

doi:10.3788/gzxb20124102.0170

沉积温度对一氧化硅薄膜聚集密度的影响

罗海瀚^{1,2}, 刘定权¹, 尹欣^{1,2}, 蔡渊¹, 张莉¹

(1 中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)

(2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要:一氧化硅(SiO)薄膜是中短波红外区最常用的光学薄膜之一,高的聚集密度对于提升光谱稳定性和光学薄膜元件的品质非常重要.选用纯度为 99.99%的 SiO 块状材料,在 5×10^{-4} Pa 背景真空中用钨舟蒸发沉积,石英晶振仪将沉积速率控制在 1.2~1.5 nm/s 范围,硅基片上的膜层厚度约为 2.2~2.4 μm ,在不同沉积温度下制备样品.用傅里叶红外光谱仪分别测试新鲜薄膜和充分浸湿薄膜的光谱曲线,根据波长漂移理论,计算出薄膜的聚集密度.结果表明:聚集密度随沉积温度的升高而增加,从常温沉积的约 0.91 上升到 250 $^{\circ}\text{C}$ 沉积的 0.99 以上.

关键词:光学薄膜;聚集密度;一氧化硅;沉积温度

中图分类号:O484.4

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2012)02-0170-3

薄膜聚集密度 p 定义为

$$p = \frac{\text{薄膜中固体部分的体积(即柱体)}}{\text{薄膜的总体积(即柱体+空隙)}} \quad (1)$$

聚集密度的测量通常采用吸附技术,主要有三种方法.

第一种方法是测量吸潮前和完全吸潮后的折射率 n_t 和 n_t^* ,应用方程

$$\begin{cases} n_t = (1-p)n_v + pn_s \\ n_t^* = (1-p)1.33 + pn_s \end{cases} \quad (2)$$

便可得到光学聚集密度

$$p_n = \frac{0.33 + n_t - n_t^*}{0.33} \quad (3)$$

和柱体材料折射率

$$n_s = \frac{(1.33n_t - n_t^*)}{(0.33 + n_t - n_t^*)} \quad (4)$$

式中, n_s 表示柱体的折射率, n_v 表示空隙的折射率,在吸潮前 $n_v = 1$,充分吸潮后被折射率 1.33 的水所填充.

第二种方法是测量薄膜吸潮前后的波长漂移.一个多孔薄膜的集合厚度 d_t 可以表示成两个等效厚度之和,即 $d_t = d_s + d_p$,式中 d_s 和 d_p 分别是膜层固体部分和气孔部分的几何厚度.故聚集密度

$$p_{\Delta\lambda} = \frac{d_s}{d_t} = 1 - \frac{d_p}{d_t} \quad (5)$$

在单层膜中,吸水前后的光学厚度分别是

$$n_t d_t = n_s (d_t - d_p) + d_p \quad (6)$$

0 引言

红外遥感技术的发展越来越成熟^[1-4],其技术指标要求也越来越高.用于光谱选择的光学薄膜的技术指标也相应的提高.而研究光学薄膜材料的特性是提高光学薄膜性能的基础.光学薄膜材料的特性有折射率、吸收系数等光学特性以及聚集密度、应力、附着力、硬度等非光学特性.薄膜材料的特性受到沉积速率、沉积温度、真空度等沉积工艺的影响^[5].其中聚集密度作为薄膜的微结构特性直接影响光学薄膜在环境中的光谱漂移^[6].研究薄膜材料的聚集密度有利于控制光学薄膜的光学稳定性.一氧化硅(SiO)作为中短波红外区域常用的低折射率材料,在光学薄膜中具有广泛的应用.本文主要研究一氧化硅薄膜在不同沉积温度下聚集密度的变化情况,可以选择合适的沉积温度以便满足光学薄膜的光谱稳定性的要求.

1 基本原理

薄膜横断面的微观结构最早由皮尔逊研究,他从电子显微镜照片上得到薄膜呈现柱状加空穴的结构.由于薄膜的这种微观结构特性,薄膜在工作环境中会因为吸附了空气中的水气或者其它气体杂质导致薄膜折射率和光学厚度发生变化,从而发生光谱漂移引起光谱性能不稳定.为了描述薄膜的这种微观结构,引入了聚集密度这个概念^[7].

