

双 S 枪直流磁控溅射淀积 Si-Ag-Si 近红外透明导电薄膜的研究*

叶志镇 唐晋发

(浙江大学光学仪器系, 浙江, 杭州)

摘要——应用双 S 枪直流磁控溅射技术淀积 Si-Ag-Si 近红外透明导电薄膜。设计和优化了膜系结构, 采用一种简便的控制方法溅射淀积 Si-Ag-Si 膜, 给出了薄膜的光学、电学和机械性能。

关键词——直流磁控溅射, 近红外薄膜, 膜系。

1. 引 言

众所周知, Si 在近红外波段的光学吸收是很小的^[1], 与它的高折射率 ($n > 3.0$) 相比, 完全可以忽略不计, Ag 在近红外波段的吸收率也很小, 由此可知, 由 Ag 和 Si 构成近红外透明薄膜是可能的。由于 Si 的折射率高, 通过合理的设计, 薄膜可望具有较高的透射率和良好的导电性能, 在近红外领域可能有着良好的应用前景。

采用通常的热蒸发技术, 在镀膜过程中若不使用复杂的膜厚控制仪器, 沉积某一厚度的 Ag 和 Si 膜层是有困难的, 牢固度也较差。Ag 和 Si 很适合采用磁控溅射技术淀积, 参考文献 [2] 证明, 溅射的金属膜和介质膜在光学和机械性能方面均优于热蒸发薄膜。尤其是 Si 和 Ag 的膜厚控制, 相对来说溅射比热蒸发容易得多。由于溅射膜层折射率高, 薄膜在近红外区可能获得更高的透射率。再加上溅射膜层牢固, 机械强度高, 因此更有实用价值。本文主要介绍使用双 S 枪, 通过简单控制沉积速率和镀膜时间, 溅射淀积了 Si-Ag-Si 近红外透明导电薄膜。并分段测试了薄膜在 $0.2 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 与 $2.5 \sim 25.0 \mu\text{m}$ 波长范围内的透射率光谱曲线, 还测试了薄膜的方电阻和牢固度。

2. 膜系设计和优化

首先我们确定膜系为 Si-Ag-Si 的对称结构, 然后通过选择合适的膜厚参数, 获得在 $\lambda = 1.5 \mu\text{m}$ 处的较高透射率。对这种对称膜系的透射比计算, 可采用导纳特征矩阵

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \left\{ \prod_{j=1}^3 \begin{bmatrix} \cos \delta_j & \psi_j / \eta_j \sin \delta_j \\ \psi_j \eta_j \sin \delta_j & \cos \delta_j \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_s \end{bmatrix}. \quad (1)$$

本文 1987 年 10 月 10 日收到。

* 国家教委博士点资助课题。

式(1)中 η_j 是第 j 层的薄膜复折射率, δ_j 是复位相厚度, 并有 $\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda} \eta_j d_j$, 这里 d_j 是第 j 层的几何厚度。在 $1.0 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 近红外范围内, 各层的 η_j 为: $\eta_1 = \eta_3 = n_{\text{Si}} = 3.48$ (块状材料), $\eta_2 = \eta_{\text{Ag}} = n_{\text{Ag}} - ik_{\text{Ag}}$ 。K9 玻璃基片的折射率 $n_s = 1.52$ 。组合导纳为

$$Y = C/B_0 \quad (2)$$

膜系的透射比为

$$T = \frac{4n_0n_s}{(n_0B+C)(n_0B+C)^*} \quad (3)$$

式(3)中 n_0 是入射介质的折射率, 这里是空气的折射率, $n_0 \approx 1.0$ 。

我们设对称膜系的夹心层——Ag 膜厚度 d_{Ag} 为一确定值, 如 $d_{\text{Ag}} = 20 \text{ nm}$, 观察膜系的透射比随 Si 层厚度 d_{Si} 变化的情况。图 1 是在 $d_{\text{Ag}} = 20 \text{ nm}$ 的条件下, 经计算得到的膜系透射比随 d_{Si} 变化的一系列光谱曲线。由图 1 可知, 随着 Si 层厚度 d_{Si} 的增加, 膜系的最大透射比 T_0 不断下降, 对应的中心波长 λ_0 逐渐向长波方向移动。

