

ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 539.234:621.52

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ПЛЕНОК SiO_2 , ПОЛУЧЕННЫХ РЕАКТИВНЫМ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

© 2004 г. О. Д. Вольпян*, Ю. А. Обод**, П. П. Яковлев*, канд. техн. наук

* ООО "Фотрон-Авто", Москва

** ЗАО "Флинт и К", Москва

E-mail: fotron-auto@mtu-net.ru

Приведены результаты экспериментальных исследований оптических постоянных и скорости роста пленок SiO_2 , изготовленных магнетронным распылением Si-мишени в $\text{Ar}:\text{O}_2$ -среде током ультразвуковой частоты. Полученные пленки SiO_2 по оптическим параметрам аналогичны пленкам SiO_2 , изготовленным методом электронно-лучевого испарения с ионным ассистированием.

Коды OCIS: 240.0310, 310.1860, 310.6860.

Поступила в редакцию 18.11.2003.

Пленки SiO_2 в качестве низкопреломляющей компоненты используются во многих типах многослойных интерференционных покрытий. Практический интерес представляют особенности получения пленок SiO_2 методом магнетронного распыления. В частности, это связано с нанесением оптических покрытий на крупногабаритные детали [1]. Известен способ получения пленок SiO_2 , основанный на высокочастотном (ВЧ) распылении плавленого кварца в $\text{Ar}:\text{O}_2$ -среде [2]. Добавление кислорода позволяет улучшить стехиометрический состав пленок за счет уменьшения диссоциации распыляемого материала. Однако полученные таким образом пленки имеют значительную неоднородность показателя преломления по толщине, которую удается устранить нагревом подложек приблизительно до 400 °С. Очевидно, это обстоятельство исключает возможность нанесения таких пленок на термостойкие материалы. Кроме того, этот способ имеет ряд недостатков, присущих ВЧ распылительным системам, в том числе низкие КПД и скорость роста пленок, трудности динамического согласования импеданса источника питания, опасность облучения персонала.

При распылении кремния на постоянном токе в окислительной среде наблюдается образование электрических дуг, связанное с пробоем окисной пленки, образующейся на поверхности мишени. По этой причине между технологическими циклами требуется продолжительная очистка мишени, осуществляемая распылением в чистом Ar . Однако при этом удается получить довольно тонкие пленки SiO_2 (толщина 0,08–0,084 мкм [3]). Эффективное решение этой проблемы достигается при исполь-

зовании для питания магнетронного разряда импульсных источников тока в среднечастотном диапазоне (10–60 кГц). Возможность получения пленок SiO_2 оптического качества магнетронным распылением Si-мишени в кислородосодержащей среде переменным током ультразвуковой частоты была показана в работе [4]. Эта технология использовалась, в частности, при изготовлении интерференционных отражателей для твердотельных лазеров [5].

В данной работе изложены результаты исследований оптических свойств пленок SiO_2 от условий изготовления.

Особенности техники эксперимента

Для получения пленок SiO_2 использовался планарный магнетронный источник с диаметром мишени, равным 140 мм [6, 7]. Мишень была выполнена из пластин монокристаллического кремния, легированного фосфором ($\rho \sim 2 \text{ Ом см}$), толщиной ~6 мм, приклеенных токопроводящим клеем на основе карбонильного никеля к водоохлаждаемому медному катоду. Распыление мишени осуществлялось стабилизированным током с частотой около 22 кГц в смеси $\text{Ar}:\text{O}_2$ в соотношении 4:1. Смесь такой концентрации обычно используется при изготовлении пленок TiO_2 или Nb_2O_5 , которые входят в состав интерференционных структур наряду с пленками SiO_2 . В экспериментах расстояние от поверхности мишени до подложки составляло около 60 мм.

