

光学镀膜材料及其应用

本文在 1976 年二月美国光学学会的光学干涉镀层的专题会议中提出, 讨论了薄膜产生的化学方面和由电介质膜的堆积密度效应。简要地查勘了有用的材料, 评述了现代趋势, 给了某些应用的例子。

I. 导 言

具有特定性能的稳定的电介质膜材料对可靠干涉镀层的工业生产是必要的。有用的镀膜材料应该能生成具有下列性质的介质膜:

- 高透明度;
- 规定折射率;
- 良好附着力和低应力;
- 合理的硬度和良好的化学稳定性;
- 良好的环境性能。

如果我们事先假定真空镀层或溅射应该使用于制备膜层的话, 我们发现由于若干理由, 如在淀积过程中的分解和高解, 不充分的化学和环境稳定性(由于体内性质或薄膜性质引起)和不符合要求的光学性质(吸收、散射、不均匀性)等, 使有用的镀膜材料种类成为有限。

某些有用的镀膜材料已由其它作者⁽¹⁻⁴⁾详细描述, 并最近由 Ritter⁽⁵⁾给了摘要。那里包括了很多描述个别材料的参考文献。因此本篇重点讨论在介质膜中的化学方面, 和介质膜中的堆积密度效应。还包括有用材料的简短概况, 讨论镀膜材料的某些趋向, 和应用的某些例子。

II. 生产介质镀膜中的化学方面

生产光学干涉应用的介质薄膜通常用加

法而不是用减法。减法是用于材料厚板的机械的、化学的或电化学的减薄。

在加法中, 需要一定厚度的膜层是在适当的衬底上由原子的和分子的组分建造起来。生产为干涉镀膜用的电介质薄膜方法包括真空蒸镀、溅射、用浸渍或旋涂法从溶液淀积和化学蒸气淀积。由于真空蒸发是最广泛采用的方法, 本文将限于谈真空淀积法。

A. 分解或离解和重结合

加法要求固态原材料转变为自由原子或分子, 在衬底上又形成原材料的固态薄膜。在真空蒸镀和溅射情况下, 这种转变在淀积过程中发生。大部分无机化合物真空蒸镀或溅射将引起材料的分解, 因为分子间的链比分子内部的链要强, 所以几乎所有化学命名法中称为“酸盐”或“亚酸盐”和很多“一化一”的化合物在加热过程中分解。只有少数以“一化一”命名的简单化合物能蒸发后又凝聚成同样理想配比的膜层。

如果我们看一看元素的周期表, 可以看见这些是从第 VII 和第 VIII 族来的阳离子化合物。

卤化物、特别是氟化物, 蒸发时正常地没有显著分解。一个例外是冰晶石 $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ 在蒸发开始之前它分解成组分 NaF 和 AlF_3 。在蒸发时发生分馏。图 1 显示 NaF 和 AlF_3 的蒸气压力图⁽⁶⁾。从此可以预料, 在冰晶石源较低温度处蒸气相含有比 AlF_3 蒸气较多的 NaF 蒸气。在较高温处 AlF_3 将为占主要地位的品种。

冰晶石源上面的蒸气压强可见图 1。在

冰晶石源的 NaF 和 AlF₃ 的混合物比 NaF 或 AlF₃ 单独蒸发需要较高的温度, 因为蒸气压强的降低之故。

符合于蒸气压强曲线, 用质谱可看到品种出现的顺序 (表 1)^[7]。用电子衍射^[6] 看到提高蒸发温度的下列膜层组合:

NaF

NaF 与 Na₃(AlF₆) 的混合物。

NaF 与 Na(AlF₄) 的混合物。

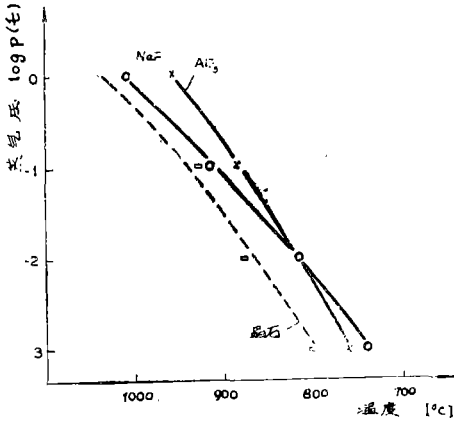


图 1 NaF, AlF₃ 和冰晶石蒸气压强图^[6]。

表 1 碎片电离离子流 (任意单位)