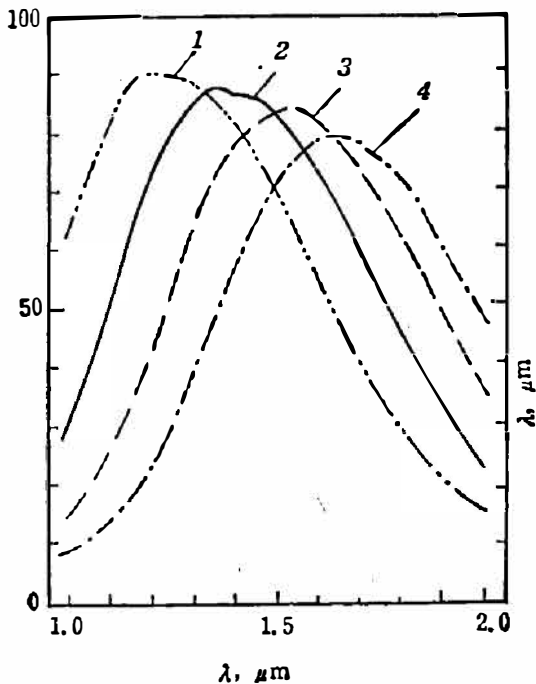


图 1 理论计算 Si-Ag-Si 多层膜的透射比曲线

Fig. 1 Calculated transmittance of Si-Ag-Si coatings.

- 1: 230nm(Si)-20nm(Ag)-230nm(Si);
- 2: 265nm(Si)-20nm(Ag)-265nm(Si);
- 3: 310nm(Si)-20nm(Ag)-310nm(Si);
- 4: 330nm(Si)-20nm(Ag)-330nm(Si)

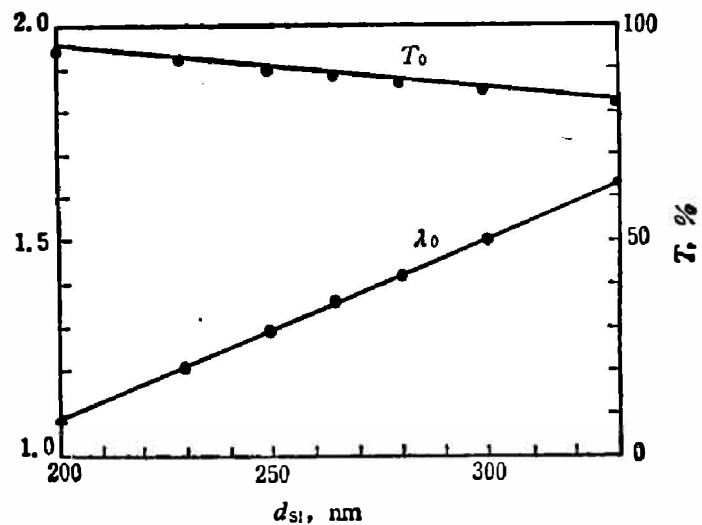


图 2 薄膜的最大透射比 T_0 和中心波长 λ_0 与 Si 层厚度 d_{Si} 的关系

Fig. 2 Dependence of maximum transmittance T_0 and central wavelength λ_0 of Si-Ag-Si coatings on Si layer thickness d_{Si} .

图 2 给出了 T_0 和 λ_0 随 d_{Si} 变化的规律, 它清楚地表明, 在 $1.0 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 范围内, T_0 和 λ_0 几乎与 d_{Si} 完全成线性关系。在 $d_{\text{Ag}} = 20 \text{ nm}$ 的条件下, 薄膜的 T_0 和 λ_0 与 d_{Si} 的关系可以用一个最简单的线性的经验公式表述:

$$T_0 = -1.017 \times 10^{-3}(d_{\text{Si}} - 265) + 0.8829, \quad (4)$$

$$\lambda_0 = 4.143(d_{\text{Si}} - 265) + 1.97 \times 10^3. \quad (5)$$

在 $1.0 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 范围内, T_0 的最大误差不超过 $\pm 2\%$, λ_0 的最大误差不超过 $\pm 1\%$ 。我们由经验公式可方便地估算某一厚度 Si 层薄膜的最大透射比 T_0 及相应的中心波长 λ_0 的位

