

霍尔离子源辅助制备碳化硅改性薄膜

高劲松¹, 王彤彤^{1,2}, 宋琦¹, 王笑夷¹, 陈红¹, 郑宣鸣¹, 范镒¹

(1.中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 光学技术研究中心, 吉林 长春 130033;

2.中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 为进一步提高碳化硅反射镜基底表面光学质量, 满足高质量空间光学系统的应用需求, 采用电子枪蒸发纯硅, 霍尔离子源喷出的氩离子电离甲烷, 并辅以离子辅助沉积的方法在反应烧结碳化硅基底上镀制了表面改性用碳化硅薄膜, 并对改性膜层进行了光学抛光处理。XRD 测试表明: 该工艺条件下制备的碳化硅薄膜为 相。通过高分辨率光学显微镜对抛光后的反应烧结碳化硅基底进行缺陷观察, 发现改性抛光后基底表面缺陷和孔洞明显减少。原子力显微镜粗糙度测试的结果表明: 改性抛光后基底表面粗糙度降低到了 0.867 nm(rms)。通过分光光度计测量, 证明了改性后抛光的反应烧结碳化硅基底表面的散射还不到未改性而直接抛光的反应烧结碳化硅基底的 1/8。在经过液氮和沸水循环 5 次的温度冲击实验后, 薄膜无龟裂和脱落, 说明该改性用碳化硅薄膜与基底结合牢固。测试结果表明: 该应用霍尔离子源辅助制备碳化硅改性薄膜的方法能够大幅提高碳化硅基底表面光学质量, 是进行碳化硅基底表面改性的一种有效的新方法。

关键词: 碳化硅; 表面改性; 霍尔离子源; 离子辅助

中图分类号: O484; TN304 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2276(2008)04-0710-04

Preparation of silicon carbide surface-modified coatings with end-hall ion source assisted

GAO Jin-song¹, WANG Tong-tong^{1,2}, SONG Qi¹, WANG Xiao-yi¹, CHEN Hong¹,
ZHENG Xuan-ming¹, FAN Di¹

(1.Optical Technology and Research Center, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China; 2.Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Surface modification is a feasible method to improve the surface optical quality of silicon carbide, and this could meet the strong request of high optical in space application. In the process, silicon was evaporated by E-gun, end-Hall ion source was imposed to ionize methane gas as a reactive gas. The silicon carbide surface-modified coatings was made on the RB SiC substrate using the ion assisted deposition and then polished for obtaining a fine optical surface. X-ray diffraction (XRD) test result shows that the fabricated SiC thin film is phase. Through the high resolution photomicroscope (500×), the holes and cracks were reduced greatly and the roughness was 0.867 nm (rms) by atom force microscope (AFM) after the surface-modified optical polishing. And the scattering influence caused by roughness was analyzed by spectrometer. It shows that the scattering intensity is less than 1/8 comparing with bare polished substrate after surface-modified polishing. Temperature impact experiments are performed through liquid nitrogen and boiling water for 5 cycles, no fall-off and cracking were observed. It means that the silicon carbide surface-modified coating is stable and combined well with the RB SiC substrate. The test results show that the surface optical quality of the RB SiC substrate can be improved greatly with end-hall ion source assisted by this modification process.

Key words: Silicon carbide; Surface modification; End-Hall ion source; Ion assisted

收稿日期: 2007-10-15; 修订日期: 2007-11-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60478035)

作者简介: 高劲松(1968-), 男, 吉林白城人, 研究员, 博士, 主要从事光学薄膜相关领域研究。Email: gaojs@ciomp.ac.cn

0 引言

随着人类对宇宙探索的深入,对空间应用的望远镜和相机的光学系统中使用的反射镜性能提出了更高的要求。在满足轻量化要求的同时,还要求反射镜材料具有可以在恶劣环境下长时间工作的物理特性,这就提出了低密度、高硬度、高弹性模量、高比刚度、低热膨胀系数、均匀线膨胀系数等极高的参数标准。经过多年的研究和发展,碳化硅材料凭借其优异的物理性能和良好的可加工特性成为当前空间应用的主要新型反射镜材料^[1-4]。

