

ZnS 头罩增透保护膜系制备*

宋建全 刘正堂 于忠奇 耿东生 郑修麟

(西北工业大学材料科学与工程学院, 陕西, 西安, 710072)

摘要 利用计算机对同运动轨迹下 ZnS 头罩外表面膜厚分布进行了模拟, 优化出头罩的最佳运动轨迹, 在该轨迹下采用射频磁控反应溅射(RRFS)法进行头罩镀膜, 能够得到满足使用要求的薄膜厚度均匀性。实验结果表明, 头罩外表面薄膜厚度不均匀性小于 10%, 双面镀膜后, 8~11.5 μm 波段平均透过率从 69.6% 提高到 87.2% 以上, 透过率的不均匀性小于 1.2%, 满足了红外应用中对 ZnS 头罩的要求。

关键词 ZnS 头罩, 射频磁控溅射, 厚度均匀性, 红外光学性能, 模拟。

ANTIREFLECTIVE AND PROTECTIVE FILMS PREPARATION ON ZnS DOME*

SONG Jian-Quan LIU Zheng-Tang YU Zhong-Qi GENG Dong-Sheng ZHENG Xiu-Lin

(College of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University,
Xi'an, Shaanxi, 710072, China)

Abstract Antireflective and protective films consisted of $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ films were prepared by reactive radio frequency magnetron sputtering (RRFS) on ZnS dome. A computer was used to simulate the thickness distribution of the film of ZnS dome for different movement tracks, and the best one was got by using the best dome movement track. The thickness uniformity of films could meet the application requirement when films were deposited by RRFS on the dome. The computer control system was built according to the simulation results, and antireflective and protective films consisted of $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ films were deposited on the ZnS dummy dome. The results show that 1) the variation of thickness is lower than 10%, 2) the average transmittance, in the 8~11.5 μm waveband, is raised from 69.6% to above 87.2% after the films are coated on double sides, 3) the average transmittance variation is less than 1.2%. Thus the requirements of ZnS dome in infrared application are met.

Key words ZnS dome, RF magnetron sputtering, thickness uniformity, infrared optical properties, simulation.

引言

随着飞行器(如飞机、导弹)飞行速度的提高和服役条件越来越恶劣, 目前广泛使用的 8~11.5 μm 波段头罩和窗口材料 ZnS 已不能满足使用要求。因此发展了如类金刚石(DLC)^[1]、碳化锗($\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$)^[2~5]、磷化镓(Gap)、磷化硼(BP)^[6]、金刚石等^[7]多种保护膜, 其中 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜具有高的杨氏模量、折射率可在较大范围内变化、8~11.5 μm 波段光学吸收系数较小等特性^[2~5], 经优化设计的 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 膜系能为 ZnS 基片提供良好的增透保护性能。

制备 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜的常见方法有 PECVD 法(等

离子体增强化学气相沉积法)和 RS(反应溅射法)^[2~5], 两种方法相比, RS 法不需要利用锗烷等昂贵而又危险的气体, 而且制备的薄膜吸收系数低, 与在 ZnS 小试样上制备 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 增透保护膜系不同, 在大面积的 ZnS 窗口头罩上制备 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 增透保护膜系, 涉及到膜系结构均匀性问题。如果膜系结构不均匀, 特别是薄膜厚度的分布不均匀, 就会使头罩和窗口的某些地方膜系的增透效果完全失效甚至降低原有 ZnS 头罩和窗口的光学性能而不能使用。磁控溅射法制备薄膜, 薄膜厚度均匀性主要取决于磁控靶的面积和靶面到基片之间的距离^[8~9], 虽然通过改变磁控靶的面积和靶面到基片之间的距离, 能够

* 国防“九五”预研基金(编号 J12. 2. 8)资助项目和陕西省自然科学基金(编号 99C29)资助项目
稿件收到日期 2000-10-12, 修改稿收到日期 2000-12-08

* The project supported by the “9.5” Preliminary Research Foundation of National Defense (No. J12. 2. 8) and the Natural Science Foundation of Shaanxi Province (No. 99C29)

Received 2000-10-12, revised 2000-12-08

在一定程度上改善 ZnS 大面积窗口镀膜均匀性,但对半球形的 ZnS 头罩采用这种方法难以实现均匀镀膜.根据磁控溅射镀膜特点和 ZnS 头罩形状,使 ZnS 头罩在经计算机模拟优化的轨迹下进行合成运动,来保证头罩上镀膜厚度均匀性,可以使头罩外表面增透保护膜系满足光学性能要求.

