

文章编号: 0253-2239(2004)04-437-5

ZrO₂ 薄膜残余应力实验研究

邵淑英 范正修 范瑞瑛 邵建达

(中国科学院上海光学精密机械研究所光学薄膜技术研究与发展中心, 上海 201800)

摘要: 采用 ZYGO Mark III-GPI 数字波面干涉仪对电子束蒸发方法制备的 ZrO₂ 薄膜中的残余应力进行了研究, 讨论了沉积温度、沉积速率等工艺参量对 ZrO₂ 薄膜残余应力的影响。实验结果表明: 随着沉积温度及沉积速率的升高, ZrO₂ 薄膜中残余应力状态由张应力变为压应力, 且压应力值随着沉积温度升高而增大。同时用 X 射线衍射技术测量分析了不同沉积条件下 ZrO₂ 薄膜的微结构组织, 探讨了 ZrO₂ 薄膜微结构与其应力的对应关系。

关键词: 薄膜物理; 残余应力; ZrO₂ 薄膜; 沉积温度; 沉积速率

中图分类号: O484.1 文献标识码: A

Study of Residual Stress in ZrO₂ Thin Films

Shao Shuying Fan Zhengxiu Fan Ruiying Shao Jianda

(Research & Development Center for Optical Thin Film Coatings, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Science, Shanghai 201800)

(Received 3 January 2003; revised 13 May 2003)

Abstract: The residual stress in ZrO₂ films prepared by electron beam evaporation was measured by viewing the substrate deflection using an optical interference method. The influence of deposition temperatures and deposition rates on the residual stress was studied. The results show that residual stress in ZrO₂ films changes from tensile to compressive with the increase of deposition temperature and deposition rate and the value of the compressive stress increase with the increase of deposition temperature. At the same time, the microstructure of the ZrO₂ films was inspected by X-ray diffraction (XRD). The relationship between the residual stress and the microstructure was also discussed.

Key words: thin film physics; residual stress; ZrO₂ films; deposition temperature; deposition rate

1 引 言

薄膜应力的存在是薄膜生产、制备过程中的普遍现象, 所有薄膜几乎都处于某种应力状态之中。它的存在不仅会直接导致薄膜破裂、脱落, 使薄膜损伤, 而且会作用于基体, 使基体发生形变, 从而使通过薄膜元件传输的信息发生畸变, 影响传输特性。通过对薄膜应力的研究, 可以了解薄膜的破坏机理, 进而达到改善薄膜抗损伤性能的目的。

ZrO₂ 薄膜因具有高折射率、从深紫外到中红外

波段的低吸收及很高的脉冲激光破坏阈值等优良特性而被广泛应用于光学薄膜中, ZrO₂ 已成为相应波段中高功率激光薄膜最重要的高折射率材料。由于 ZrO₂ 薄膜结构随沉积条件的改变会发生复杂变化, 这一特性对 ZrO₂ 薄膜的力学性质, 特别是应力的产生有很大影响。为了控制 ZrO₂ 薄膜中应力的发展, 稳定其性能, Boulouz 等^[1] 对反应溅射法、Pengtao Gao 等^[2] 对溅射法、Mehner 等^[3] 对溶胶-凝胶法制备的 ZrO₂ 薄膜中的应力特性进行了研究。但到目前为止, 对电子束蒸发沉积 ZrO₂ 薄膜应力特性的研究却鲜有报道。本文应用数字波面干涉仪、X 射线衍射仪等方法对电子束蒸发 ZrO₂ 薄膜的残余应力特性及微结构进行了检测, 分析讨论

E-mail: shao_shuying@siom.ac.cn

收稿日期: 2003-01-03; 收到修改稿日期: 2003-05-13

了沉积温度、沉积速率等工艺因素对残余应力的影响,并从薄膜微结构的角度对应力的形成原因进行了解释。

2 实验方法

2.1 样品制备

ZrO₂ 薄膜样品在 ZZSX-800F 型真空物理气相沉积(Physical vapor deposition, 缩写为 PVD)镀膜系统中用电子束蒸发方法沉积而成,基底材料为 $\phi 30 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ BK7 玻璃片。镀膜前先将基片放在丙酮或酒精中进行超声波清洗,然后清洗、烘干。所有镀膜过程本底真空度为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,充氧后真空度为 $4.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。在对沉积温度因素对残余应力的影响进行研究时,沉积速率为 0.6 nm/s ,真空室烘烤温度分别为 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $260 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $190 \text{ }^\circ\text{C}$ 、室温;在对沉积速率因素对残余应力影响进行研究时,烘烤温度为 $260 \text{ }^\circ\text{C}$,沉积速率分别为 0.2 nm/s 、 0.4 nm/s 和 0.6 nm/s 。所有镀膜过程的控制波长为 550 nm ,膜厚在 $540 \sim 590 \text{ nm}$ 范围内。

