

工作气压对电子束沉积 ZrO₂ 薄膜折射率 和聚集密度的影响*

郝殿中 吴福全 马丽丽 闫斌 张旭

(曲阜师范大学激光研究所, 山东 273165)

摘 要 采用电子束蒸发的方法, 用石英晶体振荡法监控薄膜的蒸发速率, 在不同工作气压下制备了 ZrO₂ 薄膜样品. 在相调制型椭圆偏振光谱仪和分光光度计上对样品的光谱特性进行了测试. 根据波长漂移的理论, 计算出薄膜的聚集密度. 结果表明, 随着工作气压的降低, 薄膜的聚集密度和折射率都随之增大.

关键词 薄膜; ZrO₂ 薄膜; 折射率; 聚集密度; 电子束蒸发

中图分类号 O484.4 **文献标识码** A

0 引言

ZrO₂ 作为一种最常用的光学薄膜材料, 在光学滤波器(optical filters)、激光镜(laser mirrors)、热障膜(thermal barrier coatings)、薄膜偏振起偏器和微电子器件等方面有着广泛的应用^[1~3]. ZrO₂ 薄膜具有高热阻, 高介电常量, 高的折射率, 较低的吸收率, 良好的化学稳定性和较高的脉冲激光损伤阈值, 在光谱的可见光(大于 300 nm)到近红外(低于 8 μm)波段都是透明的, 同 HfO₂ 和 Ta₂O₅ 相比具有价格便宜的优点. ZrO₂ 薄膜的性质和沉积气压、沉积速率以及基片的加热温度有密切的关系^[4]. ZrO₂ 薄膜的制备方法已报道的有溶胶-凝胶法(sol-gel spin coating)^[5], 反应溅射法^[6], 化学气相沉积(CVD)^[7,8], 离子辅助沉积^[9,10] 电子束沉积^[11,12] 等方法. 折射率和聚集密度作为薄膜的重要参量一直是人们研究的对象, 本文主要研究沉积工作气压对薄膜折射率和聚集密度的影响.

1 理论基础

最早研究薄膜横断面微观结构的是皮尔逊, 他从电子显微镜照片上得到了三个重要结论: 1) 薄膜呈现柱状+空穴结构; 2) 柱状几乎垂直于基板表面生长, 而且上下端尺寸几乎相同; 3) 层与层之间有明显的界限, 上层柱体与下层柱体并不完全连续^[13]. 由于薄膜呈现柱状+空穴的结构, 导致了薄膜因吸附空气中的水分, 折射率和光学厚度产生变化, 从而引起光谱特性的变化即光谱的不稳定性. 为了描述薄膜的微观结构引进了聚集密度 p 的定义

$$p = p_1 / p_2 \quad (1)$$

式中 p_1, p_2 分别为薄膜中固体部分的体积(即柱体)和薄膜的总体积(即柱体+空隙). 聚集密度的测量方法通常采用吸附技术. 吸附技术包括三种测量方法:

1) 测量薄膜吸潮前和吸潮后的折射率 n_f 和 n_f^* 参考文献^[13]

$$n_f^* = (1-p)1.33 + pn_s \quad (2)$$

$$n_f = (1-p)n_v + pn_s \quad (3)$$

n_v 表示空隙的折射率, 在吸潮前 $n_v = 1$.

由式(2)和(3)分别得到聚集密度 p_n 和柱体折射率 n_s .

$$p_n = (0.33 + n_f - n_f^*) / 0.33 \quad (4)$$

$$n_s = (1.33n_f - n_f^*) / (0.33 + n_f - n_f^*) \quad (5)$$

2) 测量薄膜吸潮前和吸潮后的波长漂移

一个多孔薄膜的几何厚度 d_f 可以表示为两个等效厚度之和, 即

$$d_f = d_s + d_p \quad (6)$$

式中 d_s 和 d_p 分别表示膜层固体部分和空隙部分的厚度. 故聚集密度为

$$p = d_s / d_f = 1 - d_p / d_f \quad (7)$$

在单层薄膜中, 吸水前后的光学厚度分别为

$$n_f d_f = n_s (d_f - d_p) + d_p \quad (8)$$

$$n_f^* d_f = n_s (d_s - d_p) + 1.33 d_p \quad (9)$$

由式(8)和(9)有^[13]

$$(n_f^* - n_f) d_f = 0.33 d_p \quad (10)$$

$$p = 1 - \frac{d_p}{d_f} = 1 - \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cdot \frac{n_f}{0.33} \quad (11)$$

