

文章编号: 0258-7025(2006)06-0827-05

沉积温度对电子束蒸发 HfO₂ 薄膜 残余应力的影响

申雁鸣^{1,2}, 贺洪波¹, 邵淑英¹, 范正修¹

(¹ 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800; ² 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 采用电子束蒸发沉积方法在 BK7 玻璃基底和熔融石英基底上沉积了 HfO₂ 薄膜, 研究了不同沉积温度下的应力变化规律。利用 ZYGO 干涉仪测量了基片镀膜前后曲率半径的变化, 计算了薄膜应力。结果发现在所考察的实验条件下 HfO₂ 薄膜的残余应力均为张应力, 应力值随沉积温度的升高先增大后减小。两种基底上薄膜的残余应力的主要产生机制不同。对于 BK7 玻璃基底 HfO₂ 薄膜的残余应力起决定作用的是内应力, 熔融石英基底上 HfO₂ 薄膜的残余应力在较低沉积温度下制备的薄膜起决定作用的是热应力, 在沉积温度进一步升高后内应力开始起决定作用。通过对样品的 X 射线衍射(XRD)测试, 发现在所考察的温度范围内, HfO₂ 薄膜的结构发生了晶态转换, 这一结构转变与薄膜残余应力的变化相对应。两种基底上薄膜微结构的演变及基底性能差异是两种基底上薄膜应力不同的主要原因。

关键词 薄膜; HfO₂ 薄膜; 残余应力; 沉积温度; 基底; 电子束蒸发

中图分类号 O 484.1 **文献标识码** A

Influences of Deposition Temperature on Residual Stress of HfO₂ Films Prepared by Electron Beam Evaporation

SHEN Yan-ming^{1,2}, HE Hong-bo¹, SHAO Shu-ying¹, FAN Zheng-xiu¹

(¹ Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)
(² Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract HfO₂ films were prepared by electron beam evaporation on BK7 glass and fused silica substrates. The residual stress was measured by viewing the substrate deflection using ZYGO interferometer. The results show that the residual stresses of HfO₂ films on both substrates are tensile and increase with the increase of deposition temperature firstly, then decrease. The main origin mechanisms of residual stress are different. For films on BK7 glass substrate, the intrinsic stress is the determinate factor. While for films on fused silica substrate, the evolution of the residual stress is mainly due to the thermal stress in lower temperature. The microstructure of the HfO₂ films was inspected by X-ray diffraction (XRD). It is found that the microstructure of the films transmitted from amorphous to polycrystalline, which is corresponding to the variation of the residual stress. The differences of the film residual stress for two substrates may be due to the evolution of the microstructure as the increasing of the deposition temperature and differences of properties between two kinds substrates.

Key words thin films; HfO₂ films; residual stress; deposition temperature; substrates; electron beam evaporation

1 引 言

薄膜应力是薄膜生产、制备过程中的普遍现象, 几乎所有的薄膜都处在某种应力状态之中。薄膜应

力的存在会导致薄膜的破裂、脱落或者使基底发生形变, 它直接影响着薄膜器件的成品率和可靠性。特别是在强激光系统中, 应力引起的基底变形不仅引起光学性能和机械性能的改变, 更重要的是薄膜

收稿日期: 2005-12-06; 收到修改稿日期: 2006-01-19

基金项目: 国家 863 计划(2005AA842040)资助项目。

作者简介: 申雁鸣(1980—), 男, 河南安阳人, 中国科学院上海光学精密机械研究所博士研究生, 主要从事薄膜应力方面的研究。E-mail: shenyanming@mail.siom.ac.cn

在激光辐照下,由于预应力的存在,加速了薄膜的热力耦合作用,使其成为薄膜破坏的敏感因素^[1~3]。HfO₂ 薄膜因为具有较高的硬度、高的化学稳定性、优良的介电性能及在近紫外到中红外波段的良好透过性能而倍受关注,广泛地应用于微电子薄膜、光学薄膜等领域^[4,5]。以前对 HfO₂ 薄膜的研究多集中在光学和电学性质上^[6],对于其结构和力学性能还未进行深入研究。由于不同基底的表面性质和热膨胀性能不一样,基底会对薄膜应力有不同的影响^[7~9]。本文用电子束蒸发方法制备 HfO₂ 薄膜,考察了沉积温度对薄膜残余应力的影响,并对比了 BK7 玻璃和熔融石英玻璃两种基底薄膜的残余应力。

