

磁控反应溅射法制备渐变折射率薄膜的模型分析

沈自才^{1,2)†} 邵建达¹⁾ 王英剑¹⁾ 范正修¹⁾

¹⁾中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

²⁾中国科学院研究生院, 北京 100039)

(2004 年 10 月 29 日收到, 2004 年 12 月 9 日收到修改稿)

阐述了磁控反应溅射法制备渐变折射率薄膜的机理, 探讨了磁控反应溅射法制备渐变折射率薄膜的理论模型, 给出了渐变折射率薄膜的折射率与反应气体分压的关系, 在一定的沉积参数下, 由要得到的膜层折射率随膜层几何厚度的变化规律可推导出反应气体分压比随时间的变化规律, 最后以制备折射率线性变化的薄膜为例说明了如何推导得到反应气体分压比随时间的变化规律.

关键词: 渐变折射率, 磁控反应溅射, 模型

PACC: 6855, 8115G, 8110B

1. 引 言

渐变折射率薄膜, 又称为非均匀膜, 其主要特征为沿着膜层表面的法线方向折射率连续变化, 而在垂直于法线的水平方向上折射率保持不变^[1]. 传统光学薄膜是基于分层介质理论模型来设计的, 但是, 由于膜层之间存在界面, 界面的跃变特性及其不稳定性, 使得某些特定的光谱性能很难实现, 且膜层间的界面是形成损伤或性能退化的薄弱环节; 而非均匀膜既消除了膜层间的界面, 又极大地增加了膜系设计的调制度, 因此, 越来越受到科研工作者的重视并得到了应用.

渐变折射率薄膜的研究起步虽然较早, 但是与均匀薄膜相比较, 研究的并不是很多. 其主要原因为制备过程复杂且较难控制. 在应用上, 目前主要是用在减反射膜、太阳能玻璃吸收膜、啁啾介质激光镜^[2,3]和 rugate 滤光片^[4,5]等. 非均匀薄膜的制备方法可以分为三大类: 一是多源共蒸法^[6]; 二是反应沉积法; 三是沉积参数(如沉积温度, 基底温度, 气压)的变化来实现折射率的变化, 但这仅仅带来折射率的微小改变. 目前主要研究的是反应沉积法和多源共蒸法.

磁控反应溅射法是实现渐变折射率薄膜的一种有效的方法. Ershov 和 Pekker^[7]对磁控反应溅射的动力学模型进行了讨论; Seifarth 等^[8]对反应射频磁

控溅射制备 SiO_x 非化学计量比薄膜的唯象模型进行了讨论; 之后 Palmero 等^[9]在前人的基础上, 从溅射模型、等离子体化学模型、电子动力学模型和电磁模型几个方面对其溅射过程中的动力学原理进行了讨论. 但是他们制备薄膜的目的只是为了获得非化学计量比情况下的薄膜的光电性能, 而不是光学性能. 后来, Bartzsch 等^[10]利用了非化学计量比下薄膜的折射率的变化, 制备出了简单的增透膜和 rugate 滤光片, 但是只是从实验上对其摸索, 而没有从原理上对其分析.

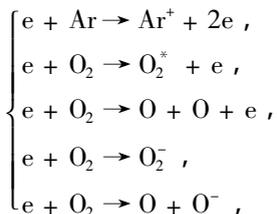
魏合林等^[11]对薄膜的生长动力学过程进行过一些探讨. 本文以 Si 作为溅射靶材, Ar 和 O_2 作为溅射气体和反应气体为例, 在不考虑溅射过程的具体动力学过程的情况下, 对反应磁控溅射法制备折射率逐渐变化的光学薄膜的过程模型进行了分析和讨论, 其目的是在理性分析模型的同时获得感性的认识, 这对制备渐变折射率光学薄膜及其自动化的实现具有重要意义.

