

沉积工艺对 YbF₃ 薄膜可靠性的影响

冯毅东^{1,2}, 于天燕¹, 刘定权¹

¹中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083;

²中国科学院大学, 北京 100049

摘要 从沉积方式、薄膜厚度、沉积温度和离子束能量四个方面,研究了沉积工艺对氟化镱(YbF₃)薄膜可靠性的影响。研究表明,相较于电阻加热蒸发方式,用电子束加热蒸发得到的 YbF₃ 薄膜,其致密性更好,水汽吸收更少;薄膜太厚或沉积温度太高会加大 YbF₃ 薄膜的应力,使薄膜表面出现裂痕,甚至使薄膜脱落;离子束辅助沉积可以增加 YbF₃ 薄膜的附着力,改善薄膜的表面质量;随着离子束能量的增加,薄膜的应力先增大后减小。根据以上研究结果得出 YbF₃ 薄膜的最佳沉积工艺,并研制出具有良好光谱性能和高可靠性的宽光谱增透膜。

关键词 薄膜; 氟化镱; 可靠性; 离子束辅助沉积; 应力; 附着力

中图分类号 O484.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201838.0731002

Influence of Deposition Process on Reliability of YbF₃ Thin Films

Feng Yidong^{1,2}, Yu Tianyan¹, Liu Dingquan¹

¹Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract The influence of deposition process on the reliability of YbF₃ films is studied from four aspects including deposition method, film thickness, substrate temperature and ion beam energy. The research results show that, in contrast to those by resistance heating evaporation, the films deposited by electron beam evaporation have a higher density and lower water-vapor absorption. When the film is too thick or the deposition temperature is too high, the stress of YbF₃ film increases, which results in the occurrence of cracks on the film surface or the peeling of coatings. Ion-assisted deposition can enhance the adhesion of YbF₃ films and improve the surface quality. As the ion beam energy increases, the stress of coatings first increases and then decreases. According to the above results, the optimal deposition process is obtained and a broadband anti-reflected coating with good optical properties and high reliability is produced.

Key words thin films; YbF₃; reliability; ion-assisted deposition; stress; adhesion

OCIS codes 310.6860; 310.6870; 310.3840; 310.4925

1 引 言

随着红外技术的发展,宽光谱光学系统逐渐兴起,其工作光谱范围常涉及可见至远红外,系统中所使用的光学薄膜通常也会同时涉及可见、近红外及远红外波段,覆盖光谱范围较宽^[1-4]。因此,在制备此类宽光谱红外光学薄膜时,所选用的材料必须具有宽透明区以保证产品性能良好,而低折射率材料的选用尤其值得关注。四氟化钍(ThF₄)材料折射率低、透明区宽,曾是最常用的低折率材料之一,

但由于其具有毒性和放射性,现在被越来越多的国家禁止使用^[5-6],因此需要选用其他低折射率材料来替代 ThF₄。在可选用的低折射率材料中,氟化镱(YbF₃)的性能最接近 ThF₄。Xiong 等^[2]实验验证了 YbF₃ 适用于制备超宽光谱薄膜,其光学性能在可见及中远红外区表现优良。Zhang 等^[7]比较了多种氟化物单层膜的光学及物理特性,其中 YbF₃ 薄膜的光学吸收较小,稳定性较高,更适合替代 ThF₄。但 YbF₃ 薄膜的物理性能并不十分理想,当薄膜较厚时会发生脱落^[8]。Zhang 等^[6]研究

收稿日期: 2018-01-17; 收到修改稿日期: 2018-02-27

作者简介: 冯毅东(1993—),男,硕士研究生,主要从事红外光学薄膜方面的研究。E-mail: fyd310@126.com

导师简介: 于天燕(1973—),女,博士,研究员,主要从事红外光学薄膜方面的研究。

E-mail: tyan_yu@mail.sitp.ac.cn(通信联系人)

