

微缺陷对薄膜滤光片环境稳定性的影响

张东平 齐红基 方明 邵建达 范瑞璞 范正修

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 光学薄膜研究与发展中心, 上海 201800)

摘 要 用热蒸发方法沉积了薄膜滤光片, 并将样品分别在去离子水中浸泡 10 天和 30 天. 通过分光光度计、光学暗场显微镜、及扫描电子显微镜等多种测试手段, 对诱导透射滤光片在潮湿环境下的稳定性进行了研究. 实验发现, 在潮湿环境下滤光片产生的膜层分离都是从薄膜中微缺陷点处开始发生和发展的, 微缺陷是影响滤光片环境稳定性的重要原因之一, 其中杂质和针孔是滤光片中两种最常见的微缺陷. EDS 能谱分析进一步表明, 薄膜中杂质缺陷成分即为 Al_2O_3 膜料本身, 所以不能推测, 薄膜沉积中的喷溅可能是微缺陷产生的根本原因, 抑制喷溅可以有效提高薄膜滤光片的环境稳定性. 最后还用扩散理论对微缺陷引起滤光片失效的机理进行了分析.

关键词 薄膜滤光片; 微缺陷; 环境稳定性

中图分类号 O484.5 **文献标识码** A

0 引言

滤光片作为一种滤光和选择谱线的重要薄膜元件, 在激光技术、光谱分析、以及军事等领域有着广泛的应用^[1,2]. 滤光片使用时通常暴露在大气环境中, 当环境湿度较大时, 如热带气候、阴雨天气或海上等环境下, 滤光片的中心波长将产生漂移, 漂移量与薄膜的微结构特性有着密切联系^[3]. 滤光片的环境稳定性一直是薄膜研究者和使用者非常关心的问题. 薄膜通常具有多孔性的柱状结构, 当暴露于空气中时很容易吸收环境中水汽而引起薄膜的折射率变化, 导致中心波长随之发生漂移, 因此一般认为, 薄膜的柱状结构是影响薄膜滤光片环境稳定性的主要因素^[4~6], 而薄膜中微缺陷对滤光片环境稳定性的影响至今报道甚少. 众所周知, 由于沉积过程中的各种原因造成薄膜中存在大量微米量级的微缺陷, 这些微缺陷在普通明场显微镜下由于对比度小而很难观测到, 往往容易被忽略, 而在显微镜暗场下, 利用光的散射可以清楚看到缺陷点的存在. 微缺陷的存在不仅是影响薄膜散射损耗、激光损伤阈值等的重要因素^[7,8], 它对薄膜滤光片环境稳定性也将产生极大的影响, 严重时可导致整个薄膜元件的失效.

本文将诱导透射滤光片为例, 研究由于微缺陷而引起的滤光片环境稳定性的变化特性, 并通过暗场光学显微镜、扫描电子显微镜和 EDS(能量散射谱)分析等多种方法, 对这些微缺陷的性质进行了表征, 同时对微缺陷可能产生的原因进行了分析, 这对于薄膜微缺陷的抑制和良好环境稳定性滤光片的

制备将具有重要指导意义.

1 实验过程

诱导透射滤光片由 Ag、ZnSe、 Al_2O_3 三种材料在 K9 基片上采用热蒸发的方法镀制而成. 镀膜前使用 H-IA 型 Endhall 离子源对基片表面进行离子清洗 5 min, 离子束流密度和离子能量分别为 $120 \mu A/cm^2$ 和 140 eV. Al_2O_3 材料采用电子束热蒸发, 电子束流 130 mA, ZnSe 和 Ag 采用钨舟进行蒸发.

首先采用 Lambda900 分光光度计(测量精度 $\pm 0.08\%$)对滤光片的透射谱进行测量, 并在 Leica-DMRXE 偏光显微镜下对其表面进行暗场观察. 然后将滤光片浸泡在去离子水中进行环境稳定性实验, 分别浸泡 10 天和 30 天后从去离子水中取出样品, 待表面水份蒸发后再次进行光谱测量, 并在 JSM-6360LA 扫描电子显微镜下对样品表面进行观测分析.

2 实验结果

图 1 为在显微镜暗场下观测到的样品表面显微图像, 可以看到在黑色的背景上散布着白色的小点, 这是由于缺陷点引起光的散射造成的. 通过在样品表面多点测量得到其表面缺陷密度约为 $20 /mm^2$. 滤光片在去离子水中浸泡 10 天后发现原先色泽均匀的表面许多位置出现色斑, 在显微镜下可以清楚观察到每个色斑都明显存在一个中心, 整个色斑呈现出不规则的形状, 典型的形状如图 2. 由此可以推断, 样品表面看到的色斑均是从这些中心点位置发生和发展的. 对于浸泡 30 天的样品, 发现色斑进一步扩大, 并且在去离子水中发现有薄膜剥落的碎片.



