

离子束溅射薄膜光学常数表征的光斑效应

刘华松^{1,2,3}, 杨 霄¹, 刘丹丹¹, 姜承慧¹, 李士达¹, 季一勤^{1,2,3*}, 张 锋¹, 王利栓^{1,2}, 姜玉刚¹, 陈德应²

¹中国航天科工飞航技术研究院天津航技术物理研究所天津市薄膜光学重点实验室, 天津 300308;

²哈尔滨工业大学光电子技术研究所可调谐激光技术国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150080;

³中国航天科工集团公司深圳航天工业技术研究院, 广东 深圳 518048

摘要 利用离子束溅射沉积制备了光学薄膜。基于椭圆偏振测量技术,研究了折射率、膜层厚度和表面层厚度与测试光斑大小的关系。研究结果表明,随着样品表面测试光斑尺寸的增加,薄膜折射率变小,膜层厚度、表面层厚度增加。使用反射光谱法和轮廓仪分别验证了各光学常数的光斑效应。研究结果表明,光学薄膜的折射率与膜层厚度具有弱横向非均匀性,采用大尺寸测量光斑能弱化这种非均匀性。

关键词 薄膜; 光学常数; 椭圆偏振法; 光斑效应

中图分类号 TN305.8 文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201737.1031001

Spot Effect in Optical Constant Characterization of Thin Films Fabricated by Ion Beam Sputtering

Liu Huasong^{1,2,3}, Yang Xiao¹, Liu Dandan¹, Jiang Chenghui¹, Li Shida¹,
Ji Yiqin^{1,2,3}, Zhang Feng¹, Wang Lishuan^{1,2}, Jiang Yugang¹, Chen Deying²

¹Tianjin Key Laboratory of Optical Thin Film, Tianjin Jinhang Institute of Technical Physics, Aerodynamic Technology Academy of China Aerospace Science and Industry Corp., Tianjin 300308, China;

²National Key Laboratory of Science and Technology on Tunable Laser, Institute of Opto-Electronics, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 150080, China;

³Shenzhen Aerospace Industry Technology Research Institute, China Aerospace Science and Industry Corp., Shenzhen, Guangdong 518048, China

Abstract Optical films are prepared by using ion beam sputtering deposition. Basing on the spectroscopic ellipsometry measurement technique, the relationship between refractive index, film layer thickness, surface layer thickness and spot size is studied. The study results show that, with the increase of tested spot size on the sample surface, the refractive index of thin films decreases, while the film layer thickness and surface layer thickness increase. The spot effects of optical constants are verified by using the reflectance spectrophotometry and the profilometer, respectively. The study results show that the refractive index and the film layer thickness have weak transverse inhomogeneity, which can be weakened by the usage of large-size tested spots.

Key words thin films; optical constant; ellipsometry method; spot effect

OCIS codes 310.6860; 240.0310; 240.2130

1 引 言

光学薄膜技术是现代光学技术的重要分支,已经成为高精密光学仪器和光学系统中的核心技术。光学薄膜的制备主要有热蒸发、电子束蒸发、离子辅助沉积、离子束溅射、磁控溅射、原子层沉积、溶胶-凝胶、热氧

收稿日期: 2017-04-07; 收到修改稿日期: 2017-05-12

基金项目: 国家自然科学基金(61405145, 61235011)、中国博士后科学基金(2014M560104, 2015T80115)、天津市自然科学基金重点基金(15JCZDJC31900, 13JCYBJC17300)