T °C	F ⁺	HF ⁺	Na ⁺	NaF ⁺	AlF ⁺	Na ₂ F ⁺	AlF ₂ ⁺
19	2.4	0.8					
20							
23							
42							
46							
65							
810	2.4	0.8					
830	2.5	2.2	0.1				
860	2.7	3.9	9.0	0.2			1.2
870	2.8	4.7	16.0	0.3			1.8
875	3.5	5.5	45.8	1.3	1.1		19.7
900	3.7	5.5	124.0	3.2	1.7		34.6
935	5.0	5.6	236.1	6.7	3.5		75.8

从这些发现, 可以断定冰晶石薄膜折射率的变化在很大程度上是由于薄膜的不同化学成分所造成。NaF 薄膜折射率是 1.29—1.31, 而 AlF₃ 薄膜是 1.38。报导的冰晶石薄膜折射率通常在 1.28—1.36 范围。Na(AlF₄) 折射率还不知道。

除冰晶石外, 成功地应用了下面的氟化物: MgF₂ (在 550nm 处 n = 1.38), ThF₄ (在

550nm 处 n = 1.51), LaF₃ (在 550nm 处 n = 1.61), PbF₂ (在 350nm 处 n = 1.80)。

某些氧化物, 例如亚氧化物 SiO, GeO, SnO, PbO 和氧化物 BeO, MgO, B₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, Sb₂O₅, WO₃ 等, 假定用了适当的方法避免与坩埚起反应 (例如把 Al₂O₃ 和 SiO₂ 用电子束蒸发) 的话, 蒸发时也没有显著的分解。

其它氧化物的分解, 在镀膜凝聚时显示出强烈的重新氧化的趋势, 因此如果真空室里留有足够的氧时理想化学成分比的薄膜可以获得 (例如 ZrO₂, CeO₂)。亚氧化物可用反应性蒸发氧化成较高级氧化物⁽⁸⁻¹⁰⁾ (例如 SiO 变为 Si₂O₃ 或 SiO₂, TiO 变为 TiO₂)。因为金属氧化物的介质镀层的淀积将在另文中谈⁽¹¹⁾, 在这里不详细讲。射频溅射和反应性溅射为氧化物薄膜的制备也是有用的方法⁽¹²⁾。图 2 表示用 ZrO₂, HfO₂ 和 Sc₂O₃ 的 0.25nm 厚膜层的紫外透射曲线作为例子⁽¹³⁾。这种膜层是用金属的反应性溅射制备的。

最常用的氧化物是 SiO₂, Si₂O₃, SiO, Al₂O₃, ZrO₂ 和 CeO₂ 和其它稀土氧化物和 TiO₂。

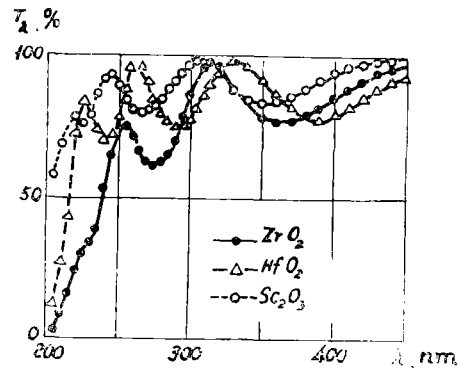


图 2 0.25nm 厚的 ZrO₂, HfO₂ 和 Sc₂O₃ 薄膜的透射率⁽¹³⁾

硫化物显示突出的分解趋势, 但也显示出在凝聚时重新化合。例如 ZnS 在蒸发时完全分解⁽¹⁴⁾ (表 II)⁽⁷⁾, 但还是获得接近理想配比的膜层, 原因是 Zn 和 S 的重新化合。在膜层凝聚时这反应发生于衬底表面。首先

锌和硫被吸收在衬底表面上，然后它们在被吸收态中起反应。这种反应要使 Zn 和 S 都大为增加黏附能力，否则 Zn 和 S 可以再退吸。这说明提高衬底温度强烈地降低 ZnS 的黏附系数⁽¹⁵⁾ (图 3)。实际上我们看到的是 Zn 的黏附系数。对 ZnSe 和 ZnTe 近来发表了同样结果⁽¹⁶⁾。在碰撞率 1 nm/时 凝聚作用在 ZnSe 情况下到 445℃ 时便停止，在 ZnTe 情况下到 420℃ 时便停止。因此很显然，同样或类似的机理适用于硒化物、碲化物和其 它硫化物。但在 CdS, Sb₂S₃, ZnTe 和其 它类似化合物的情况下，理想配比并不象 ZnS 那样容易达到，因为涉及元素的较高黏附系数的关系。这样例如 PbTe，建议用闪光蒸发⁽¹⁷⁾。

表 II 碎片的电离离子流 (任意单位)