因为反应烧结碳化硅(RB SiC)优异的物理性能——可以直接制作出近净尺寸的反射镜基底,和较低的成本,成为近些年来各大公司和科学家们主要采用的空间望远镜和相机的反射镜基底材料。但受其制备工艺的限制,除了碳化硅以外,还有一定比例的硅掺杂其中。而碳化硅和硅的物理性质的差异,造成了硅要比碳化硅抛光更快,这就使抛光后的表面粗糙度很难得到保证^[5]。研究表明,用碳化硅作为反射镜的光学系统,反射镜的反射率取决于表面的粗糙度^[6]。因此,为了解决反应烧结碳化硅存在的孔洞和双金属性问题,普遍采用通过给表面镀制一层厚的硅或者碳化硅的方法,以达到表面改性的目的,进而可以通过精细抛光达到很高的粗糙度要求。通常的镀制方法有物理气相沉积硅和化学气相沉积相碳化硅。前一种方法因为硅的物理性质和碳化硅之间有一定的差距,在恶劣环境中工作一段时间后会产生产生反射率降低等问题。后一种方法在制备时需要使用硅烷作为反应气体,而硅烷有毒,对制备过程和后续处理提出了更高的要求。

因此需要一种工艺简单、经济实用的新型烧结碳化硅表面改性方法。文中介绍了采用电子枪蒸发,霍尔离子源辅助制备表面改性用碳化硅的新方法。

1 实验

经过多年的发展,使用电子枪蒸发,离子源辅助镀膜的薄膜制备工艺已成为一种成熟、高效的方法^[7]。霍尔离子源可以通过电离惰性气体,输出离子流密度均匀并具有较高能量的等离子体。而且该源结构简单、工作稳定、易于维护,适于长时间的连续镀膜工艺。

采用国内生产的反应烧结碳化硅作为基底材料。用去离子水、乙醇和石油醚分别进行10 min的超声波清洗。基底采用拱形夹具固定,在制备之前,用烘烤

加热到250℃并恒温1 h;真空度抽至 8×10^{-4} Pa。电子枪上施加6 kV高压,纯度为99.995%的硅在高能电子的加热作用下蒸发。同时在霍尔离子源通入纯度为99.999%的氩气作为工作气体,氩气在霍尔离子源中被电离,霍尔源中喷出的具有一定能量的氩离子和真空室中的通入纯度为99.999%的甲烷气体分子发生碰撞,作为反应气体的甲烷在碰撞后被电离,生成含碳基团。电子枪蒸发的硅和电离的甲烷在烧结碳化硅基底表面结合,形成碳化硅,由于霍尔离子源的轰击作用,碳和硅在基底上的表面迁移率大大增加,提高了碳和硅结合的几率,进而提高了薄膜的整体性能。薄膜的沉积厚度由Telemark公司生产的MDC-360 C型晶体控制仪控制。图1是碳化硅薄膜制备过程的示意图。

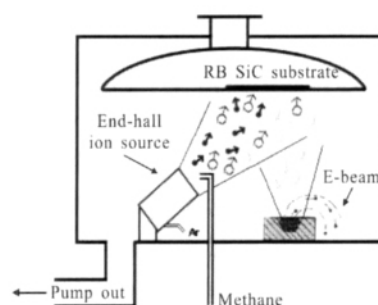


图1 电子枪蒸发,霍尔离子源辅助制备碳化硅薄膜工艺示意图
Fig.1 Schematic diagram of fabrication of SiC coatings by e-gun evaporation with end-hall ion source assisted

2 结果和讨论

2.1 XRD 测试

图2示出日本Rigaku公司制造的XRD测试仪得到的结果。测试角度 2θ 为 $20^\circ \sim 70^\circ$;步长 0.05° ;X射线源为Cu靶,波长 $0.154\ 06\ \mu\text{m}$ 。通过XRD测试曲线可以看出制备的是相碳化硅。