作者简介: 刘华松(1980—),男,博士,研究员,主要从事特种光学薄膜和固体薄膜光谱学方面的研究。

E-mail: liuhuasong@hotmail.com

* 通信联系人。E-mail: ji_yiqin@yahoo.com

化、脉冲激光沉积等方法,不同方法制备的薄膜的光学常数一般不同,因此光学薄膜研究的首要工作就是其光学常数的表征和测试^[1]。

常用的薄膜光学常数测量方法主要有透射/反射全光谱拟合法^[2-4]和椭圆偏振光谱法^[5-7]等。椭圆偏振测量技术因具有精度高、可测量膜厚范围广、非扰动性、非破坏性及灵敏度高优点,被广泛应用于薄膜光学常数和膜层厚度的测量中。在应用椭圆偏振测量技术时,一般选择基底-薄膜系统的赝布儒斯特角作为入射角,变角度测量也是在赝布儒斯特角附近进行^[8],但是其只能评价某一光斑大小的光学常数。基于椭圆偏振测量技术研究薄膜光学常数的文献很多,一般集中在模型的选择^[9]、薄膜表面效应^[10-11]、新型薄膜材料光学特性的表征等。周毅等^[12]以椭圆参数与光谱作为复合目标,反演计算了类金刚石薄膜的光学常数,改进了弱吸收薄膜光学常数的测量精度,但这种方法以薄膜横向均匀性为前提。然而,受镀膜夹具结构和膜料蒸发源或溅射源相对位置的影响,实际制备的薄膜普遍存在横向非均匀性现象,因此测量光斑的尺寸会影响薄膜光学常数的测量精度,关于这方面的研究鲜有报道。

本文采用椭圆偏振测量技术,对离子束溅射的 Ta₂O₅ 和 HfO₂ 薄膜的光学常数和膜层厚度进行了测量和分析,通过变换入射角度来改变样品表面的辐照光斑大小,从而获得了薄膜折射率、膜层厚度以及表面层厚与测量光斑大小的关系。

2 光学常数的表征方法

利用椭圆偏振光谱法测量薄膜的光学常数,是将基底-薄膜系统的椭圆参数作为目标,基于特定的薄膜材料光学常数色散模型,通过非线性优化得到薄膜的光学常数,即反演色散模型方程中的系数。光学薄膜透明区的色散一般选择柯西模型,光学常数的柯西色散方程为

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4}, \quad (1)$$

式中 n 为折射率, A_n 为折射率常数项, B_n 和 C_n 表征了折射率的色散形状, λ 为波长。

假设在基板(复折射率 $N_s = n_s - i \cdot k_s$, 其中 n_s 为基板折射率, k_s 为基板消光系数)表面有均匀、厚度为 d_f 的薄膜(复折射率为 $N_f = n_f + i \cdot k_f$, 其中 n_f 为薄膜折射率, k_f 为薄膜消光系数),入射介质的折射率为 n_0 。当入射角为 θ 时,基底-薄膜的光谱特性由薄膜和基板的折射率、消光系数、膜层厚度确定。基底-薄膜系统的特征矩阵为

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta & i \frac{\sin \delta}{\eta_f} \\ i \eta_f \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_s \end{bmatrix}, \quad (2)$$

式中 B 和 C 为参量, δ 为相位厚度, η_f 和 η_s 为薄膜和基板的等效折射率,在 s 和 p 偏振下分别记为

$$\begin{cases} \eta_f = N_f / \cos \theta_f, & \eta_s = N_s / \cos \theta_s, & \eta_0 = N_0 / \cos \theta_s, & \text{s-polarization} \\ \eta_f = N_f \cos \theta_f, & \eta_s = N_s \cos \theta_s, & \eta_0 = N_0 \cos \theta, & \text{p-polarization} \end{cases}, \quad (3)$$

式中 θ_f 为光线在薄膜内的折射角, θ_s 为光线在基板内的折射角, N_0 为基板复折射率, η_0 为入射介质的等效折射率。光束在薄膜和基底中的折射角遵循 Snell 定律:

$$N_0 \sin \theta = N_f \sin \theta_f = N_s \sin \theta_s, \quad (4)$$

薄膜的相位厚度

$$\delta = 2\pi N_f d_f \cos \theta_f / \lambda, \quad (5)$$

式中 d_f 为膜层厚度。由(2)式可以得到,基底-薄膜系统的组合导纳 $Y = C/B$, 因此可以获得基底-薄膜系统的振幅反射系数 r , 即

$$r = \frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C}. \quad (6)$$

将基底、薄膜和空气中 s 和 p 偏振下的等效折射率代入(6)式,即可得到 s 偏振菲涅耳反射系数 r_s 和 p 偏振菲涅耳反射系数 r_p , 将不同偏振分量的复反射系数之比表示为