图1 滤光片表面的暗场显微图像
Fig.1 Micro-image of the filter surface under dark field optical microscopy

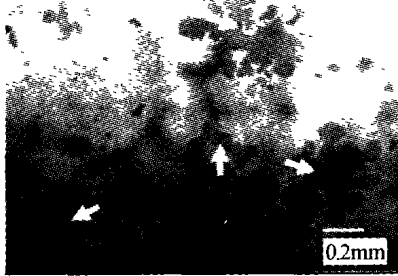


图2 滤光片浸泡后出现的破坏斑点显微形貌
Fig.2 Micro-images of the damage sites of the filter after be soaked in DI-water

图3为浸泡不同时间样品的透射谱。可以看到浸泡10天后滤光片中心波长明显向长波漂移几个纳米,但是滤光片的光谱曲线的形状几乎没有变化。这是由于浸泡时间较短,微缺陷还没有使滤光片发生灾难性破坏,此时薄膜本身的柱状结构,造成其吸收水汽后光学厚度增加,从而滤光片中心波长发生漂移。对于浸泡30天后的滤光片,光谱曲线通带宽度明显减小,整个透射谱形状与未浸泡时相比产生较大差异,原先位于510 nm附近的透射峰的极大值消失。这说明此时滤光片的光学特性已经发生根本改变。通过TFCALC膜系设计软件对变化后光谱曲线模拟发现,这与滤光片表面ZnSe层剥落后得到的光谱曲线吻合较好,所以微缺陷引起的膜层脱落是此时光谱特性发生根本变化的主要原因。

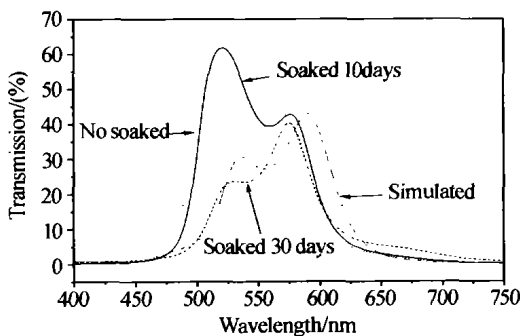


图3 不同浸泡时间下滤光片的透射谱及模拟曲线
Fig.3 Transmission spectra of the filters after different soaked time and the simulated curve

为了进一步研究膜层剥落的原因,我们利用扫描电子显微镜(SEM)对样品表面的色斑进行了观察,结果发现了导致薄膜滤光片在浸泡条件下发生蜕变的主要有两种不同类型的缺陷——杂质和针孔。

图4是为杂质缺陷引起滤光片破坏的SEM形貌,图中清晰可见变色斑点中心有一杂质缺陷。为了进一步研究杂质的来源,我们对缺陷点微区进行了EDS(能量散射谱)分析。图5是在通过杂质缺陷点的一条直线上对薄膜所含元素进行线分析得到的能谱曲线,扫描长度为6.5 μm,箭头所指位置为杂质缺陷所在的位置,我们发现在此位置Al和O两种元素的含量明显偏高,而对于其他元素的含量在整条扫描直线上几乎没有大的波动。由此可以推断,此处的杂质微缺陷应为Al₂O₃微小颗粒。这应该是Al₂O₃用电子束热蒸发时容易产生喷溅引起的。



图4 滤光片中的杂质缺陷
Fig.4 Impurity defects in the filter

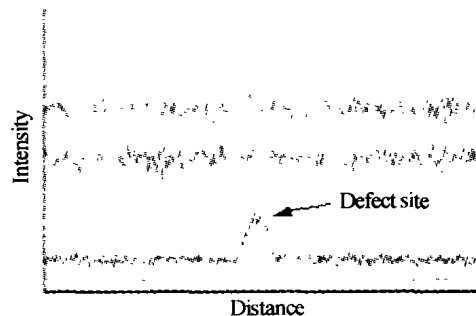


图5 缺陷点的EDS能谱图
Fig.5 EDS spectra of the defect site

图6为针孔缺陷引起滤光片破坏的SEM形貌,破坏斑点横向尺寸约40 μm,纵向尺寸约为80 μm。在破坏斑点的中下部存在一中心,如图中方框位置所示,整个破坏斑点位置的膜层已经分离。图7为图6中方框位置的局部放大形貌,很显然其中心是一大小约1 μm的针孔缺陷。此外我们还看到在大的破坏斑点周围还有多个微小的斑点,它们一般也有一个白色的中心,应该是微缺陷所导致滤光片破坏的初始情形,随着水汽的不断吸入,这些微小斑点将会逐渐扩大,最终导致滤光片失效。

