

文章编号: 1002-2082(2009)01-0105-05

# UBMS 技术制备 DLC 薄膜的光学常数椭偏分析

李倩, 杭凌侠, 徐均琪

(西安工业大学 陕西省薄膜技术与光学检测重点实验室, 陕西 西安 710032)

**摘要:** 采用宽光谱变角度椭圆偏振仪对非平衡磁控溅射 (UBMS) 技术沉积的类金刚石 (DLC) 薄膜的光学常数进行了测量与分析。在建立模型时, 根据 DLC 薄膜成膜特性, 分析和调整了模型结构; 综合考虑了表面粗糙度、薄膜与基底表面及界面因素对测试结果的影响, 将表面层和界面层分离出来, 并采用有效介质方法对它们的影响作了近似处理。结果表明: 硅基底上采用 UBMS 技术制备 DLC 薄膜的椭偏数据, 经该模型拟合后均方误差 (MSE 值) 从 37.39 下降到 4.061, 提高了测量精度。

**关键词:** 类金刚石薄膜; 椭偏仪; 非平衡磁控溅射

中图分类号: O484.4-34

文献标志码: A

## Ellipsometric analysis of optical constants for diamond-like carbon films deposited by UBMS

LI Qian, HANG Ling-xia, XU Jun-qi

(Key Laboratory of Thin Film Technology and Optical Test of Shaanxi Province,  
Xi'an Technological University, Xi'an 710032, China)

**Abstract:** The optical constants of diamond-like carbon (DLC) films deposited by UBMS were measured and analyzed with a broadband ellipsometer. Based on the models established previously and the analysis on it, the model structure was analyzed and adjusted according to the film forming characteristic of the DLC film. Considering the effects of surface roughness, film surface, substrate surface and interface factors on the measured result, the surface and the DLC film was divided into two layers during modeling because of its graphitization on the surface, and their effects were approximately processed with the effective media approximation (EMA). The results indicate that the ellipsometric data MSE of DLC films deposited on the silicon substrate by UBMS was reduced from 37.39 to 4.061 by this model. The measurement accuracy was improved.

**Key words:** diamond-like carbon film; ellipsometer; unbalanced magnetron sputtering (UBMS)

### 引言

类金刚石薄膜在红外范围内透明, 同时具有高硬度和耐磨损等性能, 在红外区被用作光学元件的减反射保护膜<sup>[1-2]</sup>。减反射膜要求折射率、几何厚度和基底材料相匹配, 同时有较低消光系数, 而 DLC 膜随制造工艺的不同, 其特性变化范围很大<sup>[3]</sup>。因

此, 对 DLC 薄膜光学常数的测试尤为重要。常见的测试薄膜光学常数的方法有光度法、椭偏法、波导法等。其中椭偏法由于具有较高的精度和灵敏度, 而且测试方便, 对样品无损伤, 在光学薄膜的研究中受到极大的关注。但是, 由椭偏法得到的数据并不能直接给出薄膜的厚度和光学常数, 这些参量必

须通过建立适当的模型,并与测量数据拟合才能得到。本文以非平衡磁控溅射沉积的类金刚石薄膜为样品,在建立模型时调整模型结构和初始值,进行椭偏计算和拟合,获得了DLC膜光学常数测量值。

## 1 测量原理

偏振光波通过介质时与介质发生相互作用,这种相互作用将改变光波的偏振态,测出这种偏振态的变化,进而进行分析拟合,得出需要的信息。用薄膜的椭圆函数 $\rho$ 表示薄膜反射线形成椭圆偏振光的特性,即

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} \frac{|r_p|}{|r_s|} e^{i(\alpha_p - \alpha_s)} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (1)$$

式中: $\tan \Psi$ 表示反射光2个偏振分量的振幅系数之比; $\Psi$ 为偏振角; $\Delta$ 为p光反射位相与s光反射位相之差; $r_p$ 表示反射光在p平面的偏振分量; $r_s$ 表示反射光在s平面的偏振分量<sup>[4]</sup>。

椭偏仪数据处理模型的建立和数据拟合是至关重要的,建立适当的模型就有可能得到准确的拟合值和与实际相符的较高精度的测量结果。

## 2 实验

### 2.1 样品的制备与测量

实验所用样片是采用非平衡磁控溅射在硅基底上沉积的单层DLC薄膜。硅基底经氢氟酸浸泡,去除了其上的氧化层。

样品的椭偏测量用美国J. A. WOOLLAM公司制造生产的M-2000UI型宽光谱变角度椭偏仪完成的。探测光的入射角调节为75°,测量范围为400 nm~1 600 nm。