T °C	Zn ⁺⁺		64Zn ⁺		32+33S ₂ ⁺		66Zn ⁺		67Zn ⁺		68Zn ⁺		33+36S ₂ ⁺		70Zn ⁺	
	32	33	34	36	64	65	66	67	68	69	70	33+34S ₂ ⁺	34S ₂ ⁺	34+36S ₂ ⁺	70	
800	10.5	0.1	0.5		3.0		0.03				0.1					
850	39.0	0.4	1.9		2.0		0.02				0.08					
860	41.5	0.42	2.0		4.1		0.91	0.1		0.40					0.02	

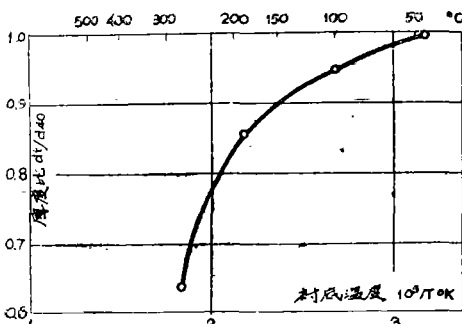


图 3 ZnS 镀膜的厚度比淀积在衬底上温度各为, t (15) 厚度比在对 40℃ 的厚度测定。

Ⅲ族元素有低蒸气压而 V 族元素的蒸气压达 10⁻² 托。所以在这温度范围内蒸气包含占优势的 V 族分子和只有几个金属原子。

闪光蒸发⁽²¹⁻²³⁾ 或组分的分别蒸发 (三温法)⁽²⁴⁾ 改进了这种情况，获得所需要的化合物。为了例示这工艺的高级状态，

由于 ZnS 和其它有关化合物，由元素形成薄膜发生于衬底表面，即使在室温淀积其堆积密度也非常高。还有在 ZnS 和 ZnSe 中观察到的压缩应力可能是由于这生长机理所造成⁽¹⁸⁾。

这组化合物的有用的材料是 ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe, PbTe 和某些硫化物玻璃 (As₂S₃, Ge₂₈Sb₁₂Se₆₀, Ge₃₃As₁₂Se₅₅)⁽⁴⁰⁾。

氮化物用反应过程 (在电离氮内蒸发) 制备，例如 SiON (参考 19)，或溅射制备，例如 Si₃N₄ (参考 20) 或 AlN。用 Si₃N₄ 作为 Si 和 Ge 在红外区的消反射镀层。

其它 III-V 化合物例如熟知的半导体完全分解形成 III 族元素液体和 V 族蒸气 (P, As, Sb)。这是因为在 700—900℃ 范围内，

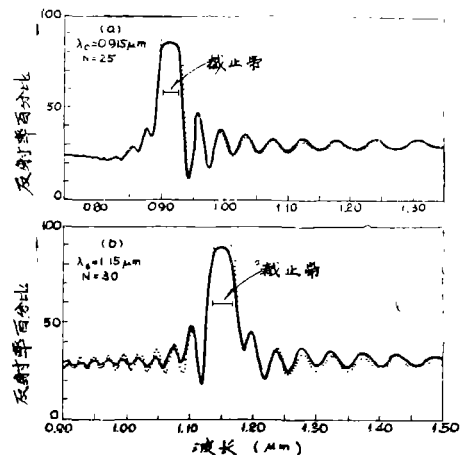


图 4 GaAs-Al_{0.3}Ga_{0.7} 作为波堆垛的反射率。(25)

图 4 给出了 Van der Ziel 和 Ilegems 的结果。他们采用了分子束外延法机理，用三温度法来生长 GaAs 和 Al_{0.3}Ga_{0.7}As 的多层电介质四分之一波长堆垛膜。图 4 显示

两个这种多层镀膜的反射谱。由于折射率差在 $0.915\mu\text{m}$ 只是0.21, 在 $1.115\mu\text{m}$ 是0.169, 所以反射带宽是很窄的。

B. 混合物

混合物, 象玻璃, 可以用电子束蒸发淀积(例 Schott 玻璃 B229) 或用溅射法。其它混合物可用同一舟皿同时蒸发来制备。只要蒸气压足够地接近、并在蒸发时没有不需要的反应出现(例如 ZnS-CeF_3)⁽²⁶⁾。

如果组分的蒸气压相差太大, 多源蒸发或闪光蒸发对制备混合膜层可能有用(例陶瓷金属膜层)。

C. 有机膜

近来, 在光学应用上, 人们对采用有机膜层很感兴趣, 例如集成光学中的光束波导或光学元件用的保护镀膜⁽²⁷⁻²⁹⁾。它们在干涉镀膜中的应用仅仅是开始^(28,30)。例如图5显示碘化铯窗上的CTFE(聚氯三氟