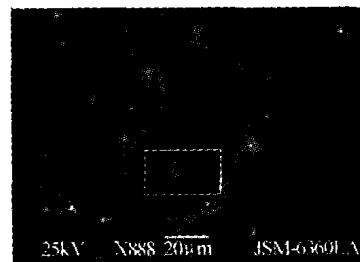


图6 针孔引起滤光片破坏的SEM形貌
Fig.6 SEM image of the pinhole defect-induced damage of the filter

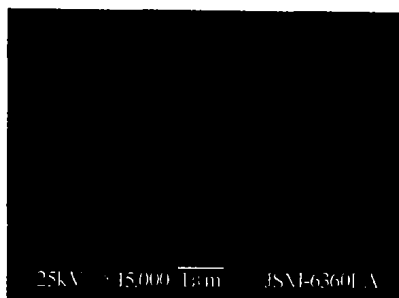


图7 图6方框中针孔中缺陷的放大形貌
Fig.7 Magnified image of the pinhole defect in the box of Fig. 6

3 分析与讨论

在薄膜滤光片中,杂质缺陷周围存在的缝隙和针孔缺陷本身较大的毛细管道是水汽最易渗入的地方,因此通常情况下由于吸湿而引起的滤光片破坏大都是从这些缺陷点位置开始发生的,并由此而向四周逐步扩散.假定扩散过程中水汽与薄膜之间没有发生化学反应,扩散结束时膜层本身没有发生变化,则此时扩散将满足 Fick 第二定律.若采用柱坐标系,此扩散可以表示为^[9]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right) \quad (1)$$

式中 $D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right)$ 表示扩散率, R 是气体常数, T 是绝对温度, E_D 是激活能, D_0 和 E_D 是由材料性质所决定的常数.由于湿汽浓度 C 随着时间增加在膜层内的横向和纵向均逐渐增加,因此薄膜折射率随之升高,引起滤光片中心波长向长波漂移.

薄膜吸湿后由于本身的膨胀而引起的薄膜应力发生变化,其大小可以表示为^[10]

$$\sigma = -\frac{E}{1-2\nu} \beta C \quad (2)$$

式中 β 为吸湿的膨胀系数,单位为 ppm/% wt. C 是薄膜中湿汽浓度,单位为 % wt., E 是杨氏模量, ν 是泊松比.由于湿汽浓度 C 随着时间的增加而增加,所以膜层中应力也将随之逐渐增加,当应力值大于某个极限值时,滤光片的膜层间将产生分离;另一方面,从滤光片本身来说,由于薄膜层与层之间是以短程力相互作用的,水汽的侵入将可能减弱甚至阻隔这种短程相互作用力^[11,12].对于我们研究的诱导滤光片,中间的 Ag 层与相邻层 ZnSe 层之间由于晶格失配使得彼此间附着本身较差,这也是膜层剥离的重要原因.

产生薄膜微缺陷的原因是多方面的,在基底和真空室非常洁净的情况下,一般认为膜料蒸发中的喷溅是上述微缺陷产生的最主要原因,对于针孔缺陷,大也都是由于杂质缺陷在某种外力作用下脱落而产生的^[13].在膜料蒸发过程中,局部的受热不均

以及加热时引起膜料内部的应力累积,都会因为应力释放而产生喷溅;此外,在电子束热蒸发中因相变而引起的体积变化,膜料中所含气体的受热膨胀释放,以及因电荷累积造成的微电弧放电也同样可以造成微小膜料颗粒的喷溅^[14~17].喷溅在高速蒸发情况下表现尤为突出.为了减少喷溅从而抑制微缺陷的产生,选择合适的工艺参数如电子束流大小、焦斑大小等等是非常必要的.

4 结论

本文通过实验研究了薄膜中的微缺陷对滤光片环境稳定性的影响.研究发现不仅薄膜的堆积密度影响滤光片的环境稳定性,薄膜中的微缺陷也是稳定性降低的重要因素.长时间处在潮湿环境中的滤光片其破坏点都是从微缺陷处开始发生和发展的,引起滤光片破坏的主要有杂质和针孔两种缺陷,EDS 分析进一步表明,电镜下看到的杂质缺陷为本身膜料颗粒,薄膜沉积中的喷溅是这些颗粒产生的主要原因.为了抑制缺陷,提高滤光片的环境稳定性,薄膜沉积参数的优化及工艺的改进是非常必要的.

