响,光谱测量均在真空中进行,测量时样品室真空度不高于  $1.0 \times 10^{-2}$  Pa。Al 膜样品反射率测量角度为  $10^\circ$ 。另外,为了研究 Al 反射膜光谱性能的时效性,Al 膜存放在湿度和温度均可控的干燥柜中,储存期间干燥柜的温度和相对湿度分别设定为  $25^\circ\text{C}$  和  $20\%$ ,存放时间为 5 个月。同时紫外照射装置处理 Al 膜表面,紫外辐照时间为 3 min。

## 4 结果与分析

### 4.1 Al 蒸发速率对反射率的影响

优化 Al 膜在真空紫外波段的光谱性能,控制铝层的沉积速率非常重要。为此,制备了两组不同铝层蒸发速率的 Al 膜,平均沉积速率分别为  $14\text{ nm/s}$  和  $10\text{ nm/s}$ 。两组 Al 膜的铝层和  $\text{MgF}_2$  膜层厚度均分别为  $80\text{ nm}$  和  $33\text{ nm}$ 。样品制备后,测量其光谱数据,结果如图 4 所示。两组 Al 膜在  $130\sim 210\text{ nm}$  波段的反射率均高于  $80\%$ ,并且沉积速率为  $14\text{ nm/s}$  时制备的 Al 膜在小于  $170\text{ nm}$  波段其反射率比沉积速率为  $10\text{ nm/s}$  时的高,这是因为在铝层沉积过程中,沉积到基片上的 Al 由于活性很强很容易氧化生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在真空紫外波段有较强的吸收,如图 2(b)所示, $\text{Al}_2\text{O}_3$  层厚度即便很小也能快速降低 Al 膜在真空紫外波段的反射率。为此,铝层的蒸发速率越高,意味着铝层氧化的程度越小,进而降低  $\text{Al}_2\text{O}_3$  厚度,提高 Al 膜在真空紫外波段的反射率。

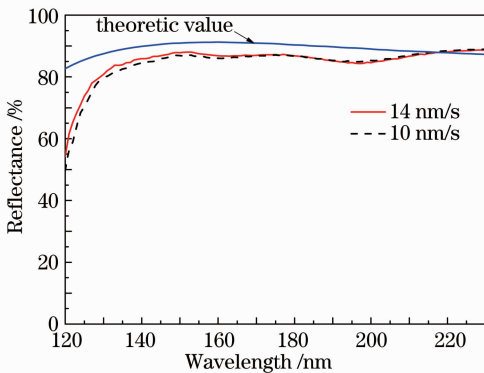


图 4 不同铝膜沉积速率时 Al+MgF<sub>2</sub> 的光谱曲线

Fig. 4 Reflectance spectra of  $\text{MgF}_2$  protected Al coatings deposited with Al layer deposition rates of  $10\text{ nm/s}$  and  $14\text{ nm/s}$ , respectively

Al 层表面氧化也是测量结果与理论设计结果存在偏差的主要原因,其他原因还有:1) Al 表面自由电子的等离子激元激发,进而出现等离子激元引起的反射损耗,共振态时光能被有效转换成金属表面自由电子的集体振动能,入射光被吸收,反射光能下降<sup>[1,17]</sup>。粗糙的表面还会引入散射损耗;2) 实际沉积的铝层和  $\text{MgF}_2$  的光学常数与文献参考数据存在偏差等。

