

# 玻璃表面侵蚀层厚度和折射率的测定\*

段惠芬 解 颖

**摘要:** 本文叙述了偏光法测量薄膜厚度和折射率的原理及它在玻璃表面物理化学性质测试中的应用。

## 一、前 言

椭偏光分析法是测量玻璃表面透明薄膜厚度灵敏度较高的一种光学方法。从五十年代起,开始应用此法测定玻璃表面侵蚀膜的厚度和折射率,根据偏振光测量可以确定玻璃在侵蚀介质作用下,表面侵蚀膜的增长与时间的函数关系,并依此推断玻璃的侵蚀机理<sup>[1,2]</sup>。如果同时使用其它测试技术,如X射线衍射、X射线微量分析、电子显微镜等<sup>[3,4]</sup>,可以进一步了解侵蚀层的组成与外貌。随着表面分析技术及计算技术的迅速发展,该方法的应用得到进一步发展,与其它表面分析技术如俄歇电子能谱等同时使用,能够得到侵蚀膜组成的浓度剖面分布及侵蚀膜折射率剖面分布,可以深入探讨侵蚀层的特征<sup>[5]</sup>。

在我国随着大规模集成电路技术的发展,开始应用椭偏光技术对生产工艺过程中薄膜的厚度进行实时监控。在真空镀膜技术中,开始应用此法对光学薄膜的非均匀性进行实时测量与研究<sup>[6]</sup>。但是在光学玻璃表面物理化学测试中,至今还没有广泛应用椭偏光技术来测定表面侵蚀膜的厚度。在常规检测工作中,仍然根据侵蚀膜的干涉颜色来估计薄膜的光学厚度。对膜的几何厚度和折射率却无法准确测出,而对于干涉色不明显的侵蚀膜更难于判断。显然这种粗略的测定远不能满足光学材料发展的要求。而椭偏光分析法能够准确测定侵蚀膜的厚度和折射率。不但可以应用在透明光学薄膜参数的测量,而且可以应用在光学玻璃化学稳定性标准检测及表面侵蚀层特性的研究工作中。

本文用椭偏光分析法测量了光学玻璃酸侵蚀层的厚度和折射率,用图解内插法可以获得满意的结果,确定了此法在玻璃物化性质的研究与测试中的应用。

## 二、测量方法原理

当椭圆偏振光照射到具有侵蚀层的玻璃表面而被反射后,偏振状态发生了变化,通过测量薄膜反射的线偏振光的 $s$ 、 $p$ 分量振幅比及位相变化,可以求出膜的厚度和折射率。

偏光测量的主要光路图见图1。氦氛激光器产生波长为 $6328\text{\AA}$ 的光束,经过起偏器变成在一平面内振动的线偏振光,其偏振方向由起偏器的方位角决定。线偏振光通过 $\frac{1}{4}$ 波片后, $s$ 、 $p$ 分量产生位相差,线偏振光转变为椭圆偏振光,椭圆的形状将由线偏振光的振动方

\* 本文在1984年全国光学材料测试会议上宣读。

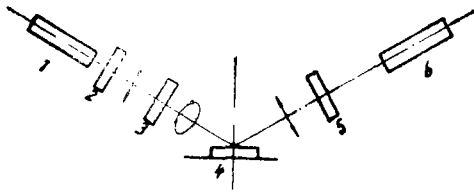


图1 椭圆偏光测量光路示意图

- 1—激光光源 2—起偏器 3— $\frac{1}{4}$ 波长片  
4—样品 5—检偏器 6—光电倍增管

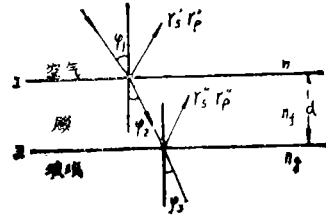


图2 均匀侵蚀膜的反射与折射

向决定。所以改变起偏器的方位角，就能任意调解椭圆偏振光  $s, p$  分量的位相差。当椭圆偏振光入射到具有各向同性的均匀侵蚀膜的玻璃表面而被反射之后，偏振状态发生了变化，其变化是侵蚀膜厚度和折射率的函数。