2 实验方法

2.1 样品制备

HfO₂ 薄膜样品制备是在 ZZS550 型箱式真空镀膜机中由电子束蒸发沉积进行的,镀膜时光电极值法对薄膜厚度进行监控,控制波长为 550 nm,基底尺寸为 30 mm × 3 mm,沉积速率为 0.45 ~ 0.5 nm/s,本底真空度为 2.0×10^{-3} Pa,充氧后镀膜真空度为 1.0×10^{-2} Pa,分别在 60 °C, 200 °C, 280 °C 和 350 °C 的沉积温度下在 BK7 玻璃基底和熔融石英基底上沉积了 HfO₂ 薄膜,膜厚在 520 ~ 545 nm 范围内。

2.2 样品测试

利用 ZYGO Mark III-GPI 数字波面干涉仪可以测量出基片镀膜前后的曲率半径,通过镀膜前后基片曲率半径的变化,残余应力可由 Stoney^[10] 公式给出

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{6(1-\nu_s) t_f} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right), \quad (1)$$

式中 t_s 和 t_f 分别为基底和薄膜的厚度, E_s 和 ν_s 分别为基底的弹性模量和泊松比, R_1 和 R_2 分别为镀膜前后基片的曲率半径。当应力值为负时,薄膜受到压应力;应力值为正时,薄膜受到张应力。

采用 MXP18AHF 型 X 射线衍射仪(测量中步长为 0.02°),在 Cu K_α 辐射条件下,测量分析了不同温度下制备的 HfO₂ 薄膜的微结构。薄膜材料的晶面间距 d 可由布拉格衍射公式确定

$$2d \sin \theta = \lambda, \quad (2)$$

式中 λ 为 Cu K_α 射线波长, θ 为布拉格衍射角。

由 X 射线衍射(XRD)谱拟合出衍射峰的半峰

全宽 β , 根据谢乐(Scherrer)公式, HfO₂ 晶粒尺寸 D 可表示为

$$D = k\lambda / (\beta \cos \theta), \quad (3)$$

其中系数 $k = 0.89$, $\lambda = 0.15418$ nm。

薄膜厚度和折射率是利用 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda900 分光光度计(仪器透射率测量精度为 ±0.08%)测量的样品透射光谱计算得到。

3 实验结果与分析

薄膜最终表现出的应力是各种因素所引起的应力的最终表现,一部分应力起源于薄膜生长过程中的结构不完整性(如杂质、空位、晶粒边界、位错和层错等)、表面能态的存在以及薄膜与基体界面间的晶格错配等,这种由薄膜本身结构和缺陷等诸多因素所决定的应力称为本征应力或内应力(σ_{in})。若薄膜与基底的热膨胀系数不同,成膜时基底温度又不同于应力测量温度,由此产生的薄膜的热应变而导致热应力(σ_{th})。故有^[11]

$$\sigma = \sigma_{in} + \sigma_{th}, \quad (4)$$

其中热应力可计算为

$$\sigma_{th} = \left(\frac{E_f}{1-\nu_f} \right) \epsilon = \left(\frac{E_f}{1-\nu_f} \right) (\alpha_f - \alpha_s) (T_1 - T_0), \quad (5)$$

式中 $E_f/(1-\nu_f)$ 为薄膜的双轴模量, α_s 和 α_f 分别为基底和薄膜的热膨胀系数, T_1 和 T_0 分别为沉积时的温度和测量时的环境温度。

3.1 沉积温度对两种基底上沉积 HfO₂ 薄膜应力的影响

当在不同温度沉积 HfO₂ 薄膜时, BK7 玻璃基底和熔融石英基底上的 HfO₂ 薄膜残余应力和沉积温度关系如图 1 所示。

从图 1 可以看出 BK7 玻璃基底和熔融石英基底上的 HfO₂ 薄膜残余应力均为张应力。BK7 玻璃基底的 HfO₂ 薄膜在沉积温度为 60 °C 时张应力值为 299 MPa, 当沉积温度升高到 280 °C 时张应力值增大为 410 MPa, 当沉积温度进一步升高到 350 °C 时张应力值下降至 276 MPa。由图 1 可以发现熔融石英基底上的 HfO₂ 薄膜残余应力随温度的变化规律同 BK7 玻璃基底的 HfO₂ 薄膜残余应力变化规律基本相同, 在沉积温度较低时熔融石英玻璃基底上的 HfO₂ 薄膜残余应力值低于相同沉积温度下的 BK7 玻璃基底的 HfO₂ 薄膜残余应力值, 在沉积温度升高到 350 °C 时两者又趋于接近。