了单一沉积工艺对 YbF_3 薄膜残余应力的影响,但还不够全面。为了提高薄膜的可靠性,避免薄膜脱落,本文通过一系列实验对 YbF_3 薄膜进行了更为全面的分析,得到 YbF_3 薄膜沉积的最佳工艺,并据此制备出具有良好光谱性能及高可靠性的宽光谱增透膜。

2 薄膜制备与检测

所研究的 YbF_3 薄膜是在具有油扩散泵系统的箱式真空镀膜设备中制备而得的,该设备具有电阻加热和电子束加热两种蒸发沉积方式。基底采用单晶锗(Ge)材料,制备薄膜时采用固定能量的离子源(阳极电压 150 V,阳极电流 5 A)轰击 10 min 以清洁其表面。离子源为霍尔源,距离工转架 1.2 m。首先对比电阻加热和电子束加热两种沉积方式对 YbF_3 薄膜特性的影响。采用基于极值法的双光路反射式膜厚控制仪监控薄膜厚度,在其他工艺条件相同的情况下,分别制备厚度为 1.4, 1.9, 2.4 μm 的 YbF_3 薄膜,研究不同薄膜厚度对 YbF_3 薄膜特性的影响;分别在沉积温度为 100, 150, 200, 250 $^\circ\text{C}$ 下制备相应的 YbF_3 薄膜,研究不同温度对 YbF_3 薄膜特性的影响;通过调整离子源阳极电流大小来控制离子束能量,离子源阳极电压固定为 150 V,阳极电流值在 1, 3, 5 A 之间调整,研究不同能量的离子束辅助对 YbF_3 薄膜特性的影响。沉积过程中保持真空度在 $2.0 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-3}$ Pa 之间,平均沉积速率为 $1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。为了全面研究制备工艺对薄膜特性的影响,分别在不同的工艺条件下制备出相应的薄膜,并对薄膜样品的物理性能及光谱特性进行测量与分析。

使用德国 Bruker 公司 D8 Advance 型号 X 射线衍射仪测量薄膜晶体结构的 X 射线衍射图谱,扫描范围为 $20^\circ \sim 80^\circ$ 。使用日本 OLYMPUS 公司 DSX500 型号光学显微镜观察薄膜表面情况,使用美国 Perkin Elmer 公司 GX 型号红外傅里叶变换光谱仪测量薄膜的透射率光谱曲线,使用韩国 J&L Tech 公司 JSCST02 型号残余应力测试仪测得薄膜应力,使用瑞士 CSM 仪器公司的 Revetest 划痕测试系统测量薄膜的附着力。

JSCST02 残余应力测试仪利用激光测得薄膜的翘曲,并基于 Stoney 方程计算薄膜应力,即

$$\sigma = \frac{1}{R} \left(\frac{E_s}{1 - \gamma_s} \right) \left(\frac{d_s^2}{d_f} \right), \quad (1)$$

式中 σ 为薄膜应力; d_f 为薄膜厚度; d_s 为基底厚

度; E_s 为基底杨氏模量; γ_s 为基底泊松比; $1/R$ 为膜层和基底复合层的曲率。

3 单层薄膜实验结果与分析

3.1 两种加热蒸发方式对比

使用的薄膜制备设备提供了电阻加热蒸发和电子束加热蒸发两种蒸发方式。图 1 所示为这两种加热蒸发方式制备的薄膜光谱曲线,工艺条件为:沉积温度 150 $^\circ\text{C}$,薄膜厚度 1.9 μm ,无离子束辅助沉积。从图 1 可以看出,使用电阻加热蒸发方式制备的 YbF_3 薄膜,其透射光谱在 3 μm 和 6 μm 附近均出现了水汽吸收峰;使用电子束加热蒸发方式制备的薄膜几乎没有水汽吸收。根据苏伟涛^[8]的研究可知,这是因为电阻加热蒸发沉积的薄膜的致密性较低,薄膜的透射光谱出现水汽吸收峰。因此,在其他工艺条件不变的情况下,为了得到致密性较高、水汽吸收较少的 YbF_3 薄膜,应优先选择电子束加热蒸发方式。