图2表示在各向同性均匀侵蚀膜上光的反射与折射。考虑到光波在薄膜内多次反射，反射光的合振幅可用菲涅耳方程表示：

$$R_p = r_p \cdot e^{i\delta} = \frac{r_p' + r_p'' \cdot e^{-ix}}{1 + r_p' r_p'' e^{-ix}} \quad (1)$$

$$R_s = r_s \cdot e^{i\delta} = \frac{r_s' + r_s'' \cdot e^{-ix}}{1 + r_s' r_s'' e^{-ix}}$$

$R_p$  与  $R_s$  分别是  $p$  波与  $s$  波振幅反射率， $p, s$  分别表示光的振动平面平行和垂直于入射面的反射光的两个分量。 $r_p', r_s', r_p'', r_s''$  分别是界面 I 和界面 II 单个反射光的振幅比。 $x$  是光在侵蚀层中往返一次的位相差：

$$x = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot d \cdot n_f \cdot \cos\varphi_2 \quad (2)$$

式中  $d$  是侵蚀层厚度， $n_f$  是侵蚀层的折射率， $\lambda$  是入射光的波长， $d < \lambda$ 。

对于单个反射光，其菲涅耳反射系数可写成：

$$r_p' = \frac{\tan(\varphi_1 - \varphi_2)}{\tan(\varphi_1 + \varphi_2)} \quad r_p'' = \frac{\tan(\varphi_2 - \varphi_3)}{\tan(\varphi_2 + \varphi_3)} \quad (3)$$

$$r_s' = -\frac{\sin(\varphi_1 - \varphi_2)}{\sin(\varphi_1 + \varphi_2)} \quad r_s'' = -\frac{\sin(\varphi_2 - \varphi_3)}{\sin(\varphi_2 + \varphi_3)}$$

$\varphi_1$  是光的入射角， $\varphi_2$  是薄膜的折射角， $\varphi_3$  是玻璃折射角。

对于一定厚度的薄膜，起偏器存在某个方位角，能够使反射的椭圆偏振光变成线偏振光，线偏振光再经检偏器，调解检偏器的方位角，使它垂直反射的线偏振光的偏振方向，此时光束不能通过，出现消光状态，使椭圆偏振光转变为线偏振光的方位角定义为  $\psi$ ，它是椭圆偏振光振动方向与入射面法线间夹角。 $s, p$  分量的振幅反射系数比可以写成：

$$\tan\psi \cdot e^{i\delta} = -\frac{R_p}{R_s} \quad (4)$$

$\tan\psi$  表示相对振幅的衰减， $\delta$  是  $r_p$  与  $r_s$  间的相差，即  $\delta = \delta_p - \delta_s$ 。

将上述公式经过数学处理，可以得到：

$$\tan \Delta = \frac{AB' + A'B}{AA' - BB'} \quad (5)$$

$$\left. \begin{aligned} A &= r_p'(1+r_p''^2) + r_p''(1+r_p'^2)\cos\alpha \\ A' &= r_p'(1+r_p''^2) + r_p''(1+r_p'^2)\cos\alpha \\ B &= -r_p''(1-r_p'^2)\sin\alpha \\ B' &= r_p''(1-r_p'^2)\sin\alpha \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

方位角 $\psi$ :

$$\tan^2\psi = \frac{r_p'^2 + r_p''^2 + 2r_p'r_p''\cos\alpha}{1 + r_p'^2r_p''^2 + 2r_p'r_p''\cos\alpha} \cdot \frac{1 + r_p'^2r_p''^2 + 2r_p'r_p''\cos\alpha}{r_p'^2 + r_p''^2 + 2r_p'r_p''\cos\alpha} \quad (7)$$

当入射光波长、入射角、玻璃品种一定时， $\psi, \Delta$ 是侵蚀膜厚度 $d$ 和折射率 $n_f$ 的函数。根据偏振光测量的 $\psi, \Delta$ 数据，采用图解内插法（图3），便可求出 $d$ 和 $n_f$ 。

