

文章编号 1004-924X(2013)09-2238-06

# 离子束溅射制备 SiO<sub>2</sub> 薄膜的折射率与应力调整

刘华松, 王利栓, 姜玉刚, 季一勤\*

(天津航技术物理研究所 天津市薄膜光学重点实验室, 天津 300192)

**摘要:** 基于正交试验方法, 系统研究了用离子束溅射法制备 SiO<sub>2</sub> 薄膜其折射率、应力与工艺参数(基板温度、离子束压、离子束流和氧气流量)之间的关联性。使用分光光度计和椭圆偏振仪测量 SiO<sub>2</sub> 薄膜透过率光谱和反射椭偏特性, 利用全光谱反演计算法获得薄膜的折射率, 通过测量基底镀膜前后的表面变形量得到 SiO<sub>2</sub> 薄膜的应力。实验结果表明, 工艺参数对薄膜折射率影响权重从大到小依次为氧气流量、基板温度、离子束流和离子束压, 前三者对折射率影响的可信概率分别为 87.03%、71.98% 和 69.53%; 对 SiO<sub>2</sub> 薄膜应力影响权重从大到小依次为基板温度、离子束压、氧气流量和离子束流, 前三者对应力影响的可信概率分别为 95.62%、48.49% 和 37.88%。得到的结果表明, 制备低折射率 SiO<sub>2</sub> 薄膜应选择高氧气流量、低基板温度和低离子束流; 制备低应力 SiO<sub>2</sub> 薄膜应选择低基板温度和高氧气流量。

**关键词:** SiO<sub>2</sub> 薄膜; 正交实验; 折射率; 应力; 离子束溅射

**中图分类号:** O484.4    **文献标识码:** A    **doi:** 10.3788/OPE.20132109.2238

## Adjustments of refractive index and stress of SiO<sub>2</sub> films prepared by IBS technology

LIU Hua-song, WANG Li-shuan, JIANG Yu-gang, JI Yi-qin\*

(Tianjin Key Laboratory of Optical Thin Film, Tianjin Jinhang

Institute of Technical Physics, Tianjin 300192, China)

\* Corresponding author, E-mail: ji\_yiqin@yahoo.com

**Abstract:** The effects of preparative parameters such as substrate temperature, ion beam voltage, ion beam current and oxygen flow on the refractive index and stress of a SiO<sub>2</sub> thin film were systematically studied by using the orthogonal experiment design method. The transmittance spectrum of SiO<sub>2</sub> thin film was measured by spectrophotometers, and its reflective ellipsometric characteristics were measured by an elliptical polarization instrument. Then, the refractive index and stress of the thin film were obtained by the multiple wavelength curve-fitting method and the elastic deformation of a thin film-substrate system, respectively. The experimental results show that the refractive indexes of SiO<sub>2</sub> thin film affected by preparative parameters with the weights from high to low are in a sequence of oxygen flow, substrate temperature, ion beam current and ion beam voltage and the confidence probability of effects of the first three refractive indexes is 87.03%, 71.98% and 69.53%, respectively. Mo-

**收稿日期:** 2013-04-12; **修订日期:** 2013-05-20.

**基金项目:** 国家自然科学基金重点资助项目(No. 61235011); 国家重大科学仪器专项子项目(No. 2012YQ04016405); 天津市自然科学基金资助项目(No. 12JCQN1001200, No. 13JCYBJC17300)

reover, the stresses of SiO<sub>2</sub> thin film affected by preparative parameters with the weights from high to low are in a sequence of substrate temperature, ion beam current, ion beam voltage and oxygen flow and the confidence probability of effects of the first three stresses is 95.62%, 48.49% and 37.88%, respectively. It suggests that higher oxygen flows, lower substrate temperatures and lower ion beam voltages should be selected for preparing SiO<sub>2</sub> thin films with low refractive indexes and lower substrate temperatures, and higher oxygen flows for preparing SiO<sub>2</sub> thin films with low stresses.