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi \exp(i\Delta), \quad (7)$$

式中 $\tan \psi$ 为反射系数比的模, Δ 为反射系数比的幅角。

由于椭振测量技术的快速发展, 基于该技术的薄膜光学常数的表征得到了广泛的应用。使用椭圆偏振仪获得基底-薄膜系统的 $\psi(\lambda, \theta)$ 和 $\Delta(\lambda, \theta)$, 利用非线性约束优化算法, 逐步迭代获得参数 A_n 、 B_n 、 C_n 和膜层厚度 d_f 。在迭代过程中, 评价反演计算效果的目标优化函数是关键性指标, 一般采用如下定义^[13]

$$\chi_{\text{MSE}} = \left\{ \frac{1}{2N - M} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\psi_i^{\text{mod}} - \psi_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\psi,i}^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{\text{mod}} - \Delta_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\Delta,i}^{\text{exp}}} \right)^2 \right] \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (8)$$

式中 χ_{MSE} 为测量值与理论模型计算值的均方差, N 为测量波长的数目, M 为变量个数, ψ_i^{exp} 和 Δ_i^{exp} 为第 i 个波长的测量值, ψ_i^{mod} 和 Δ_i^{mod} 为第 i 个波长的计算值, $\sigma_{\psi,i}^{\text{exp}}$ 和 $\sigma_{\Delta,i}^{\text{exp}}$ 为第 i 个波长的测量误差。由(8)式可知, 噪声大的数据可忽略, 故 χ_{MSE} 越小表示拟合得越好。

3 实验过程与测量结果

薄膜样品在超光滑表面的 Si 基底(表面粗糙度约为 0.5 nm, 直径为 40 mm, 厚度为 0.32 mm)上沉积。采用离子束溅射沉积的方法制备了 Ta_2O_5 和 HfO_2 薄膜, 靶材使用高纯度的金属钽靶[质量分数不小于 99.5%]和金属铪靶(质量分数不小于 99%), 离子束溅射的工艺参数为: 离子束电压 1250 V, 离子束电流 600 mA, 氧气流量 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 沉积时间 1500 s。

使用美国 J.A. Woolam 公司的 VASE 型连续波长变角度椭圆偏振仪测量薄膜样品光学常数。测量入射角范围为 $20^\circ \sim 80^\circ$ (间隔为 5°), 波长范围为 $400 \sim 800 \text{ nm}$ (间隔为 5 nm)。椭圆仪测量的正入射光斑直径为 2 mm, 非正入射光斑为椭圆光斑, 短轴长度固定为 2 mm, 长轴长度随入射角的变化如图 1 所示。图 2 所示为光斑面积随入射角的变化。

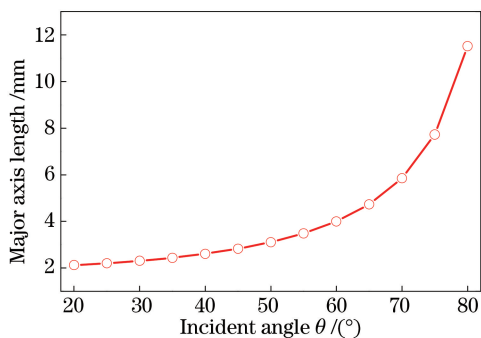


图 1 样品表面光斑长轴长度与入射角关系
Fig. 1 Major axis length of spot on sample surface versus incident angle

