

等离子体辅助镀膜

范卫星 郝尧 卢玉村 陈建国

(四川大学光电科学技术系,成都,610064)

摘要: 本文介绍了等离子体辅助镀膜技术以及相应的高真空等离子体源。这种新型等离子体源属于空心冷阴极结构,工作气压在 $1 \times 10^{-3} \text{Pa} \sim 10^{-1} \text{Pa}$,它的最大优点在于能够直接电离氧化性气体而不烧毁阴极。采用探针法测定了氩等离子体中辅助离子的能量范围在 $50 \sim 80 \text{eV}$ 之间,并在氩气、氧气的等离子体中分别沉积了单层 ZnS 薄膜和 SiO_2 薄膜。实验结果表明,生成的薄膜具有良好的光学和机械性能。

关键词: 薄膜 等离子体 成膜方法 离子辅助成膜

Ion-assisted deposition using a new plasma source

Fan Weixin, Hao Yao, Lu Yucun, Chen Jianguo

(Department of optoelectronics Science and Technology, Sichuan University)

Abstract: The principles of plasma ion-assisted deposition (IAD) and a new high vacuum plasma source are introduced. With a hollow cold cathode discharge, the plasma source can be operated in ambient pressure from $1 \times 10^{-3} \text{Pa}$ to $1 \times 10^{-1} \text{Pa}$, the reactive gas and the nonreactive gas can be used as working gas. The energy of Ar^- in argon plasma, measured with a Langmuir probe, is $50 \sim 80 \text{eV}$, depending on pressure and discharge current density. It has been experimentally confirmed that both the optical properties and mechanical properties of single-layer films of ZnS and SiO_2 prepared in argon plasma and oxygen plasma have been improved considerably as compared to those films obtained with traditional vapor deposition.

Key words: films plasma deposition method ion-assisted deposition

一、引言

提高光学薄膜质量是薄膜技术领域的一个重要课题。对介质薄膜的特性及微观结构的研究表明,传统真空热蒸发技术制备的光学薄膜具有典型的柱状疏松结构^{1,2}。这种柱状结构是真空热蒸发技术制备的光学薄膜器件性能随环境变化而出现不稳定的主要原因³。提高膜料粒子的能量,提高它在基片或膜层表面的迁移率是改善薄膜微观结构,提高填充密度及器件稳

定性的根本所在^[4,5]。

离子辅助镀(IAD)技术是提高薄膜特性的有效手段之一。同真空热蒸镀技术相比,离子辅助镀技术提高了薄膜的填充密度和附着力,并保持了真空热蒸镀技术能够方便、迅速地制备各种薄膜的优点。然而,现在使用的各种离子源,如考夫曼型离子源和冷阴极型离子源,存在离子束辐照面积小,束流不均匀等问题;并且产生的离子能量较高(100~1000eV),会引起膜层和基底的破坏^[6],使薄膜的吸收有显著的提高^[5,7]。许多研究表明,在成膜过程中采用低能离子辅助镀(能量<100eV)可以减小薄膜的吸收^[5],这在制备各种必须承受高能量密度的薄膜场合,如各种抗激光损伤膜中有重要意义。

等离子体辅助镀膜(plasma-IAD)技术是最近才发展起来的一种低能离子辅助镀技术,它利用处于等离子体中的绝缘物体表面产生的“鞘壳”电压来加速等离子体中的正离子,使离子以较低的能量轰击基底或膜层,达到低能离子辅助镀制高质量光学薄膜的目的。

二、等离子体辅助镀膜原理

等离子体辅助镀膜系统是在普通真空热蒸发装置中加装等离子体源构成的,等离子体源是 plasma-IAD 技术的关键。图 1 是等离子体辅助镀膜技术原理简图。气体分子或原子在等离子体源内腔中受电场及磁场的作用,产生潘宁放电,大量电离,形成高密度的等离子体。等离子体源内腔的气压约为 $10^1 \sim 10^2 \text{Pa}$,钟罩内的气压维持在 10^{-2}Pa 量级,由于两者之间的压差及阳极对电子的牵引作用,等离子体从喷嘴冲入钟罩,投向基片,充溢镀膜空间。