### 4.2 时效性和紫外辐照处理

通常光学薄膜元件制备后很容易受到碳氢根化合物和水、气的污染,这两类污染对光学元件在真空紫外波段光谱性能的影响尤为突出。为了考察 Al 膜光谱性能的时效性,在温度和相对湿度分别为  $25^\circ\text{C}$  和  $20\%$  的干燥柜中存放 5 个月后重新测量 Al 膜的光谱性能。另外,紫外照射装置是当前用于清洁光学元件表面,除去碳氢根污染物的主要手段。紫外辐照能分解薄膜上的碳氢根化合物并以易挥发的水蒸汽和二氧化碳的形式排出,从而提高薄膜在真空紫外波段的光谱性能<sup>[18]</sup>。另一方面,紫外辐照也能促使铝层氧化,因此如何使用紫外照射 Al 膜表面清洁碳氢污染物而又不致使铝层氧化,控制紫外照射时间是关键。这里对存放 5 个月后的 Al 膜采用紫外辐照 3 min。Al 膜的时效性和紫外辐照清洁效果,如图 5 所示。

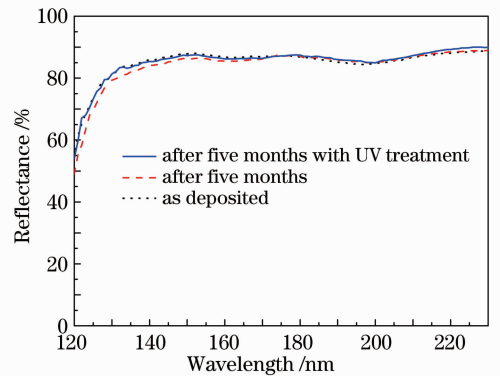


图 5 干燥柜中存放 5 个月和紫外照射处理后,测量的 Al+MgF<sub>2</sub> 膜光谱曲线

Fig. 5 Reflectance of  $\text{MgF}_2$  protected Al coating after 5 months storage in dry cabinet and UV irradiation treatment

结果表明存放 5 个月后 Al 膜在  $130\sim 210\text{ nm}$  波段光谱性能并没有明显变差,只是在小于  $170\text{ nm}$  波段反射率略有降低。说明只要妥善保管,能有效地避免由碳氢化合物吸附、吸潮和氧化导致的 Al 膜性能老化。比较紫外辐照处理 3 min 的结果与没有紫外辐照处理的数据,发现紫外辐照 3 min 后 Al

膜反射率在 170 nm 以下波段有所提高,基本恢复到最初的反射率值,甚至在一定的波段上反射率有所提高。这说明  $MgF_2$  保护的 Al 膜已受到碳氢根化合物的污染,紫外辐照后减少了薄膜中吸附的碳氢根污染物,进而减小了污染引起的吸收,提高了薄膜的反射率<sup>[18]</sup>。

## 5 结 论

通过理论优化设计铝膜系中的铝层和氟化镁保护层的厚度,实验上控制制备工艺参数,采用热舟蒸发工艺,在 BK7 基片上制备出了在 130~210 nm 范围内反射率均大于 80% 的金属铝膜;实验结果表明铝膜反射率与其沉积速率有关,沉积速率越快,制备的铝膜反射率越高;另外实验证明合理地存放铝膜元件,可以长时间内保持铝膜的光谱性能,同时适当的紫外辐照处理能进一步提高铝膜在真空紫外波段的反射率。

## 参 考 文 献

- 1 M. F.-Perea, J. I. Larruquert, J. A. Aznárez *et al.*. Vacuum ultraviolet coatings of Al protected with  $MgF_2$  prepared both by ion-beam sputtering and by evaporation [J]. *Appl. Opt.*, 2007, **46**(22): 4871~4878
- 2 M. F.-Perea, J. I. Larruquert, J. A. Aznárez *et al.*. Transmittance and reflective coatings for the 50~200 nm spectral range [C]. *SPIE*, 2006, **6317**: 63170L
- 3 Gan Shuyi, Xu Xiangdong, Hong Yilin *et al.*. Review on highly reflecting mirrors for vacuum ultraviolet and X-ray [J]. *Chin. J. Vac. Sci. & Technol.*, 2006, **26**(6): 459~467  
干蜀毅, 徐向东, 洪义麟等. 真空紫外 X 射线反射膜研究现状 [J]. *真空科学与技术*, 2006, **26**(6): 459~467
- 4 M. Yang, A. Gatto, N. Kaiser. Highly reflecting aluminum-protected optical coatings for the vacuum-ultraviolet spectral range [J]. *Appl. Opt.*, 2006, **45**(1): 178~183
- 5 A. Gatto, M. Yang, N. Kaiser *et al.*. Toward resistant vacuum-ultraviolet coatings for free-electron lasers down to 150 nm [J]. *Appl. Opt.*, 2006, **45**(28): 7316~7318
- 6 Xu Zuyan. Deep ultraviolet diode-pumped solid-state laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(7): 1619~1624