1 头罩镀膜均匀性的模拟计算

为了保证半球形头罩的均匀镀膜,考虑采用头罩的自转和在一定角度内的摆动来实现.定义头罩中心线与溅射靶面法线所成的角为头罩的摆角 φ ,图 1~3 是摆角 φ 为 0° 、 30° 和 75° 时对应的头罩自转镀膜时归一化膜厚 T_n 分布.从图 1~3 可以看出,在任意一个摆角下镀膜,头罩外表面都难以实现均匀镀膜,但不同摆角下膜厚分布的组合与匹配则有可能实现头罩外表面的均匀镀膜.假设在 $0^\circ \sim 80^\circ$ 范围内不同摆角下头罩自转镀膜所对应的膜厚分布分别为 $H_1(\theta)$ 、 $H_2(\theta)$ 、 \dots 、 $H_{n-1}(\theta)$ 、 $H_n(\theta)$,不同摆角下膜厚所占的比例分别为 λ_1 、 λ_2 、 \dots 、 λ_{n-1} 、 λ_n ,则头罩总的膜厚分布为 $H_1(\theta) = \lambda_1 H_1(\theta) + \lambda_2 H_2(\theta) + \dots + \lambda_{n-1} H_{n-1}(\theta) + \lambda_n H_n(\theta)$.如果定义薄膜厚度的不均匀性为 $\alpha = [H_{max}(\theta) - H_{min}(\theta)] / H_{max}(\theta)$,定义膜系透过率不均匀性为 $\beta = (T_{max} - T_{min}) / T_{max}$,对 $8 \sim$

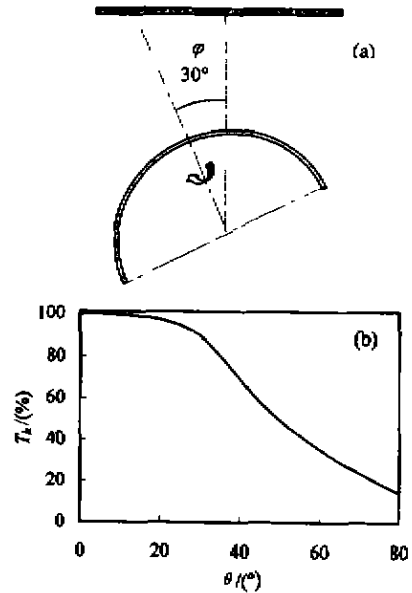


图 2 (a) 头罩中心线与靶面法线夹角为 30° 示意图, (b) 头罩外表面沿径向薄膜厚度分布
Fig. 2 (a) Schematic diagram of the dome location as the angle between central line of dome and normal line of target surface (φ) is 30° , (b) films thickness distribution along the radial direction outside the surface of dome

11. $5\mu\text{m}$ 波段的 ZnS 头罩的光学性能而言,平均透过率不小于 85%,且透过率不均匀性 β 不大于 10%

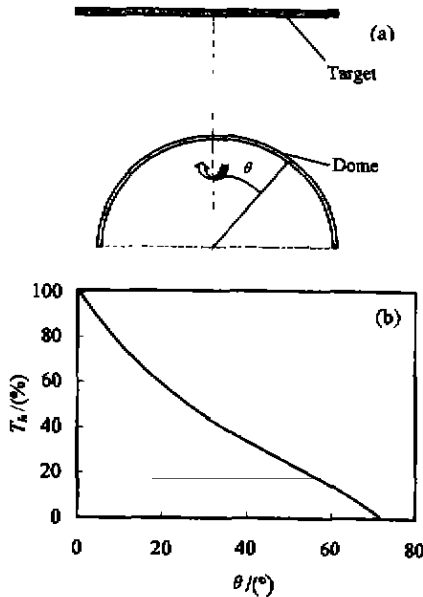


图 1 (a) 头罩中心线与靶面法线夹角为 0° 示意图, (b) 头罩外表面沿径向薄膜厚度分布

Fig. 1 (a) A schematic representation of the dome location when the angle between central line of dome and normal line of target surface (φ) is 0° , (b) films thickness distribution along the radial direction outside the surface of the dome