Исследуемые пленки последовательно наносились в одном технологическом цикле на плоские све-

жеполированные подложки из стекла ТФ2 (толщина $d_s = 3$ мм) и кварцевого стекла КУ-2 ($d_s = 1$ мм). Пленки, нанесенные на подложки из ТФ2, использовались для исследований в видимой и ближней инфракрасной (ИК) областях спектра. Измерения спектральных зависимостей коэффициентов отражения $R_s(\lambda)$ и пропускания $T_s(\lambda)$ чистых подложек и подложек с пленкой $R(\lambda)$ и $T(\lambda)$ выполнялись на акустооптическом спектрофотометре АОС-3S в диапазоне длин волн $\lambda = 0,4\text{--}1,1$ мкм в $N = 51$ равномерно расположенных точках. Пленки, нанесенные на подложки из КУ-2, использовались для измерений коэффициента пропускания в ультрафиолетовой (УФ) области спектра.

Вычислительные процедуры

При вычислении показателей преломления и поглощения подложки $n_s(\lambda)$ и $k_s(\lambda)$ использовались формулы для коэффициентов пропускания и отражения плоской пластины [8]

$$T_s = (1 - r)^2 \exp(-\gamma)/Z, \quad (1)$$

$$R_s = r + r(1 - r)^2/Z, \quad (2)$$

где $Z = (1 - r^2) \exp(-2\gamma)$, $r = [(1 - N_s)/(1 + N_s)]^2$ – энергетический коэффициент отражения от поверхности подложки; $N_s = n_s - ik_s$ – комплексный показатель преломления материала подложки; $\gamma = 4\pi k_s d_s/\lambda$. Система трансцендентных уравнений (1) и (2) решалась методом последовательных приближений. Оказалось, что в интервале $\lambda = 0,4\text{--}1,1$ мкм относительное отклонение вычисленных и экспериментальных коэффициентов пропускания $\delta_T \leq 1\%$, а для коэффициентов отражения $\delta_R = 0,5\text{--}6\%$. Дисперсионную зависимость $n_s(\lambda)$, усредненную по нескольким образцам, можно удовлетворительно аппроксимировать формулой Коши (3) с коэффициентами: $A = 1,66232$, $B = 1,447605 \times 10^{-2}$, $C = 1,12604 \times 10^{-3}$. При этом вычисленные значения $k_s(\lambda_i) = (0,6\text{--}9,2) \times 10^{-3}$. Однако для экспериментальной зависимости $k_s(\lambda)$ подобрать простую интерполяционную формулу оказалось затруднительно.

Оптические постоянные исследуемых пленок определялись из решения задачи аппроксимации. При этом использовались интерполяционные формулы вида [7]

$$n(\lambda) = A + B\lambda^{-2} + C\lambda^{-4}, \quad (3)$$

$$k(\lambda) = P \exp(-Q\lambda). \quad (4)$$

Дисперсионные зависимости показателей преломления и поглощения пленок SiO_2 вычислялись путем минимизации целевой функции, записанной в виде суммы среднеквадратичных отклонений те-

Таблица 1. Относительная погрешность в определении толщины пленок SiO_2 на подложке из стекла ТФ2 при использовании различных измерений

Давление газа, мТорр	Погрешность, %		
	Δ_R	Δ_T	Δ_{RT}
3,5	0,23	0,35	0,58
4,3	2,81	2,25	0,53
5,7	0,44	0,47	0,07
8,3	1,54	1,25	0,26

кущих значений коэффициентов отражения $R(x, \lambda_i)$ и пропускания $T(x, \lambda_i)$ от измеренных $R_0(\lambda_i)$ и $T_0(\lambda_i)$:

$$F(x) = \sum [S_R(R(x, \lambda_i) - R_0(\lambda_i))^2] + \sum [S_T(T(x, \lambda_i) - T_0(\lambda_i))^2]. \quad (5)$$

Здесь $x = x(A, B, C, P, Q, d)^T$ – вектор-столбец, координатами которого являются искомые коэффициенты в формулах (3) и (4) и геометрическая толщина пленки d (значок T обозначает операцию транспонирования); S_R, S_T – весовые множители, принимающие значения 0 или 1. Суммирование в выражении (5) проводится по числу точек дискретизации спектрального интервала ($i = 1, \dots, N$).