第一作者:罗海瀚(1984-),男,博士研究生,主要研究方向为薄膜光学与技术. Email: jxndlhh@sina.com

导师(通讯作者):刘定权(1964-),男,研究员,主要研究方向为薄膜光学与技术. Email: dqliu@mail.sitp.ac.cn

收稿日期:2011-09-13;修回日期:2011-10-12

$$n_i^* d_i = n_s (d_i - d_p) + 1.33 d_p \quad (7)$$

两式相减得 $(n_i^* - n_i) d_i = 0.33 d_p$. 于是

$$p_{\Delta\lambda} = 1 - \frac{d_p}{d_i} = 1 - \frac{\Delta\lambda \times n_i}{0.33\lambda} \quad (8)$$

式(8)中, $\Delta\lambda/\lambda = (n_i^* - n_i)/n_i$, λ 表示吸水前膜厚是 $\lambda/4$ 奇数倍膜层所对应的极值反射率波长.

第三种方法是采用石英晶体测频法,通过吸潮前后频率的变化来推算聚集密度.

另外,George Atanassov 等人还提出过一种通过测量真空和空气中的透过率变化的方法来计算聚集密度^[8-9],其表达式为

$$p = 1 - \frac{\ln\left(\frac{T_0}{T}\right)}{\alpha_w d_i} \quad (9)$$

式(9)中 α_w 是水在特定波数的吸收系数, T 是薄膜在空气中的透过率, T_0 是薄膜在真空中的透过率, d_i 是薄膜厚度.

综合考虑以上测量方法,选择通过测量光学厚度的变化来计算聚集密度. 光学厚度定义为 $H = n_i d_i$ 和 $H^* = n_i^* d_i$, 其中, H 是吸潮前的光学厚度, H^* 是吸潮后的光学厚度. 根据式(5)~(8)可得式(10)

$$p_{\Delta\lambda} = 1 - \frac{d_p}{d_i} = 1 - \frac{(n_i^* - n_i)}{0.33} = 1 - \frac{(n_i^* - n_i)n_i d_i}{0.33 n_i d_i} = 1 - \frac{(H^* - H)n_i}{0.33H} \quad (10)$$

于是只要通过测量吸潮前后光学厚度的变化以及吸潮前的折射率就可以算出聚集密度.

2 实验制备与测试

薄膜样品的制备采用成都南光机器有限公司生产的 ZZS800-3/G 型箱式光学镀膜机. 蒸发速率和沉积厚度通过美国 INFICON 公司的 IC/5 deposition controller 的石英晶振仪控制. 石英晶振片上的速率控制为 3 nm/s, 基片上沉积速率由于不同温度的沉积效率, 略有变化, 通过推算基片上实际的沉积速率在 1.2~1.5 nm/s.

基片使用 Si 片, 蒸镀前对基片表面进行清洁处理. 选取常温(基片沉积时的温度大约为 40 °C)、100 °C、150 °C、200 °C、250 °C 五个温度点进行实验. 设定温度稳定两小时后再开始蒸镀. 一氧化硅材料使用钼舟阻蒸蒸镀. 蒸镀时的工作压力由于烘烤温度的升高而降低, 并且随着蒸镀时间的增加而降低. 蒸镀时的工作气压总体在 5×10^{-4} Pa~ 5×10^{-5} Pa. 样品取出后, 立即放进放有干燥剂的密封保鲜盒中, 并尽快进行光谱测量, 尽量避免薄膜吸潮.

本实验薄膜光学厚度的确定通过美国 Perkin-

Elementer 公司生产的 GX 型傅里叶红外光谱仪测试薄膜光谱透过率, 然后再利用光学薄膜设计软件 Film Wizard 进行光学厚度和折射率的拟合.