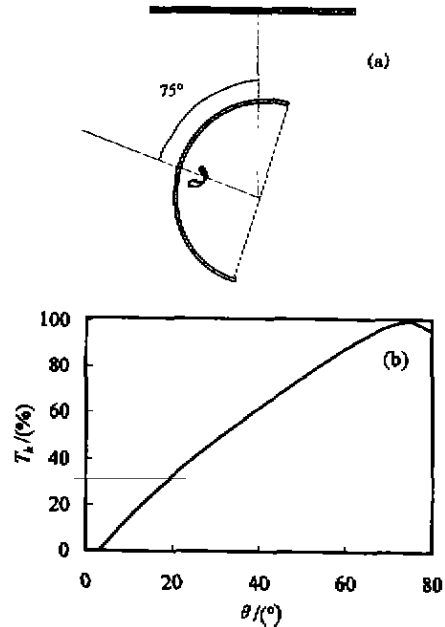


图 3 (a) 头罩中心线与靶面法线夹角为 75° 示意图, (b) 头罩外表面沿径向薄膜厚度分布

Fig. 3 (a) Schematic dome location as the angle between central line of dome and normal line of target surface (φ) is 75° , (b) films thickness distribution along the radial direction outside the surface of dome

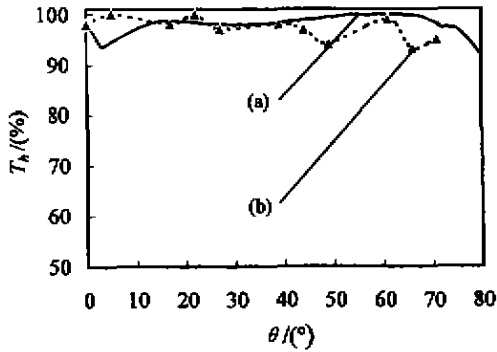


图 4 头罩在最佳轨迹运动下外表面薄膜厚度分布
(a)计算机模拟结果, (b)实验结果

Fig. 4 Films thickness distribution outside the surface of the dome with the best movement track. (a) computer simulation result. (b) experiment result

就可以满足使用要求. 膜系软件设计和分析结果表明: 对 ZnS 头罩外表面设计的双层 Ge_xC_{1-x} 增透保护膜系, 当 $\alpha \leq 12\%$ 时候, $\beta \leq 10\%$. 因此调整比例因子 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{n-1}, \lambda_n$ 的大小, 即不同摆角下头罩自转停留的镀膜时间, 优化出一组最佳比例因子, 来实现头罩膜厚度不均匀性 $\alpha \leq 12\%$, 即可满足头罩膜系透射光谱的不均匀性要求.

图 4 中的曲线 (a) 是经计算机模拟优化出的某一组比例因子 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{n-1}, \lambda_n$ (其值分别为 1: 1: 4: 6: 6: 18) 下的头罩镀膜厚度分布计算结果, 从图 4 可以看出, 曲线 (a) 有 $\alpha \leq 10\%$. 因此, 头罩如果在该组比例因子进行运动, 是可以满足膜系光谱性能对头罩外表面薄膜厚度均匀性的要求.

2 ZnS 头罩增透保护膜系的制备

ZnS 头罩外表面的增透保护膜系是在专用的 BMS450 球型磁控溅射系统上制备, 整个实验装置如图 5 所示, 包括两大部分. 一部分是射频磁控反应溅射法制备 Ge_xC_{1-x} 薄膜的沉积系统. 另一部分是由两台步进电机和计算机组成的用来控制头罩自转和摆动的计算机控制系统. 该系统的背景真空可达 $6.6 \times 10^{-5} Pa$, 高纯氩气和甲烷 (99.995%) 通过质量流量计精确控制流入真空室, 分别用做溅射气体和反应气体. ZnS 头罩外表面的温度在均匀分布的电阻丝加热下可达 200℃ 以上. 增透保护膜系的制备是在与 ZnS 头罩 1:1 大小的不锈钢模拟件上进行的. 模拟件如图 6 所示, 除顶点外, 模拟件上沿圆周方向还均匀分布着 3 个直径为 $\Phi 22mm$ 的孔, 并且 4 个孔的中心线对头罩中心线所成角度分别为 $0^\circ, 22^\circ, 44^\circ, 66^\circ$, 4 个小孔在实验时均放上直径为