### 2.2 模型的选取

采用椭偏法测量薄膜特性参数时需要按照其物理模型确定数学模型。根据被测薄膜的吸收特性可分为吸收薄膜和透明薄膜两大类。

#### 2.2.1 透明薄膜常用模型

1) 当 $K=0$ (即透明薄膜)时,通常采用柯西(Cauchy)方程,其色散表达式为

$$N(\lambda) = A + B/\lambda^2 + C/\lambda^4 \quad (2)$$

式中: $A, B, C$ 为经验参数; $\lambda$ 为入射光波波长。在回归分析中,厚度以及柯西参数 $A_n, B_n$ 和 $C_n$ 都可以被拟合。

2) 当 $K \neq 0$ 即有少量吸收薄膜,通常采用柯西指数方程(Cauchy-Urbach),其表达式为

$$K(\lambda) = A_k e^{B(E-E_k)} \quad (3)$$

因此上述拟合在柯西模型的基础上又增加了新的参数 $K$  Amplitude(即 $A_k$ ), Exponent(即 $B_k$ ), Band Edge(即 $\lambda_b$ )。但是,只对前2个参数进行拟合分析,第3个参数设为常数。

#### 2.2.2 吸收薄膜常用模型

当材料在光谱范围内显著吸收,尤其在中间范围有一个吸收带时,选用一般振荡器模型(GenOsc)。常用振荡器有Gaussian, Lorentz和Tauc-Lorentz。在描述光与材料的相互作用时,可以通过 $\lambda, n, k$ 描述,也可通过 $E, \epsilon_1, \epsilon_2$ 描述。由于吸收带是材料的主要特征参数,因此常用 $E, \epsilon_1, \epsilon_2$ 描述。在选取合适的振荡器后对其参数进行拟合。一般需要拟合的参数有膜层厚度, Amp(振幅参数), C(展宽参数), e1-offset,  $E_n, E_g$ 。

#### 2.2.3 有效介质(EMA)模型

当薄膜的表面和界面存在空隙和杂质时,其光学性质与软件所给相应的体材料存在较大的差异,故不能直接用此数据作为初始参量。目前,在确定这些与体材料结构和组成存在较大差异特殊层的光学常数时,最常用的方法是等效介质近似方法(EMA模型)。它应用于2种或2种以上的不同组分合成的混合介质体系,其基本思想是将混合介质当作一种在特定的光谱范围内具有单一有效介电常量张量的“有效介质”,是把均匀薄膜的微观结构与其宏观介电常数相联系。它包含Lorentz-Lorentz有效介质模型、Maxwell-Garnett有效介质模型和Bruggeman有效介质模型。我们常用第3种模型来表征表面粗糙层和界面过渡层的光学参量<sup>[5]</sup>。

从特性上看,DLC薄膜在可见光和红外区具有吸收或透明,因此用柯西指数方程来描述其色散规律是合理的;采用的工艺不同,DLC薄膜的吸收也不尽相同,所以采用振荡器模型来表达其色散规律也是合理的。在要求精度不高的情况下,可以认为2种模型都是合理可信的,并在一定范围内可以统一起来<sup>[6]</sup>。依据前期研究工作经验,此样品采用的制备工艺参数将导致DLC膜有较大的吸收。因此,在本文的拟合中选取GenOsc模型来表达其色散规律。

### 2.3 确定初值

在对建立的膜系拟合之前,对薄膜厚度和折射率确定一个初值是很重要的,若初值选择不合理,会得出错误的拟合结果。一般情况下,确定初值是根据经验来试值,也可通过薄膜本身的一些特点来确定初值,如类金刚石薄膜,在可见光区和红外区

是弱吸收膜,通过测试其透过率曲线,利用光度法计算透明膜,得到薄膜厚度和折射率的近似值,即椭偏法计算的初值。图1为DLC薄膜的透过率曲线,对于透明薄膜,有公式<sup>[7]</sup>:

$$n = \sqrt{\left\{ n_0 n_g \left[ \frac{2}{T} - 1 + \sqrt{\left( \frac{2}{T} - 1 \right)^2 - 1} \right] \right\}}$$

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2n(\lambda_1 - \lambda_2)} \quad (4)$$