首先测量刚从真空室取出的样品的光谱透过率曲线, 通过薄膜设计软件拟合出光学厚度和折射率. 然后把样品在相对湿度大于 95% 的潮湿的环境中放置 48 h, 使样品彻底吸潮, 再测试样品的光谱透过率曲线, 并且拟合出吸潮后的光学厚度.

3 实验结果与分析

沉积温度的影响主要表现在蒸发分子在沉积到不同温度的基片时的动能不一样, 从而造成薄膜微结构产生变化, 薄膜聚集密度产生差异. 当温度更高时, 蒸发分子到达基片时的动能较大, 且基片表面活性较好, 膜就较致密, 折射率也会较大. 反之, 沉积温度降低, 达到基片的分子动能减少, 基片表面活性减弱, 膜层致密度减少, 折射率也较小. 表一是在不同沉积温度下的聚集密度测量结果. 一氧化硅薄膜的折射率选取的是室温下波长 2 μm 时的折射率.

表 1 不同沉积温度下的一氧化硅薄膜的光学厚度变化和聚集密度

Table 1 The optical thickness and packing density of SiO thin films on different deposited temperature

No.	Deposited temperature/°C	H / μm	H^* / μm	n / $2 \mu\text{m}$	$H^* - H$	P
1	250	3.654	3.659	1.845	0.005	0.992
2	200	4.223	4.236	1.858	0.013	0.982
3	150	3.508	3.523	1.841	0.015	0.977
4	100	4.293	4.322	1.845	0.029	0.962
5	~40	4.593	4.668	1.847	0.075	0.909

根据表 1 的结果, 本文拟合了聚集密度随沉积温度变化的曲线, 如图 1.

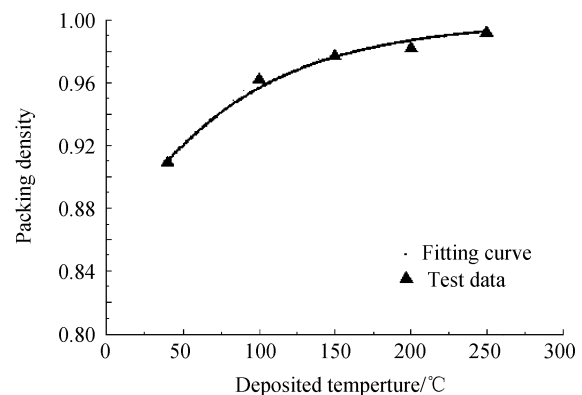


图 1 一氧化硅薄膜的聚集密度随沉积温度的变化曲线
Fig. 1 The packing density of SiO thin films on deposited temperature

从拟合曲线可见, 沉积温度升高, 一氧化硅薄膜的聚集密度也增大. 聚集密度的变化是一条非线性的曲线. 曲线各参量如表 2.

表2 拟合曲线参量
Table 2 The parameter of the fitting curve

A	B	C	D
Equation	$y = y_0 + A * \exp(R_0 * x)$		
Adj. R-Square	0.987 16		
		Value	Standard Error
B	y_0	1	0
B	A	-0.146 2	0.011 61
B	R_0	-0.012 32	0.001 13

实验中发现一氧化硅薄膜的折射率随着沉积温度的变化并不是非常明显,波长 $2 \mu\text{m}$ 处折射率在 1.84 至 1.86 之间,折射率变化在 $\pm 0.54\%$ 。不过在常温下镀制的一氧化硅薄膜充分吸潮后薄膜有脱落现象,薄膜牢固度差.其他样品未有薄膜脱落现象.沉积温度 150°C 以上的聚集密度都在 0.977 以上,皆处于较高的致密度范围.

4 结论

研究表明,一氧化硅薄膜随着沉积温度的提高,聚集密度也更高,折射率也相应的提高.在实际的红外光学薄膜制备中,可以根据需要选择合适的沉积温度.现在通常工艺的沉积温度在 250°C 左右,由于一氧化硅薄膜的致密度在 150°C 时仍接近 0.98,折射率也无明显下降.所以可以根据需要在允许范围内适当降低沉积温度.