参考文献

- 1 黄腾超,陈海星,李海峰,等.可调谐液晶法-珀滤光片的研究.光子学报,2003,32(12):1438~1441
Huang T C, Chen H X, Li H F, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2003, 32(12): 1438~1441
- 2 贺银波,熊静懿,郑伟,等.琼斯矩阵在偏振干涉滤光片设计中的应用研究.光子学报,2002,31(4):508~512
He Y B, Xiong J Y, Zheng W, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2002, 31(4): 508~512
- 3 王明利,范正修,李如凤.全介质硬膜窄带滤光片中心波长的变化特性.红外与毫米波,1996,15(3):209~212
Wang M L, Fan Z X, Li R F. *J Infrared Millim Wave*, 1996, 15(3): 209~212
- 4 Edlou S M, Smajkiewicz A, Jumaily G A. Optical properties and environment stability of oxide coatings deposited by reactive sputtering. *Applied Optics*, 1993, 32(28): 5601~5605
- 5 Gee J R, Hodgkinson I J, Macleod H A. Moisture-dependent anisotropic effects in optical coatings. *Applied Optics*, 1985, 24(19): 3188~3192
- 6 Herrmann W C, Morton D E. Thin-film optical coating filter stability under different environment conditions. *Applied Optics*, 1993, 32(28): 5673~5676
- 7 Kiyama M, Mukai H, Yoshida H, et al. Laser scattering defects in MBE-grown GaAs epitaxial layers related to dislocations in semi-insulating substrates. *J Cryst Growth*, 2000, 210(1-3): 212~215
- 8 Papernov S, Schmid A W. Localized absorption effects

- during 351nm, pulsed laser irradiation of dielectric multilayer thin films. *J Appl Phys*, 1997, **82**(11): 5422~5432
- 9 Tu K N, Mayer J W, Feldman L C. *Electronic Thin Film Sciences: for Electrical Engineers & Material Scientists*, Macmillan college Publishing Company, Inc. USA, Chap. 3
- 10 Tay A A, Goh K Y. A study of delamination growth in the die-attach layer of plastic IC packages under hygrothermal loading during solder reflow, in *Prco. 49th Electron. Comp Technol. Conf.* June 1999. 694~701
- 11 Pulker H K. Stress, adherence, hardness and density of optical thin films. *Proc Soc Photo-Opt Instrum Eng*, 1982, **325**: 84~92
- 12 Macleod H A, Richmond D. Moisture penetration patterns in thin films. *Thin Solid Films*, 1976, **37**(2): 163~169
- 13 Spalvins T, Brainard W A. Nodular growth in thick-sputtered metallic coatings. *J Vac Sci Technol*, 1974, **11**(6): 1186~1192
- 14 During A, Fossati C, Commandre M. Multi-wavelength imaging of defects in ultraviolet optical materials. *Applied Optics*, 2002, **41**(16): 3118~3126
- 15 Chow R, Falabella S, Loomis G E, *et al.* Reactive evaporation of low-defect density hafnia. *Applied Optics*, 1993, **32**(28): 5567~5574
- 16 Willing F L, Petersen G A, Schmell R A, *et al.* Observation and control of thin film defects using in-situ total internal reflection microscopy. *SPIE*, 1992, **1624**: 1~15
- 17 Bodemann A, Reichling M, Kaiser N, *et al.* Photothermal microscopy of defects and laser damage morphology in Al₂O₃/SiO₂ dielectric mirror coatings for 248 nm. *SPIE*, 1994, **2114**: 405~414

Influence of the Microdefect on the Environment Stability of Thin Film Filters

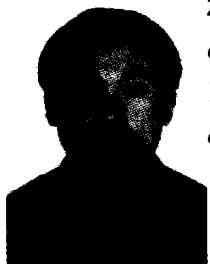
Zhang Dongping, Qi Hongji, Fang Ming, Shao Jianda, Fan Ruiying, Fan Zhengxiu

R&D Center for Optical Thin Film Coatings, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, CAS, Shanghai 201800

Received date: 2004-04-14

Abstract Thin film filters were prepared by evaporation method, and the samples were soaked in DI-water for 10 days and 30 days respectively. By using spectral photometer, dark field microscope, and scanning electron microscope, stability of induced transmission filters in moisture environment was studied. The experiment results show that the layers delaminations of filters often initiate and expand from microdefect sites in the films in moisture environment. Microdefect in thin films is one of the most important influence factors on the filters environment stability, and impurity and pinhole are two main sorts of defects in thin film filters. EDS energy spectra analysis indicates that component of the impurity is Al₂O₃ coating material itself. So it is reasonable to deduce that the sputtering in film position process may be the original reasons for the defects generation, and sputtering restraining is a useful method to improve the stability of the optical filters. At last, the diffusion theory was used to analysis the mechanism of the defect-induced failure of the thin film filters.

Keywords Thin film filters; Microdefect; Environment stability



Zhang Dongping was born in 1972, in Anhui Province. Now he is studying for his Ph. D degree in Shanghai Institute of Optics and Fine mechanics, Chinese Academy of Sciences. He is the member of Optical Society of China. His research interests are in the fields of optical thin film coatings in high power laser systems.