置。反之亦然，我们要求薄膜在某一波长处有最大透射比，由经验公式可立即推算出 Si 层应取多厚，其理想透射比为多少。最大透射比 T_0 与中心波长 λ_0 也有简单的线性关系经验公式：

$$T_0 = -0.2455 \times 10^{-3} \lambda_0 + 1.2192. \quad (6)$$

接着讨论膜系的透射比随 Ag 层厚度变化的情况。我们设 $d_{Si} = 265 \text{ nm}$ ，计算表明，随着 d_{Ag} 的增加，薄膜的最大透射比 T_0 明显下降，中心波长 λ_0 开始向长波方向移动，到达一

极限值后，又向短波方向移动。总的来说， λ_0 随 d_{Ag} 的变化不大。图 3 是在设定 $d_{Si} = 265 \text{ nm}$ 的条件下，计算得到的薄膜透射比光谱曲线随 d_{Ag} 变化的情况。图 4 明确给出薄膜的 T_0 和 λ_0 与 d_{Ag} 的关系。

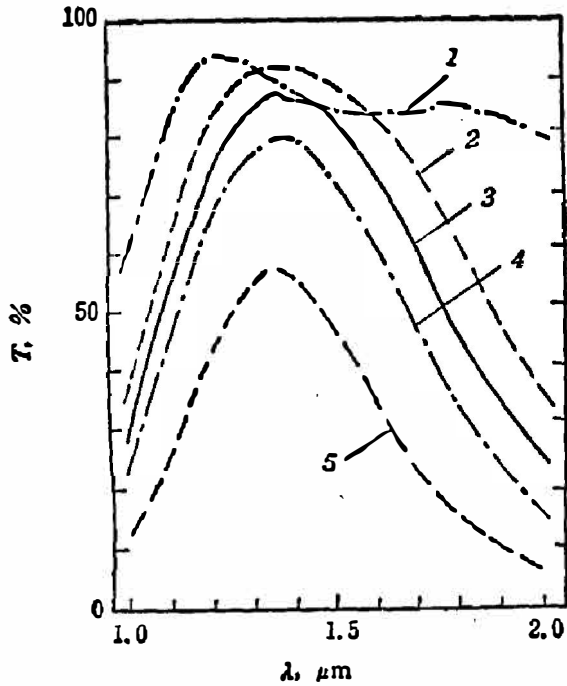


图 3 Si-Ag-Si 薄膜的透射比 T 与 Ag 层厚度 d_{Ag} 的关系 ($d_{Si} = 265 \text{ nm}$)

Fig. 3 Dependence of the transmittance of Si-Ag-Si coatings on Ag layer thickness d_{Ag} ($d_{Si} = 265 \text{ nm}$).

- 1: $d_{Ag} = 10 \text{ nm}$, 2: $d_{Ag} = 17 \text{ nm}$, 3: $d_{Ag} = 20 \text{ nm}$,
4: $d_{Ag} = 23 \text{ nm}$, 5: $d_{Ag} = 30 \text{ nm}$.

图 3, 4 表明, Ag 层很薄时, 膜系可望得到较高的透射比。但 Ag 层过薄, 如图 3 中的曲线 1 ($d_{Ag} = 10 \text{ nm}$), 透射比虽然很高, 但光谱曲线不理想。薄膜的导电性能与 Ag 层紧密相关, 虽然 Si 层是低阻的 Si 材料, 但薄膜导电性能直接受 Ag 层的影响。不言而喻, Ag 层过薄, 薄膜的导电性能必然是差的; Ag 层厚, 薄膜的导电性能必定是好的。然而, Ag 层不能太厚, 否则薄膜的透射比过低, 如图 3 中曲线 5 的 T_0 只有 50% 左右。为使 Si-Ag-Si 多层膜在近红外 $\sim 1.5 \mu\text{m}$ 处的最大透射比达到 80% 左右, 同时又要保证薄膜具有良好的导电性能, 经过优化选择, 膜层结构参数确定为 310 nm (Si)-17 nm (Ag)-310 nm (Si)。