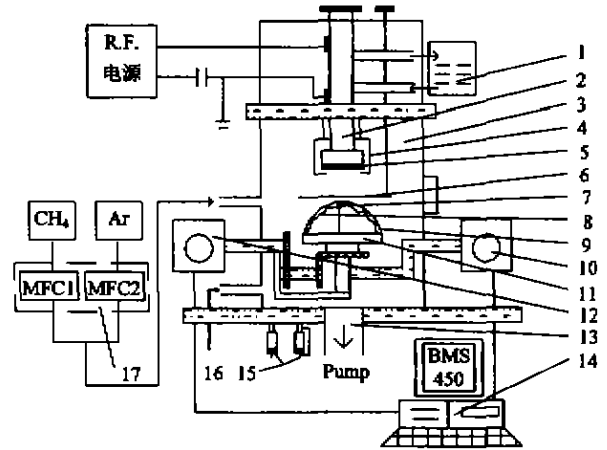


图 5 BMS450 型球面磁控溅射设备结构示意图

- 1 水冷系统, 2 磁控电极, 3 真空室, 4 屏蔽罩,
- 5 溅射靶, 6 旋转挡板, 7 热电偶, 8 加热电阻,
- 9 样品罩(阳极), 10 摆动机构, 11 样品架,
- 12 转动机构, 13 抽气系统, 14 计算机,
- 15 真空计, 16 放气阀, 17 质量流量计

Fig. 5 Schematic BMS450 hemisphere magnetron sputtering system

- 1 water cooling system, 2 magnetron electrode,
- 3 vacuum chamber, 4 shield cover,
- 5 sputtering target, 6 rotation baffle,
- 7 thermocouple, 8 heated resistance,
- 9 dummy dome (anode), 10 sway system,
- 11 sample carrier, 12 rotation system,
- 13 pump system, 14 computer,
- 15 vacuum gauge, 16 deflation valve,
- 17 mass flow controller

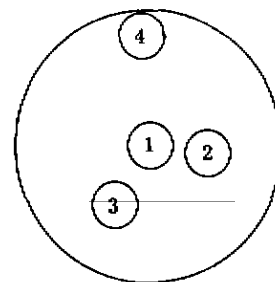


图 6 头罩模拟件上 4 个小孔相对位置示意图 (俯视)
Fig. 6 Scheme of relative location of four small holes on the dummy dome (vertical view)

$\phi 21mm$ ZnS 小试片. 在模拟件上放置的 4 个 ZnS 小试片的光学性能可以用来评价 ZnS 头罩外表面镀膜后整个表面的光学性能.

3 实验结果

将 4 个一面镀了高效增透膜系直径为 $\phi 21mm$ ZnS 小试片放置在头罩模拟件 4 个小孔上, 另一面

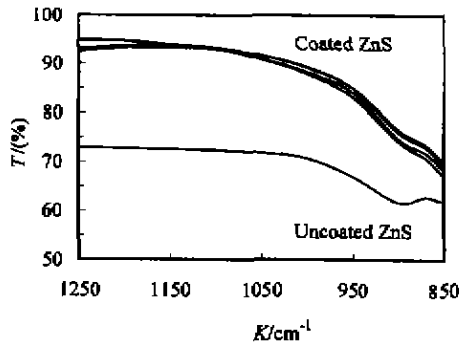


图7 头罩模拟件上的4个ZnS镀膜试样及ZnS基片的透射光谱曲线

Fig. 7 Spectral transmittances of four coated ZnS substrates on the dummy dome and uncoated ZnS substrate

在BMS450球型磁控溅射系统上制备 $\text{Ge}_2\text{C}_{1-x}$ 增透保护膜系,采用6JA型干涉显微镜进行薄膜厚度测量,图4中曲线(b)是厚度分布实验结果,可以看出,实验结果(b)不仅与计算结果(a)基本一致,而且也有 $\alpha \leq 10\%$,因此模拟与实验结果均证实了头罩在最佳轨迹下运动,是可以满足膜系光谱性能对头罩外表面薄膜厚度均匀性的要求。采用Nicolet 60 SXR型FTIR光谱仪进行了红外透过率测量,图7是镀膜后4个ZnS小试样的透过率曲线,其详细结果如表1所示。从表1可以看出,镀膜后4个试样的透过率在 $8 \sim 11.5 \mu\text{m}$ 波段均大于 87.2% ,与未镀膜的ZnS(69.6%)相比,净增加透过率均大于 17.6% ,而且4个试样在 $8 \sim 11.5 \mu\text{m}$ 波段的透过率不均匀性 $\beta \leq 1.2\%$ 。 $8 \sim 11.5 \mu\text{m}$ 波段的ZnS头罩和窗口对光学性能的要求是:平均透过率不小于 85% ,透过率的不均匀性不大于 10% 。因此从镀膜后模拟件上4个试样的透过率及透过率的不均匀性来看,ZnS头罩在计算机模拟优化的运动轨迹下,外表面采用RRFS法制备 $\text{Ge}_2\text{C}_{1-x}$ 增透保护膜系后,其光学