3) 石英晶体测频法^[13]. 它是利用镀膜前后石英晶振频率的变化计算薄膜的聚集密度.

2 薄膜样品的制备与测试

2.1 薄膜样品的制备

*曲阜师范大学科研处项目(XJ03018)资助
Tel: 0537-4456493 Email: dzhao2@163.com
收稿日期: 2005-04-13

薄膜样品的制备采用的是南光仪器厂的 ZZ630 型真空镀膜机,并用美国 INFICON 公司的 IC/5 deposition controller 的石英晶振仪控制蒸发速率 (0.1 nm/s). 石英晶振有水冷系统,使其在较稳定的温度下工作,以减小温度变化引起晶控仪显示薄膜厚度的误差,从而减小工具因子 (Tooling factor) 的系统误差.

基底材料为 30×5 mm 的 K9 玻璃,光洁度 40-20;为便于测试,样品一边打毛. 样品蒸镀前要进行预处理:首先用丙酮进行超声清洗,再用乙醇和乙醚的混合物进行处理,然后用去离子水清洗,用氮气快速吹干;哈气测试,清洁的基片将形成一层均匀的潮雾. 基片温度 220℃. 本实验的控制波长为 490 nm, 目标波长为 532 nm. 薄膜材料为 99.99% 的 ZrO₂. 本底工作气压为 2.0×10⁻³ Pa,基片在蒸镀前用离子轰击 5~10 min,轰击完快速蒸镀,避免二次污染. 高压 8 kV,蒸发速率控制为 0.4 nm/s. 为了控制不同的工作气压,用气体流量计控制充入高纯氧 (99.99%) 的流量. 大量的文献^[4~6] 实验表明,沉积气压的降低,薄膜的折射率逐渐接近材料的体折射率,聚集密度接近于 1. 所以试验的工作气压分别选为 3.0×10⁻³ Pa, 4.5×10⁻³ Pa, 6.5×10⁻³ Pa, 7.5×10⁻³ Pa. 样品取出后,立即放入有干燥剂的干燥皿中,尽量避免薄膜吸潮.

2.2 样品测试

本实验中采用的测试方法是波长漂移法. 在 UV3101PC 分光光度计和法国 Jobin Yvon UVISEL 相调制型椭圆偏振光谱仪上快速测试,测试的光谱范围为 400~1500 nm. 样品在大气中放置一段时间后(本实验为 5 天,使样品彻底吸潮)再度测试样品的透射光谱,找出波长的偏移量 Δλ, 根据式(11)计算出薄膜的聚集密度,测量折射率的实验原理如图 1. 测量样品光谱曲线的实验装置如图 2. 图 3 为用椭圆仪测量样品时的所建的模型.

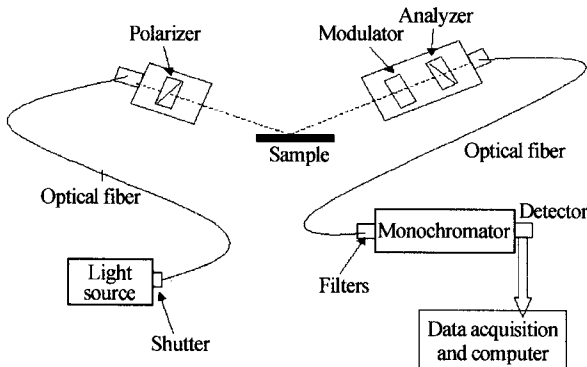


图 1 椭圆仪原理图
Fig. 1 Optical set-up of the spectroscopic phase modulated ellipsometer