前面使用的 Si 折射率 (3.48) 取自参考文献 [3] 中块状材料的值, 而实际的膜层折射率与此有较大差别, 一般都低于 3.48。我们对溅射单层 Si 膜进行实测, 获得了与实际多层膜中 Si 层比较接近的折射率。具体实验步骤是: 首先在常温下把 Si 溅射淀积在 $\phi 30 \text{ mm}$ 的 K_2O 玻璃衬底上, 厚度约 1000 nm, 测出它在 400~2500 nm 波长范围内的透射比。结果表

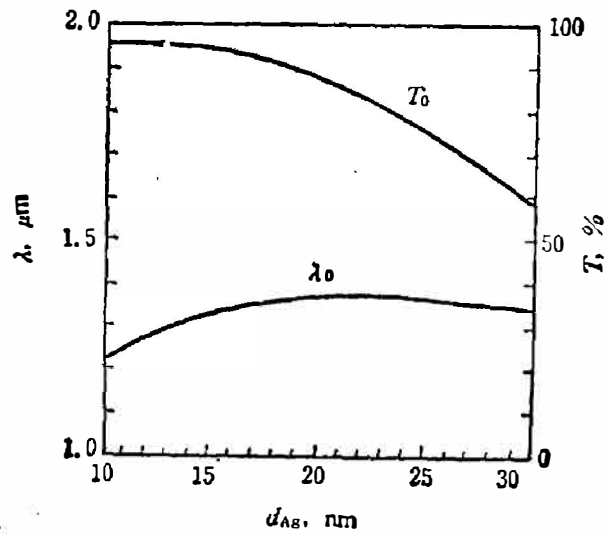


图 4 薄膜的最大透射比 T_0 和中心波长 λ_0 与 Ag 层厚度 d_{Ag} 的关系

Fig. 4 Dependence of maximum transmittance T_0 and central wavelength λ_0 of Si-Ag-Si coatings on Ag layer thickness d_{Ag} .

明, 波长 $\lambda < 800 \text{ nm}$ 时, Si 膜光学吸收比较大; $\lambda > 800 \text{ nm}$ 时, 吸收逐渐减小。根据实测透射比曲线, 应用光度-包络线法算得光学常数 n 、 k 和厚度 d ^[3]。在 $1.0 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 波长范围内, 实测 Si 膜折射率 n 约为 3.25 左右, 而消光系数 k 均在 10^{-3} 数量级。我们取 $n = 3.25$, 重新代入式(1)~(3), 算得透射比光谱曲线如图 5 所示。这一计算值也许更接近于实际。

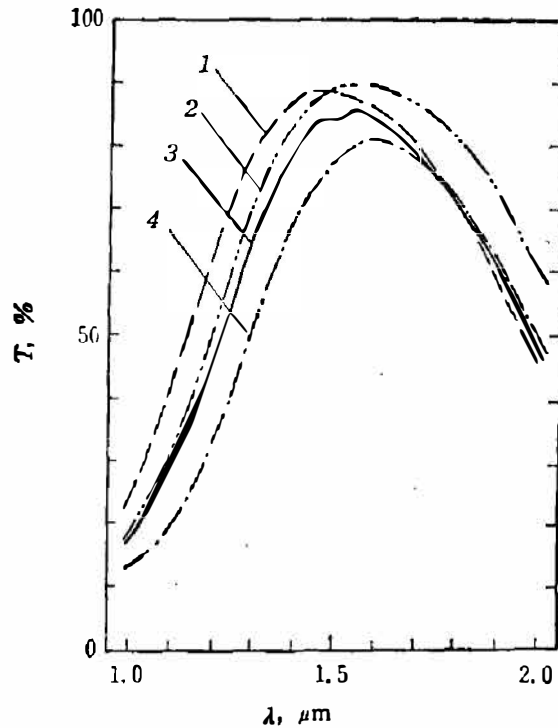


图 5 膜系透射比与 n_{Si} 和 d 的偏差关系

Fig. 5 Dependence of transmittance of Si-Ag-Si coatings on the deviation of n_{Si} and layer thickness d .