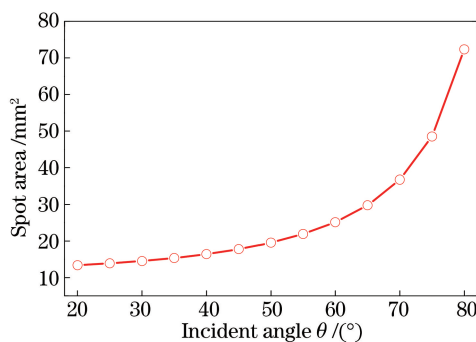


图 2 样品表面光斑面积与入射角关系
Fig. 2 Area of spot on sample surface versus incident angle

图 3、4 所示分别为 Ta_2O_5 、 HfO_2 薄膜的椭偏参数测量结果。

4 结果与分析

将基底-薄膜的物理模型修正为基底-薄膜-表面层^[14], 用(1)式分别反演计算两种薄膜在不同入射角情况下的反射椭偏参数, 进而得到折射率常数项 A_n 、薄膜膜层厚度 d_f 、表面层厚度随表面光斑长轴长度变化的拟合曲线, 如图 5、6 所示。 Ta_2O_5 薄膜和 HfO_2 薄膜的折射率常数 A_n 均随着光斑长轴长度的增加而减小, 膜层厚度和表面层厚度则呈相反趋势。当光斑长轴长度由 2 mm 增加至 12 mm 时, Ta_2O_5 薄膜折射率的常数项由 2.0810 下降至 2.0621, 膜层厚度由 437.0 nm 增加至 440.0 nm, 表面层厚度由 1.7 nm 增加至 2.8 nm; HfO_2 薄膜的折射率常数项由 1.9856 下降至 1.9708, 膜层厚度由 473.2 nm 增加至 475.7 nm, 表面层厚度由 0.6 nm 增加至 2.1 nm。

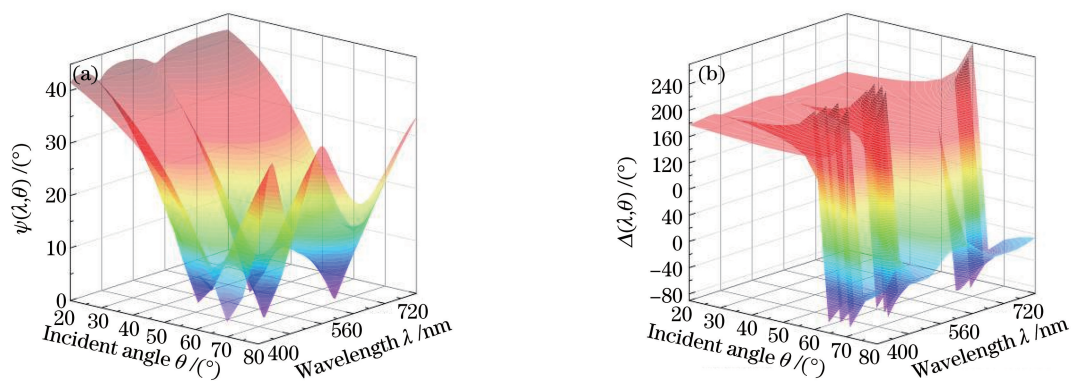


图 3 Ta₂O₅ 薄膜的椭圆偏振参数测量结果。(a) $\psi(\lambda, \theta)$; (b) $\Delta(\lambda, \theta)$

Fig. 3 Measured results of elliptical polarization parameters of Ta₂O₅ films. (a) $\psi(\lambda, \theta)$; (b) $\Delta(\lambda, \theta)$