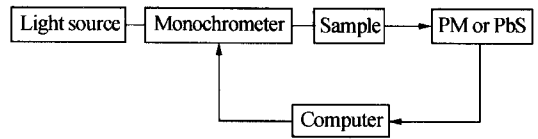


图 2 光谱测量系统框图
Fig. 2 The system of experiment for spectrum

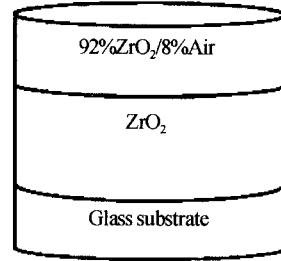


图 3 样品模型
Fig. 3 Model for ZrO₂

3 实验结果及分析

工作气压对薄膜性能的影响主要有三个方面:首先是气相碰撞使蒸发分子动能变化;其次是分子平均自由程影响气体碰撞几率导致气孔率缺陷的变化;再次是蒸发分子与杂质气体分子之间的化学反应. 薄膜折射率随着工作气压变化的色散实验曲线如图 4. 从图中可以看出随工作气压的降低,薄膜的折射率增大. 当工作气压降低时,蒸发的膜料分子在向基片运输的过程中与其它分子碰撞的机会就较

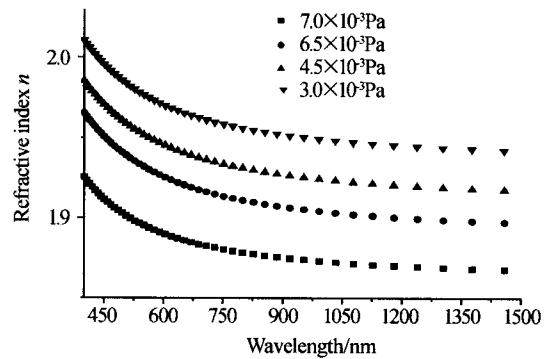


图 4 不同工作气压下折射率随波长变化的光谱曲线
Fig. 4 Spectrum curves of refractive index changed with wavelength at different degree of vacuum

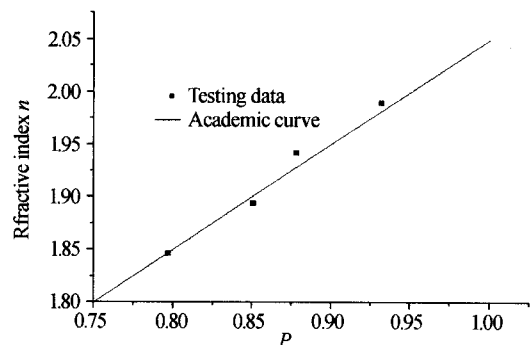


图 5 ZrO₂ 聚焦密度和折射率的关系曲线
Fig. 5 The relation curves of refractive index and packing density of ZrO₂

小,到达基片的膜料分子的动能就较大,同时膜层中杂质分子的含量也较少,膜较致密,折射率也较大,聚集密度也较高.反之,工作气压升高,由于碰撞几率增大,气孔率高,膜层变得疏松,折射率较小,聚集密度较低.薄膜聚集密度和折射率的关系曲线如图5.当聚集密度 p 较高时, p 和 n 存在如下逼近公式^[13]

$$n = Pn_s + (1 - P)n_v \quad (12)$$

式中 n , n_s , n_v 分别为薄膜,块状材料和空隙的折射率.实验数据和拟合曲线基本符合,说明实验数据是可信的.

4 结论

研究表明, ZrO_2 薄膜的折射率随着沉积工作气压的升高(工作气压的降低)而逐渐增大,聚集密度相应增大.因此在实际镀膜过程中应根据激光薄膜的应用选用合适的镀膜工艺,在允许的范围提高薄膜的折射率和聚集密度.