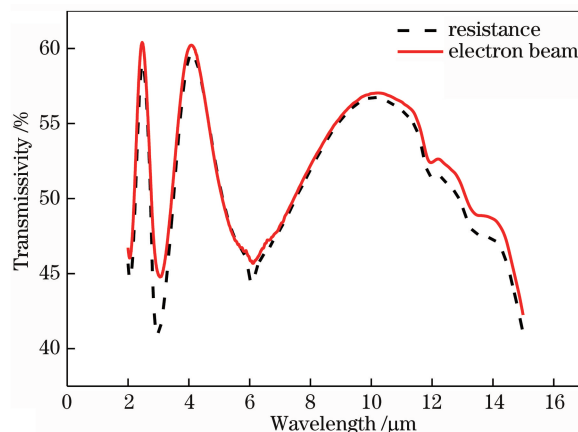


图 1 不同蒸发方式下制备的 YbF_3 薄膜光谱曲线
Fig. 1 Optical spectra of YbF_3 films deposited by different evaporation methods

3.2 膜层厚度对 YbF_3 薄膜的影响

图 2 所示为 Ge 基底上不同厚度 YbF_3 薄膜的显微镜照片,所展示的薄膜实际面积为 16 mm^2 ,图中黑色圆形部分由显微镜本身光源造成。其他工艺条件为:沉积温度 200 $^\circ\text{C}$,采用电子束加热蒸发,无离子束辅助沉积。从图 2 可以看出,随着薄膜厚度的增加,薄膜表面裂痕从无到有并逐渐增多。从表面裂痕密度来看,随着薄膜厚度的增加,裂痕增多,表明薄膜应力增大。另一方面,裂痕主要集中在同一个方向,表明薄膜中的应力分布是各向异性的。

图 3 所示为 Ge 基底上不同厚度 YbF_3 薄膜的

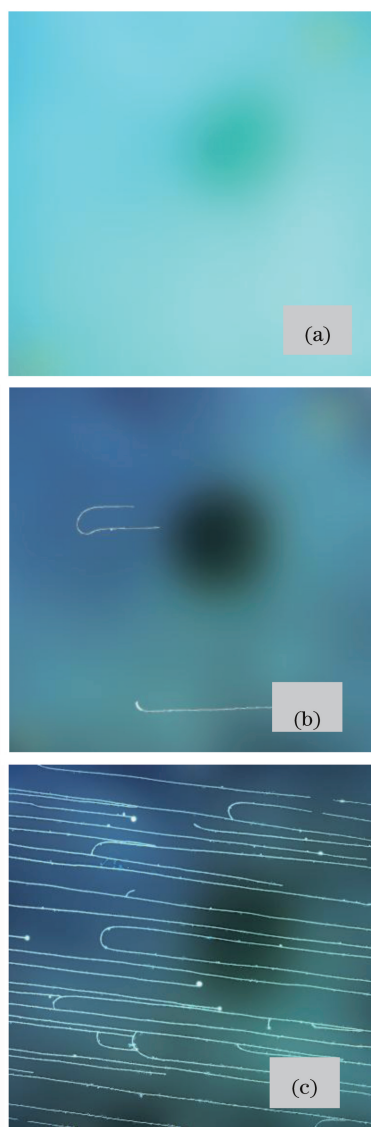


图 2 不同厚度 YbF₃ 薄膜。

(a) 1.4 μm; (b) 1.9 μm; (c) 2.4 μm

Fig. 2 YbF₃ films with different thicknesses.

(a) 1.4 μm; (b) 1.9 μm; (c) 2.4 μm

应力和曲率,其中应力为负值,表示其为压应力。可以看出,随着薄膜厚度的增加,其应力在 0.5 GPa 左右浮动,没有明显的增大或减小的趋势,但其曲率随着薄膜厚度的增加越来越大。这是因为(1)式计算的是薄膜单位厚度内的应力,但薄膜应力会随着薄膜厚度的增加而累积,导致薄膜整体所受到的力增大,表现为薄膜表面曲率增大,且当受力过大时薄膜会出现裂痕甚至脱落。因此,将单层 YbF₃ 薄膜的厚度控制在 1.4 μm 之内可保证其质量。

