

Doi:10.3969/j.issn.1003-5060.2012.04.015

SiO₂/TiO₂ 减反膜系的制备和性能测试

王曦雯, 何晓雄, 胡佳宝

(合肥工业大学 电子科学与应用物理学院, 安徽 合肥 230009)

摘要:由于减反射薄膜的性能受制备工艺的影响很大,文章采用 SiO₂ 和 TiO₂ 作为低、高折射率膜料,采用磁控溅射法在玻璃基片上制备了多层减反射膜系,研究了制备工艺对薄膜性能的影响,从理论和实验 2 个方面得出了制备的多层减反射膜系在 450~625 nm 波段具有明显的增透效果,在 520 nm 处有 98% 的透过率。

关键词:减反射薄膜;磁控溅射;制备工艺;薄膜性能

中图分类号:TN305.8 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-5060(2012)04-0496-04

Growth technics and property of SiO₂/TiO₂ anti-reflective coating system

WANG Xi-wen, HE Xiao-xiong, HU Jia-bao

(School of Electronic Science and Applied Physics, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The property of anti-reflective coating is greatly influenced by the growth technics. In this paper, the SiO₂ and TiO₂ were used as coating materials with low and high refractive index respectively. Then the multilayer anti-reflective coating system was deposited on glass by the magnetron sputtering method. The influence of growth parameters on the property of the coatings was studied. The theoretical and experimental results show that the prepared multilayer anti-reflective coating system has a better transmittance in the range of 450—625 nm with a peak beyond 98% at 520 nm.

Key words: anti-reflective coating; magnetron sputtering; growth technics; thin film property

减反射薄膜作为光学薄膜中最重要的一种,就其生产总量来说,超过其他种类的薄膜^[1]。随着科技的发展、新材料的出现以及制造与设计水平的提升,减反射膜的应用领域越来越广泛^[2]。

减反膜的制备方法有真空蒸镀、磁控溅射法、溶胶-凝胶法及化学气相沉积等^[3]。磁控溅射法使用的设备操作方便,成膜均匀,沉积速率高且沉积基材温度低,已发展成为一种广泛应用的镀膜工艺^[4]。

本文首先进行膜系的理论设计与优化,再通过磁控溅射法制备单层薄膜,并进行工艺参数优化,获得能够满足可见光波段宽带减反射的薄膜系统。

1 膜系设计

薄膜材料的选择,与膜系的设计及制备密切相关,必须考虑到实际制备工艺的可行性。就薄

膜材料的光学性质、稳定性考虑,适用的材料并不多。综合考虑透明度、折射率和薄膜应力的因素,选用了 SiO₂ 和 TiO₂ 2 种物质进行减反射膜的设计和镀制。SiO₂ 薄膜具有硬度高、耐磨性好、膜层牢固及结构精细致密等特点,具有光透过率高、散射吸收小和透明区一直延伸到紫外区等良好的光学性能^[5]。它是一种重要的介质膜,可用作绝缘膜、保护膜、钝化膜等,同时又是一种实用的低折射率光学材料,广泛应用于半导体与集成电路、微波、光电子器件以及光学薄膜元件等领域^[6]。TiO₂ 薄膜是一种在可见光区有着高透过率、高折射率,牢固稳定,在可见和近红外区呈透明,在紫外光区有着强烈吸收的光学材料^[7]。它在减反射膜层、多层光学膜层及光波导等方面有着广泛的应用^[8]。

收稿日期:2011-03-24;修回日期:2011-04-18

基金项目:安徽省自然科学基金资助项目(11040606M63);安徽省高校省级自然科学基金重点资助项目(KJ2009A091)

作者简介:王曦雯(1987—),男,安徽阜阳人,合肥工业大学硕士生;