**Key words:** SiO<sub>2</sub> thin film; orthogonal experiment; refractive index; stress; ion beam sputtering

## 1 引言

SiO<sub>2</sub> 薄膜是一种重要的低折射率薄膜材料,具有宽透明区(0.15~8 μm)、低折射率、高硬度、低热膨胀系数、好的电绝缘性,以及耐摩擦、耐酸碱、抗腐蚀等优点,并在光学领域如减反膜、高反膜、分光膜和滤光膜等各类光学元件的多层膜中有着广泛的应用。SiO<sub>2</sub> 薄膜的制备有热蒸发、电子束蒸发、离子辅助、离子束溅射(Ion Beam Sputtering, IBS)、磁控溅射、溶胶-凝胶、等离子体增强化学气相沉积(PECVD)、原子层沉积和热氧化等方式<sup>[1-2]</sup>。其中,离子束溅射沉积技术具有低散射、低吸收、高致密度和热稳定性等优点,已成为目前光学薄膜制备的主流技术之一<sup>[3-4]</sup>。

在光学薄膜应用中,低折射率和低应力特性是两个重要性质<sup>[5-6]</sup>。不同沉积工艺制备的 SiO<sub>2</sub> 薄膜在折射率与应力性能上均有较大的差别,即使采用同一种制备工艺,在不同工艺参数下制备的薄膜性能也存在差异。关于工艺参数对 SiO<sub>2</sub> 薄膜折射率与应力影响的报道较少。本文针对离子束溅射制备的 SiO<sub>2</sub> 薄膜,基于正交实验方法研究了工艺参数与 SiO<sub>2</sub> 薄膜的折射率和应力之间的关系,给出了应力和折射率调整的基本方法,研究结果可指导 SiO<sub>2</sub> 薄膜制备工艺参数的选择及其在多层膜中的应用。

## 2 实验设计与制备方法

### 2.1 薄膜制备方法

SiO<sub>2</sub> 薄膜制备的实验装置如图 1 所示。16 cm 离子源作为主溅射源,12 cm 离子源作为辅助离子源,离子源的射频频率均为 13.56 MHz,16 cm 离子源的离子束压、离子束流可在 300~1 300

V 和 150~650 mA 间调整。在本文的实验中,辅助离子源仅作为清洗基板用。靶材为高纯度的紫外石英靶(Φ360 mm,纯度>99.995%),工作时靶材平面法线与离子束入射方向为 45°;为改善薄膜厚度的均匀性,工件架采用行星转动结构。氧气由外部通入到真空室靶表面,氧气流量可在 0~50 cm<sup>3</sup>/min 间调整,氧气的纯度>99.999%。真空室内设置两支石英灯加热器,温度从室温到 250 °C。沉积前的本底真空度抽取到 3×10<sup>-4</sup> Pa,在薄膜沉积前用 12 cm 辅助源在低电流和低电压条件下(50 mA/350 V)对基板清洗 10 min,可以有效清除基板表面的杂质和增强薄膜-基板表面的附着力。在实验中,单面抛光石英片(Φ25 mm×1 mm)用于薄膜应力的测试,双面抛光熔融石英基板(Φ40 mm×6 mm)用于光谱透过率测试,单抛光熔融石英基板(Φ40 mm×6 mm)用于椭圆偏振参数测试。

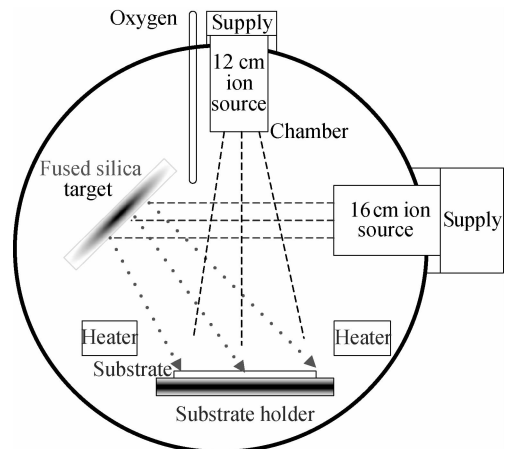


图 1 离子束溅射沉积示意图

Fig. 1 Scheme of triple IBS system

### 2.2 实验设计

在离子束溅射技术中,可调整的工艺参数如基板温度、离子源气体流量、基板旋转速率、氧气

流量、离子束压、离子束流、真空度等。如果考察所有工艺参数对薄膜折射率与应力的影响需要逐一实验,实验次数多且费时。正交实验法<sup>[7]</sup>恰能解决类似的问题,可以在较少的实验次数下全面掌握工艺参数与薄膜性能关系的规律。在实验设计中,将基板温度、离子束压、离子束流和氧气流量作为独立的工艺参数,使用 $L_9(3^4)$ 因素、三水平的正交表进行工艺实验安排,即将 4 个工艺参数作为因素,每个因素下选择 3 个水平,共需完成 9 次实验,实验参数如表 1 所示。