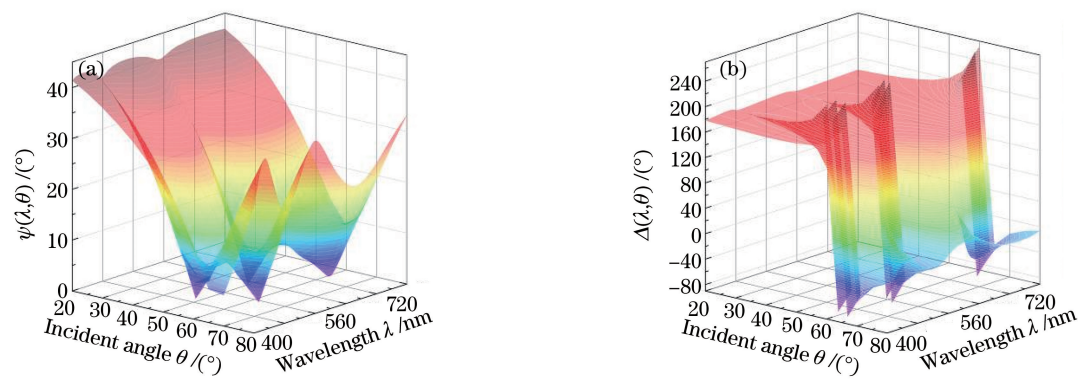


图 4 HfO₂ 薄膜的椭圆偏振参数测量结果。(a) $\psi(\lambda, \theta)$; (b) $\Delta(\lambda, \theta)$

Fig. 4 Measured results of elliptical polarization parameters of HfO₂ films. (a) $\psi(\lambda, \theta)$; (b) $\Delta(\lambda, \theta)$

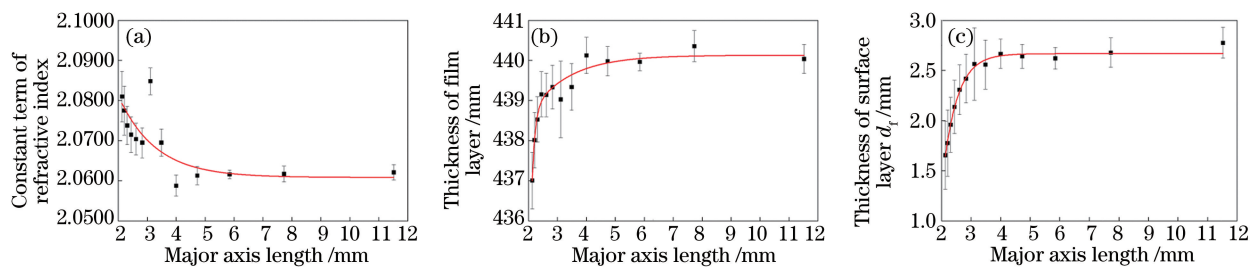


图 5 Ta₂O₅ 薄膜的(a)折射率常数项、(b)薄膜层厚度、(c)表面层厚度随椭圆光斑长轴长度的变化

Fig. 5 (a) Constant term of refractive index, (b) film layer thickness, and (c) surface layer thickness of Ta₂O₅ films versus major axis length of elliptic spot

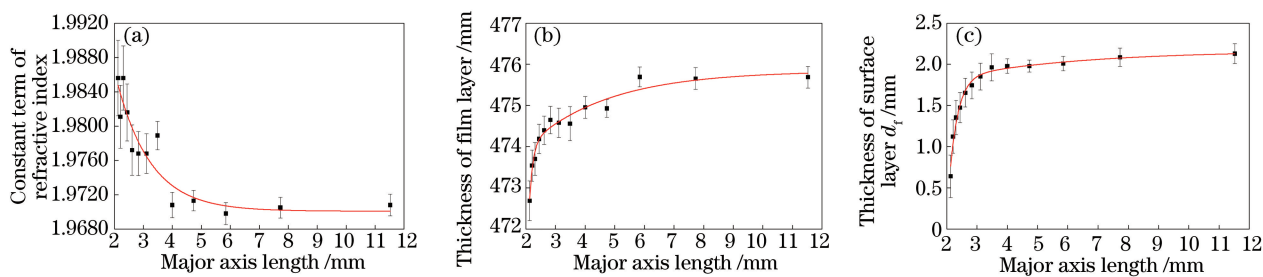


图 6 HfO₂ 薄膜的(a)折射率常数项、(b)薄膜层厚度、(c)表面层厚度随椭圆光斑长轴长度的变化

Fig. 6 (a) Constant term of refractive index, (b) film layer thickness, and (c) surface layer thickness of HfO₂ films versus major axis length of elliptic spot