乙稀)的膜层。镀层起防潮的作用,(曝露在相对湿度88.8%744小时), 并有消反射效应⁽²⁸⁾。Wydeven和Kuback⁽³⁰⁾用过氟丁烷-2作为PMMA(聚甲烷二烷丙烯酸)衬底上的有效单层消反射镀层。他们认为有下述优点:

- 衬底两面可以同时镀层;
- 在曲面和平面衬底上可得均匀镀层;
- 这是低温过程;
- 需要短淀积时间。

到现在为止四氟乙烯^(28,29), 聚氯三氯乙烯⁽²⁸⁾, 过氟丁烷-2⁽³⁰⁾, 乙烯基三甲基硅烷和六甲基二硅氧烷⁽²⁷⁾已经被淀积成薄膜。

用于这些有机膜层淀积的方法是射频二极管溅射⁽²⁸⁾和等离子聚合^(27,29,30)。

D. 淀积法和薄膜材料的概况

表 III 淀 积 技 术

材 料	单 舟 皿	多舟皿	闪光蒸发	电 子 束	溅 射
氧化物	+			+	+ 射频 (反应性的)
氧化物	+			+	+ 射频或反应性
	(反应? 分解?)			(分解的)	
	(反应性!)			(反应性的!)	
硫化物和其它 II-IV	+	+	+		
IV-VI 化合物	(重新化合?)				
氮化物	+			+	+ 反应性或射频。
	(反应性的)			(反应性)	+
其它 III-V 化合物		+	+		+ 射频
波动		+	+	+	+ 射频
混合物	+	+	+	+	+ 射频或辉光放电联合作用
有机膜					用

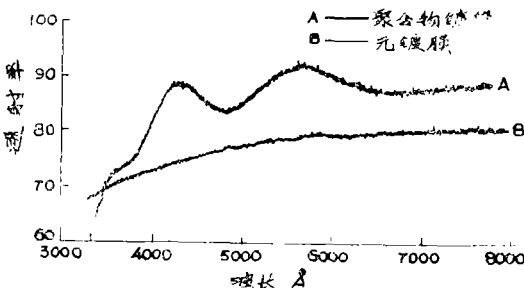


图 5 在CsI窗口上CTFE镀层的透射率

表 III 概述用的各类薄膜材料, 并列制备出制备方法。

图 6 给出用于光学镀膜生产的介质材料的概述。图内指示出折射率和透明度范围⁽²⁾。可以看到缺乏紫外高折射率材料, 缺乏 $10\mu\text{m}$ 以外的红外的低折射率材料。

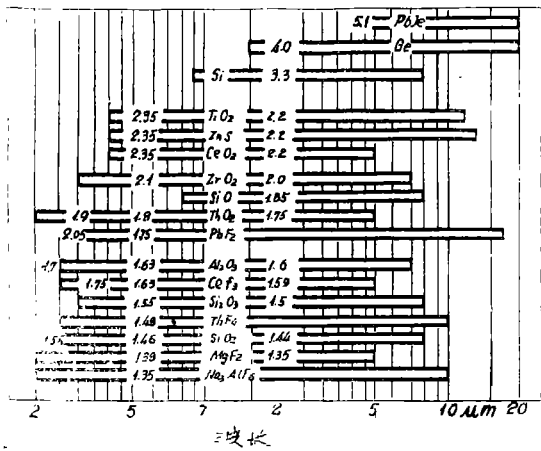


图6 电介质镀膜材料具有的折射率和高透明范围⁽²⁾。

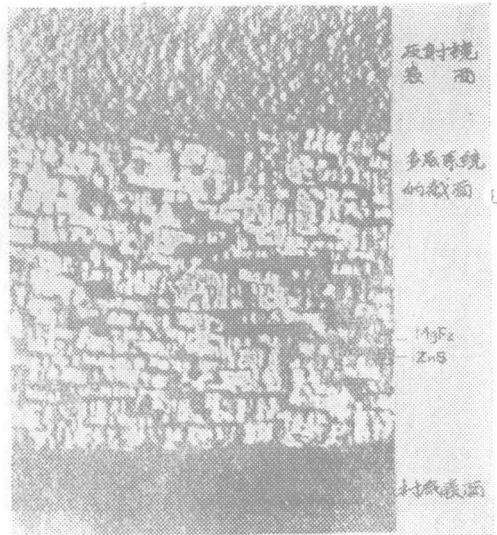


图8 由二十三个四分之一波长层($ZnSi, MgF_2$)组成的激光反射镜截面的电子微观图⁽³⁴⁾

III. 堆积密度效应

A. 电介质薄膜结构的一般说明

如果电介质膜是晶体的话，它们往往显示出柱状生长结构。膜层截面的电子显微图揭示生长结构的有趣细节⁽⁸¹⁻⁸⁴⁾。图7—11表示 TiO_2 膜层和 $ZnS-MgF_2$, $ZnS-ThF_4$, TiO_2-SiO_2 -, TiO_2-SiO_2 , $Al_2O_3-SiO_2$ 组合的多层膜的电显微图。从这些显微图可以获得晶体直径，镀膜密度等等数据⁽⁸⁸⁻⁸⁵⁾。因此像这类的探讨对理解堆积密度效应是有价值的，它们给出模型计算法的数据^(86, 48.50)。