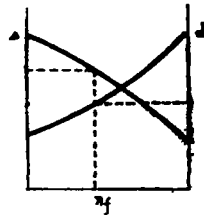


图3 内插法示意图

### 三、测量结果

我们应用偏光分析法测量了钡冕、重冕、钡火石、重火石、重钡火石玻璃侵蚀膜厚度和折射率。实验条件选择在 $50^\circ\text{C}$ ， $0.1N$ 醋酸溶液中侵蚀不同时间，制备不同厚度的侵蚀膜。侵蚀后的样品在 $110^\circ\text{C}$ 烘一小时，然后用TP-77型椭圆偏振光测厚仪测量消光时方位角 $A$ 和 $P$ 数值，并根据

$$\begin{aligned} \psi &= A \\ \Delta &= 270^\circ - 2p \quad (\text{当 } 0 \leq p \leq 135^\circ) \\ &= 630^\circ - 2p \quad (\text{当 } p > 135^\circ) \end{aligned}$$

求出 $\psi, \Delta$ 值，根据前面公式计算出膜厚和折射率，可以得到 $(\psi, \Delta)$ 与 $(d, n_f)$ 关系表，用图解内插法求出 $d$ 和 $n_f$ 。数据的计算是在M-160H计算机上进行，计算程序的框图见图4。

首先我们用真空镀膜的方法，在 $K_0$ 玻璃上制备了不同厚度的 $\text{SiO}_2$ 膜，分别用椭圆偏光测厚仪和干涉测厚仪进行测量，结果见表1。实验结果表明，在两种测量方法中，椭圆偏光法测量结果更接近已知厚度值，测量准确度优于干涉法，不超过 $20\text{\AA}$ 。对新加工的表面，干涉法

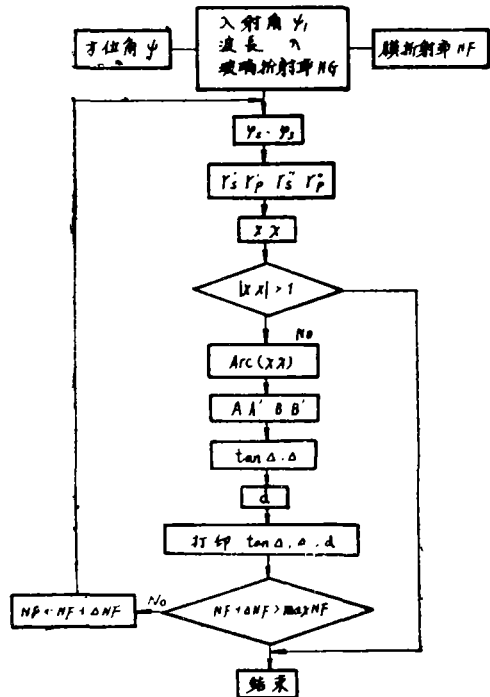


图4 程序框图

不能测量，椭偏光法测得表面已有约20 Å的侵蚀层。

表1 椭偏光法和干涉法测量结果的比较

SiO <sub>2</sub> 膜厚 <i>d</i> (Å)	<i>d</i> 测量 值(Å)	
	椭偏光法	干涉法
514	500	447
1027	1040	1040
1370	1400	1464
K <sub>9</sub> 新抛光表面	20~30	—

表2 BaK<sub>9</sub>玻璃侵蚀膜厚度和折射率测量结果

测量序号	$\psi$	$\Delta$	<i>d</i> (Å)	<i>n<sub>f</sub></i>
1	10.44	12.92	1109	1.4522
2	10.44	12.74	1112	1.4524
3	10.47	12.88	1110	1.4515
4	10.44	12.80	1110	1.4523
5	10.42	12.76	1112	1.4524
6	10.43	12.64	1114	1.4525
7	10.44	12.76	1112	1.4524
8	10.46	12.84	1112	1.4518
9	10.48	12.66	1114	1.4517
10	10.44	12.84	1110	1.4523
平均值	10.45	12.78	1112	1.4522
标准偏差	0.02	0.09	2	0.0004
变动系数%	0.19	0.70	0.2	0.02