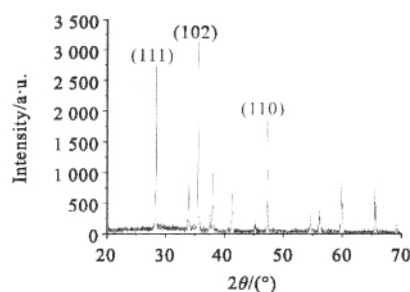


图2 XRD测试结果
Fig.2 XRD test result

2.2 基底表面状况

高分辨率光学显微镜可以直观观察出基底表面

的情况, 日本 Mitutoyo 公司生产的型号为 MF-A-1010 的新型高分辨率光学显微镜用来观察烧结碳化硅基底表面在改性前后抛光的变化。观测参数采用 500 倍放大率的反射式配置。图 3 是典型的未经过表面改性, 抛光后的烧结碳化硅基底。

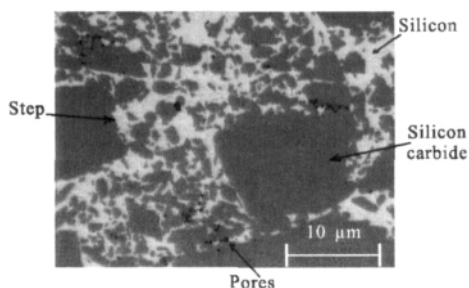


图 3 500 倍分辨率下抛光的烧结碳化硅基底

Fig.3 Typical photomicrograph of bare polishing RB SiC

因为碳化硅和硅的折射率不同, 所以反射率也各不相同。从前人的研究可知^[6], 图中不同的颜色对应不同的物质。白色部分是硅, 灰色的小块和大块部分为不同尺寸的碳化硅, 黑色的部分是因为反应烧结过程中不够致密, 而产生的孔洞和缺陷。烧结碳化硅中硅和碳化硅的双金属性, 导致了在抛光时, 硅的抛光速度比碳化硅要快, 从图中可以清晰地看到硅和碳化硅连接的地方有明显的边界。因此没有进行表面改性的烧结碳化硅很难获得良好的表面粗糙度。这些因素使光入射到碳化硅反射镜基底上时, 产生了向各个方向的散射光, 降低了碳化硅基底反射镜的反射率。

图 4(a)和(b)分别是在改性后烧结碳化硅基底上镀制一层厚的碳化硅薄膜的图片, 以及抛光后的图片。

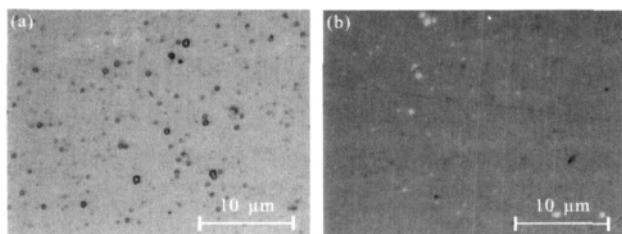


图 4 改性后抛光前后烧结碳化硅基底表面

Fig.4 Unpolished and polished RB SiC substrate surface after depositing surface-modified coating

从图(a)中可以看出由于改性前的基底表面粗糙, 在镀制了碳化硅改性层后, 虽然已经没有初始的孔洞和双金属性导致的边界, 但是在薄膜的生长过程中, 原始的基底表面粗糙度高, 沉积过程中的竞争取向生长, 导致了改性后的薄膜表面依然粗糙, 不过此时沉积的厚膜已经添满了烧结碳化硅基底表面的孔洞和缺陷,

有利于精细抛光后获得较低的粗糙度。从抛光后的图(b)中可以看到, 烧结碳化硅的表面缺陷已经很少, 由于沉积过程中的阴影效应, 依然存在少量的孔洞。图(b)中可以观察到少量的白色硅成分, 这是因为在制备的过程中, 电子枪在蒸发硅时有喷溅, 使制备的薄膜中残留了少量的硅成分。如何提高薄膜的质量, 以减少阴影效应和残余的硅成分, 这是今后需要研究的课题。