2.2 样品测试

当薄膜沉积在具有一定厚度和弹性的基片上时,由于应力的作用将发生弯曲,由弯曲的方向可以确定薄膜中的应力状态,压应力使基底向内侧弯曲,张应力使薄膜向内侧弯曲。通过对这个弯曲量的测量可以得到薄膜应力的大小。在已知膜厚和曲率半径的情况下,应力可由斯托尼(Stoney)公式^[4]给出

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

式中 t_s 和 t_f 分别为基底和薄膜的厚度, $E_s = 81 \text{ GPa}$ 和 $\gamma_s = 0.208$ 分别为基底的弹性模量和泊松比, R_1 、 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;当应力值为正时,薄膜受到张应力。

所有样品曲率半径均利用 ZYGO Mark III-GPI 数字波面干涉仪测量,测量原理为:样品在镀膜前后,由于应力存在曲率半径会发生变化,这一变化会引起干涉条纹的改变,利用干涉仪可以测出这一变化,然后根据(1)式计算出应力值。

薄膜的厚度由 NKD7000 光学常数测试仪测得。

2.3 ZrO₂ 薄膜微结构测试

采用 MXP18AHF 型 X 射线衍射仪,在 $\text{CuK}\alpha$ 辐射条件下,测量分析了 ZrO₂ 薄膜的微结构变化。测量原理是:应力的存在引起晶格畸变,使得晶格常数发生变化,薄膜材料的晶面间距可由布拉格衍射

公式确定

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

其中 λ 为 $\text{CuK}\alpha$ 射线波长, d 为晶面间距, θ 为布拉格衍射角。

由 X 射线衍射(XRD)谱拟合出衍射峰的半高宽,根据谢乐(Scherrer)公式, ZrO₂ 晶粒尺寸 D 可表示为

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

其中 $k = 0.9$; β 为衍射峰半高宽; $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$, θ 为布拉格衍射角。

3 实验结果与分析

薄膜最终存在的应力是各种因素所引起应力分量的总和,这些应力分量包括薄膜生长过程中产生的本征应力 σ_{in} 、薄膜与基底热膨胀系数不同引起的热应力 σ_{th} 、由晶态或体积变化或外加载荷作用引起的外应力 σ_{ext} 及水分吸收等物理现象及晶界氧化等化学反应引起的应力 $\sigma_{phy-chem}$ ^[5]。即

$$\sigma = \sigma_{in} + \sigma_{th} + \sigma_{ext} + \sigma_{phy-chem}, \quad (4)$$

其中热应力由以下公式计算出

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

式中 $E_f = 170 \text{ GPa}$, $\nu_f = 0.28$ 分别为薄膜的杨氏模量和泊松比, α_s 、 α_f 分别为基底和薄膜的热膨胀系数, T_1 、 T_0 分别为沉积温度和测量时的环境温度。

3.1 沉积温度对 ZrO₂ 薄膜残余应力的影响

当在不同温度下沉积 ZrO₂ 薄膜时,薄膜中最终残余应力与沉积温度的关系曲线如图 1 所示。

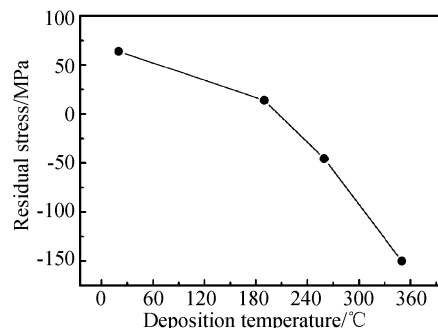


Fig. 1 Residual stress vs deposition temperature

从图 1 可以看出,在室温下沉积的 ZrO₂ 薄膜中的残余应力为张应力,其值为 64 MPa ;当沉积温度升高到 $190 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,应力值接近零;温度进一步升高,薄膜应力性质转变为压应力,而且随着沉积温度升高,压应力值增大,温度为 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,压应力值为