- 1: 294.2 nm (Si)-16.2 nm (Ag)-294.2 nm (Si) ($\delta = -5\%$);
- 2: 325.5 nm (Si)-17.9 nm (Ag)-325.5 nm (Si) ($\delta = +5\%$);
- 3: 310 nm (Si)-17 nm (Ag)-310 nm (Si) ($n_{\text{Si}} = 3.48$);
- 4: 310 nm (Si)-17 nm (Ag)-310 nm (Si) ($n_{\text{Si}} = 3.25$)

理论计算还表明, 在镀膜过程中, 膜厚控制的误差, 将导致各层厚度的差异, 最终将引起膜系的最大透射比 T_0 和中心波长 λ_0 的变化。现将算得的两种极端情况 (各层厚度偏差 $\delta = \pm 5\%$) 膜系透射比光谱曲线也示于图 5。

3. 双 S 枪磁控溅射系统及样品制备

由于淀积多层薄膜要交替溅射两种靶材, 因此必须使用双 S 枪。我们对旧镀膜机进行了改装, 在原来钟罩顶部两个观察窗处分别安装两个 S 枪, 并在真空室内配备一些必要的装置, 使它能适合于溅射镀膜。双 S 枪溅射系统和 S 枪结构如图 6(a)、(b) 所示。为了防止在溅射过程中互相污染, 每个 S 枪前都安装一个罩子。

实验使用的 Si 靶是掺有微量杂质的低阻单晶硅, Ag 靶是高纯 (99.99%) 银锭。溅射前, 真空室内的真空度一般抽到 $666.6 \times 10^{-5} \text{ Pa}$, 然后充 Ar 到所需的 $133.32 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 数量级。溅射过程中, 室内的气压由自动压强控制仪保持恒定。为了获得较纯净的薄膜, 在

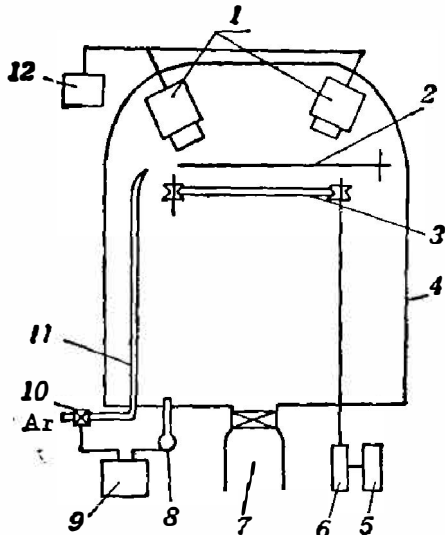


图 6(a) 双 S 枪磁控溅射系统

Fig. 6(a) Set-up of magnetron sputtering with two S-gun.

- 1: S 枪, 2: 光闸, 3: 衬底, 4: 真空室, 5: 可控变换器, 6: 马达, 7: 泵浦, 8: 压力计, 9: 压力自动控制器, 10: 压电阀门, 11: Ar 输管, 12: 直流电源

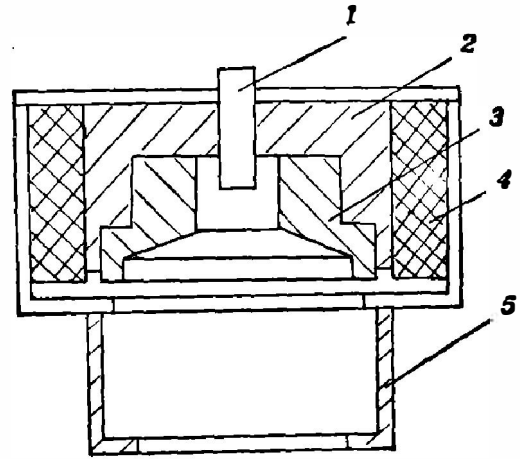


图 6(b) S 枪

Fig. 6(b) S-gun.

- 1: 阳极, 2: 阴极, 3: 靶材, 4: 磁铁, 5: 罩子

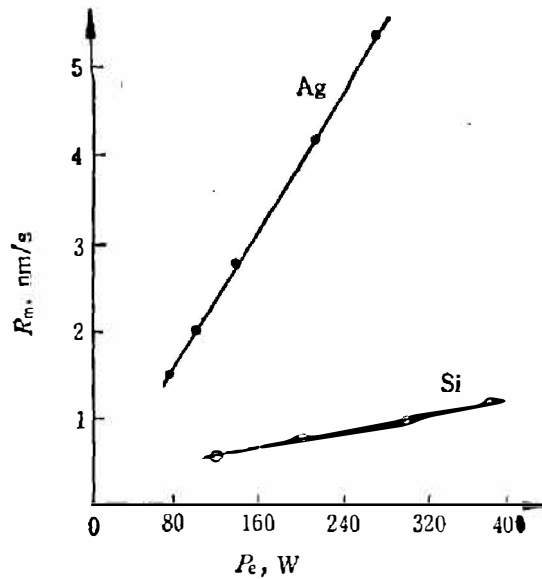


图 7 Si 和 Ag 的沉积速率 R_m 与功率 P_n 的关系

Fig. 7 Dependence of deposition rate R_m of Si and Ag films on input power P_e .