- 许祖彦. 深紫外全固态激光光源 [J]. *中国激光*, 2009, **36**(7): 1619~1624
- 7 G. Hass, W. R. Hunter, R. Tousey. Influence of purity, substrate temperature, and aging conditions on the extreme ultraviolet reflectance of evaporated aluminum [J]. *J. Opt. Soc. Am.*, 1957, **47**(12): 1070~1073
- 8 G. Hass, W. R. Hunter, R. Tousey. Reflectance of evaporated aluminum in the vacuum ultraviolet [J]. *J. Opt. Soc. Am.*, 1956, **46**(12): 1009~1012
- 9 E. D. Palik. Handbook of Optical Constants of Solids II [M]. Academic Press, 1998
- 10 T. Sandnerl, J. U. Schmidt, H. Schenk *et al.*. Highly reflective coatings for micromechanical mirror arrays operating in the DUV and VUV spectral range [C]. *SPIE*, 2005, **5721**: 72~80
- 11 L. R. Canfield, G. Hass, J. E. Waylonis. Further studies on  $MgF_2$ -overcoated aluminum mirrors with highest reflectance in the vacuum ultraviolet [J]. *Appl. Opt.*, 1996, **5**(1): 45~50
- 12 Xue Chunrong, Yi Kui, Qi Hongji *et al.*. Optical constants of film materials for deep ultraviolet [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(8): 2135~2139
- 薛春荣, 易葵, 齐红基等. 深紫外/紫外薄膜材料的光学常数研究 [J]. *中国激光*, 2009, **36**(8): 2135~2139
- 13 Tang Jinfa, Gu Peifu *et al.*. Modern Optical Film Techlogy [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006. 24~29  
唐晋发, 顾培夫等. 现代光学薄膜技术 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2006. 24~29
- 14 A. H. Macleod. Thin-Film Optical Filters [M]. London: Institute of Physics Publishing, 2001. 40~46
- 15 Cheng Bingxun, Wu Weidong, He Zhibing *et al.*. Effects of annealing temperature on microstructure and electric properties of Al films [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2008, **20**(1): 155~158  
程丙勋, 吴卫东, 何智兵等. 退火温度对溅射铝膜结构与电性能的影响 [J]. *强激光与离子束*, 2008, **20**(1): 155~158
- 16 Yuan Jingmei, He Hongbo, Yi Kui *et al.*. Effect of annealing on  $HfO_2/SiO_2, Y_2O_3/SiO_2$  multilayer thin films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(5): 1200~1204  
袁景梅, 贺洪波, 易葵等. 不同退火过程对紫外  $HfO_2/SiO_2, Y_2O_3/SiO_2$  多层膜性能的影响 [J]. *中国激光*, 2009, **36**(5): 1200~1204
- 17 J. L. Stanford, H. E. Bennett. Enhancement of surface plasma resonance absorption in mirrors by overcoating with dielectrics [J]. *Appl. Opt.*, 1969, **8**(12): 2556~2557
- 18 Li Bincheng, Lin Dawei, Han Yanling *et al.*. Anti-reflective fluoride coatings for widely tunable deep-ultraviolet diode-pumped solid-state laser applications [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2010, **27**(4): 044201

栏目编辑: 韩峰