根据 Alexander 的界面等效理论^[15],粗糙界面相当于两种材料的混合,等效膜层厚度为表面均方根粗糙度的两倍。使用美国 Bruker 公司生产的 BS2-Z 型原子力显微镜测量 HfO₂ 和 Ta₂O₅ 薄膜样品的表面粗糙度,单次测量区域为 1.25 μm×1.25 μm,在薄膜样品椭圆偏测量的中心位置连续测量 5 次,分别得到均方根粗糙度为 1.2 nm 和 0.7 nm。图 7、8 所示分别为两种样品的表面轮廓图。椭圆参数拟合的表面层厚度与测量的角度相关,在小光斑下表面层厚度的测量结果偏小。在光斑长轴长度大于 4 mm(入射角度为 60°,光斑面积为 25.13 mm²)后,表面层厚度的测量结果趋于稳定,如图 5(c)和图 6(c)所示,与粗糙度测量结果基本一致。

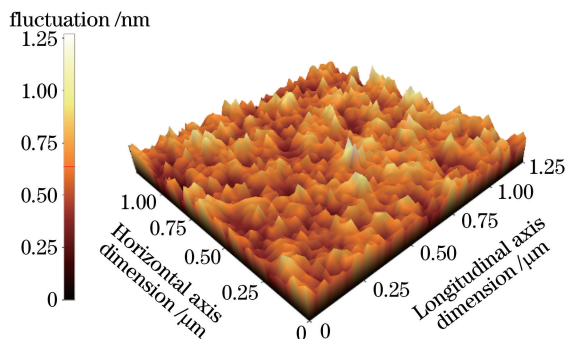


图 7 HfO₂ 薄膜的表面轮廓图

Fig. 7 Profilogram of HfO₂ film surface

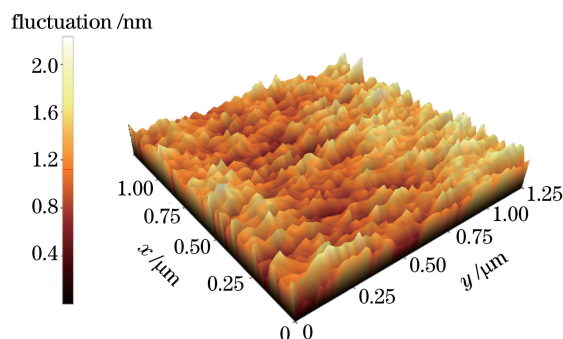


图 8 Ta₂O₅ 薄膜的表面轮廓图

Fig. 8 Profilogram of Ta₂O₅ film surface

基于反射光谱,验证了椭圆参数反演计算的结果,仍选择柯西模型作为折射率模型。利用美国 PE 公司生产的 Lambda900 分光光度计对两种薄膜的样品进行反射率光谱测量,为保证测量精度,分光光度计的入射角为 8°,光斑大小为 6 mm×8 mm,由于采用 W 型反射光路光束在样品表面进行两次照射,光斑面积为 96 mm²。图 9 所示为 Ta₂O₅ 薄膜的反射率光谱和拟合图,折射率常数项为(2.0604±0.0009),膜层厚度为(440.20±0.08) nm。图 10 所示为 HfO₂ 薄膜的反射率光谱和拟合图,折射率常数项为(1.9699±0.0005),膜层厚度为(476.70±0.10) nm,与大光斑情况下通过椭圆测量法得到的结果基本一致。

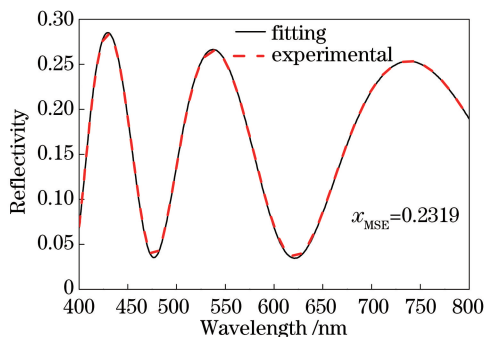


图 9 反射光谱法得到的 Ta₂O₅ 薄膜反射率测量和拟合结果

Fig. 9 Measured and fitting results of reflectivity of Ta₂O₅ films by reflectance spectroscopy method