2.3 粗糙度测试

和光学显微镜相比, 原子力显微镜可以测试高精度的粗糙度并得到给定尺寸内的基底表面形貌, 其测试极限可以达到 0.1 nm 以上。粗糙度测试应用美国 Digital Instrument 公司生产的 Dimension 3100 型原子力显微镜。测试参数为测试面积 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$, 数值范围 10 nm。

图 5(a)和(b)分别是改性前后抛光的烧结碳化硅基底的三维表面形貌和粗糙度的原子力显微镜测试结果。

从图 5(a)的三维图形可以清楚看出: 因为烧结碳化硅中碳化硅和硅的二相性, 导致了在晶界边缘产生

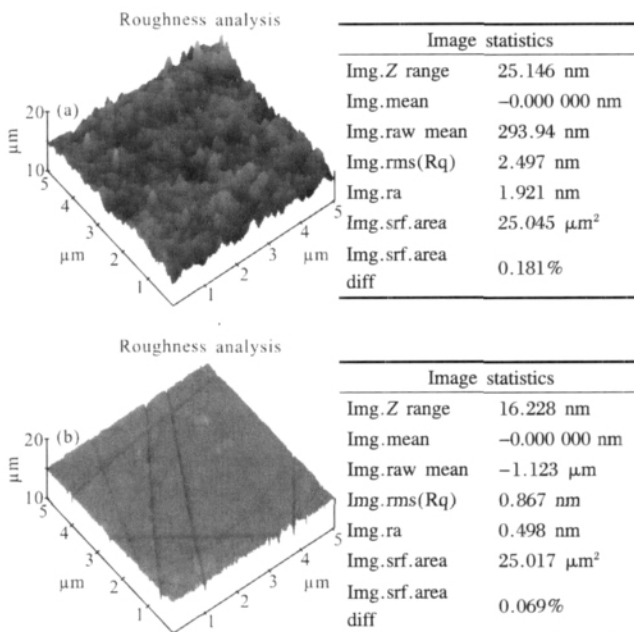


图 5 改性前、后抛光烧结碳化硅基底三维以及粗糙度的原子力测试图

Fig.5 Diagram of 3D and roughness of bare and surface-modified polishing RB SiC

了较大的差异, 即使经过了精细的抛光, 其粗糙度仍然很高, 达到了 2.497 nm (rms)。

在表面改性之后, 经过精细的抛光, 从图 5(b)的三维图中可以明显反映出烧结碳化硅的表面已经没有了双金属性造成的晶粒边界高低差异, 从而使粗糙度有了显著降低, 达到了 0.867 nm(rms), 这一数值相对于

没有进行表面改性的抛光结果,降低了一个数量级。还可以看出,由于抛光材料的原因,在烧结碳化硅的表面留下了划痕。在没有划痕的区域,应用 Nanoscope III 软件计算的粗糙度可以达到 0.241 nm(rms),达到了超光滑表面的水平。因此基底表面的划痕提高了粗糙度,所以适当改进抛光工艺,去除抛光中造成的划痕,粗糙度还可以进一步降低。

2.4 散射测试

应用一种直观的检测方法,证明了改性抛光后表面散射有了明显的降低。采用抛光良好的 K9 玻璃基片和同一批次改性前后抛光的烧结碳化硅基底镀制一层铝膜。然后用美国 Perkin-Elmer 公司生产的 Lambda 900 UV/VIS/NIR Spectrometer 分光光度计测量 300~800 nm 的光谱反射率。

$$R_{\text{scattering}} = R_{\text{ref}} - R_{\text{test}} \quad (1)$$

式中: $R_{\text{scattering}}$ 为相对散射; R_{ref} 为作为参照的镀制铝膜的 K9 玻璃反射率; R_{test} 为改性前后抛光烧结碳化硅基底镀制铝膜的反射率。

根据实验结果,公式(1)给出了相对散射的定义。不考虑其他因素对反射率的影响,两者的差值可以认为是由散射的因素引起的反射率变化。设 $R_{\text{scattering}1}$ 和 $R_{\text{scattering}2}$ 分别是改性前后抛光的散射值,则

$$N = R_{\text{scattering}1} / R_{\text{scattering}2} = (R_{\text{ref}} - R_{\text{bare}}) / (R_{\text{ref}} - R_{\text{mod}}) \quad (2)$$