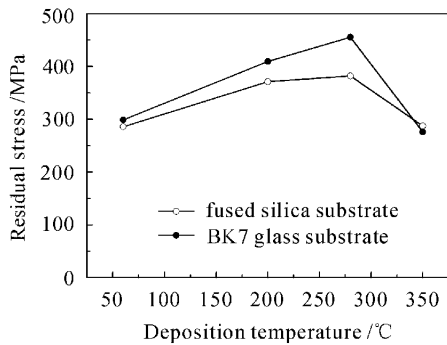


图1 不同基底上的薄膜残余应力与沉积温度的关系

Fig.1 Residual stress of films deposited on two kinds of substrates at different temperatures

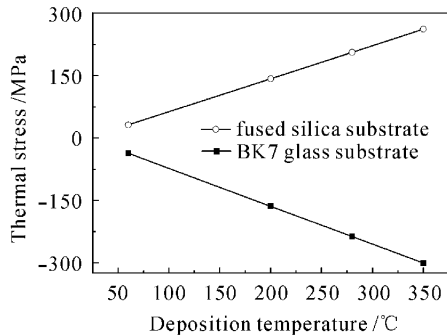


图2 热应力与沉积温度的关系

Fig.2 Deposition temperature versus thermal stress

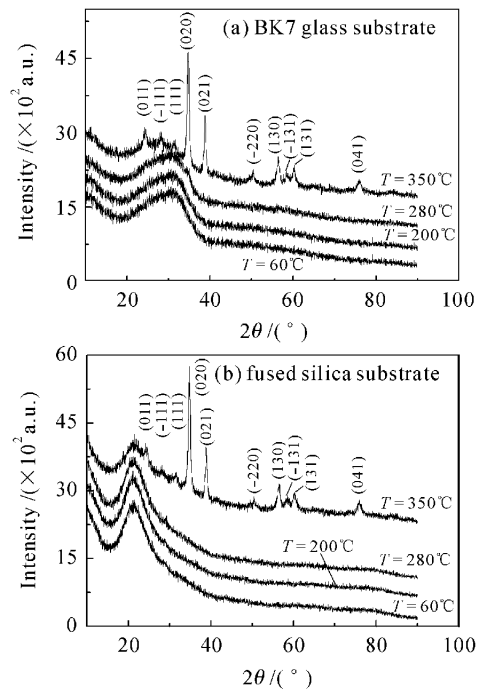
样品测量是在室温下进行的(20 °C),由公式(5)可以计算出不同沉积温度下制备的 HfO_2 薄膜的热应力。由于 HfO_2 薄膜的热膨胀系数 α_f ($3.6 \times 10^{-6}/\text{K}$)比 BK7 玻璃基底的热膨胀系数 α_s ($7.1 \times 10^{-6}/\text{K}$)小,比熔融石英基底的热膨胀系数 α_s ($0.55 \times 10^{-6}/\text{K}$)大,且测量温度(T_0)比沉积温度(T_1)低,所以 BK7 玻璃基底的 HfO_2 薄膜热应力为压应力,熔融石英基底的 HfO_2 薄膜热应力为张应力。热应力与沉积温度的关系如图 2 所示。

由图 1,图 2 可以看出 BK7 玻璃基底的 HfO_2 薄膜的残余应力和热应力随沉积温度的变化趋势并不相同,说明在沉积温度变化时热应力的变化对总的残余应力并不起决定作用,起决定作用的应该是内应力。而熔融石英玻璃基底的 HfO_2 薄膜在沉积温度较低时热应力与总的残余应力变化趋势相同,在温度进一步升高时向相反方向发展。

3.2 沉积温度对 HfO_2 薄膜微结构的影响

为了找到应力变化的内在原因,对样品做了 X 射线衍射测试,图 3 为样品的 X 射线衍射图。

由图 3 可以发现在较低温度下两种基底上的

图3 不同沉积温度的 HfO_2 薄膜 X 射线衍射谱Fig.3 X-ray diffraction of HfO_2 films deposited at different temperatures

HfO_2 薄膜均呈现非晶态,只有 350 °C 为晶态,两种基底上的 HfO_2 薄膜结晶情况基本一致,均为单斜晶态,且(020)晶相择优生长。两种基底上的 HfO_2 薄膜残余应力均非晶结构时随沉积温度的增加而增加,在结晶以后残余应力有所下降,这说明结构演变对残余应力的影响很大。