表1 头罩模拟件透过率分布
Table 1 Transmittance distribution on the dummy dome

试样分布	透过率 ($8 \sim 11.5 \mu\text{m}$, %)	净增加透过率 (%)
0°	87.6	18.0
22°	88.1	18.5
44°	88.3	18.7
66°	87.2	17.6

性能($8 \sim 11.5 \mu\text{m}$ 波段的平均透过率和透过率不均匀性)可以满足使用要求。

4 结语

对磁控溅射法在ZnS头罩增透保护薄膜的头罩运动轨迹进行模拟,优化出满足头罩镀膜厚度均匀性要求的头罩运动轨迹。建立的计算机控制系统能够实现优化的头罩运动轨迹。头罩模拟件上的验证片实验结果表明,头罩在优化的运动轨迹下,用磁控溅射法在头罩外表面镀制 $\text{Ge}_2\text{C}_{1-x}$ 增透保护膜系后,头罩外表面薄膜厚度的不均匀性小于 10% ,头罩在 $8 \sim 11.5 \mu\text{m}$ 波段的平均透过率大于 87.2% ,透过率的不均匀性小于 1.2% ,满足了ZnS头罩在红外应用中的使用要求。

REFERENCES

- [1] Swec D M, Mirtich M J. Diamondlike carbon protective coatings for optical windows. *Proc. SPIE*, 1989, **1112**: 162—173
- [2] Mackowski J M, Cimma B, Pignard R, et al. Ram erosion behavior of germanium carbide (GeC) films grown on ZnS substrates. *Proc. SPIE*, 1992, **1760**: 201—209
- [3] SONG Jian-Quan, LIU Zheng-Tang, YU Zhong-Qi, et al. Application of $\text{Ge}_2\text{C}_{1-x}$ films to design and deposition of infrared antireflection and protection films. *J Infrared Millim. Waves* (宋建全, 刘正堂, 于忠奇, 等. $\text{Ge}_2\text{C}_{1-x}$ 薄膜在红外增透保护膜系设计和制备中的应用, *红外与毫米波学报*), 2000, **19**(4): 266—268
- [4] LIU Zheng-Tang, ZHU Jing-Zhi, XU Nian-Kan, et al. Structure and properties of germanium carbide films prepared by RF reactive sputtering in Ar/CH_4 . *J. Appl. Phys.*, 1997, **36**(6A): 3625—3628
- [5] Kelly C J, Orr J S, Gordon H, et al. Application of germanium carbide in durable multilayer IR coatings. *Proc. SPIE*, 1990, **1275**: 122—133
- [6] Gibson D R, Waddell E M, Wilson A D, et al. Ultra-durable phosphide-based antireflection coatings for sand and rain erosion protection. *Opt. Eng.*, 1994, **33**(3): 957—966
- [7] Korenstein R, Goldman L, Hallock R, et al. Diamond coated ZnS for improved erosion resistance. *Proc. SPIE*, 1997, **3060**: 181—195
- [8] Seungbum H, Eunah K, Byeong S B, et al. A simulation model for thickness profile of the film deposited using planar circular type magnetron sputtering sources. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1996, **A14**(5): 2721—2727
- [9] SONG Jian-Quan, LIU Zheng-Tang, ZHU Jing-Zhi, et al. Effect of target-substrate distance on reactive sputtering of films. *Journal of Northwestern Polytechnical University* (宋建全, 刘正堂, 朱景芝, 等. 极板间距对反应溅射 $\text{Ge}_2\text{C}_{1-x}$ 薄膜的影响, *西北工业大学学报*), 1998, **4**: 637—640