B. 定义和重要性

堆积密度的定义是薄膜密度(ρ_f)与大块材料密度(ρ_m)之比： $p = (\rho_f)/(\rho_m)$ 。降低堆积密度可能是有几种原因导致：结构影响；薄膜内气体的组合进去；或气相的成团。降低的堆积密度可影响下列薄膜性质：

- (1) 折射率；
- (2) 几何和光学厚度的均匀性；
- (3) 硬度；

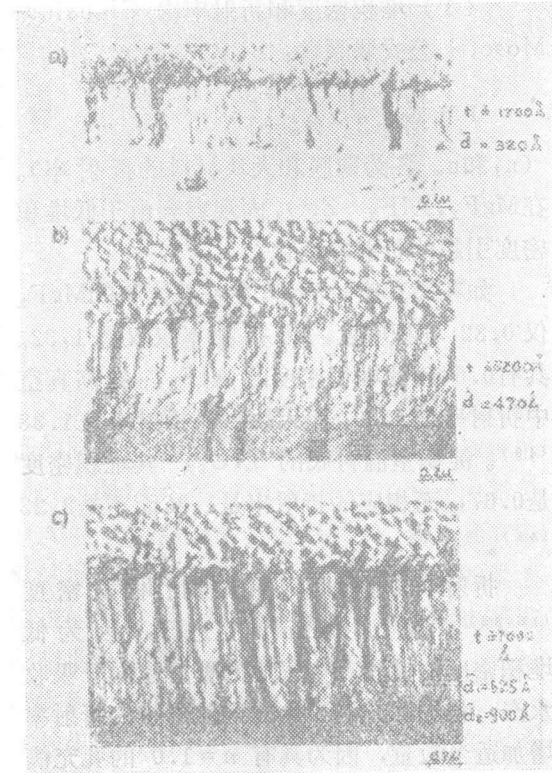


图7 不同厚度 t 的 TiO_2 镀层截面的电子显微图和平均直径 d 衬度温度 $350^\circ C$ ⁽⁸⁸⁾

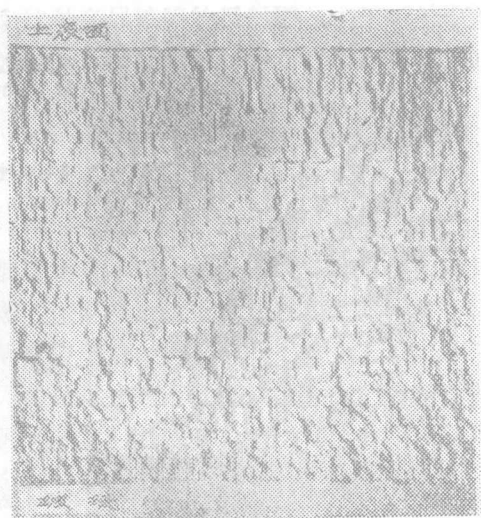


图9 包括多个四分之一波长层 (ZnS ThF₄) 的激光反射镜截面的电子显微图 (32)

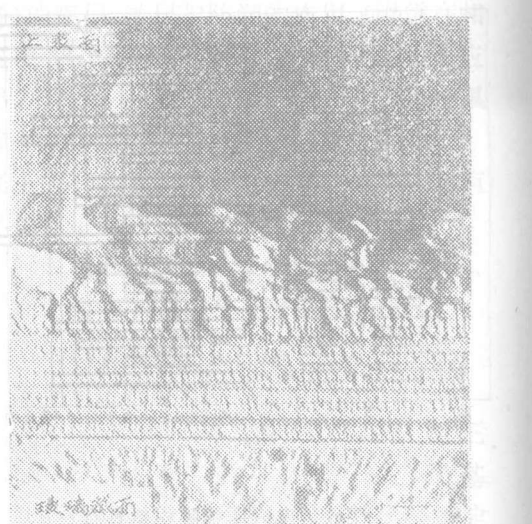


图11 Al₂O₃-SiO₂十七层四分之一波长堆垛的截面电子显微图 (33)