3.3 沉积温度对 YbF₃ 薄膜的影响

图 4 所示为 YbF₃ 薄膜在不同沉积温度下的显微镜照片,图片放大倍数为1942,所观测的实际面

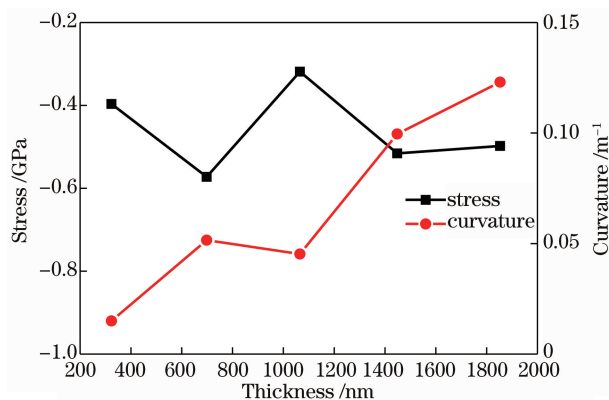


图 3 不同厚度 YbF₃ 薄膜的应力与曲率

Fig. 3 Stress and curvature of YbF₃ films with different thicknesses

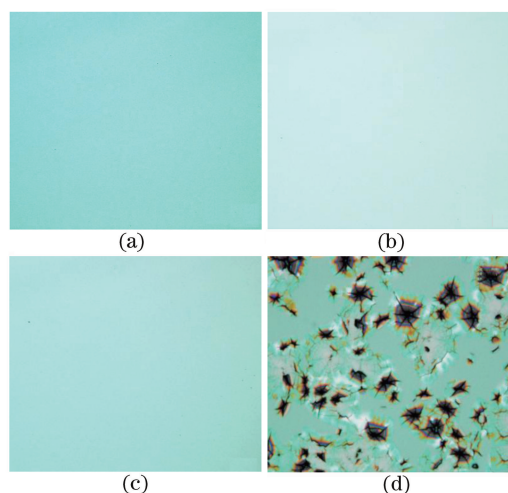


图 4 不同沉积温度下厚度为 1.5 μm 的 YbF₃ 薄膜的显微照片。(a) 100 °C; (b) 150 °C; (c) 200 °C; (d) 250 °C

Fig. 4 Microscopic graphs of YbF₃ films under different deposition temperatures when thickness is 1.5 μm. (a) 100 °C; (b) 150 °C; (c) 200 °C; (d) 250 °C

积为 145 μm × 145 μm。其他工艺条件为:膜层厚度 1.5 μm,采用电子束加热蒸发,无离子束辅助沉积。可以看出,温度在 200 °C 及其以下时表面情况良好,当温度增加到 250 °C 时,薄膜表面出现破裂的斑点。

图 5 所示为不同沉积温度下 YbF₃ 薄膜的应力大小,负值表示其为压应力。可以看出,随着温度的增加,薄膜应力逐渐增大。因此可以推断,图 4(d) 所示薄膜表面出现的破裂点是因为温度过高时薄膜应力过大造成的。故薄膜的合适沉积温度为 200 °C 以下,考虑到薄膜元件研制时高折射率材料 ZnS、ZnSe、Ge 等的配合使用,其沉积温度在 180 ~ 200 °C 之间为最佳。

3.4 离子源对 YbF₃ 薄膜的影响

当沉积温度为 200 °C,薄膜厚度为 2.4 μm 时,

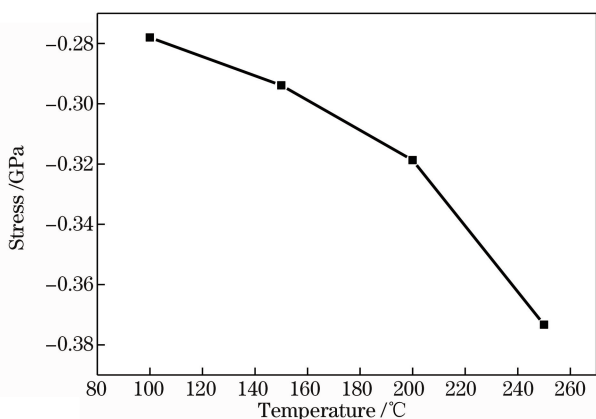


图 5 不同沉积温度下 YbF₃ 薄膜的应力
Fig. 5 Stress of YbF₃ films with different deposition temperatures