等离子体中电子的迁移率高,平均自由程比离子大数倍,因而等离子体中的电子首先附着于绝缘基片上,使基片产生负的壳层电位。壳层电位的大小与等离子体中电子流密度、电子的能量有关。在基片表面,由于负电位对电子的排斥作用,正离子占主导地位。正离子受这个自建电场的加速作用,获得 50~80eV 左右的能量,沿电力线方向入射到基片表面,达到低能离子辅助镀膜的效果。

对 plasma-IAD 技术的成膜过程进行分析,发现 plasma-IAD 技术中存在两种不同的过程,(1)低能离子辅助镀;(2)低能离子镀。低能离子辅助镀已在上面分析过了,不再赘述。低能离子镀是膜料粒子通过与高密度的等离子体相互作用,失去电子成为正离子,在上述自建电场的作用下沉积到基片上。低能离子辅助镀和低能离子镀这两种过程都有助于提高薄膜的光学和机械特性。在 plasma-IAD 技术中,低能离子辅助镀占主导地位。

三、实验及说明

我们在 DMD-450 型镀膜机上安装西南技术物理所研制的高真空等离子体源,见图 1。喷嘴与绝缘基片间距离为 25cm,在 10^{-2}Pa 量级的真空度下电离氩气产生氩等离子体。我们引入

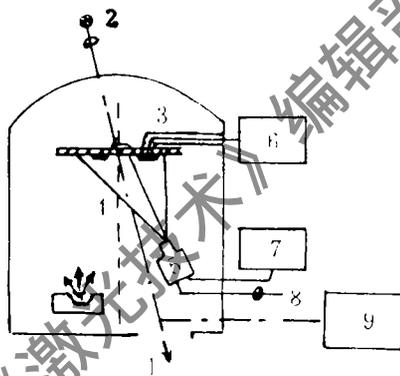


Fig. 1 Schematic diagram of plasma-IAD system

- 1—diffusion pump 2—light source 3—probe 4—plasma 5—plasma source
6—detector 7—power 8—gas inlet
9—monitor system

朗缪尔探针^[8,9],通过改变放电电流或钟罩内的工作气压来测定基片上的负偏压。

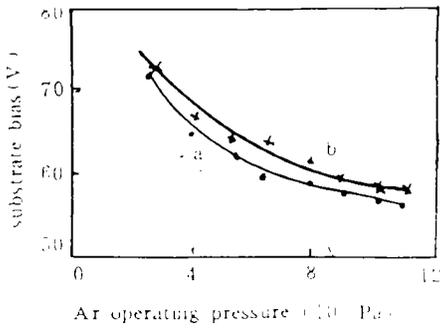


Fig. 2 Plots of substrate bias as a function of operating pressure
a — discharge current 130mA b — discharge current 170mA

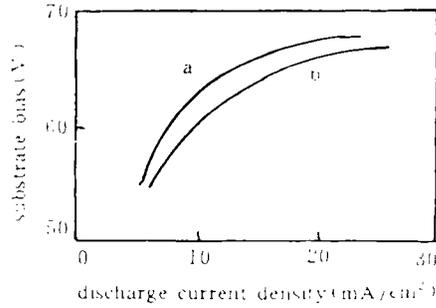


Fig. 3 Plots of substrate bias as a function of discharge current density
a — Ar partial pressure 4×10^{-2} Pa b — Ar partial pressure 5.3×10^{-2} Pa

图2是在相同轰击电流下基片负偏压随工作气压升高而降低的情况。图3是在相同气压下基片负偏压随电子流密度增大而增大,最后出现饱和的情况。等离子体中电子的能量与钟罩内的工作气压有关,电子流密度与总轰击电流有关。随工作气压的升高,电子与气体分子或原子的碰撞频度增大,平均自由程降低。每次碰撞后,电子损失全部的动能,在平均自由程内受电场加速获得的能量减少,即电子的平均动能减少。随电子密度的增高,绝缘基片上的电子积聚密度增大,负偏压增高。根据电性相斥原理,电子必须克服这个负电位才能到达基片。当大部分电子的动能不足以克服这个电势时,基片上的电子积聚密度不再增加,负偏压也不再增加,出现饱和。这说明绝缘基片的负偏压与等离子体中的电子流密度和电子的平均动能有关。另外,随电子流密度的增加,为保持等离子体的电中性,等离子体中正离子的密度也增大。