表 1 离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜正交实验

Tab. 1 Orthogonal experiments for SiO<sub>2</sub> films by IBS

Number	Substrate temperature /°C	Ion beam voltage /V	Ion beam current /mA	Oxygen flow /cm <sup>3</sup> · min <sup>-1</sup>	Deposition time /s
1	20	650	300	0	6 500
2	20	950	450	20	4 500
3	20	1 250	600	40	3 000
4	120	650	450	40	6 000
5	120	950	600	0	3 200
6	120	1 250	300	20	6 500
7	200	650	600	20	4 500
8	200	950	300	40	8 000
9	200	1 250	450	0	3 500

### 2.3 薄膜特性测量

光谱测试使用 Lambda 900 分光光度计,该仪器的透过率测量精度为±0.08%,测试时波长为 400~1 200 nm,扫描速度为 150 nm/s,光阑孔径为 2 mm;反射椭圆参数 Psi 和 Delta 的测量使用 J. Woolam 公司 W. VASE32 椭圆偏振仪,测量波长为 400~1 200 nm,数据采样间隔为 2 nm,测量角度分别为 55°和 65°。通过测量得到透过率光谱和反射椭圆谱,将两者作为目标数据,使用 Optilayer 光学薄膜设计软件的 OptiChar 模块进行薄膜的光学常数反演计算<sup>[8]</sup>,继而获得薄膜的折射率、消光系数、物理厚度和折射率非均匀性。通过 ZYGO 干涉仪测量镀膜前后基底表面的变形量,再利用 Stoney 公式计算薄膜应力<sup>[9]</sup>。

### 3 实验结果与分析

9 次正交实验的实验结果如表 2 所示。根据正交实验的分析方法,对表 2 所列的薄膜特性进行正交极差分析、方差分析。分析方法为先确定工艺参数对折射率和应力影响的贡献大小,再分析不同工艺参数对折射率与应力影响的可信概率<sup>[10]</sup>。

表 2 离子束溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜正交实验结果

Tab. 2 Results of orthogonal experiments for SiO<sub>2</sub> thin films by IBS

Number	Refractive index @630 nm	Stress /GPa
1	1.481	-0.396
2	1.466	-0.547
3	1.473	-0.620
4	1.477	-0.807
5	1.491	-0.818
6	1.481	-0.809
7	1.482	-0.926
8	1.471	-0.967
9	1.483	-0.960

通过分析表 2 的极差,可以确定 4 个工艺参数对薄膜折射率与应力影响的主次关系。如图 2 所示,对 SiO<sub>2</sub> 薄膜折射率影响最大的是氧气流量,接下来依次是基板温度、离子束流和离子束压。这样的结果说明 SiO<sub>2</sub> 薄膜在溅射过程中的氧化是影响到折射率的关键,其次基板温度可以有助于改进薄膜的致密度,这两个工艺参数对折射率的贡献接近 70%,因此是控制折射率的关键参数。如图 3 所示,对 SiO<sub>2</sub> 薄膜应力影响最大的是基板温度,然后依次是离子束压、氧气流量和离

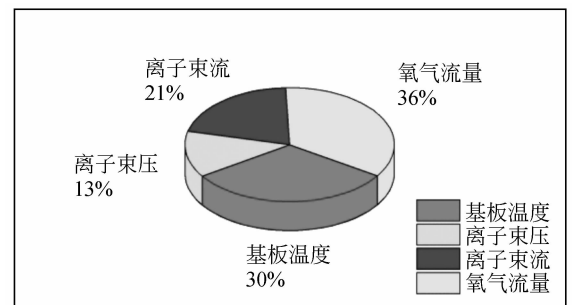


图 2 工艺参数对折射率的影响

Fig. 2 Effect of preparative parameters on refractive indexes of SiO<sub>2</sub> thin films