何晓雄(1956—),男,安徽宿松人,合肥工业大学教授,博士生导师。

膜系采用了 SiO₂ 和 TiO₂ 的 4 层减反射优化膜系。经仿真优化,4 层膜结构为: Air/SiO₂ (133 nm)/TiO₂ (241 nm)/SiO₂ (49 nm)/TiO₂ (38 nm)/glass。它不只是某一特定波长的 1/4 波长厚度,而且在经过调整后,可以在整个可见光波段内都具有很高的透过率。

2 减反膜制备

制备实验装置采用沈阳科学仪器有限公司生产的 JGP-560 型超高真空多靶磁控溅射仪。玻璃基片先在丙酮中超声清洗 8 min,去除基片上的有机污染物;然后在无水乙醇中超声清洗 8 min;最后用去离子水超声清洗 8 min。

溅射室本底真空优于 2×10^{-4} Pa,靶基距为 66 mm。制备 SiO₂ 薄膜采用射频磁控溅射法,靶材选用纯度为 99.999% 的 SiO₂ 靶。TiO₂ 薄膜采用直流反应磁控溅射法制备,靶材选用纯度为 99.995% 的 Ti 靶。溅射压强在 0~2 Pa 之间调节,溅射功率为 100 W。

SiO₂ 和 TiO₂ 薄膜折射率 n 与溅射压强 p 的关系曲线如图 1a 所示。TiO₂ 薄膜折射率与 O₂ 体积分数关系,如图 1b 所示。

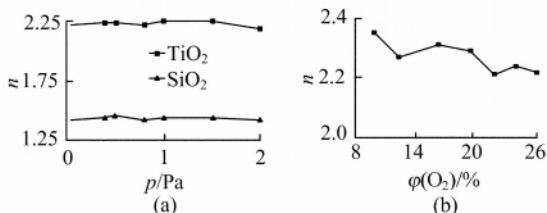


图 1 薄膜折射率与溅射压强、O₂ 体积分数的关系曲线

从图 1a 可以看出,工作气压从 0 增加到 2 Pa 的过程中,SiO₂ 和 TiO₂ 折射率呈现先增大后减小的趋势,但上下变化不大。考虑到沉积速率,最终选定其溅射压强分别为 0.4、0.8 Pa。

在用直流反应磁控溅射法镀制 TiO₂ 薄膜时,要加 Ar 和 O₂ 的混合气体,O₂ 体积分数过低,会影响薄膜的光学性能。为了减少薄膜中的氧缺陷,可增加溅射气体中 O₂ 的体积分数或者用 100% 的 O₂ 作为溅射气体。但是,溅射气体中 O₂ 的体积分数过高,会使靶材氧化中毒、降低溅射效率。为了能够确切地掌握 O₂ 体积分数对 TiO₂ 薄膜折射率的影响规律,除 O₂ 体积分数外,其他沉积工艺参数为:靶基距 66 mm、溅射气压 0.8 Pa、溅射功率 100 W。当通入 O₂ 的体积分数逐渐增大,相当于降低了 Ar 的分压,导致轰击靶材的粒子数目较少,同时部分 O₂ 也被电离,参与靶材的溅射,这样溅射出来的 Ti 减少,而 O₂ 的体积分数增多保证了溅射出来的 Ti 反应越来越充分,最终生成符合化学计量比的 TiO₂ 薄膜。由图 1b 可见,当 O₂ 体积分数达到 16.7% 时,TiO₂ 的折射率能满足薄膜设计的要求。

3 薄膜样品性能研究

对样品进行退火处理,退火炉为 JGP-560 型超高真空多靶磁控溅射仪自带退火炉,保护气氛为 Ar 气,分别在不同温度下退火 2 h。将不同温度退火的 SiO₂ 和 TiO₂ 薄膜样品在 CSPM4000 扫描探针显微镜下检测分析,得到样品的表面形貌,如图 2 和图 3 所示。