分别在有、无离子束辅助条件下采用电子束加热蒸发方式制备 YbF₃ 薄膜,其表面显微镜照片如图 6 所示。当沉积温度为 220 °C,薄膜厚度为 1.9 μm 时,分别在有、无离子束辅助条件下采用电子束加热蒸发方式制备 YbF₃ 薄膜,其表面显微镜照片如图 7 所示。从图 6、7 中可以看出,有离子束辅助时,薄膜表面裂痕大量减少,薄膜性能得到较好的改善。

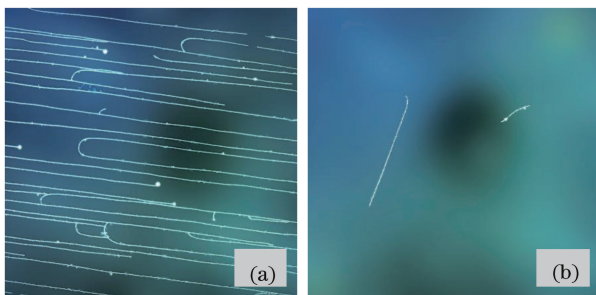


图 6 当沉积温度为 200 °C,薄膜厚度为 2.4 μm 时,不同条件下 YbF₃ 薄膜的显微镜照片。
(a)无离子束辅助;(b)离子束辅助

Fig. 6 Microscopic graphs of YbF₃ films under different conditions when thickness is 2.4 μm and deposition temperature is 200 °C. (a) Without ion-assistance; (b) with ion-assistance

Ge 材料脆性大,无法满足应力测试仪的要求,因此选用 Si 基底上制备的薄膜来测量 YbF₃ 薄膜的应力和附着力,基底尺寸为 60 mm × 5 mm × 0.5 mm。图 8 所示为 YbF₃ 薄膜应力与离子束能量间的关系,负值表示其为压应力,0 A 表示无离子束辅助。可以看出,随着离子束能量的增大,薄膜的应力先增大后减小,这一变化与 Davis^[9] 及 Bile 等^[10] 提出的应力模型相符,当离子束能量较低时,离子束中的粒子轰击并嵌入薄膜表面,由于粒子能

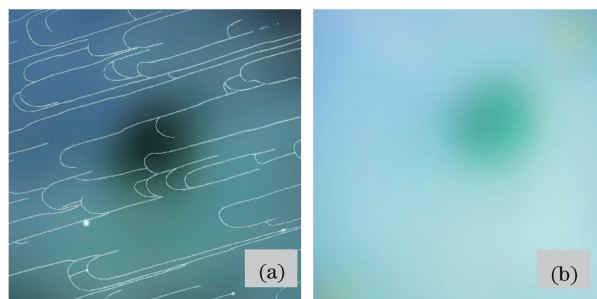


图 7 当沉积温度为 220 °C,薄膜厚度为 1.9 μm 时,不同条件下 YbF₃ 薄膜显微镜照片。
(a)无离子束辅助;(b)离子束辅助

Fig. 7 Microscopic graphs of YbF₃ films under different conditions when thickness is 1.9 μm and deposition temperature is 220 °C.