-150 MPa。

样品测量是在常温下进行的,不同沉积温度下所制备 ZrO₂ 薄膜热应力值不同,图 2 所示为由(5)式计算所得热应力值与沉积温度的关系曲线,因为薄膜的热膨胀系数 $\alpha_f = 10.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 高于基底热膨胀系数 $\alpha_s = 7.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,且测量温度 T_0 低于沉积温度 T_1 ,因此热应力为张应力,而且随着温度升高而增大。

从图 1 与图 2 的对比中发现,ZrO₂ 薄膜中残余应力与热应力的发展趋势随沉积温度的变化大相径庭,说明在温度变化过程中,热应力对薄膜残余应力的影响没有占主导地位,决定残余应力发展趋势的是其它应力过程,包括由薄膜本身结构决定的本征应力和薄膜沉积后的老化及吸附等因素引起的附加应力。为了对这一过程进行更为深入的研究,用 X

射线衍射仪对 ZrO₂ 薄膜的微结构变化进行了检测。表 1 所列为晶面间距、衍射峰强度、晶粒尺寸与沉积温度的对应关系,晶面间距由(2)式算出,晶粒尺寸值由(3)式计算。图 3 所示为不同沉积温度下,ZrO₂ 薄膜的 X 射线衍射谱。

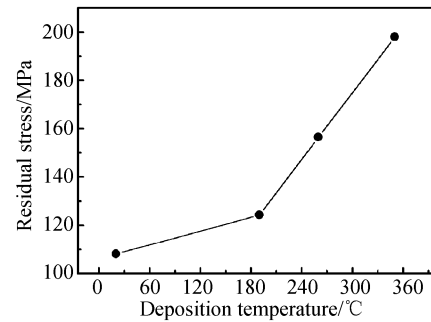


Fig. 2 Thermal stress vs deposition temperature

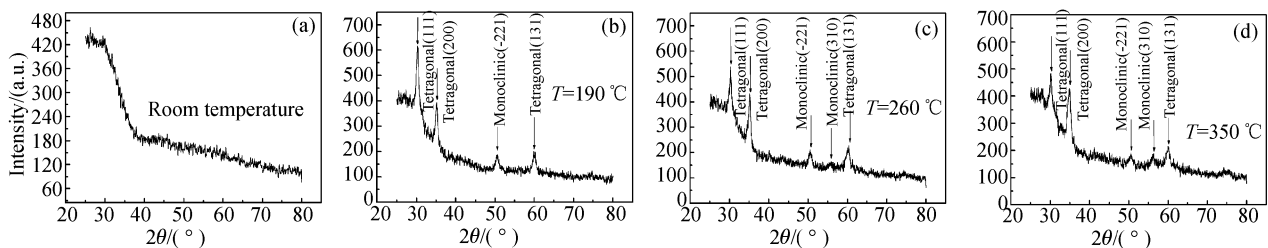


Fig. 3 X-ray diffraction spectra of the ZrO₂ thin films deposited at different temperatures

由图 3 结合表 1 所给数据,对 ZrO₂ 薄膜微结构及残余应力随沉积温度的变化可做如下分析:图 3 (a)为室温下制备的样品,图中没有衍射峰出现,ZrO₂ 薄膜结构为非晶态,这时薄膜中的应力主要是沉积过程中基片受蒸发源辐射及沉积粒子所传递的热,温度升高所引起热应力的贡献,表现为张应力;图 3(b)所示为沉积温度为 190 °C 时所制备 ZrO₂ 薄膜样品,此时已出现了明显的结晶现象,晶相为四方相(tetragonal)与单斜晶相(monoclinic)的混合体,单斜相的衍射峰不是很明显,四方相明显占优势,其

Table 1 Interplanar distance, intensity of diffraction peak and crystallite size vs deposition temperature

Deposition temperature/°C	Interplanar distance /nm		Diffraction intensity / (a. u.)		Crystallite size/nm
	<i>t</i> (111)	<i>t</i> (200)	<i>t</i> (111)	<i>t</i> (200)	
190	0.2957	0.255	616	400	11.0
260	0.296	0.256	535	446	11.2
350	0.2963	0.257	476	446	14.0