参考文献

- [1] WANG Xian-hua, WANG Le-yi, QIAO Yan-li, *et al.* Hyperspectral technology in remote sensing application[J]. *Optoelectronic Technology & Information*, 2001, **14**(6): 7-14.
王先华,王乐意,乔延利,等. 遥感中的高光谱技术及应用[J]. 光电子技术与信息, 2001, **14**(6): 7-14.

- [2] FANG Zheng, WANG Yong-yu, ZHANG Tian-xu. Measurement of emissive spectral fingerprinting for material identity by the fourier transform infrared remote sensing technique[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(s2): 198-201.
方正,王勇俞,张天序. 用傅里叶红外遥感发射光谱测量技术的物质辨识[J]. 光学学报, 2009, **29**(s2): 198-201.
- [3] DU Pei-jun, FNAG Tao, TANG Hong, *et al.* Spectral features extraction in hyperspectral rs data and its application to information processing[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(2): 293-298.
杜培军,方涛,唐宏,等. 高光谱遥感信息中的特征提取与应用研究[J]. 光子学报, 2005, **34**(2): 293-298.
- [4] JIANG Yue-song, LI Xiao-lu, ZHAO Yi-ming, *et al.* Effects of atmospheric scattering on thermal infrared remote sensing of the earth[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(12): 1766-1771.
江月松,李小路,赵一鸣,等. 热红外对地遥感中的大气散射效应[J]. 光学学报, 2006, **26**(12): 1766-1771.
- [5] DUAN Wei-bo, LIU Ding-quan, ZHANG Feng-shan, *et al.* Study on optical properties of two thin film materials in medium-wave infrared band[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(s1): 177-180.
段微波,刘定权,张凤山,等. 两种中波红外薄膜材料的光学特性研究[J]. 光学学报, 2009, **29**(s1): 177-180.
- [6] HAO Dian-zhong, WU Fu-quan, MA Li-li, *et al.* Influence of deposited pressure on refractive index and packing density of ZrO_2 coatings by electron beam evaporation [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(2): 224-227.
郝殿中,吴福全,马丽丽,等. 工作气压对电子束沉积 ZrO_2 薄膜折射率和聚集密度的影响[J]. 光子学报, 2006, **35**(2): 224-227.
- [7] 唐晋发,顾培夫,刘旭,等. 现代光学薄膜技术[M]. 杭州:浙江大学出版社, 2006: 20-160.
- [8] ATNASSOV G, THIELSCH R, POPOV D. Optical properties of TiO_2 , Y_2O_3 and CeO_2 thin films deposited by electron beam evaporation[J]. *Thin Solid Films*, 1993, **223**(2): 288-292.
- [9] CHEN Yu-yun, YEN Liang-yu, HSU Jin-cherng, *et al.* Aluminium oxide optical film fabricated with ion-assisted deposition using sulphur hexafluoride and oxygen working gases[J]. *Optical Review*, 2011, **18**(3): 293-295.

Title Influence of Deposited Temperature on Packing Density of SiO Thin Films

LUO Hai-han^{1,2}, LIU Ding-quan¹, YIN Xin^{1,2}, CAI Yuan¹, ZHANG Li¹

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

(2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Silicon monoxide (SiO) thin films is one of the most commonly used optical film in short-wave and medium-wave infrared. High packing density for enhancing the spectra stability and the quality of the optical thin film elements is extremely important. Used 99.99% purity of the SiO bulk materials, SiO thin films were prepared by molybdenum boat thermal evaporation in 5×10^{-4} Pa vacuum pressure at different deposited temperature, while deposition rate was monitored and demonstrated at $1.2 \sim 1.5$ nm/s by quartz crystal oscillation controller. The thickness of the thin films on silicon substrate is about $2.2 \sim 2.4 \mu\text{m}$. Used the Fourier transform infrared spectrometer to test the spectral characteristics of SiO thin films before and after the thin film suck tide, and according to the wavelength deviation dispersion theory, calculated the packing density. The results show that as the deposition temperature increased, the packing density increased, from 0.91 at room temperature to 0.99 at 250°C .

Key words: Optical thin film; Packing density; Silicon monoxide; Deposited temperature