При расчетах параметров пленок использовался следующий прием. Задача минимизации целевой функции (5) для каждого образца решалась трижды при различной комбинации весовых множителей. Отметим, что значения толщины пленки, вычисленные при использовании результатов измерений $R_0(\lambda_i)$ и (или) $T_0(\lambda_i)$, несколько различаются. В табл. 1 приведены погрешности в определении толщины пленок SiO_2 , полученных при разном давлении рабочего газа в вакуумной камере. Из таблицы видно, что при использовании в расчетах измеренных значений $R_0(\lambda_i)$ и $T_0(\lambda_i)$ величина относительной ошибки в определении толщины пленки Δ_{RT} имеет наименьшие значения. Заметим, что между точностью вычисления толщины пленки и условиями ее изготовления не наблюдается какой-либо корреляции. Усредненные значения толщины пленки использовались при повторных расчетах для уточнения ее оптических параметров.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Анализ вольт-амперных характеристик (ВАХ) показывает, что при распылении Si-мишени в Ag:O_2 -среде переменным током имеются некоторые особенности (рис. 1). Из рисунка следует, что при распылении Si-мишени в Ag график ВАХ представляет линейную зависимость, что характерно для распыления в системах диодного типа любых материалов в нейтральной среде постоянным током при относительно небольших

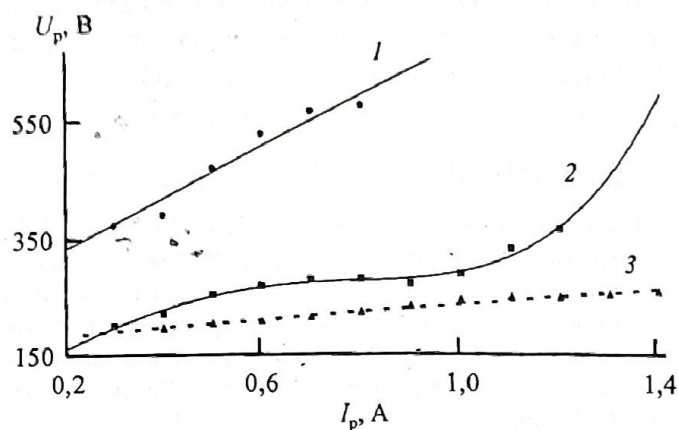


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики магнетронного разряда при распылении Si-мишени в среде Ag при давлении газа $p = 4,1$ мТорр (1) и в среде Ag:20%O₂ при $p = 4,1$ (2) и 8,2 мТорр (3).

мощностях разряда [9]. Присутствие в рабочем газе кислорода приводит к заметному снижению напряжения разряда U_p . Уменьшение U_p объясняется более низкими значениями энергии ионизации атомов O₂ по сравнению с атомами Ag. Кроме того, характер ВАХ зависит от содержания кислорода в вакуумной камере, которое в экспериментах достигалось варьированием давления p газовой смеси (кривые 2 и 3 на рис. 1). При $p = 4-4,2$ мТорр в интервале тока разряда $I_p = 0,6-1$ А напряжение разряда сохраняет приблизительно постоянные значения, после чего наблюдается резкое его увеличение. В этом случае действительная компонента импеданса плазмы магнетронного разряда при $I_p > 1$ А достигает насыщения. По-видимому, это связано с ионизацией всех присутствующих в плазме атомов O₂. При увеличении давления газовой смеси, т. е. при увеличении содержания кислорода, характеристика ВАХ снова становится практически линейной (кривая 3). Это означает, что в исследуемом диапазоне токов разряда импеданс плазмы монотонно уменьшается. Заметим, что приведенные ВАХ содержат усредненные результаты измерений.