子束流,可以证明基板加热会导致薄膜热应力的增加,对应力的贡献达到 66%。

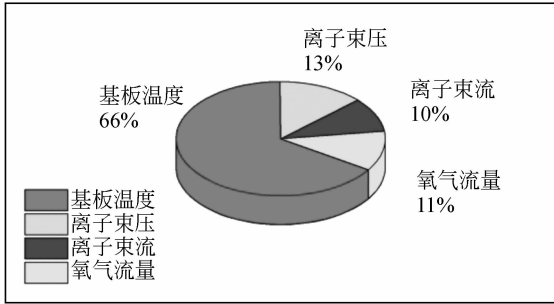


图 3 工艺参数对应力的影响

Fig. 3 Effect of preparative parameters on stresses of SiO<sub>2</sub> of thin films

在同一工艺参数下,将不同工艺水平作为横坐标,将同一工艺水平下出现的试验指标均值作为纵坐标,可得到工艺水平对折射率的影响,如图 4 所示。从图中可以看出,在氧气流量最大和基板温度最低时, SiO<sub>2</sub> 薄膜的折射率最低,而离子束流和离子束压对折射率的影响没有明显的单调变化趋势,不能从图 4 中确定最优的参数值。因此,如果想获得低折射率的 SiO<sub>2</sub> 薄膜,则应按照上述的分析选择工艺参数的水平。

在同一工艺参数下,将不同工艺水平作为横坐标,将同一工艺水平下出现的试验指标均值作为纵坐标,可得到工艺水平对应力的影响,如图 5 所示。

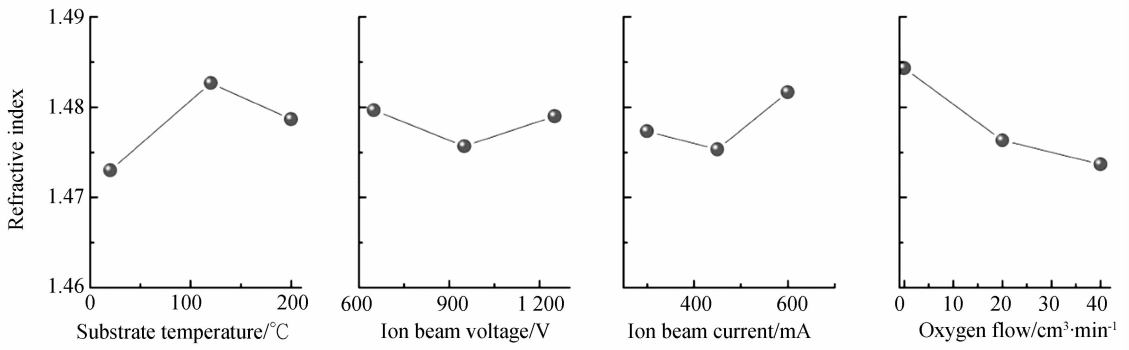


图 4 工艺参数的水平对 SiO<sub>2</sub> 薄膜折射率的影响

Fig. 4 Relation between preparative parameters and refractive index of SiO<sub>2</sub> thin film