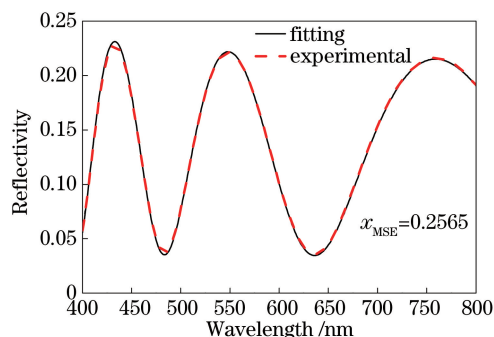


图 10 反射光谱法得到的 HfO₂ 薄膜反射率测量和拟合结果

Fig. 10 Measured and fitting results of reflectivity of HfO₂ films by reflectance spectroscopy method

由上述对 Ta₂O₅ 薄膜和 HfO₂ 薄膜的变角度椭圆偏参数测量结果可知,薄膜光学常数和膜层厚度存在横向非均匀性。在变入射角度的椭圆偏振参数测量过程中,椭圆光斑的长轴长度由 2.13 mm 增加至 11.50 mm,大光斑的测量区域逐渐覆盖小光斑,如图 11 所示,即大光斑下测量的薄膜特征包含了小光斑下的,这使得薄膜的横向不均匀性得到了平均化。随着表面光斑长轴长度的增加,薄膜折射率逐渐减小,膜层厚度逐渐增加,而光学厚度基本保持一致。对于 Ta₂O₅ 薄膜,边缘相对于中心,平均折射率减小了 0.9%,平均膜层厚度增加了 0.7%;对于 HfO₂ 薄膜,平均折射率减小了 0.7%,平均膜层厚度增加了 0.5%。

薄膜产生横向非均匀性的可能原因:1) 离子束溅射制备的薄膜,其膜层的纵向自由能容易释放,而横向自由能受到边界条件的约束不易释放,因此在薄膜内产生了较高的应力^[16-17],形成了横向折射率的非均匀性;2) 膜层厚度的均匀性与薄膜生长过程中的溅射粒子密度分布、能量分布以及镀膜真空室的布局有

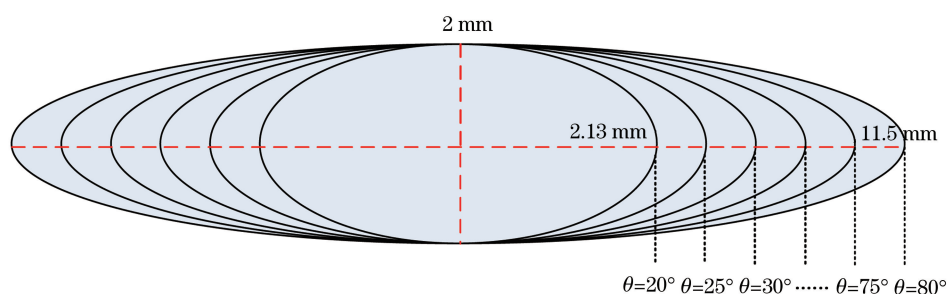


图 11 椭圆偏振光谱测量中的光斑变化示意图

Fig. 11 Schematic of spot change in spectroscopic ellipsometry measurement

关^[18]。本文采用了离子束溅射的方法制备两种氧化物薄膜,并且采取了行星转动和自转的工件旋转方式,膜层厚度的均匀性较好。

5 结 论

利用椭圆偏振光谱方法测量了离子束溅射 Ta_2O_5 、 HfO_2 薄膜的光学常数和膜层厚度,通过变换测量光入射角度,讨论了薄膜折射率、膜层厚度、表面层厚度与测量光斑大小的关系。研究表明:当测量光斑变大时,薄膜折射率变小,而膜层厚度和表面层厚度增加,最终在大尺寸光斑下趋于稳定。这种光斑效应通过表面粗糙度的测量和大光斑下反射率光谱的反演计算得到验证。此外,离子束溅射制备薄膜的折射率和膜层厚度的横向非均匀性偏差量在 10^{-3} 量级,其深层物理机制仍不明确。在研制光学多层膜元件时,建议采用大光斑进行薄膜光学常数的测量。