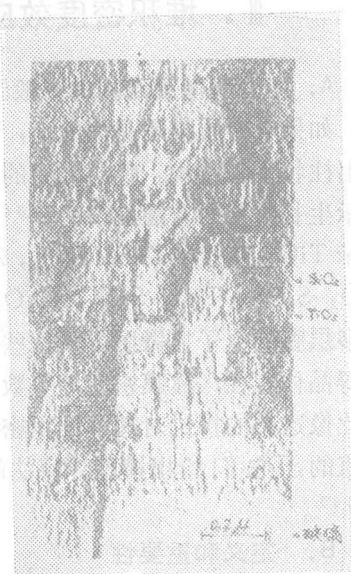


图10 含有 Tl₂O₂-SiO₂ 四分之一波长堆垛 (部分接近衬底) 的激光反射镜截面的电子显微图 (34)

(1) 堆积密度和折射率由 Clausius-Mosotti 公式联系着:

$$p = \frac{n_f^2 - 1}{n_f^2 + 2} \cdot \frac{n_m^2 + 2}{n_m^2 - 1};$$

(n_f 和 n_m 各为薄膜和大块材料的折射率)。在 MgF₂, AlF₃, ZrO₂ 内观察到由于低堆积密度引起的折射率变化。

如在高真空时测量, 在室温淀积的 MgF₂ 仅 0.82 堆积密度, 其折射率仅仅是 1.32。具有 0.64 较低堆积密度的 AlF₃, 在高真空中折射率是 1.23, 而大块材料折射率是 1.38 (40)。淀积室温衬底的 ZrO₂, 其堆积密度是 0.67, 而相应的折射率是 1.82 而不是 2.23 (41)。

折射率的测量可以用来探讨堆积密度 (15.88), 测量必须在高真空进行, 因为低堆积密度的镀膜在空气中的曝露趋向于吸收水汽, 将细孔充满了水。这使薄膜的折射率增加适当数量, 因为具有 $n=1.0$ 的孔充满了具有 $n=1.33$ 的水。图12显示出冰晶石膜在真空中的反射率, 后进入空气的反射率和含饱和水汽的反射率 (42)。

(2) 因为光学厚度 nd 与折射率直接

- (4) 应力;
- (5) 化学稳定性;
- (6) 热稳定性。

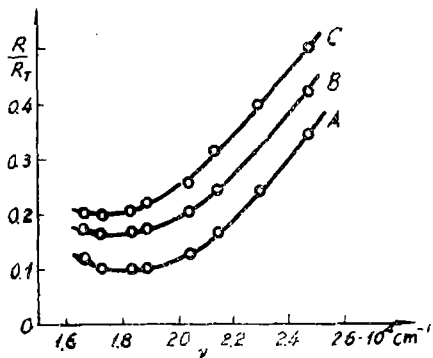


图12 冰晶石的反射率, A在真空中, B进入空气后, C含饱和的水汽 (42)

有关, 薄膜的光学厚度假如环境变化时, 随着其堆积密度的降低也将呈现出变化。这已被证明, 例如Hivaga 等用一个快速扫描光谱仪⁽⁴¹⁾, Koch 测出法布里—珀罗干涉滤波器峰值的位移⁽⁴⁸⁾

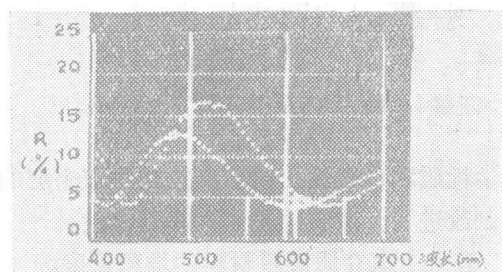


图13 一个 $5/4\lambda$ 的 ZrO_2 镀膜的光谱特征照相: 下面曲线在真空中; 上面曲线经放入空气后 (41)

图13 是一个 $5/4\lambda$ 的 ZrO_2 膜层光谱特征的照片, 光谱是在真空中和空气中测得的⁽⁴¹⁾。图14显示一个法布里—珀罗滤波器带有 MgF_2 隔离物的光谱图⁽⁴⁸⁾。因为具有降低的堆积密度的膜、比具有同样质量的紧密膜占较大体积, 所以膜层的几何厚度也是堆积密度的函数。如果同样数量的 MgF_2 同时蒸发到一个室温衬底和在 $365^\circ C$ 的衬底上, 在加温的衬底上的膜层的几何厚度比在室温的衬底上的膜层低11% (15)。