参考文献

- 孔伟金,吴福全,郝殿中,等.窄带薄膜偏光分束镜的研制及其测试.光子学报,2004,33(11):1373~1376
Kong W J, Wu F Q, Hao D Z, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2004, 33(11):1373~1376
- 李明宇,顾培夫.近紫外区宽角度消偏振平板分光镜.光子学报,2003,32(10):1232~1233
Li M Y, Gu P F. *Acta Photonica Sinica*, 2003, 32(10):1232~1233
- 顾培夫,杨毓敏,陈海星,等.用于波分复用系统的多峰干涉滤光片.光子学报,2003,32(7):837~839
Gu P F, Yang Y M, Chen H X, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2003, 32(7):837~839
- Dobrowolski J A, Grant P D, Simpson R, et al. Investigation of the evaporation process conditions on the optical constants of zirconia films. *Appl Opt*, 1989, 28(18): 3997
- Pereyra-Perea E, Estrada-yañez M R, Garcia M, et al. Preliminary studies on luminescent terbium-doped ZrO_2 thin films prepared by the sol-gel process. *J Phys D: Appl Phys*, 1998, 31(3):7~10
- Gao P T, Meng L J, Dos Santos M P. Influence of sputtering power and the substrate-target distance on the properties of ZrO_2 films prepared by RF reactive sputtering. *Thin Solid Films*, 2000, (377-378):557~561
- Kim J S, Marzouk H A, Reucroft P K. Deposition and structural characterization of ZrO_2 and Yttria-stabilized ZrO_2 films by chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 1995, 254:33~38
- Juan Pedro Holgado Vazquez, Manuel Perez Sanchez, Juan Pedro Espinos Manzorro, et al. Corrosion resistant ZrO_2 thin films prepared at room temperature by ion beam induced chemical vapour deposition. *Surface & Coatings Technology*, 2002, 151-152:449~453
- Lee C C, Wei D T, Hsu J C, et al. Influence of oxygen on some oxide films by ion beam sputter deposition. *Thin Solid Films*, 1996, 290-291:88~93
- Lee C C, Liu Y Y, Jiang C C. Improvement of the inhomogeneity of optical thin films by ion-assisted deposition. *J of Modern Optics*, 1996, 43:1149~1154
- Zhang N L, Song Zh L, Shen Q W, et al. Microstructural and electrical properties of ZrO_2 thin films prepared on silicon on insulator with thin top silicon. *Chinese Phys Lett*, 2003, 20(2): 273~276
- Zhang N L, Song Zh L, Shen Q W, et al. High-Quality ZrO_2 thin films deposited on silicon by high vacuum electron beam evaporation. *Chinese Phys Lett*, 2002, 19(3):395~397
- 顾培夫.薄膜技术.杭州:浙江大学出版社,1990.185~187
Guo P F. *Coating Technology*. Hangzhou: Zhejiang University Press, 1990. 185~187

Influence of Deposited Pressure on Refractive Index and Packing Density of ZrO_2 Coatings by Electron Beam Evaporation

Hao Dianzhong, Wu Fuquan, Ma Lili, Yan Bin, Zhang Xu

The Laser Research Institute of Qufu Normal University, Shandong 273165

Received date: 2005-04-13

Abstract ZrO_2 coatings were prepared by electron beam evaporation at different deposition pressure, while deposition rate was monitored and demonstrated by quartz crystal oscillation. Used the new spectroscopic ellipsometer and spectrophotometer to test about the ZrO_2 deposited spectral character and measure the film refractive index. Calculated the packing density of thin-film according to wavelength deviation dispersion theory before and after the thin-film suck tide. It was found that the refractive index and packing density were increasing as the working pressure was decreasing.

Keywords Thin film; ZrO_2 coatings; Refractive index; Packing density; Electron beam evaporation



Hao Dianzhong was born on November 24th, 1963 in Shandong. He graduated from Shandong University of Industry and obtained the B. E. degree in 1990. Now he is working in the Laser Research Institute of Qufu Normal University. His research interests include the area of polarized light technology, thin film optical technology and testing technology of photon electricity.