为了进一步研究薄膜的微结构,计算了沉积温度为 350 °C 时的 HfO_2 薄膜(020)晶向的晶面间距和晶粒尺寸,见表 1。

表 1 不同基底薄膜的晶面间距与晶粒尺寸
Table 1 Interplanar distance and crystallite size of HfO_2 films deposited on different substrates

Substrates	Diffraction angle / (°)	Interplanar distance / nm	Crystallite size / nm
BK7 glass substrate	34.762	0.2581	16.18
Fused silica substrate	34.785	0.2577	17.34
Standard sample	34.665	0.2588	

由于测量中设定的步长为 0.02° ,并且在衍射峰值处出现强烈振荡,在确定衍射峰值时存在误差。表 1 中的峰位值为 PowderX 软件平滑处理后所得

值。考虑到误差因素,由表 1 可以发现两种基底上薄膜结构相差不大,两种基底(020)衍射峰相对标样均向右漂移,晶面间距变小,HfO₂ 薄膜表现张应力。

3.3 沉积温度对 BK7 玻璃基底 HfO₂ 薄膜光性和堆积密度的影响

由图 1,图 2 结果可知对于 BK7 玻璃基底 HfO₂ 薄膜的残余应力起决定作用的是内应力。为了研究 BK7 玻璃基底的 HfO₂ 薄膜的内应力和结构的关系,根据透射光谱计算拟合了薄膜在 800 nm 波长处的折射率。BK7 玻璃基底 HfO₂ 薄膜的透射光谱如图 4 所示。

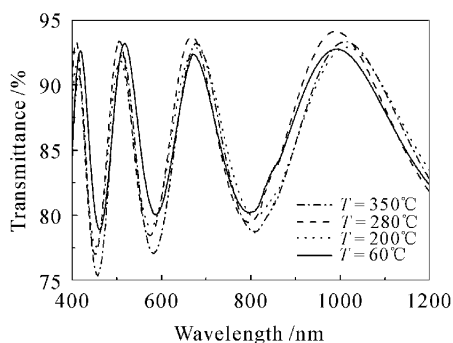


图 4 不同沉积温度下 BK7 玻璃基底 HfO₂ 薄膜的透射光谱

Fig. 4 Transmittance spectra of HfO₂ films deposited on BK7 glass substrate at different temperatures

一般同种材料的堆积密度大,则折射率也相应较高,所以薄膜折射率的变化可以反映其堆积密度的变化。由经验关系式

$$n_f = n_s \rho + n_v (1 - \rho) \quad (6)$$

在已知薄膜和体材料折射率时可以计算得到薄膜的堆积密度^[12],见表 2。其中 $n_s(2.10)$, $n_v(1.0)$ 和 n_f 分别为体材料、空气和薄膜的折射率, ρ 为堆积密度。

表 2 不同沉积温度下的折射率与堆积密度

Table 2 Refractive index and packing density at different deposition temperature

Deposition temperature / °C	$n(\lambda = 800 \text{ nm})$	ρ
60	1.906	0.824
200	1.916	0.833
280	1.934	0.849
350	1.950	0.864

由表 2 可以看出,随着温度的升高,HfO₂ 薄膜的折射率增大,堆积密度增大。

3.4 分析与讨论

对于 BK7 玻璃基底 HfO₂ 薄膜的残余应力起决定作用的是内应力,很多研究表明填充密度与薄膜内应力的关系十分密切^[13,14]。由表 1 结果可知在 HfO₂ 薄膜为非晶态时随着堆积密度的增加内应力增大,对于结构致密的薄膜,材料分子之间作用力较大,表现出的应力也较大。所以随着温度的升高,堆积密度增大,HfO₂ 薄膜的应力增大。随着温度的进一步升高,涉及到由非晶态向晶态发展过程,应力的主要产生机制有所变化,可能是结晶使一些原子按照其固有结构有序排列造成其应变减小,从而内应力有所降低。

对于熔融石英基底 HfO₂ 薄膜的残余应力在沉积温度较低时起决定作用的是热应力。随着温度升高,热应力增大,总的残余应力也相应增大。但当温度进一步升高,薄膜由非晶态发展为晶态,应力的主要产生机制发生变化,内应力开始起主导作用,导致热应力和总的残余应力发展趋势不一致。