2. 磁控反应溅射法制备渐变折射率薄膜的机理

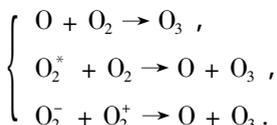
采用单晶 Si 作为溅射靶材, 真空室内的气体为 Ar 和 O_2 , 其中 Ar 作为缓冲气体和溅射气体, O_2 作为参与反应的气体和溅射气体. 在磁控腔内的电弧

†E-mail: zicaishen@163.com cc zicaishen@yahoo.com.cn

作用下, Ar 和 O_2 与电子发生非弹性碰撞后生成离子态且具有较高的活性. 其主要反应有

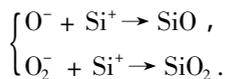


其中 O_2^* 为处于能量较高的活性激发态的粒子. 与此同时在电弧的作用下, 还可能有一些其它反应发生, 如臭氧的生成



由上述分析可以看出氧气并不能全部参与反应, 只有其中一部分活性较高的离子可以参与反应生成化合物. 但是当活性离子相对于溅射出来的 Si 原子足够多时, 将使 Si 完全参与反应生成 SiO_2 .

在电场磁极的作用下, 带电的离子向靶材高速运动, 撞击靶材, 使 Si 以 Si 原子和 Si^+ 离子的形式向基底沉积, 在此过程中, 氧离子与 Si^+ 发生反应, 部分生成 SiO 或者 SiO_2 即



整体的反应表达式可表示为



为了便于理解, 我们将其看作 Si 与 SiO_2 按一定比例混合的混合物.

在磁控反应溅射过程中, 随着 O_2 分压的不同, 与 O^- 发生反应的 Si 的比例也就不同, 整个膜层中的 O 含量就发生变化, x 就逐渐变化, 从而带来折射率的逐渐变化. 只要控制氧分压的逐渐变化, 就可以实现薄膜折射率的逐渐变化, 从而制备出折射率逐渐变化的薄膜. 实验装置原理图参见图 1.

3. 理论模型分析

假设压强 P , 电压 U , 温度 T , 功率 W , 电流 I 为磁控溅射镀膜的较理想参数, 在此参数下, 进入磁控室的气体总流量为 v .

以 Si 作为溅射靶材, Ar 和 O_2 作为溅射气体和反应气体为例, 当所进入的磁控腔的气体全部为 Ar 时, 溅射沉积在基底上的膜层材料为 Si, 假设其沉积

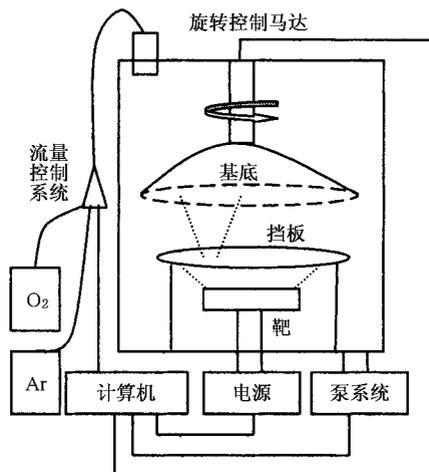


图1 反应磁控溅射装置原理图

速率为 V_1 , 当所进入磁控腔的气体全部为 O_2 时, 溅射沉积在基底上的材料将为 SiO_x , 为了便于理解, 将其看作 Si 与 SiO_2 的混合物. 假设其沉积速率为 V_2 , 其中氧参与反应生成 SiO_2 的比率为 α .

当氧分压比率为 x 时, 总的薄膜的沉积速率近似为

$$V(x) = (1-x)V_1 + xV_2, \quad (1)$$

满足

$$V(x) = \begin{cases} V_1 & x = 0, \\ V_2 & x = 1. \end{cases}$$

假设由氧气溅射出的那部分 Si, 反应生成 SiO_2 的比率为 $\alpha(x)$, 则生成 SiO_2 的部分的沉积速率为

$$V_2'(x) = \alpha(x)xV_2, \quad (2)$$

膜层成分为 Si 的沉积速率为

$$V_1'(x) = (1-x)V_1 + [1-\alpha(x)]xV_2. \quad (3)$$

假设 Si 的折射率为 n_1 , SiO_2 的折射率为 n_2 , 在氧分压为 x 时生成的 Si 的物质的量为 $M_1(x)$, 生成 SiO_2 的物质的量为 $M_2(x)$, 由于只是将 SiO_x 近似看作来 Si 和 SiO_2 的混合物来处理, 因此不用考虑二者的体积大小对薄膜折射率的影响, 所以薄膜的折射率可近似表示为

$$n(x) = n_1 \frac{M_1(x)}{M_1(x) + M_2(x)} + n_2 \frac{M_2(x)}{M_1(x) + M_2(x)}, \quad (4)$$