表3 不同光学玻璃侵蚀膜10次测量的结果

玻璃牌号	<i>n<sub>g</sub></i>	侵蚀时间(min)	膜厚 <i>d</i> (Å)	<i>n<sub>f</sub></i>
BaK <sub>9</sub>	1.5646	19.75	1012 ± 3	1.4570
ZK <sub>2</sub>	1.5835	5.1	962 ± 3	1.4663
ZK <sub>3</sub>	1.5895	2.6	512 ± 2	1.4764
BaF <sub>3</sub>	1.5792	8.0	857 ± 2	1.4462
ZF <sub>3</sub>	1.7180	13.0	1052 ± 4	1.4580
ZBaF <sub>1</sub>	1.6221	(PH = 4.6)7.5	820 ± 2	1.4735

表2和表3列出了不同牌号光学玻璃的侵蚀膜进行10次测量的结果。表2数据表明,侵蚀膜厚度测量的标准偏差是 $\pm 2\text{\AA}$ ,变动系数是0.2%,薄膜折射率测量的标准偏差是 $\pm 0.0004$ ,变动系数是0.02%,说明测量精度是很高的,表3的结果也证实了这点。

我们认为影响测量精度的因素是多方面的。首先是仪器本身的测量精度,是决定本方法测量精度最重要的因素。其次是侵蚀膜制备的工艺条件,比如侵蚀液温度是否均匀分布;侵蚀膜的处理工艺是否严格合理;玻璃表面的加工质量及玻璃耐侵蚀特性等,都影响侵蚀膜的生成形态及结构,并影响测量结果的精度。另外测量人员的测试技术也是十分关键的,虽然本方法是用光电倍增管和放大指示器寻找消光位置,灵敏度较高,但测试人员十分谨慎的操作将会减少方位角测量的误差,从而提高测量结果的准确度。

## 四、结 论

我们认为椭偏光法具有如下特点:

1. 在测量膜厚的光学方法中,干涉法应用较多,其缺点是它要求样品表面加工精度高,并且需要在侵蚀膜上镀反射膜才能进行测量,而偏光分析法可以对侵蚀的玻璃表面直接进行测量,比干涉法要简便得多,这点很适宜对玻璃表面侵蚀层进行研究。另外,在仪器中装配侵蚀槽,还可以连续测量侵蚀膜随时间变化的规律。能够进行实时测量是偏光分析法的独特优点。

2. 能同时测定侵蚀膜的厚度和折射率两个参数,还可测定膜层的光学非均匀性。

3. 适宜测量很薄的薄膜,测量范围 $20\sim 3000\text{\AA}$ 。

4. 测量过程是非破坏性的,不影响对膜层其它性能的测量与研究。

偏光分析法除上述应用外,还可用于其它透明衬底上透明膜的测量,及电子工业、光学工业、化学工业等许多领域,关于表面结构、表面反应过程等研究。

致谢: 本文承研究员王世焯同志热心指导,干涉法测膜厚由陈奋飞同志进行,在此一并表示感谢。

## 参 考 文 献

- [1] 常包辛吾,土井康弘;机械实验所报,1959,13, No.3, 106.
- [2] 常包辛吾,土井康弘;机械实验所报,1961,15, No.3, 12.
- [3] 芝山彦右,河本洋二,土桥正二;窯业协会志,1972,80(2), 43.
- [4] S. Tsuchihashi; J. Non-Cryst. Solids, 1975, 19, 221.
- [5] K. Ohtake, M. Kariya, T. Ichimura; J. Non-Cryst. Solids, 1978, 27(1), 99.
- [6] 吴启宏;光学学报, 1985, 5(2)157.

## **Determination of Thickness and Index of Corrosive Layers on Glass Surfaces**

Duan Huifen Xie Ying

### **Abstract**

This paper describes the principle of the polarimetric method for determining the thickness and index of thin films. The method has been applied to measure the physical chemistry properties of glass surfaces.