淀积薄膜前, 两靶均应预先溅射几分钟。

制膜过程中最关键的是控制厚度。我们在不使用石英晶体膜厚测试仪实时监控的条件下, 通过控制沉积速率和镀膜时间来实现膜厚控制。实验证明, 溅射 Si 和 Ag 时, 基片上薄膜的沉积速率 R_m 基本上与功率 P_e 成正比, 尤其在比较小的功率下线性关系更好。图 7 是保持压强 $P_{Ar} = 799.92 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 恒定条件下, Si 和 Ag 膜的沉积速率与功率关系的实测曲线。在镀膜过程中, 只要保持压强、功率恒定, 即可获得稳定的沉积速率, 通过控制镀膜时间, 不难获得某一厚度的 Si 和 Ag 膜。为了比较精确地控制膜厚, 一般选择比较小的溅射

功率,以期获得较小的沉积速率,从而可以放宽对镀膜时间 t 控制的精度要求。实验样品制备条件列于表 1。

表 1 样品溅射条件

Table 1 Sputtering condition for Si-Ag-Si coatings.

样品编号	P_{Ar} ($\times 133.32\text{Pa}$)	Si		Ag		Si-Ag-Si (nm)
		$P_e(\text{W})$	t	$P_e(\text{W})$	t	
1	6×10^{-3}	170	6'30''	90	8.5''	310-17-310
2	6×10^{-3}	170	6'30''	90	12.6''	310-25.4-310
3	6×10^{-3}	170	2'20''	90	8.5''	110-17-110

4. 实验结果与分析

4.1 光学性能

我们分段测试了样品薄膜在 $0.19 \sim 25.0 \mu\text{m}$ 波长范围内的光学透射比。首先用 UV-365 分光光度计测试了它们在 $0.19 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 范围的透射比,然后用 FT-IR 170SX 傅里叶变换红外光谱仪测试了它们在 $2.5 \sim 25.0 \mu\text{m}$ 范围的透射比。实验曲线分别如图 8(a)、(b) 所示。