进一步可表示为

$$n(x) = n_1 \frac{V_1'(x)}{V(x)} + n_2 \frac{V_2'(x)}{V(x)}. \quad (5)$$

将(2)式和(3)式代入得到

$$n(x) = n_1 \frac{(1-x)V_1 + x[1-\alpha(x)]V_2}{(1-x)V_1 + xV_2} + n_2 \frac{x\alpha(x)V_2}{(1-x)V_1 + xV_2}. \quad (6)$$

对其进行化简,得到

$$n(x) = n_1 + \alpha(x) \frac{xV_2(n_2 - n_1)}{(1-x)V_1 + xV_2}. \quad (7)$$

满足临界条件:

1) $x=1$ 时, $n = n_1 + \alpha(x)(n_2 - n_1)$. 此时为纯氧气充入,且溅射出的 Si 并没有完全参与反应生成 SiO_2 的情况

2) $x=0$ 时, $n \approx n_1$, 此时为纯氩气充入的情况, 溅射沉积的薄膜为纯 Si 膜.

下面对 $\alpha(x)$ 进行分析讨论

$\alpha(x)$ 的含义为在氧分压比为 x 时, 氧气溅射出的那部分 Si, 反应生成 SiO_2 的比率.

1) 在 $x=1$ 时, 即全部为氧气存在时, $\alpha(x) \leq 1$. 当氧气活性离子比较多, 足以使溅射出的 Si 全部反应生成 SiO_2 时, $\alpha(x) = 1$, 否则 $\alpha(x) < 1$;

2) 当 $x < 1$ 时, 情况比较复杂, 若氧气溅射出的那部分 Si 不足以全部反应生成 SiO_2 时, $\alpha(x) \leq 1$. 若氧气活性离子比较多, 不但使氧气溅射出的 Si 可以全部反应生成 SiO_2 , 尚可以使一部分 Ar 气溅射出的 Si 反应生成 SiO_2 , 此时 $\alpha(x) > 1$, 具体数值由实验确定.

以上讨论了折射率与氧气分压比的关系. 在实际的制备中, 我们要得到的是折射率 n 随膜层厚度 h 逐渐变化为的渐变折射率薄膜. 若要制备的薄膜的折射率随厚度的变化规律为 $n(h)$, 由 $n(x)$ 可以进一步推导得到氧分压比 x 与厚度 h 的关系 $h(x)$; 又 $h(x) = \int V(x) dt$, 所以可以得到氧分压比 x 随着时间 t 的关系表达式. 简单关系式为

$$\left. \begin{array}{l} n(h) \\ n(x) \end{array} \right\} \rightarrow h(x) \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \Rightarrow x(t). \\ h(x) = \int V(x) dt$$

以下给出一个简单的例子来说明:

假设折射率 n 随着膜层厚度 h 按照线性变化, 如

$$n(h) = n_1 + (n_2 - n_1)h/H, \quad (8)$$

其中 H 为膜层的总厚度.

由于

$$n(x) = n_1 + \alpha(x) \frac{xV_2(n_2 - n_1)}{(1-x)V_1 + xV_2},$$

所以可以推导得到

$$h(x) = \frac{H\alpha(x)xV_2}{(1-x)V_1 + xV_2}. \quad (9)$$

又由于

$$h(x) = \int V(x) dt,$$

$$V(x) = (1-x)V_1 + xV_2,$$

所以有

$$\int [(1-x)V_1 + xV_2] dt = \frac{H\alpha(x)xV_2}{(1-x)V_1 + xV_2}. \quad (10)$$

可以得到

$$[(1-x)V_1 + xV_2] t = \frac{H\alpha(x)xV_2}{(1-x)V_1 + xV_2} \quad (11)$$

进一步整理得到 t 与 x 的关系为

$$t = \frac{H\alpha(x)xV_2}{[(1-x)V_1 + xV_2]^2}. \quad (12)$$

上式是时间 t 与氧分压 x 关系表达式, 当实验得到 $\alpha(x)$ 的表达式后, 即可以进一步得到氧分压 x 随时间 t 的变化关系表达式 $x(t)$.