(a) Without ion-assistance; (b) with ion-assistance

量不足以破坏薄膜中的化学键,因此,薄膜受到轰击的局部位置的密度及应力增大。在这一过程中,薄膜整体的应力与轰击离子能量的平方根成正比,即随着离子束能量的增大而增大;当离子束能量超过某一阈值后,粒子轰击插入薄膜更深处,影响的范围更广,破坏了薄膜中原有化学键,同时薄膜中的应力得到释放。在这一过程中,薄膜应力随着离子源能量的增加而减小。根据应力测试结果可知,离子源电流为 5 A 时的薄膜应力比无离子束辅助时的更小,因此薄膜表面质量更好,裂痕更少。

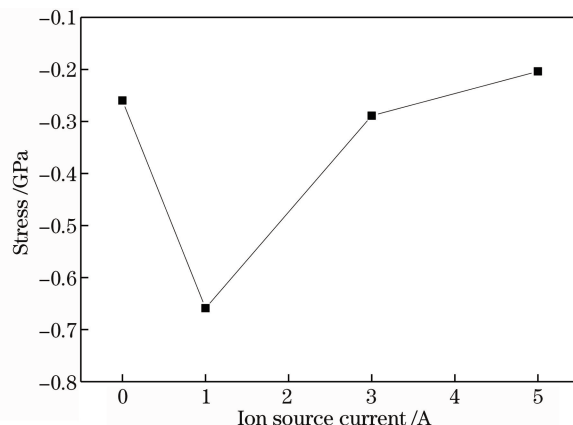


图 8 YbF₃ 薄膜应力与离子束能量间的关系
Fig. 8 Relationship between stress of YbF₃ films and ion beam energy

采用划痕法对不同离子束能量辅助沉积的 YbF₃ 薄膜进行了附着力测试,结果如图 9 所示,其中 0 A 表示无离子束辅助。可以看出,随着离子束能量的增加,薄膜的附着力逐渐增强。因此制备 YbF₃ 薄膜时,为得到应力较小且附着力较大的薄膜,应选用能量较大的离子束辅助沉积。

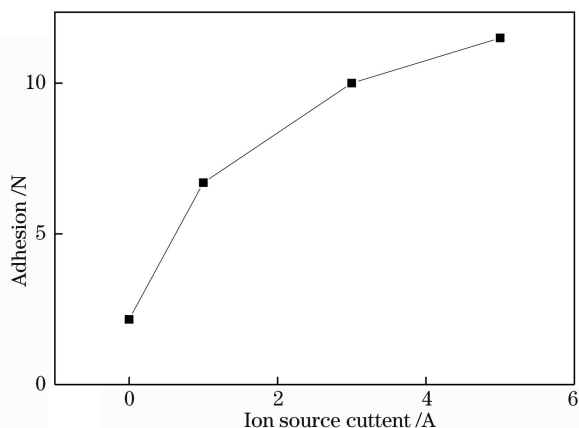


图9 YbF₃ 薄膜附着力与离子束能量间的关系
Fig. 9 Relationship between adhesion of YbF₃ films and ion beam energy

4 宽光谱减反膜的研制

单层 YbF₃ 薄膜研究结果表明:采用电子束加热沉积的方式,在 200 °C 的沉积温度下,采用离子束辅助沉积能够获得性能良好的 YbF₃ 薄膜。在该沉积工艺条件下,在 Ge 基底上研制出 8~12 μm 的宽光谱增透膜,图 10 所示为实测光谱曲线,平均透过率大于 98%,其中最厚的 YbF₃ 膜层约为 800 nm。将该增透膜样品按照空间红外光学薄膜可靠性实验规范进行了可靠性实验,实验内容包括浸泡实验,即 45 °C 水中浸泡 8 h;附着力实验,即采用标准聚酯胶带进行快速撕拉实验;温度交变实验,即在 45 °C 环境中保持 30 min,降温至 -10 °C 并保持 30 min,再升温到 45 °C,进行三个循环。实验结果表明,所研制的增透膜均无开裂或脱落现象,说明所制备的薄膜具有良好的实用性。

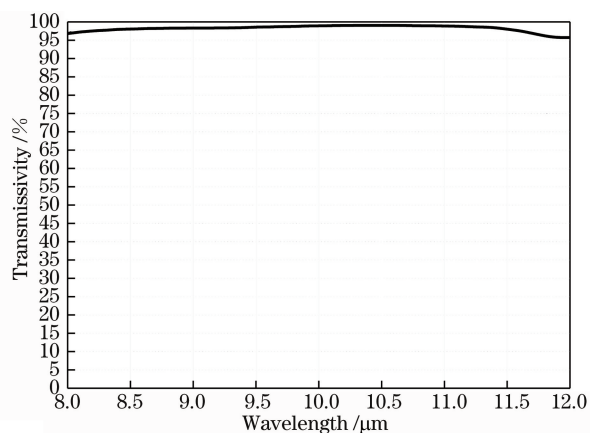


图 10 宽光谱增透膜透过率实测曲线
Fig. 10 Measured curve of transmissivity of broadband antireflection film