Исследования показали, что при увеличении давления газовой смеси скорость роста V пленок SiO₂ уменьшается (табл. 2). Такое поведение функции

Таблица 2. Экспериментальные значения скорости роста и показателя преломления пленок SiO₂ от давления рабочего газа

p , мТорр	V , Å/с	n ($\lambda = 0,61$ мкм)
3,35	15,6	1,556
3,45	10	1,474
4,4	7,3	1,46
5,7	7	1,495
6,1	6	1,477
6,95	5,5	1,473
8,35	5,7	1,483
8,7	5,2	1,484

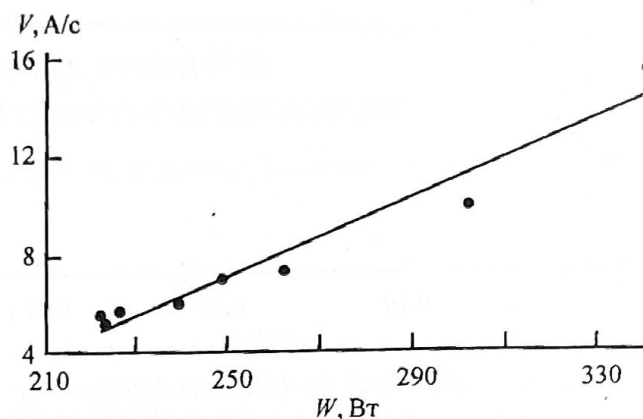


Рис. 2. Зависимость скорости роста пленок SiO₂ от мощности разряда.

$V(p)$ объясняется уменьшением потребляемой магнетроном электрической мощности W , что связано с уменьшением U_p . Это подтверждается линейной зависимостью скорости роста пленки от мощности разряда (рис. 2). Линейный характер функции $V(W)$ также указывает на то, что рассеянием распыленных атомов мишени на молекулах рабочего газа можно пренебречь [10]. Следовательно, можно допустить, что при выбранной геометрии распыления и технологических параметрах окислительный процесс в основном протекает на поверхности подложки. Заметим, что линейная зависимость $V(W)$ наблюдается при магнетронном распылении как в среде Ag [10], так и при реактивных процессах [6, 7]. Отметим, что линейный характер функции $V(W)$ позволяет осуществлять контроль толщины слоев в процессе изготовления многослойных покрытий как по времени, так и по измерению энергии, затраченной на их нанесение.

В табл. 2 приведены значения показателя преломления пленок SiO₂ для $\lambda = 0,61$ мкм как функции давления газовой смеси. Из таблицы следует, что при $p > 3,5$ мТорр значения n лежат в пределах 1,47–1,495. При меньшем давлении показатель преломления возрастает, что объясняется дефицитом кислорода в формируемой пленке SiO₂. Разброс вычисленных значений показателя преломления пленок связан с ошибками в определении оптических параметров подложек из стекла ТФ-2, а также присутствием небольшой положительной неоднородности $n(d)$, т. е. показатель преломления пленки возрастает с ее толщиной. Отметим, что дисперсионная зависимость $n(\lambda)$ исследуемых пленок в видимой и ближней ИК областях спектра выражена очень слабо, а поглощение с помощью спектрофотометрического метода обнаружить не удалось. Приведенные значения показателя преломления согласуются с результатами, полученными при изготовлении пленок SiO₂ электронно-лучевым испарением плавленого кварца с ионным assisteрованием [11].

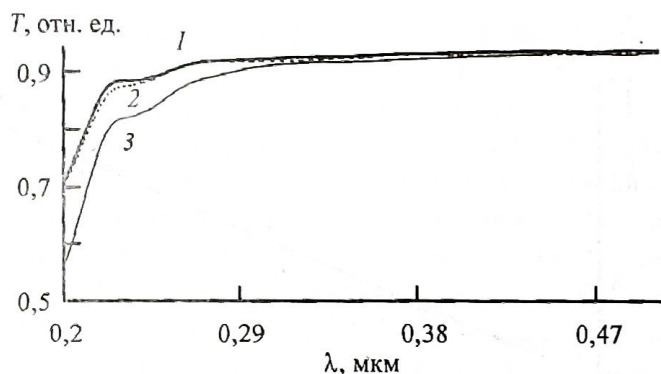


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициента пропускания кварцевой подложки (1) и пленок SiO_2 , полученных при давлении газа $p = 8,3$ (2) и $4,4$ мТорр (3).