以上只是以 Si, Ar 和 O_2 为例对利用反应磁控溅射法制备渐变折射率薄膜的模型进行的分析, 并给出了一个简单的例子加以说明. 同理, 可以用相同的模型来分析复杂的情况, 如多种气体参与反应、折射率随膜层厚度的变化比较复杂等等.

4. 讨 论

上面由反应磁控溅射法制备渐变折射率光学薄膜的原理模型进行了分析, 在实际制备过程中, 将需要首先探讨出在理想的制备参数下, 一定反应气体的分压比与实际参与化合反应的反应气体占总反应气体的比率 $\alpha(x)$, 确定出不同气体时溅射靶材得到的薄膜的沉积速率, 由上述模型进一步推导出反应气体分压比的变化随时间的变化规律.

由于折射率的逐渐变化特性, 因而制备过程将是一个非常复杂的控制过程, 因此需要将上述获得的参数输入计算机, 由计算机自动控制来实现渐变折射率薄膜的制备.

上面的讨论只是在理想情况下的情况, 但是在实际制备过程中, 沉积参数的不稳定和计算机自动控制系统的滞后效应将对薄膜的折射率分布带来误

差. 这是在制备过程中需要进一步讨论和解决的问题. 但是上述模型的分析将对磁控反应溅射法制备

渐变折射率薄膜具有指导意义!

- [1] Lin Y C and Lu W Q 1990 *The Principle of Optical films* (Beijing : Science Press) p139 (in Chinese) [林永昌、卢维强 1990 光学薄膜原理(北京 科学出版社) p139]
- [2] Sankur H and Southwell W H 1984 *App. Opt.* **23** 2770
- [3] Szipocs R and Koházi-Kis A 1997 *Appl. Phys. B* **65** 115
- [4] Linkens D A , Abbod M F , Metcalfe J and Nichols B 2001 *ISA Transactions* **40** 3
- [5] Bovard B G 1993 *Appl. Opt.* **32** 5427
- [6] Shen Z C , Wang Y J , Fan Z X and Shao J D 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 295 (in Chinese) [沈自才、王英剑、范正修、邵建达 2005 物理学报 **54** 295]
- [7] Ershov A and Pekker L 1996 *Thin Solid Films* **289** 140
- [8] Seifarth H , Schmidt J U , Grotzschel R and K limenkov M 2001 *Thin Solid Films* **389** 108
- [9] Palmero A , Tomozeiu N , Verdenberg A M *et al* 2004 *Surf. Coat. Technol.* **177-178** 215
- [10] Bartzsch H , Lange S , Frach P and Goedicke K 2004 *Surf. Coat. Technol.* **180-181** 616
- [11] Wei H L , Liu Z L and Yao K L 2000 *Acta. Phys. Sin.* **49** 791 (in Chinese) [魏合林、刘祖黎、姚凯伦 2000 物理学报 **49** 791]

Modeling analysis of gradient-index coatings prepared by reactive magnetron sputtering

Shen Zi-Cai^{1,2}† Shao Jian-Da¹) Wang Ying-Jian¹) Fan Zheng-Xiu¹)

¹*Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 201800 , China)*

²*Graduate School of Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039 , China)*

(Received 29 October 2004 ; revised manuscript received 9 December 2004)

Abstract

The formation mechanism of gradient-index coatings by reactive magnetron sputtering is discussed. A practical modeling of gradient-index coatings is proposed , the relationship between refractive index of coatings and pressure of reactive gas is established. Next , we discussed the changing rule of partial-pressure of reactive gas with time required for obtaining a desired refractive index of gradient coatings under specific deposition conditions. A linear coating is taken as example to illustrate how to get the relationship between partial-pressure of reactive gas and time .

Keywords : gradient-index , reactive magnetron sputtering , modeling

PACC : 6855 , 8115G , 8110B