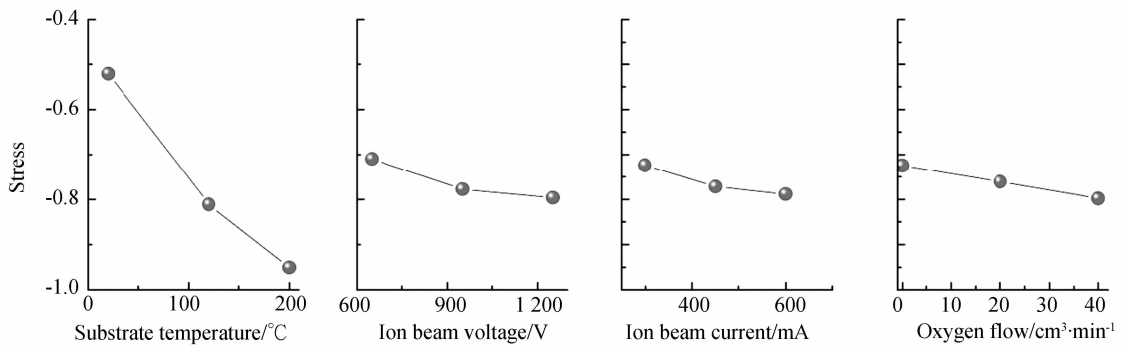


图 5 工艺参数的水平对 SiO<sub>2</sub> 薄膜应力的影响

Fig. 5 Relation between preparative parameters and stress of SiO<sub>2</sub> thin film

从图中可以看出,在基板温度最高、氧气流量最大、离子束流最小、离子束压最小时能够获得低应力的 SiO<sub>2</sub> 薄膜。离子束流对折射率的影响最小,在控制应力上离子束流的选择范围较大。

由上述正交实验结果的直观分析,可以初步

确定工艺参数对折射率与应力影响的主次关系,但是不能区分由实验条件的改变和实验误差所引起的数据波动,因此要对正交表进行方差分析,以定量地给出工艺参数对薄膜折射率与应力影响的主次关系。由于 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交表没有空列,

因此选择一个工艺参数下的最小偏差平方和作为误差平方和,其对应的自由度作为误差平方和的自由度,对此工艺参数对折射率与应力影响的定量关系只能再通过实验研究。 $\text{SiO}_2$ 薄膜的折射率与应力的方差分析结果分别见表 3 和表 4。通过对正交实验结果的方差分析,确定了工艺参数与折射率的定量关系为:氧气流量、基板温度、离

子束流对折射率( $\lambda=630\text{ nm}$ )影响的可信概率分别为 87.03%、71.98%和 69.53%;工艺参数与应力的定量关系为:基板温度、离子束压、氧气流量对应力影响的可信概率分别为 95.62%、48.49%和 37.88%。因此在调整折射率时要优先考虑氧气流量,而调整应力时首先要考虑基板温度。

表 3 正交实验的方差分析(工艺参数对 630 nm 波长折射率的影响)

Tab. 3 Analysis of variance of orthogonal experiments (effects of preparative parameters on refractive index at  $\lambda=630\text{ nm}$ )

方差来源	偏差平方和	自由度	方差估计值	F 值	可信概率	备注
基板温度	$1.42 \times 10^{-4}$	2	$7.08 \times 10^{-5}$	2.568 5	0.719 8	
离子束压	$2.76 \times 10^{-5}$	2	$1.38 \times 10^{-5}$	—	—	误差项
离子束流	$6.29 \times 10^{-5}$	2	$3.14 \times 10^{-5}$	2.282 3	0.695 3	
氧气流量	$1.85 \times 10^{-4}$	2	$9.24 \times 10^{-5}$	6.709 7	0.870 3	

表 4 正交实验的方差分析(工艺参数对应力的影响)

Tab. 4 Analysis of variance of orthogonal experiments (effects of preparative parameters on stress)

方差来源	偏差平方和	自由度	方差估计值	F 值	可信概率	备注
基板温度	0.288 7	2	0.144 4	21.824 2	0.956 2	
离子束压	0.012 5	2	0.006 2	0.941 2	0.484 9	
离子束流	0.006 6	2	—	—	—	误差项
氧气流量	0.008 1	2	0.004 0	0.609 9	0.378 8	

## 4 结 论

本文系统研究了离子束溅射制备  $\text{SiO}_2$  薄膜的工艺参数与薄膜特性之间的关系。研究表明,工艺参数对薄膜折射率影响的权重从大到小依次为氧气流量、基板温度、离子束流和离子束压,前三者对折射率影响的可信概率分别为 87.03%、71.98%和 69.53%,低折射率  $\text{SiO}_2$  薄膜的制备工

艺应选择高氧气流量、低基板温度和低离子束流;工艺参数对  $\text{SiO}_2$  薄膜应力影响的权重从大到小依次为基板温度、离子束压、氧气流量和离子束流,三者对应力影响的可信概率分别为 95.62%、48.49%和 37.88%,低应力的  $\text{SiO}_2$  薄膜的制备工艺应选择低基板温度和高氧气流量。因此在制备低折射率、低应力  $\text{SiO}_2$  薄膜时,应慎重选择基板温度和氧气流量,而离子束压和离子束流对应力和折射率的影响还需要进一步地研究。