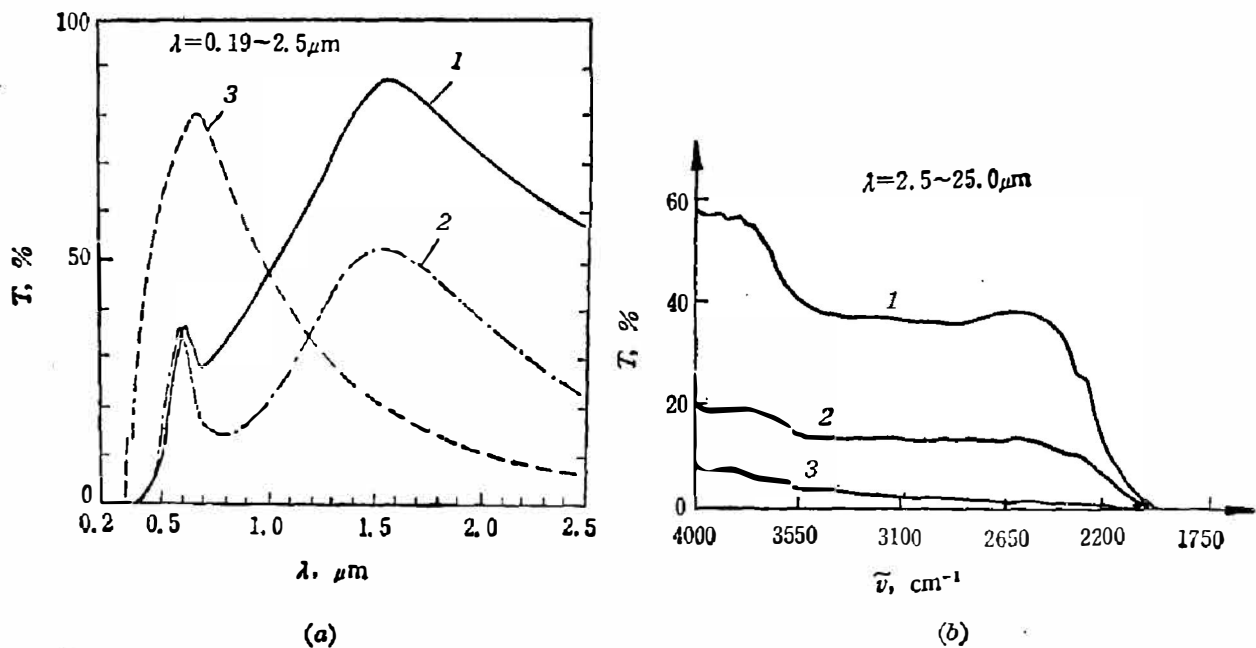


图 8 实测 Si-Ag-Si 样品透射比曲线

Fig. 8 Measured transmittance of Si-Ag-Si coatings.

为了比较,将理论算得的 $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 透射比示于图 9,这里 Si 膜的可见光折射率是根据参考文献[1]与我们的实测值加以修正得到的,其中 k 取 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 。

由于两台仪器性能与系统误差不同,因此两条实测曲线在 $\lambda = 2.5 \mu\text{m}$ 处不完全吻合,但还是很接近的。图 8 曲线表明,薄膜在 $\lambda = 1.5 \mu\text{m}$ 处最大透射比可达 88%,这是相当高的。在可见光区透射比还出现另一个干涉峰,这是由于 Si 膜和 Ag 膜在可见光不是完全吸收,而是还有较大透射比的缘故,该峰的大小和位置同样随 d_{Si} 和 d_{Ag} 变化。如果 Si 层很薄,薄膜

的最大透射比甚至可能出现在可见光区域,如图8中曲线3,其 T_0 出现在 $\lambda_0=700\text{nm}$ 处,其值达80%。Ag层过厚,如曲线2,其 T_0 变得很低,只有50%左右。

实测薄膜透射比曲线在中红外区都衰减得很快,在 $\lambda=5.0\mu\text{m}$ ($\nu=2000\text{cm}^{-1}$)处,透射比几乎降为零。实测曲线与理论计算值大部分是吻合的,但在中红外区有点拖尾现象。据分析,原因可能是:实际的Si层折射率并非恒等于3.25,而是存在一定的色散;各层厚度并非完全均匀,尤其是Ag层,如果偏薄,势必导致中红外透射比偏大;实际上较薄的Ag层,其光学常数色散值与块状材料相比必然存在一定的误差。我们还测试了3号样品,在 $\lambda=2.5\sim 25.0\mu\text{m}$ 、探测光入射角 θ 为 30° 时的反射比,实验曲线如图10。

4.2 导电性能

我们使用ST-28501型四探针测试仪测试了样品薄膜的方电阻,实验数据见表2。

总的来说,被测样品的方电阻都比较小,导电性能都很好。由于Si和Ag膜层厚度不同,方电阻的差别也很大,尤其是2号样品,Ag层比较厚,薄膜的导电性能也就更好,不言而喻,它的电阻也就更小。在镀膜过程中,由于Si和Ag交替溅射,两种材料互相渗透扩散,这对于薄膜导电性能的改善是有益的。

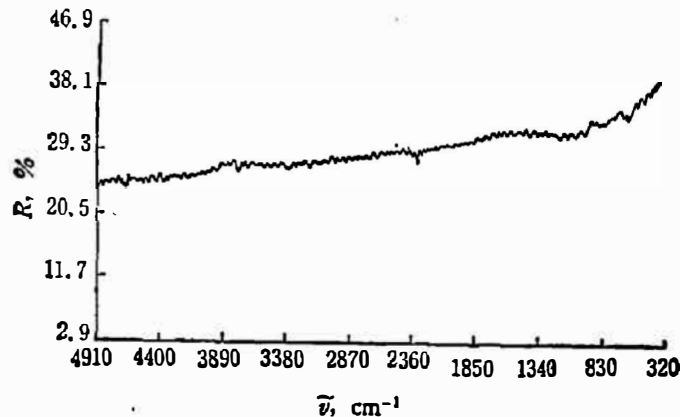


图10 3号样品的实测反射比($\theta=30^\circ$, $\lambda=2.5\sim 25.0\mu\text{m}$)

Fig. 10 Measured reflectance of No. 3 sample ($\theta=30^\circ$, $\lambda=2.5\sim 25.0\mu\text{m}$).