尽管图2,图3是在氩等离子体中测出的实验数据,但对氧气和空气等都有相同的结论,即在 10^{-2} Pa 量级的真空度下,等离子体中辅助离子的能量在 50~80eV 之间。为了验证这种等离子体源的可靠性,我们在氩气和氧气的等离子体中分别制备了单层 ZnS 薄膜和 SiO₂ 薄膜。

1. ZnS 薄膜

我们分别用真空蒸镀技术和 plasma-IAD 技术在室温基底上制备了单层 ZnS 薄膜样品,实验条件如表 1 所示。

Table 1 Deposition condition comparison of ZnS film

	Ar pressure (Pa)	substrate temperature (C)	deposition rate ($\text{\AA}/\text{s}$)	ion energy (eV)	optical thickness (nd)	ramda (\AA)
vacuum vapor deposition	4×10^{-2}	20	10	/	$6 \times \lambda_0/4$	4750
plasma-IAD	4×10^{-2}	20	10	67	$6 \times \lambda_0/4$	4750

图4是真空蒸发技术和 plasma-IAD 技术制备的 ZnS 样品在 UV-365 型分光光度计上测出的光谱透射率曲线。曲线 b 是 plasma-IAD 样品,放置于空气中 48h,光谱透射率曲线不发生变化;浸没于水中 2h,中心波长只发生 0.5% 的移动。曲线 c 是真空蒸发样品没有受潮前的透

射率曲线,曲线 d 是受潮后的透射率曲线,中心波长向长波端移动。说明 plasma-IAD 样品的膜层填充密度高,对外界变化不敏感,稳定性好。比较曲线 b 和 c,发现在可见光区内,曲线几乎重合,但在透射率极大处,plasma-IAD 样品略大于真空蒸镀样品;在透射率极小处,plasma-IAD 样品略小于真空蒸发样品。说明 plasma-IAD 技术在不影响 ZnS 薄膜于可见光区的光学性能的基础上,可以提高膜层的折射率,甚至降低 ZnS 薄膜的吸收。

为了定性测试 plasma-IAD 技术对成膜的机械特性方面的影响,我们通过砂橡皮擦拭,自来水浸泡,商品胶带纸张等破坏性实验证实 plasma-IAD 技术制备的 ZnS 薄膜在硬度、附着力和抗潮能力等方面都优于传统真空蒸镀法制备的 ZnS 薄膜。

2. SiO₂ 薄膜

表 2 是在熔融石英基底上用常规反应蒸镀法和 plasma-IAD 技术制备 SiO₂ 薄膜样品的实验条件。实验选取的初始膜料是 SiO。它易于与氧发生化学反应,生成硅的高价氧化物沉积在

Table 2 Deposition conditions of preparing SiO₂ film

	oxygen pressure (Pa)	substrate temperature (C)	deposition rate (Å/s)	ion energy (eV)	optical thickness (nd)	ramda (Å)
reactive evaporation	3.4×10^{-2}	20	12	70	$3 \times \lambda_0/4$	5300
plasma-IAD	3.4×10^{-2}	20	12	70	$3 \times \lambda_0/4$	5300

基底上。若 SiO 充分氧化则生成 SiO₂。SiO₂ 薄膜在紫外区有很好的透明性,而 SiO 在波长小于 0.35μm 的紫外部分吸收截止,因而只要比较制备的薄膜样品与熔融石英基底在紫外区的光谱透射率就能知道薄膜样品在化学配比方面的信息^[10]。

图 5 是常规反应蒸镀法制备的样品与 plasma-IAD 技术制备的样品的光谱透射率比较。从图中可以看出,plasma-IAD 技术制备的样品曲线 b 在包括紫外区的很宽的波段内与石英基片的曲线 a 相符合,说明生成的薄膜在化学配比上非常接近 SiO₂。而常规反应蒸镀法制备的样品曲线 c 与曲线 a 有明显差别,说明沉积的薄膜不是 SiO₂,可能是 SiO, SiO₂, Si₂O₃^[11] 的混合物。