式中:  $n$ ,  $n_0$  和  $n_g$  分别为薄膜、空气和基底的折射率;  $\lambda_1$  和  $\lambda_2$  分别是相邻干涉相长处的波长。利用(4)式可求得薄膜的折射率和厚度值。

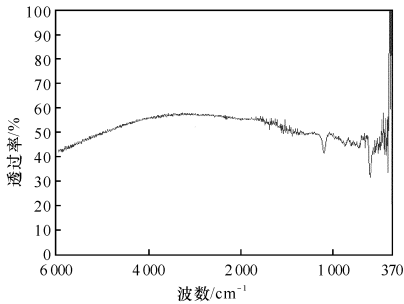


图1 DLC薄膜的透过率曲线

Fig.1 Transmittance of DLC film

## 2.4 拟合

根据一定的标准,改变膜层的厚度和色散系数,使理论计算的曲线和实际测试曲线无限接近,实验采用的标准为均方误差(MSE)最小,表达均方误差值(MSE)的公式为

$$V_{MSE} = \frac{1}{2N - M} \sum_{i=1}^N \left[ \left( \frac{\Psi_i^{mod} - \Psi_i^{exp}}{\sigma_{\Psi,i}^{exp}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta_i^{mod} - \Delta_i^{exp}}{\sigma_{\Delta,i}^{exp}} \right)^2 \right] \quad (5)$$

式中:  $N$  是测量次数;  $M$  是模型中可变参数的个数;  $\sigma$  是实验数据的标准差;  $\Psi$  和  $\Delta$  的含义同(1)式。

## 3 结果与讨论

对于硅基底上的DLC薄膜,首先采用最简单的双层结构,即硅基底上覆盖一层DLC薄膜(模型I:硅|DLC)。从图2可以看出,模型I的拟合值与测量值之间存在较大的差异,这表明在模型中需要进一步引入其他子层。

实验中,硅基底经过氢氟酸浸泡后,表面上的氧化硅层已经被去除,根据DLC内应力大附着力

小的特性,在模型I的基础上引入一有效介质层,则有模型II:硅|有效介质层(硅|DLC)|DLC。由表1的MSE值变化可以看出,在硅基底和DLC膜之间引入有效介质层并没有对模拟结果产生多大改善。这表明薄膜与基底界面之间的空隙和杂质很小,在进行薄膜光学特性分析过程中可以忽略。既然有效介质层不能解释计算值与测量值之间的分歧,那么必然有其他原因。

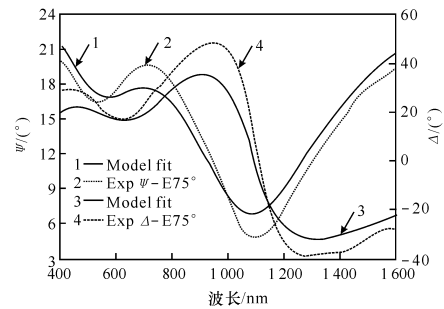


图2  $\Psi$ - $\lambda$ ,  $\Delta$ - $\lambda$  的椭偏测量和拟合结果(模型I:硅|DLC)

Fig.2 Measured and fitted results of  $\Psi$ - $\lambda$  and  $\Delta$ - $\lambda$  by spectroscopic ellipsometry (model I: Si|DLC)

沈沪江<sup>[8]</sup>等人采用椭偏法测量金刚石薄膜的光学常数时,在单层模型中引入表面粗糙层之后提高了拟合精度。因此在分析DLC膜时,同样考虑DLC膜表面粗糙度的影响,把DLC的近表面单列一层,该层是DLC和空隙的复合体(模型III:硅|DLC|(DLC+空隙))。从图3可以看出,拟合值和测量值之间的差异有所减小,但还不够接近。

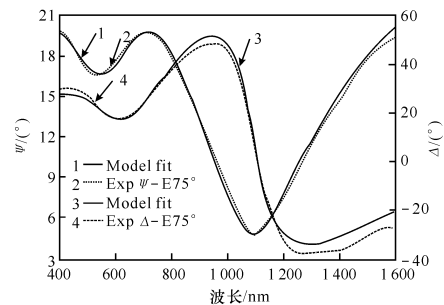


图3  $\Psi$ - $\lambda$ ,  $\Delta$ - $\lambda$  的椭偏测量和拟合结果(模型III:硅|DLC|(DLC+空隙))

Fig.3 Measured and fitted results of  $\Psi$ - $\lambda$  and  $\Delta$ - $\lambda$  by spectroscopic ellipsometry (model III: Si|DLC|(DLC+VOID))