参 考 文 献

- [1] Arndt D P, Azzam R M A, Bennett J M, *et al.* Multiple determination of the optical constants of thin-film coating materials[J]. *Applied Optics*, 1984, 23(20): 3571-3596.
- [2] Kamble N M, Tokas R B, Biswas A, *et al.* Determination of the optical constants of HfO_2 - SiO_2 composite thin films through reverse fitting of transmission spectra[J]. *Vacuum*, 2011, 86(4): 422-428.
- [3] Shapovalov V I, Morozova A A, Lapshin A E. Determination of optical constants of thin dielectric films using the spectral transmission coefficient[J]. *Glass Physics & Chemistry*, 2014, 40(3): 341-345.
- [4] Denton R E, Campbell R D, Tomlin S G. The determination of the optical constants of thin films from measurements of reflectance and transmittance at normal incidence[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2002, 5(4): 852-863.
- [5] Zhang K Q, Yen Y H. Determining optical constants using an infrared ellipsometer[J]. *Applied Optics*, 1989, 28(14): 2929-2934.
- [6] Kim S Y, Irene E A. An evaluation of errors in determining the refractive index and thickness of thin SiO_2 films using a rotating analyzer ellipsometer[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1995, 66(11): 5277-5281.
- [7] Urban F K. Ellipsometer measurement of thickness and optical properties of thin absorbing films[J]. *Applied Surface Science*, 1988, 33-34: 934-941.
- [8] Wu Q H, Hodgkinson I. Precision of Brewster-angle methods for optical thin films[J]. *Journal of the Optical Society of America A*, 1993, 10(10): 2072-2075.
- [9] Ferlauto A S, Ferreira G M, Pearce J M, *et al.* Analytical model for the optical functions of amorphous semiconductors from the near infrared to ultraviolet: Applications in thin film photovoltaics[J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 92(5): 2424-2436.
- [10] Burge D K, Bennett H E. Effect of a thin surface film on the ellipsometric determination of optical constants[J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1964, 54(12): 1428-1433.
- [11] Aspnes D E, Theeten J B, Hottier F. Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry[J]. *Physical Review B*, 1979, 20(8): 3292-3302.
- [12] Zhou Yi, Wu Guosong, Dai Wei, *et al.* Accurate determination of optical constants and thickness of absorbing thin films by a combined ellipsometry and spectrophotometry approach[J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59(4): 2356-2363.
周毅, 吴国松, 代伟, 等. 椭圆偏振与光度法联用精确测定吸收薄膜的光学常数与厚度[J]. *物理学报*, 2010, 59(4): 2356-

2363.

- [13] Dobrowolski J A, Kemp R A. Refinement of optical multilayer systems with different optimization procedures[J]. *Applied Optics*, 1990, 29(19): 2876-2893.
- [14] Liu Huasong, Ji Yiqin, Zhang Feng, *et al.* Dispersive properties of optical constants of some metallic oxide thin films in the mid-infrared regions[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(8): 0831003.
刘华松, 季一勤, 张锋, 等. 金属氧化物薄膜在中波红外光谱区内光学常数色散特性[J]. *光学学报*, 2014, 34(8): 0831003.
- [15] Tikhonravov A V, Trubetskov M K, Tikhonravov A A, *et al.* Effects of interface roughness on the spectral properties of thin films and multilayers[J]. *Applied Optics*, 2003, 42(25): 5140-5148.
- [16] Ristau D, Gross T. Ion beam sputter coatings for laser technology[C]. *SPIE*, 2005, 5963: 596313.
- [17] Lee C C, Tien C L, Hsu J C. Internal stress and optical properties of Nb_2O_5 thin films deposited by ion-beam sputtering[J]. *Applied Optics*, 2010, 41(10): 2043-2047.
- [18] Dligatch S, Gross M, Chtanov A. Ultra-low-reflectance, high-uniformity, multilayer-antireflection coatings on large substrates deposited using an ion-beam sputtering system with a customized planetary rotation stage[C]. *SPIE*, 2011, 8168: 816803.