膜层的均匀性, 特别是折射率的均匀性, 也会受降低的堆积密度和以后吸收水所干扰。

(3—6) 膜层的硬度、应力、化学和热稳定性都可受堆积密度的影响。大家知道如果衬底在薄膜淀积过程中或以后进行加热来保证高堆积密度, 那么可以得到硬的化学稳定的 MgF_2 膜层。在真空室内放入空气经常观察, 可看到膜层应力的变化往往是由于低堆积密度膜层吸收水汽所致。

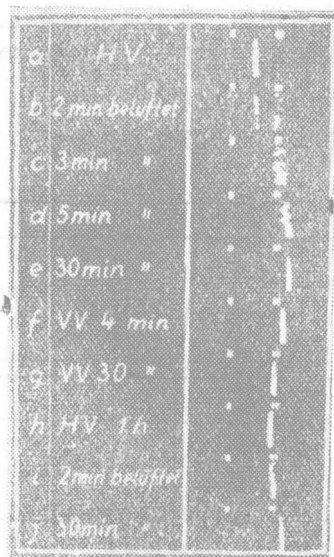


图14 用 MgF_2 隔离物的干涉滤波器的光谱图: a在真空中; b—e经2', 3', 5', 和30分钟暴露在空气中; f, g各经初真空4分钟和30分钟; 经1分钟高真空抽气; i, j经对空气暴露2和30分钟 (43)

C. 堆积密度的探讨

探讨堆积密度可用下面的方法:

1. 观察暴露空气后光学厚度的位移。

上面已经讨论过关于法布里—珀罗滤波器 (MgF_2) 峰值的位移^(87, 48), 和迅速扫描光谱光度计 ($MgF_2, ZrO_2, Al_2O_3, ZnS$)⁽⁴¹⁾。由Van Heel和Van Vonno对 MgF_2, SiO 和 ZnS ⁽⁴⁴⁾。采用另一方法, 即衍射图样。

2. 在真空和在空气中折射率的测量。

这方法也已讨论过。此法用于冰晶石, $MgF_2, CaF_2, ThF_4, PbF_2, SbF_2, Sb_2O_3, ZnS$ 和 $ZnSe$ ^(16, 45)。单层膜和多层结合膜都被测定过。

3. 石英晶体振荡器的质量增大

前面已提过多孔性膜如暴露于水蒸气中就能吸收水汽。质谱度和光谱光度的研究证明在膜层淀积过程中吸收已发生。

如果石英晶体振荡器用多孔膜镀敷，它在进空气后显示频率位移，由于水汽的吸收所导致(图15)⁽¹⁵⁾。和光学测量情况一样，可找到一个可逆和一个不可逆的变化。可用频率变化计算堆积密度。此法曾用于MgF₂，冰晶石，ZnS，和其它材料。

4. 对3μm的水吸收带的观察

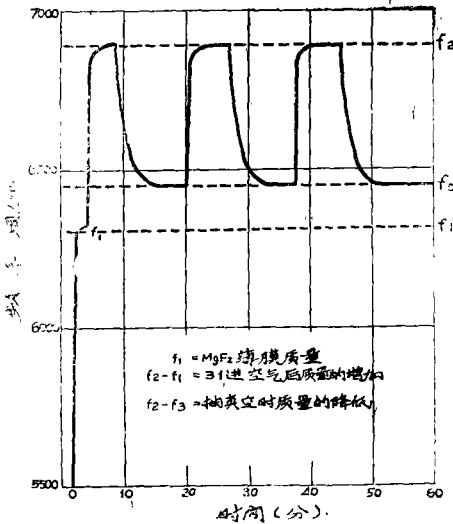


图15 MgF₂薄膜暴露在空气过程中，石英晶体薄膜监控器的频率变化。衬底温度25℃ (15)

这吸收带可用作水吸收的定性检查，与堆积密度有关。由Bradford等发展的灵敏方法⁽⁴⁶⁾，是以镀有电介质膜的Al反射镜反射率测量为根据的。举例来说，图16显示MgO和SiO₂的性能。MgF₂性能如同SiO₂；ZnS, Al₂O₃和SiO性能如同MgO。

5. 吸收等温线的测量

用石英晶体振荡器的方法或用膜层折射率变化的方法可得到吸收等温线⁽⁴⁷⁾。全吸收等温线的测量除了提供堆积密度外，还可计算细孔尺度，细孔的大小分布。近来做了MgF₂，冰晶石和ZnS的等温线测量^(48,50)

D. 介质膜材料的堆积密度

表VI列出若干电介质膜材料的堆积密度。探讨最好的材料是MgF₂，图17—19给出这材料的堆积密度和有关效应^(38,39)。它们说明只是一种材料的情况就是那样复杂。