## 参考文献:

- [1] PLISKIN W A. Comparison of properties of dielectric films deposited by various methods [J]. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1977, 14(5): 1064-1081.
- [2] KLEMBERG-SAPIEHA J E, OBERSTE-BERGHAUS

- J, MARTINU L, *et al.*. Mechanical characteristics of optical coatings prepared by various techniques: a comparative study [J]. *Appl. Opt.*, 2004, 43 (13): 2670-2679.
- [3] ÇETINÖRGÜ E, BLAOUKAS B, ZABEIDA O, *et al.*. Mechanical and thermoelastic characteristics of

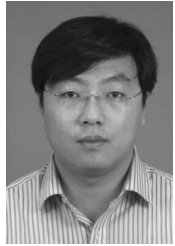
optical thin films deposited by dual ion beam sputtering [J]. *Appl. Opt.*, 2009, 43(23): 4536-4544.

- [4] WEI D T. Ion beam interference coating for ultralow optical loss [J]. *Appl. Opt.*, 1988, 28(14): 2813-2816.
- [5] BROWN J T. Center wavelength shift dependence on substrate coefficient of thermal expansion for optical thin-film interference filters deposited by ion-beam sputtering [J]. *Appl. Opt.*, 2004, 43: 4506-4511.
- [6] KIM S H, HWANGBO C K. Derivation of the center-wavelength shift of narrow bandpass filters under temperature change[J]. *Opt. Express*, 2004, 12: 5636-5639.
- [7] 数学手册编写组. 数学手册[M]. 北京:高等教育出版社,1979:853-858.  
The writing group of handbook of Mathematics.

*Handbook of Mathematics* [M]. Beijing: Higher Education Press, 1979:853-858. (in Chinese)

- [8] WILBRANDT S, STENZEL O, KAISER N, *et al.*. In situ optical characterization and reengineering of interference coatings [J]. *Appl. Opt.*, 2008, 47(13): C49-C54.
- [9] 向鹏, 金春水. Mo/Si 多层膜残余应力的研究[J]. *光学精密工程*, 2003, 11(1): 62-67.  
XIANG P, JIN CH SH. Measurement of residual stress in molybdenum/silicon multilayer coatings [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2003, 11(1): 62-67. (in Chinese)
- [10] 何少华, 文竹青, 姜涛. 试验设计与数据处理 [M]. 长沙:国防科技大学出版社, 2002: 62-92.  
HE SH H, WEN ZH Q, LOU T. *Experiment Design and Data Processing* [M]. Changsha: NUDT Publish House, 2002: 62-92. (in Chinese)

#### 作者简介:



**刘华松**(1980—),男,辽宁阜新人,博士,高级工程师,2002年于哈尔滨工业大学获得学士学位,2005年于中国航天科工集团第三研究院获得硕士学位,2011年于同济大学获得博士学位,主要从事光学薄膜的设计、制备与表征技术,光学薄膜材料物理方面的研究。E-mail: liuhuasong@hotmail.com



**姜玉刚**(1985—),男,安徽霍邱人,博士,工程师,2011年于哈尔滨工业大学获得博士学位,主要从事超低损耗光学薄膜的设计、制备与表征技术的研究。E-mail: jiangyugang9879@gl26.com



**王利栓**(1985—),男,河北邢台人,硕士,工程师,2004年于燕山大学获得学士学位,2011年于中国航天科工集团第三研究院获得硕士学位,主要从事超低损耗光学薄膜的设计、制备与表征技术的研究。E-mail: wanglishuan@hotmail.com



**季一勤**(1965—),男,安徽无为,研究员,1986年毕业于淮北煤炭师范学院,1989年于中国航天科工集团第三研究院获得硕士学位,天津市薄膜光学重点实验室主任,主要从事低损耗光学薄膜的制备、检测技术、红外超硬质光学薄膜、大曲率基底表面薄膜的基础理论与实验等方面的研究。E-mail: ji\_yiqin@yahoo.com