中 *t*(111)和 *t*(200)晶向的衍射峰强度很高,而且比较尖锐,表明 ZrO₂ 薄膜已经基本完成了从非晶态向四方相的转变,平均晶粒尺寸为 $D = 11 \text{ nm}$;图 3 (c)为沉积温度升高到 260 °C 时制备的 ZrO₂ 薄膜样品,*t*(111)晶向衍射峰强度明显减弱,而 *t*(200)晶向的衍射峰强度有所增强,平均晶粒尺寸 $D = 11.2 \text{ nm}$ 有所增加,说明随着温度升高,薄膜的结晶程度不断增大。由图 3(d)所示的 350 °C 时样品的衍射谱可以看出,*t*(111)和 *t*(200)晶向的衍射峰进一步降低,同时有 *m*(310)晶向的衍射峰出现,这时平均晶粒尺寸为 $D = 14 \text{ nm}$ 。同时,薄膜晶面间距随着温度升高而增大,根据(2)式,衍射峰处的衍射角相应减小,也就是说,*t*(111)和 *t*(200)晶向的衍射峰随温度升高向左偏移。在 X 射线测量中,所测晶面间距为平行于膜面的晶面之间的距离,平行于膜面的压应力使得薄膜在垂直于膜面方向上发生膨胀,因此晶面间距增大说明薄膜存在的残余应力为压应力性质^[3]。从以上分析可以看出薄膜中的残余应力是由薄膜结构的复杂变化引起的。

3.2 沉积速率对 ZrO_2 薄膜残余应力的影响

ZrO_2 薄膜残余应力随沉积速率的变化如图 4 所示。由图可以看出,在沉积温度及其它条件相同的情况下,速率为 0.2 nm/s 时,残余应力为张应力性质,其值为 122 MPa;随着沉积速率升高张应力值不断减小,当速率为 0.4 nm/s 左右时,应力值接近零;当沉积速率进一步增大到 0.6 nm/s 时,残余应力变为压应力,其值为 -46 MPa。

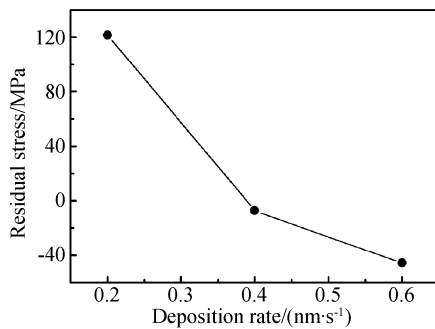


Fig. 4 Residual stress vs deposition rates

图 5 所示为不同沉积速率下 ZrO_2 薄膜的 X 射线衍射谱,表 2 所列晶粒尺寸及衍射峰强度与沉

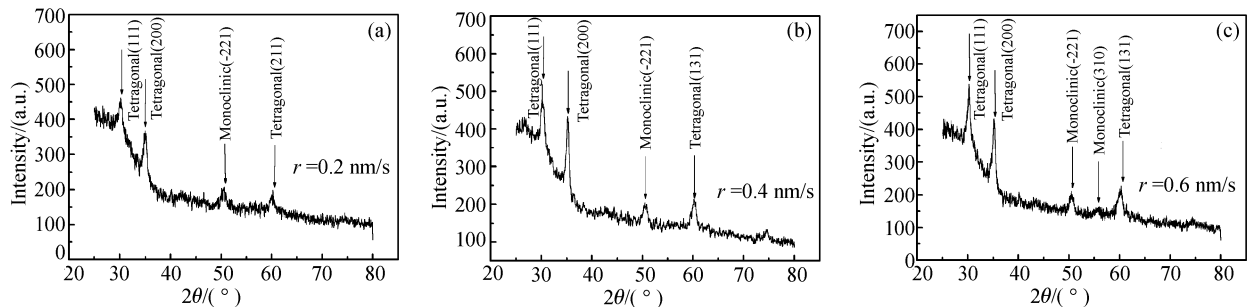


Fig. 5 XRD spectra of ZrO_2 films deposited at different rates

Table 2 Intensity of diffraction peak and crystallite size vs deposition rate

Deposition rate /(nm·s ⁻¹)	Diffraction intensity / (a. u.)			Crystallite size / nm
	T(111)	T(200)	M(-221)	
0.2	487	380	231	9.0
0.4	535	446	225	11.4
0.6	561	473	234	11.2