IV. 结 论

电介质镀层材料的选择受淀积过程的化学问题以及材料的其它特性所限制。很多材料在成膜状态其堆积密度减低，影响膜层的

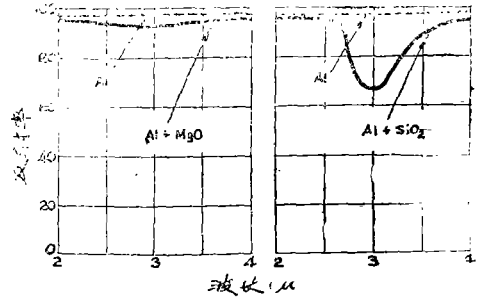


图16 Al加镀MgO和SiO₂ (对3μm膜厚λ/4)的反射镜

光学性质和稳定性。淀积参数和堆积密度的控制改进了介质膜的复制性和可靠性。

表VI 电介质镀膜材料的堆积密度 ρ

材 料	ρ 在 T (°C)		参考文献
Na ₃ (AlF ₆)	0.88(30)	0.92(190)	51
MgF ₂	0.72(30)	0.96(300)	39
CaF ₂	0.57(30)		45
AlF ₃	0.64(30)		40
LaF ₃	0.80(30)		50
NdF ₃	0.80(30)		51
CeF ₃	0.80(30)		31
PbF ₂	0.91(30)		15
SiO ₂	0.90(30)	0.98(150)	52
Al ₂ O ₃	1.00(30)	1.00(300)	41
ZrO ₂	0.67(30)	0.82(300)	41
ZnS	1.00(30)		41
ZnSe	1.00(30)		43

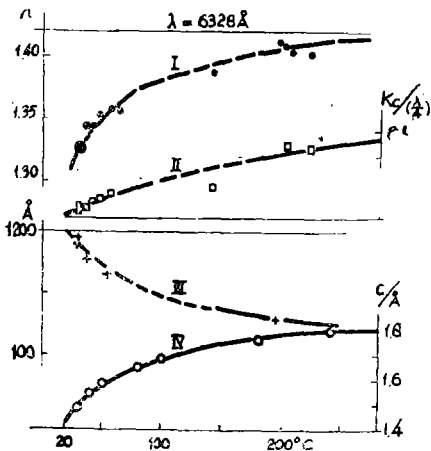
本文在1976年2月24—26日美国光学学会专题会议在Asilomar的光学干涉镀层会议上提出。

只用镀膜材料 填充的部分	y (□: $n=1.33$) 和 x (■: $n=1.0$) 之比		
$n_0 = 1.38$ $p = 0.72$	■ 0.10	0.18	← 在蒸镀后
	■ 0.28		← 第一次进空气
	■ 0.20	0.08	← 重新抽真空
		0.28	← 在真空中加热到300℃
	■ 0.09	0.10	← 在真空中冷却
	■ 0.28		← 二次进空气

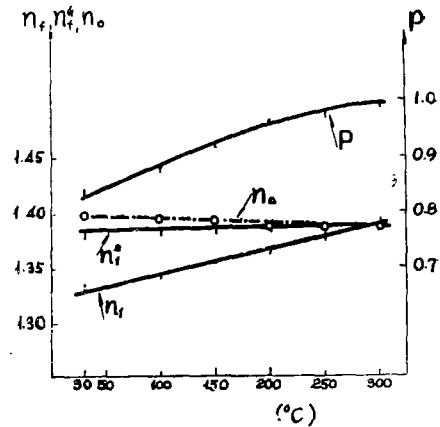
(a)

只用镀膜材料 填充的部分	y (□: $n=1.33$) 和 x (■: $n=1.0$) 之比		
$n_0 = 1.385$ $p = 0.75$	■ 0.08	0.17	← 在蒸镀后
		0.25	← 在真空中加热到300℃
	■ 0.06	0.19	← 在真空中冷却
	■ 0.25		← 第一次进空气
	■ 0.15	0.10	← 重新抽真空
	■ 0.25		← 二次进空气

(b)

图17 在 MgF_2 薄膜中水吸收的动力变化(39)图19 在不同衬底温度沉积的 MgF_2 $\lambda/4$ 的性质。

I = 折射率, II = 微量天平上的频率位移, 两者均在沉淀时测得的, III - 几何厚度, 在大气中测得 (在衬底上), IV - 从 I 和 III 计算出来的薄膜密度

图18 MgF_2 膜层的 p, n_f, n_f^* 和 n_0 的温度依存性. p 堆积密度; n_0 为 MgF_2 骨架的折射率; n_f 真空中测得的折射率, n_f^* 空气中测得的折射率。

译自 "Applied optics" Vol.15, No 10, Oct. 1976 P.2318—2327

(吴学茵译, 林开华校)