我们注意到,DLC薄膜表面粗糙度值远小于金刚石薄膜,因而效果不明显。另一方面,金刚石薄

膜与类金刚石薄膜在结构组成上有明显差异。DLC 薄膜中含有较多的  $Sp_2$  键,研究表明:DLC 薄膜不是单一结构薄膜,根据其制备工艺的不同,其薄膜结构和性能差异很大,DLC 薄膜有表面石墨化倾向<sup>[9]</sup>。因此,将被测的 DLC 薄膜分为 2 层拟合 {模型 IV: [硅 | DLCa | DLCb | (DLC + 空隙)]}, 得到结果如图 4 所示。

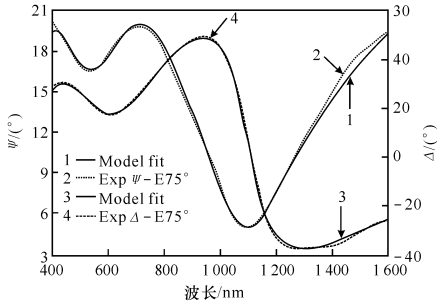


图 4  $\Psi$ - $\lambda$ ,  $\Delta$ - $\lambda$  的椭偏测量和拟合结果(模型 IV: 硅 | DLCa | DLCb | (DLC + 空隙))

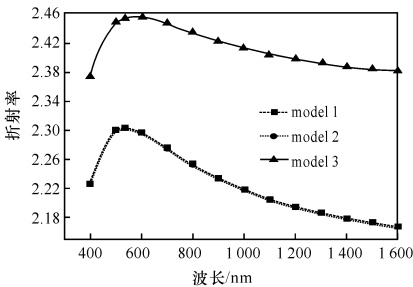
Fig. 4 Measured and fitted results of  $\Psi$ - $\lambda$  and  $\Delta$ - $\lambda$  by spectroscopic ellipsometry(model IV: Si | DLCa | DLCb | (DLC + VOID))

表1 是上述 4 种模型拟合后的 MSE 值和相关参数一览表。拟合得到 DLC 薄膜的“折射率-波长”(n- $\lambda$ ) 曲线及“消光系数-波长”(k- $\lambda$ ) 曲线如图 5 所示。

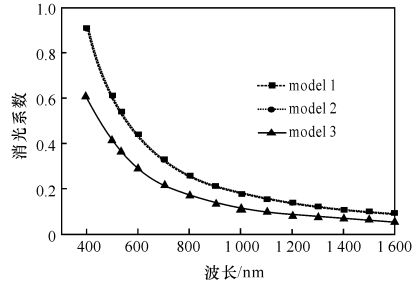
表 1 不同模型拟合结果

Table 1 Fitted results of different models

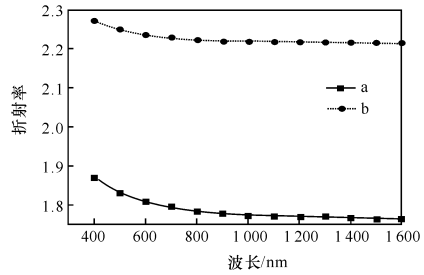
模型编号	厚度/nm	MSE 值
模型 I	260.024	37.39
模型 II	260.451	37.35
模型 III	240.933	10.3
模型 IV	279.481	4.061



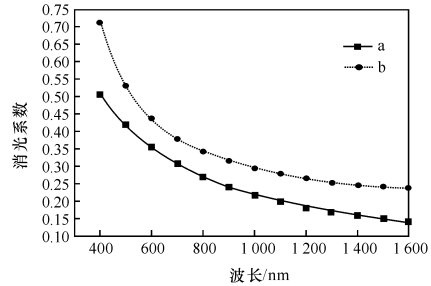
(a) 模型 I、II、III 对应的 n- $\lambda$  曲线



(b) 模型 I、II、III 对应的 k- $\lambda$  曲线



(c) 模型 IV 对应的 n- $\lambda$  曲线



(d) 模型 IV 对应的 k- $\lambda$  曲线

图 5 n- $\lambda$ , k- $\lambda$  椭偏拟合结果

Fig. 5 Fitted results of n- $\lambda$ , k- $\lambda$  by spectroscopic ellipsometry