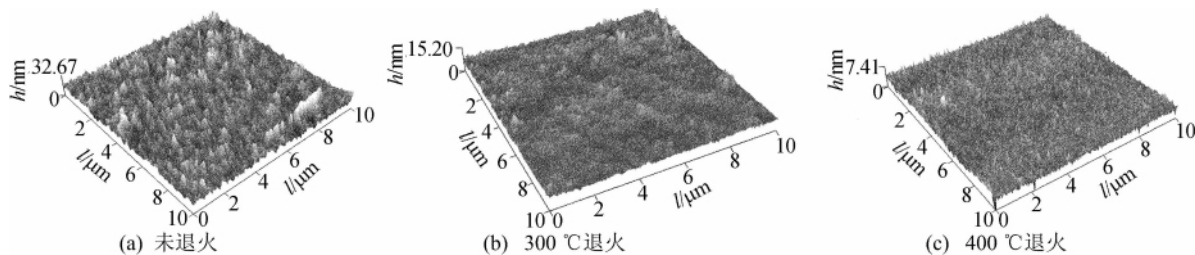


图 2 SiO₂ 薄膜 AFM 表面形貌

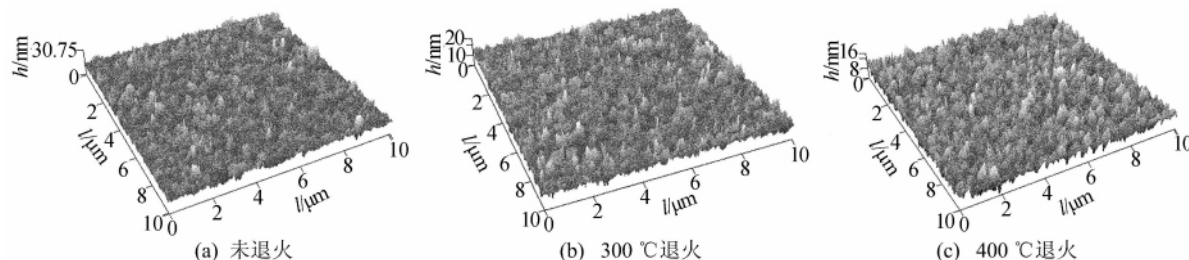


图 3 TiO₂ 薄膜 AFM 表面形貌

从图 2a 可以看出,样品未退火时,薄膜表面具有一定的颗粒起伏,这种不平整结构对光具有一定的散射作用,会影响薄膜的透过率;由图 2b 可见,退火温度为 300 °C 时,薄膜表面较为平整,起伏比基片未退火时少,但仍有一定的区域存在缺陷;由图 2c 可见,退火温度为 400 °C 时,薄膜表面起伏很小,表面比较平坦,不平整结构对透过率的影响较小。由于退火温度未达到 SiO₂ 结晶温度,所以均未有晶体颗粒出现,样品呈现无定型结构。

由图 3a 可见,未退火的 TiO₂ 薄膜为无定型结构,表面的颗粒通常边界模糊,会出现异状凸起,质地不是很均匀。由图 3b 可见,300 °C 退火后,表面有较大的改善,大颗粒变少,起伏也变得较为均匀。由图 3c 可见,400 °C 退火后,表面的形貌较 300 °C 退火更为致密,已有晶粒出现,说明薄膜已开始结晶,晶粒边缘比较清晰,起伏更为均匀。

使用 D/MAX2500VL/PC 型 XRD 衍射仪对未退火、200 °C、300 °C 及 400 °C 退火的 SiO₂/TiO₂ 多层薄膜样品进行了 XRD 分析,如图 4 所示。可以看出,不同温度条件下的 XRD 衍射图谱上,在 $2\theta=24^\circ\sim 25^\circ$ 的地方出现了非晶波包,这是基底玻璃的衍射峰。在 400 °C 退火的衍射图谱上,在 2θ 为 28° 的地方出现了衍射峰,这表明退火温度为 400 °C 时,TiO₂ 薄膜呈锐钛矿结构,说明 TiO₂ 薄膜从无定型到锐钛矿结构的转变温度在 300~400 °C 之间。未退火、200 °C、300 °C,玻璃基片上沉积的 SiO₂ 薄膜和 TiO₂ 薄膜均以无定型形式存在,呈非晶态。这主要是由于退火温度较低,使原子迁移率过低,无法进行充分的有序排列,从而使薄膜呈现出长程无序、短程有序的非晶结构。