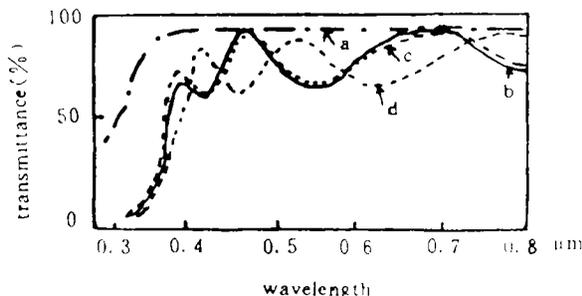


Fig. 4 Spectral transmittance of K9 glass and ZnS film when different methods used
a - K9 glass (---) b - plasma-IAD (—) c - vacuum vapor deposition before exposure to humid air (···) d - vacuum vapor deposition after 48 hours of exposure to humid air (- · - ·)

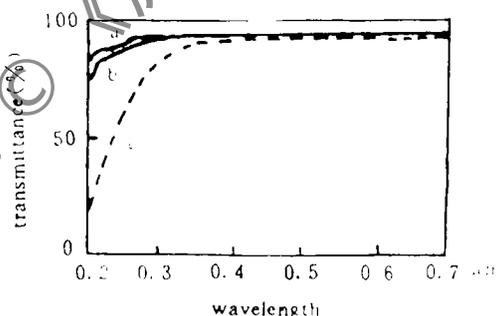


Fig. 5 Spectra transmissions curves of silicon oxide and fused silica
a - fused silica b - SiO₂ film deposited with plasma-IAD (---) c - SiO₂ film deposited in neutral oxygen (···)

四、讨 论

上面两个例子说明,plasma-IAD 技术在很大程度上改善了成膜过程中粒子的能量状态,得到了微观结构致密而均匀的膜层,提高了膜层的光学和机械性能。等离子体中离子辅助沉积的能量适中,既不因为能量太低而导致薄膜的柱状结构,又不因为能量太高而导致基片和膜层的损伤,增加薄膜的吸收。因而 plasma-IAD 技术可应用于诸如抗激光损伤的高功率反射镜,对温度和湿度保持稳定的全介质滤光片等场合。

西南技术物理所研制的高真空等离子体源采用冷阴极结构,对工作气体要求不高,适用范围广,寿命长。特别对于镀制金属氧化物膜,可直接电离生成氧气的高密度等离子体进行辅助沉积,生成化学配比平衡、折射率高的氧化物膜,而不再依靠用氩的等离子体来激活、离化氧气的方法制备金属氧化膜^[12~14]。

由于实验条件所限,我们无法对等离子体中的离子成分、离子流密度、均匀性等参数进行测量,在将来的工作中有必要做进一步的研究。同样,用这种高真空等离子体源镀制折射率交替变化的膜系也在我们的考虑之中。

在此,我们感谢西南技术物理所的周九林研究员和邓廷万高工对本实验的支持和帮助。

参 考 文 献

- 1 Macload H A. Microstructure of optical thin film. Proc SPIE, 1982; 325:21
- 2 Guenther K H, Smith D J, Liao B. Proc SPIE, 1986;678:2
- 3 Pulker H K. Appl Opt. 1979;18(12):1969~1977
- 4 Martin P J, Macload H A, Netterfield R P *et al.* Appl Opt, 1983; 22(1):178~184
- 5 McNeil John R, Barron Alan C, Wilson S R *et al.* Appl Opt, 1984; 23(4):552~559
- 6 McNeil John R, Herrmann Jr W C. J Vacuum Sci & Technol, 1984; (20):324
- 7 Kennemore ■ C M, Gibson U J. Appl Opt, 1984; 23(22):3608~3611
- 8 Hurley R E. Vacuum, 1984, 34(3~4):351~355
- 9 Kazuhiro M, Makoto Y, Hideki T *et al.* Japan J A P, 1991; 30(8A):1830~1835
- 10 Ebert J. Proc SPIE, 1982; 325:29~38
- 11 Ritter E. Opt Acta, 1962; 9(3):197
- 12 Matl K, Klug W, Zoller A. Mater Sci Eng A: Struct Mater Prop, Microstruct process, 1991;A140(7):523~527
- 13 Pfister G, Roess M. L F World, 1991; 27(9): 115~116
- 14 Takehisa S. Rev Sci Instrum, 1991; 62(12):2890~2894

* * *

作者简介:范卫星,男,1970年4月出生。硕士研究生。现从事薄膜光学和技术方面研究工作。

郝 尧,男,1970年11月出生。硕士研究生。现从事薄膜光学和技术方面的研究工作。

收稿日期:1993-08-03