5 结 论

利用光谱拟合、显微镜观察、应力测试和 X 衍射分析等方法,从加热蒸发方式、薄膜厚度、沉积温度和离子束能量四个方面,研究了沉积工艺参数对 YbF₃ 薄膜可靠性的影响。采用不同蒸发方式制备的 YbF₃ 薄膜,其光谱曲线有明显差异:与电阻加热蒸发相比,采用电子束加热蒸发得到的 YbF₃ 薄膜,其致密性更好,水汽吸收也更少。通过研究厚度、温度及离子源对薄膜表面裂痕的影响,发现薄膜太厚或沉积温度太高均会增加 YbF₃ 薄膜的应力,使薄膜出现裂痕,甚至脱落。基于不同离子束能量下薄膜的附着力分析可知,离子束辅助沉积提高了 YbF₃ 薄膜的附着力,可以改善薄膜的表面质量。

由实验分析可知,YbF₃ 薄膜的质量不仅和薄膜应力有关,还与薄膜附着力有关。为了得到高可靠性的薄膜,在设计膜系时使单层 YbF₃ 薄膜的厚度不超过 1.4 μm,沉积工艺采用电子束加热沉积的方式,沉积温度设为 200 °C,同时使用较大能量的离子束辅助沉积。

参 考 文 献

- [1] Ferrante R A, Paloian M A. Visible/long-wave infrared dichroic beam splitter[J]. Optical Engineering, 2005, 44(6): 063801.
- [2] Xiong S M, Zhang Y D. Optical coatings for deuterium fluoride chemical laser systems [J]. Applied Optics, 1997, 36(21): 4958-4961.
- [3] Zhuang Q H, Liu G J, Fu X H, *et al.* Design and fabrication of a depolarizing dichroic beam splitter working in band from near-UV to near-infrared[J]. Acta Optica Sinica, 2016, 36(11): 1131001.
庄秋慧, 刘国军, 付秀华, 等. 工作波段覆盖近紫外到近红外波的消偏振分色片的设计与研制[J]. 光学学报, 2016, 36(11): 1131001.
- [4] Fu X H, Xiong S F, Liu D M, *et al.* Study and fabrication of wide angle and broad spectrum gray adjustment film in infrared imaging system[J]. Acta Optica Sinica, 2016, 36(5): 0531001.
付秀华, 熊仕富, 刘冬梅, 等. 大角度宽光谱红外成像系统灰度调节膜的研制 [J]. 光学学报, 2016, 36(5): 0531001.
- [5] Rudisill J E, Braunstein M, Braunstein A I. Optical coatings for high energy ZnSe laser windows [J]. Applied Optics, 1974, 13(9): 2075-2080.
- [6] Zhang Y. Defect study on several fluoride coatings [J]. Proceedings of SPIE, 2009, 7283: 72832Q.

- [7] Zhang Y P, Fan J Q, Long G Y, *et al.* Influence of deposition parameters on residual stress of YbF_3 thin film[J]. Proceedings of SPIE, 2015, 9796: 97960N.
- [8] Su W T. Research of long-wave infrared low refractive index materials [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technical Physics of the Chinese Academy of Sciences, 2007: 11.
苏伟涛. 长波红外低折射率材料研究 [D]. 上海: 中国科学院上海技术物理研究所, 2007: 11.
- [9] Davis C A. A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment [J]. Thin Solid Films, 1993, 226(1): 30-34.
- [10] Bilek M M, Mckenzie D R. A comprehensive model of stress generation and relief processes in thin films deposited with energetic ions[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200: 4345-4354.