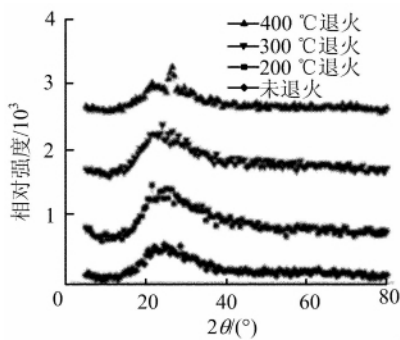


图 4 不同退火温度下薄膜的 XRD 衍射图谱

将未镀膜玻璃片和镀膜后的玻璃片放入 USB-4000(Ocean Optics Inc. USA) 光谱仪中测量,得到它的透过率曲线,如图 5 所示,理论透

率如图 6 所示。

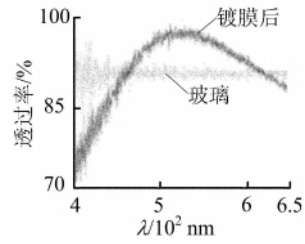


图 5 玻璃镀膜前后的透过率曲线

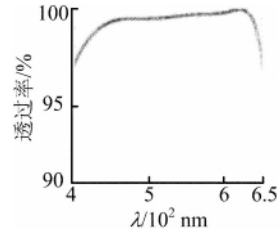


图 6 镀膜后理论透过率曲线

可以看出,在可见光范围内,玻璃的透过率均在 90% 左右。镀膜后,玻璃的透过率在 450~625 nm 有了明显的提高。在波长 520 nm 附近甚至可以达到 98% 的透过率,接近理论透过率。但是在各波长处的透过率有一定的变化,增透范围也变窄了,分析有以下 2 个原因:① 设计假定消光系数为 0,但是各膜层之间以及与基片之间肯定存在一定的吸收,导致与理论上的曲线有一定出入;② 镀膜过程中,膜厚的控制精度不够,可能导致膜厚与设计值有所变化,另外,每层膜的致密性和结构也会大大影响薄膜的光学透过率。

对薄膜样品在 400 °C 下进行整体退火 2 h,测试其透过率,与未退火样品的透过率进行比较,所得透过率曲线如图 7 所示。

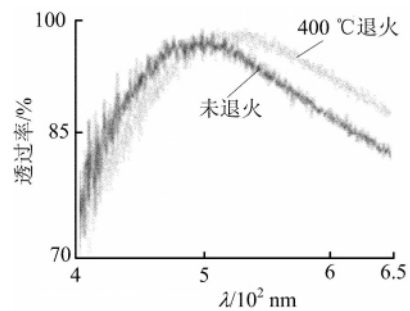


图 7 不同温度退火的减反射薄膜透过率曲线

其中 400 °C 退火后的薄膜样品透过率相对于未退火样品有所提高,而且带宽也大大增加。根
(下转第 551 页)

当 $\beta^* > \theta\beta/2$ 时,随着国外公司生产产量的提高,全球污染排放也会增多。

[参 考 文 献]

- [1] Antweiler W, Copeland B, Taylor S. Is free trade good for the environment? [J]. The American Economic Review, 2001, 91(4): 877-908.
- [2] 傅京燕. 环境规制、要素禀赋与我国贸易模式的实证分析 [J]. 中国人口·资源与环境, 2008(6): 51-55.
- [3] Managi S, Akira H, Tetsuya T. Does trade openness improve environmental quality? [J]. Journal of Environment Economics and Management, 2009, 58(6): 346-363.
- [4] 李 静,程丹润. 基于 DEA-SBM 模型的中国地区环境效率研究 [J]. 合肥工业大学学报:自然科学版, 2009, 32(8): 1208-1211.