Оптимизация режимов распыления позволяет получать пленки SiO_2 с оптическими свойствами, близкими к массивному аналогу. Оптические параметры пленок особенно чувствительны к условиям изготовления в УФ области спектра. На рис. 3 приведены спектральные зависимости коэффициента пропускания чистой подложки и пленок SiO_2 в интервале длин волн $\lambda = 0,2\text{--}0,5$ мкм. Из рисунка следует, что при давлении газовой смеси $p > 7$ мТорр и токе разряда $I_p = 1$ А ($W > 0,22$ кВт) графики пропускания чистой подложки и подложки с пленкой практически совпадают. Вычисленные значения коэффициентов в формулах (3) и (4) для пленок SiO_2 приведены в табл. 3. В расчетах полагалось, что для длин волн $\lambda > 0,25$ мкм поглощением в материале подложки можно пренебречь. При этом использовались значения толщины пленок, вычисленных по результатам измерений в видимой и ближней обла-

Таблица 3. Значения коэффициентов в интерполяционных формулах (3) и (4) для пленок SiO_2 в диапазоне $\lambda = 0,25\text{--}0,43$ мкм

Коэффициент	Давление рабочего газа, мТорр		
	$p = 4,4$	$p = 6,9$	$p = 8,4$
A	1,465565	1,47643	1,476859
$B \times 10^4$	6,577808	1,55281	1,552281
$C \times 10^4$	1,064311	2,379873	1,0643116
$P \times 10^3$	5,0580511	37,12742	116,16326
Q	10,000156	10,000156	14,83822

стях спектра. Отметим, что значения $k(\lambda)$ содержат суммарные потери, связанные с поглощением и рассеянием излучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бикташев А.А., Желонкин О.В., Бурмистров А.В., Глинкин В.А. Современные принципы конструирования вакуумных установок для нанесения покрытий на стекла больших форматов и критерии выбора оборудования // Сб. докл. Межд. науч.-практич. симп. "Функциональные покрытия на стеклах". Харьков, 2003. С. 74–80.
2. Hacker E., Katenkamp U., Fisher H.R.-F. Sputtered SiO_2 films for optical applications // Thin Sol. Films. 1982. V. 97. № 2. P. 142–152.
3. Zhiqiang Y., Harding G.L. Optical properties of d.c. reactively sputtering thin films // Thin Sol. Films. 1984. V. 120. P. 81–108.
4. Левчук Е.А., Новопашин В.В., Яковлев П.П. Получение пленок двуокиси кремния методом магнетронного распыления // Лазерная техника в России. 1996. В. 3. С. 42–44.
5. Вольнян О.Д., Семенов А.А., Яковлев П.П. Лазерный отражатель с интерференционным покрытием // Квант. электрон. 1998. Т. 25. № 10. С. 931–933.
6. Вольнян О.Д., Обод Ю.А., Яковлев П.П., Мешков Б.Б. Влияние потенциала смещения на оптические свойства пленок Nb_2O_5 // Оптический журнал. 2000. Т. 67. № 10. С. 40–42.
7. Вольнян О.Д., Яковлев П.П., Мешков Б.Б., Обод Ю.А. Получение оптических пленок TiO_2 методом магнетронного распыления на переменном токе // Оптический журнал. 2001. Т. 68. № 7. С. 36–39.
8. Комраков Б.М., Шапочкин Б.А. Измерение параметров оптических покрытий. М.: Машиностроение, 1986. 130 с.
9. Кузьмичев А.И. Современные магнетронные распылительные системы // Сб. докл. Межд. науч.-практич. симп. "Функциональные покрытия на стеклах". Харьков, 2003. С. 81–101.
10. Wasa K., Hayakawa S. Same features of magnetron sputtering // Thin Sol. Films. 1978. V. 52. № 1. P. 31–43.
11. Pulker H.K. Reactive deposition technology for optical thin films // BALZERS LTD. FL-9496. Balzers, 1988.