两种基底薄膜应力的产生机制和演变规律有很大差别,可能是由于 BK7 玻璃基底和熔融石英基底热膨胀系数不同,这导致 HfO₂ 薄膜热应力性质的不同,也会给薄膜的整个生长过程造成不同的影响,沉积粒子在表面沉积生长的方式有所差别,最终造成它们应力的主要产生机制不同。随着对薄膜结构分析的不断深化,对薄膜残余应力的产生机制将会有进一步的认识。

4 结 论

1) 在本实验条件下,不同基底上 HfO₂ 薄膜的残余应力均为张应力,应力值随沉积温度的升高先增大后减小。HfO₂ 薄膜在所选温度范围内出现了晶态转换,应力变化与其结构演变之间关系密切。

2) 两种不同基底的应力主要产生机制不同,BK7 玻璃基底的 HfO₂ 薄膜的残余应力起决定作用的是内应力,熔融石英基底 HfO₂ 薄膜的残余应力在低温起决定作用的是热应力,在温度进一步升高后内应力开始起决定作用。基底性能的差异是这一结果的内在原因。

3) 可以通过改变温度或选择合适的基底对薄膜残余应力进行调整。

参 考 文 献

- 1 Fan Ruiying, Fan Zhengxiu. Stress analysis of thin films and some testing results [J]. *Optical Instruments*, 2001, 23(5-6):

- 84~91
范瑞英, 范正修. 薄膜应力分析及一些测量结果[J]. 光学仪器, 2001, **23**(5-6):84~91
- 2 Shao Shuying, Fan Zhengxiu, Fan Ruiying *et al.*. Influence of deposition temperature on the properties of ZrO_2 films prepared by electron beam evaporation [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(6):701~704
邵淑英, 范正修, 范瑞英等. 沉积温度对电子束蒸发沉积 ZrO_2 薄膜性质的影响[J]. 中国激光, 2004, **31**(6):701~704
- 3 Shao Shuying, Fan Zhengxiu, Fan Ruiying *et al.*. Study of residual stress in ZrO_2 films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(4):437~441
邵淑英, 范正修, 范瑞英等. ZrO_2 薄膜残余应力实验研究[J]. 光学学报, 2004, **24**(4):437~441
- 4 A. Callegari, E. Cartier, M. Gribelyuk *et al.*. Physical and electrical characterization of Hafnium oxide and Hafnium silicate sputtered films [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**(12):6466~6475
- 5 H. Gröger, Ch. Kunath, E. Kurth *et al.*. High quality r. f. sputtered metal oxides (Ta_2O_5 , HfO_2) and their properties after annealing [J]. *Thin Solid Films*, 2004, **447-448**:509~515
- 6 Roland Thielsch, Alexandre Gatto, Norbert Kaiser. Mechanical stress and thermal-elastic properties of oxide coatings for use in the deep-ultraviolet spectral region [J]. *Appl. Opt.*, 2002, **41**(16):3211~3216
- 7 Tomoya Ohno, Desheng Fu, Hisao Suzuki *et al.*. Residual stress in lead titanate thin film on different substrates [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, **24**:1669~1672
- 8 S. Capraro, M. Le Berre, J. P. Chatelon *et al.*. Properties of barium ferrite sputtered films [J]. *Sensors and Actuators A*, 2004, **113**:382~386
- 9 P. Zanola, E. Bontempi, C. Ricciardi *et al.*. Characterization of silicon carbide thin films grown on Si and SiO_2/Si substrates [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2004, **114-115**:279~283
- 10 S. Tamulevicius. Stress and strain in the vacuum deposited thin films [J]. *Vacuum*, 1998, **51**(2):127~139
- 11 Li Hengde, Xiao Jimei. Surface and Interface of Materials [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1990
李恒德, 肖纪美. 材料表面与界面[M]. 北京:清华大学出版社, 1990
- 12 H. A. Macleod. Thin-Film Optical Filters [M]. London: Institute of Physics Publishing, 1986
- 13 H. Leplan, B. Geenen, J. Y. Robic *et al.*. Residual stresses in evaporated silicon dioxide thin films; correlation with deposition parameters and aging behavior [J]. *J. Appl. Phys.*, 1995, **78**(2):962~968
- 14 H. Leplan, J. Y. Robic, Y. Pauleau. Kinetics of residual stress evolution in evaporated silicon dioxide films exposed to room air [J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**(9):6926~6931