代入 300~800 nm 的反射率测试值,求得 N 。

从图 6 可以看出,在改性抛光后,表面散射还不到改性之前的 1/8。

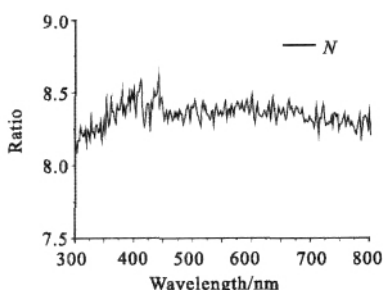


图 6 相对散射的比 N

Fig.6 Relative scattering ratio of N

2.5 温度冲击实验

因为空间用的碳化硅反射镜,需要在恶劣的环境下长时间稳定工作,而主要问题是温度变化带来的影响,所以必须测试温度冲击对制备的碳化硅薄膜的影响。

先把镀制有碳化硅薄膜的碳化硅基底放置于液氮中 30 min,接着迅速取出,放入已准备好的沸水中 30 min,然后再取出放入液氮中 30 min,此过程重复 5 次。

目测温度冲击后的碳化硅薄膜,表面无变化,无脱膜、龟裂。因此可以证明制备的碳化硅薄膜在强烈的温度冲击下非常稳定。

3 结论

测试结果表明:这种镀制碳化硅表面改性的方法在抛光后可以有效降低表面粗糙度,并且散射值有了明显的降低,不到改性之前的 1/8。温度冲击实验表明:制备的碳化硅薄膜在冷热温度冲击下非常稳定,无脱膜、龟裂。实际结果证明:电子束蒸发,霍尔离子源辅助制备基于烧结碳化硅基底的表面改性碳化硅薄膜的新方法是一种简单高效、成本低廉的工艺。

致谢:感谢长春光机所应用光学实验室的老师为完成原子力测试所作的工作。

参考文献:

- [1] ZHOU Hao, ZHANG Chang-rui, CAO Ying-bin, et al. Lightweight C/SiC mirrors for space application [C]// Proceedings of SPIE, 2nd International Symposium on Advanced Optical Manufacturing and Testing Technologies: Large Mirrors and Telescopes, 2006, 6148: 61480L- 1- 5.
- [2] YUAN Lv-jun, WANG Bin. Optical surfacing of reflecting SiC mirrors of 520 mm R-C system [C]// Proceedings of SPIE, 2nd International Symposium on Advanced Optical Manufacturing and Testing Technologies, 2006, 6149: 61493N- 1- 5.
- [3] EBIZUKA N, DAI Yu-tang, ETO Hiroaki, et al. Development of SiC ultra light mirror for large space telescope and for extremely huge ground based telescope [C]// Proceedings of SPIE, Specialized Optical Developments in Astronomy, 2003, 4842: 329- 334.
- [4] ZHANG Xue-jun, LI Zhi-lai, ZHANG Zhong-yu. Space telescope aspherical mirror structure design based on SiC material [J]. Infrared and Laser Engineering, 2007, 36(5): 577- 582. (in Chinese)
- [5] Breidenthal R S, GALAT-SKEY R, GEANY J J. Optical surfacing of one-meter class reaction-bonded silicon carbide [C]// Proceedings of SPIE, X-Ray Optics and Surface Science, 1995, 2453: 248- 253.
- [6] JOHNSON S. SiC on RB SiC mirrors for ultra-smooth surface [C]// Proceedings of SPIE, Passive Materials for Optical Elements II, 1993, 2018: 237- 247.
- [7] TANG Hui-dong, HUANG Zheng-ren, TAN Shou-hong. PVD SiC and PVD Si coatings on RB SiC for surface modification [C]// Proceedings of SPIE, 2nd International Symposium on Advanced Optical Manufacturing and Testing Technologies, 2006, 6149: 61490A- 1- 6.
- [8] WANG Li, CHENG Xin-bin, WANG Zhan-shan, et al. IAD process for optical coating application [J]. Infrared and Laser Engineering, 2007, 36(6): 896- 898. (in Chinese)