表2 Si-Ag-Si薄膜的方电阻 R_\square

Table 2 Sheet resistances of Si-Ag-Si coatings.

样品编号	1	2	3
$R_\square(\Omega/\square)$	2.3	0.39	13

4.3 机械牢固度

我们使用SMG-1型膜层强度试验机对样品进行了破坏性摩擦试验。测试条件:探测头

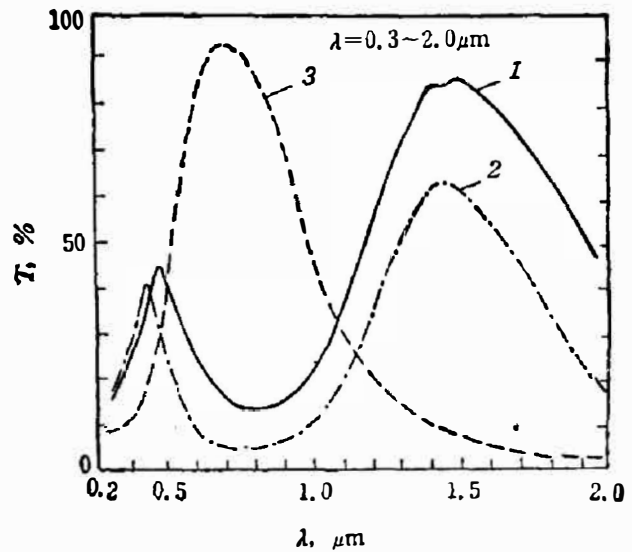


图9 理论计算的Si-Ag-Si薄膜透射比($\lambda=0.3\sim 2.0\mu\text{m}$)

Fig. 9 Calculated transmittance of Si-Ag-Si coatings ($\lambda=0.3\sim 2.0\mu\text{m}$).

压力为 200g, 样品转速为 310 r/min, 探测头放在样品衬底的半径中部。薄膜完全破坏时样品转数为 12 转。尽管它们的牢固度还不十分理想, 但比一般蒸发的金属膜牢固得多, 蒸发膜层在同样条件下经 3~4 转就被完全破坏了。

5. 小 结

我们在不使用任何复杂的膜厚测试仪和控制设备的条件下, 使用双 S 枪交替直流磁控溅射, 常温下在 K₉ 玻璃衬底上成功地淀积了 Si-Ag-Si 多层薄膜。实测表明, 这种薄膜在近红外 1.5 μm 处最大透射比 T_0 可达 88%, 而方电阻只有几个欧姆, 其中最好的只有 0.39Ω。这种方法操作简便, 易于控制, 制得的薄膜牢固性好。由于 Si-Ag-Si 薄膜光学、电学性能的特殊性, 在近红外领域的应用潜力是很大的。

参 考 文 献

- [1] 陈树光, 江任荣, 莫党, 光学学报, 4(1984), 2: 149.
- [2] 叶志镇, 唐晋发, 光学学报, 待发表。
- [3] 郑燕飞, 光学薄膜计算机辅助设计, 1986 年 6 月, 浙江大学光学仪器系硕士论文。

STUDY OF NEAR-IR TRANSPARENT, HIGH CONDUCTIVE Si-Ag-Si COATINGS PREPARED BY DC MAGNETRON SPUTTERING USING TWO S-Gun

YE ZHIZHENG, TANG JINFA

(Department of Optical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang, P. R. C.)

ABSTRACT

Near-IR transparent, high conductive Si-Ag-Si coatings are deposited by DC magnetron sputtering using two S-gun. The parameters of multilayer are designed and optimized. Si-Ag-Si coatings with arbitrary thicknesses are sputtered-deposited by means of a simple control method. The optical, electrical and mechanical properties of samples are given.