从表1 和图5(a)和(b)可以看出,模型I 和模型 II 的 MSE 值变化很小,厚度和光学常数几乎一致,进一步说明了 EMA 层对拟合结果影响很小,可以忽略。同时模型 I、模型 II、模型 III 的折射率在短波区出现了反常色散,与理论不符,说明采用此种模型拟合结果存在偏差。根据模型IV 拟合结果可知: DLC 薄膜在可见区吸收较大, a 层的薄膜折射率小于 b 层的薄膜折射率,其结果与 DLC 膜基本特性完全吻合,有较高的可信度。因此,对于 UBMS 技术沉积的 DLC 薄膜应采用分层拟合的方法,建立“基底+DLCa+DLCb+粗糙层”的模型,获取准确的厚度和光学常数。

## 4 结论

本文采用不同的光学模型对非平衡磁控溅射沉积在硅片上的 DLC 薄膜的椭偏参量进行了拟合。在拟合过程中,首先根据材料特性选取了合适的色散方程,其次根据成膜方式和 DLC 膜成膜特性添加过渡层,最终对非平衡磁控溅射法制备的 DLC 薄膜建立了一个“基底+DLCa+DLCb+粗糙层”的2层膜系,精确测量了 DLC 薄膜的厚度,获取了  $n-\lambda$  和  $k-\lambda$  光学特性曲线。

### 参考文献:

- [1] 徐均琪,樊慧庆,刘卫国,等.非平衡磁控溅射技术制备用于红外减反射的无氢碳膜[J].材料科学与工程学报,2007,25(6):850-853.  
XU Jun-qi, FAN Hui-qing, LIU Wei-guo, et al. Hydrogen-free carbon films by unbalanced magnetron sputtering for infrared anti-reflection coatings [J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2007,25(6):850-853. (in Chinese)
- [2] 朱昌,严一心,杭凌侠.类金刚石薄膜在红外光学材料中的应用[J].西安工业学院学报,1998,18(1):24-26.  
ZHU Chang, YAN Yi-xin, HANG Ling-xia. Application of diamond-like carbon films to infrared optical materials [J]. Journal of Xi'an Institute of Technology, 1998,18(1):24-26. (in Chinese)
- [3] 杭凌侠,徐均琪,李建超.类金刚石薄膜光学常数的测量方法[J].武汉大学学报(理学版),2005,51(5):574-578.  
HANG Ling-xia, XU Jun-qi, LI Jian-chao. Measure method concerning DLC film's optical constant [J]. Journal of Wuhan University (Nature Science), 2005,51(5):574-578. (in Chinese)
- [4] 余平,张晋敏.椭偏仪的原理和应用[J].合肥学院学报,2007,17(1):87-90.

- YU Ping, ZHANG Jin-min. The principle and application of ellipsometry [J]. Journal of Hefei University, 2007,17(1):87-90. (in Chinese)
- [5] 方治军,夏一本,王林军,等.金刚石薄膜红外椭圆偏振参量的计算与拟合[J].光学学报,2003,23(12):1507-1512.  
FANG Zhi-jun, XIA Yi-ben, WANG Lin-jun, et al. Data analysis of optical properties of diamond films by infrared spectroscopic ellipsometry [J]. Acta Optica Sinica, 2003, 23 (12): 1507-1512. (in Chinese)
- [6] 李建超,苏俊宏,徐均琪.类金刚石薄膜光学常数拟合模型的合理性研究[J].应用光学,2004,25(5):56-59.  
LI Jian-chao, SU Jun-hong, XU Jun-qi. Study of the reasonableness of fitting model concerning DLC film optical constant [J]. Journal of Applied Optics, 2004,25(5):56-59. (in Chinese)
- [7] 严一心,林鸿海.薄膜技术[M].北京:兵器工业出版社,1994:160-170.  
YAN Yi-xin, LIN Hong-hai. Optical technology [M]. Beijing: Ordnance Industry Press, 1994:160-170. (in Chinese)
- [8] 沈沪江,王林军,方志军,等.金刚石薄膜的红外椭圆偏振光谱研究[J].物理学报,2004,53(6):2009-2013.  
SHEN Hu-jiang, WANG Lin-jun, FANG Zhi-jun, et al. Study on optical properties of diamond films by means of infrared spectroscopic ellipsometry [J]. Acta Physica Sinica, 2004, 53 (6): 2009-2013. (in Chinese)
- [9] McKENZIE D R, YIN Y, MARKS N A, et al. Hydrogen-free amorphous carbon preparation and properties [J]. Diamond and Related Materials, 1994,23(3):353-360.