- [5] 李怀政. 出口贸易的环境效应实证研究:基于中国主要外向型工业行业的证据 [J]. 国际贸易问题, 2010(3): 80-85.
- [6] Guo Jie, Zou Lele, Wei Yiming. Impact of inter-sectoral trade on national and global CO₂ emissions: an empirical analysis of China and US [J]. Energy Policy, 2010, 38(12): 1389-1397.
- [7] Copeland B, Taylor S. North-south trade and the environment [J]. The Quarterly Journal of Economics, 1994, 109(3): 755-787.
- [8] Copeland B, Taylor S. Trade and transboundary pollution [J]. American Economic Review, 1995, 85(4): 716-737.
- [9] Hamid B, Reza O. Does trade liberalization increase global pollution [J]. Resource and Energy Economics, 2010, 9(4): 1-7.

(责任编辑 张 锴)

(上接第 498 页)

据 AFM 和 XRD 的结果,退火后薄膜的表面起伏变小,结构更为致密,可提高薄膜样品的透过率。

4 结 论

(1) SiO₂ 薄膜和 TiO₂ 薄膜的折射率随着工作气压的变化, SiO₂ 薄膜折射率变化不大,但 TiO₂ 薄膜的折射率则在 2.2~2.3 浮动,要保证符合设计要求的折射率,气压太高太低都不好。另外结合 SiO₂ 薄膜和 TiO₂ 薄膜的沉积速率,确定制备 SiO₂ 薄膜的工作气压为 0.4 Pa,制备 TiO₂ 薄膜的工作气压为 0.8 Pa。由于制备 TiO₂ 薄膜采用的是射频反应磁控溅射,所以要考虑 O₂ 对薄膜折射率的影响,结果表明,当氧气体积分数达到 16.7% 时可获得符合设计的折射率。

(2) AFM、XRD 检测发现,未退火、200 °C、300 °C,玻璃基片上沉积的 SiO₂ 薄膜和 TiO₂ 薄膜均以无定型形式存在,呈非晶态。薄膜退火后表面更为平整,结构更致密,退火温度为 400 °C 时, TiO₂ 薄膜呈现锐钛矿结构。

(3) 透过光谱检测发现,实际制备的多层膜光学性能与理论值有一定差异,原因是制备过程

中膜厚检测系统很难做到精确控制膜厚,较小的厚度差异都能引起薄膜透过率的变化。

[参 考 文 献]

- [1] 田民波. 薄膜技术与薄膜材料 [M]. 北京:清华大学出版社, 2006: 763-887.
- [2] 宋玲玲,何晓雄. 膜系自动设计的优化技术研究 [J]. 合肥工业大学学报:自然科学版, 2006, 29(8): 1045-1048.
- [3] 罗海燕,黄光周,马国欣,等. 减反膜制备工艺及其应用 [J]. 真空电子技术, 2009, 23(3): 23-29.
- [4] 严 晖. 高反膜的高精度镀制研究 [D]. 合肥:合肥工业大学, 2004.
- [5] 王永珍,龚国权,崔敬忠. 二氧化硅薄膜的制备及应用 [J]. 真空与低温, 2003, 9(4): 228-232.
- [6] 冯丽萍. 蓝宝石衬底上 SiO₂ 薄膜的制备工艺与性能研究 [D]. 西安:西北工业大学, 2004.
- [7] Ohno S, Sato D, Kon M, et al. Plasma emission control of reactive sputtering process in mid-Frequency mode with dual cathodes to deposit photocatalytic TiO₂ films [J]. Thin Solid Films, 2003, 445(10): 207-212.
- [8] 赵青南. 溅射法玻璃基 TiO₂ 膜、TiO₂/TiN/TiO₂ 复合膜制备及其结构和性能表征 [D]. 武汉:武汉理工大学, 2004.

(责任编辑 吕 杰)