结论 通过对 ZrO_2 薄膜应力的实验研究,可得出以下结论:

1) 在本实验条件下,室温沉积的 ZrO_2 薄膜为非晶结构,应力性质为张应力。

积速率的关系。

由图 5 结合表 2 数据可以看出,沉积速率较低时,虽有衍射峰,但强度较低,说明薄膜只是部分转变为四方相和单斜相,大部分处于非晶态,残余应力主要是热应力的贡献;随着沉积速率的升高,单位时间内到达基片表面的沉积粒子增多,薄膜成核速率增大,从图 5(b)可以看出, $t(111)$ 和 $t(200)$ 晶向的衍射峰变得尖锐,强度也有很大升高,并有新的衍射峰出现,说明薄膜的结晶度增强;同时因为沉积速率升高,沉积粒子的能流密度增大,使得基底温度升高,沉积粒子的表面活动能力较强,能够进行较充分的扩散^[6],因此形成的晶粒尺寸变大,平均为 $D = 11.4$ nm,减少了晶界及缺陷,使张应力得到松弛,应力值接近零;当沉积速率进一步增大到 0.6 nm/s 时,如图 5(c), $t(111)$ 和 $t(200)$ 晶向衍射峰强度继续增强,晶粒平均尺寸稍有减小,约为 $D = 11.2$ nm,说明随着沉积速率增大,表面粒子成核速率升高,但因单位时间内到达表面的粒子数增多,没有充分的时间进行表面扩散^[6],便就地沉积,使得晶粒尺寸减小,晶粒比表面积增大^[7,8],表现出压应力。

2) 当沉积温度在室温至 350 °C 范围内变化时, ZrO_2 薄膜中的残余应力有一个从张应力向压应力的变化过程,应力值变化范围为 64 MPa 至 -150 MPa,沉积温度为 190 °C,沉积速率为 0.6 nm/s 时, ZrO_2 薄膜中应力接近零值。

3) 沉积速率在 0.2~0.6 nm/s 范围内变化时, ZrO_2 薄膜中应力值变化范围为 122 MPa 至 -46 MPa,沉积速率为 0.4 nm/s,沉积温度为 260 °C 时,薄膜中应力接近零值。

4) ZrO_2 薄膜样品中的残余应力主要来源于薄膜沉积过程中微结构的复杂变化,选择合适的沉积参量可控制薄膜中残余应力的发展。

参 考 文 献

- 1 Boulouz M, Boulouz A, Giani A *et al.*. Influence of substrate temperature and target composition on the properties of yttria-stabilized thin films grown by RF reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 1998, **323**:85~92
- 2 Gao Pengtao, Meng L G, dos Santos M P. Influence of sputtering power and the substrate-target distance on the properties of ZrO_2 films prepared by RF reactive sputtering. *Thin Solid Films*, 2000, **377~378**:557~561
- 3 Mehner A, Klümper-Westkamp H, Hoffman F. Crystallization and residual stress formation of sol-gel-derived zirconia films. *Thin Solid Films*, 1997, **308~309**:363~368
- 4 Tamulevicius S. Stress and strain in the vacuum deposited thin films. *Vacuum*, 1998, **51**(2):127~138
- 5 Thielsch R, Gatto A, Kaiser N. Mechanical stress and thermal-elastic properties of oxide coatings for use in the deep-ultraviolet spectral region. *Appl. Opt.*, 2002, **41**(16):3211~3216
- 6 Actuok L. *Thin Film Physics* (薄膜物理学). Beijing: Publishing Company of Science, 1986. 68 ~ 112 (in Chinese)
- 7 Zhang Guobing, Hao Yilong. Residual stress properties of polysilicon thin film. *Chin. J. Semiconductors* (半导体学报), 2000, **20**(6):463~467 (in Chinese)
- 8 Wu Guifang, Shi Shouhua. Influence of annealing temperature on microstructure and stress of sputtered Cu film on Si substrate. *Vacuum Science and Technology* (真空科学与技术学报), 2002, **22**(5):139~142 (in Chinese)