

文章编号: 0253-2239(2005)01-126-5

沉积参量及时效时间对 SiO₂ 薄膜残余应力的影响

邵淑英 田光磊 范正修 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发展中心, 上海 201800)

摘要: SiO₂ 薄膜由电子束蒸发方法沉积而成。用 GPI 数字波面光学干涉仪测量了不同沉积条件下玻璃基底镀膜前后曲率半径的变化,并确定了 SiO₂ 薄膜中的残余应力。在其他条件相同的情况下,当沉积温度由 190 °C 升高到 350 °C 时, SiO₂ 薄膜中的压应力由 -156 MPa 增大为 -289 MPa。氧分压由 3.0×10^{-3} Pa 升高到 13.0×10^{-3} Pa 时, SiO₂ 薄膜中的应力由 -223.5 MPa 变为 20.4 MPa。通过对薄膜折射率的测量,发现薄膜的堆积密度随沉积条件的改变也发生了规律性的变化。应力的变化主要是由于沉积时蒸发粒子的动能不同,导致薄膜结构不同引起的。同时,在样品的存放过程中,发现随着存放时间的延长,薄膜中的应力表现出了由压应力状态向张应力状态演变的趋势。

关键词: 薄膜光学; SiO₂ 薄膜; 残余应力; 沉积温度; 氧分压; 时效

中图分类号: O484.4 文献标识码: A

Influences of the Deposition Parameters and Aging Time on the Residual Stress of SiO₂ Films

Shao Shuying Tian Guanglei Fan Zhengxiu Shao Jianda

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

Abstract: The residual stress in the SiO₂ films deposited by electron beam evaporation under different conditions is measured by viewing the substrate deflection using GPI optical interferometer in different under cordition. The influences of deposition temperatures, oxygen partial pressure and aging on the The residual stress varies from -223.5 MPa to 20.4 MPa when the oxygen partial pressure increased from 3.0×10^{-3} Pa to 13.0×10^{-3} Pa, and from -150 MPa to -289 MPa when temperature increased from 190 °C to 350 °C which may be attributed to the variation of the microstructure concluding from the variation of the refractive index. An evolution of residual stress from compressive to tensile with time of sample storage in a conventional clean-room environment is measured for all evaporated SiO₂ films investigated.

Key words: thin film optics; SiO₂ films; residual stress; deposition temperature; oxygen partial pressure; aging

1 引 言

光学技术的迅速发展要求在光学领域占重要地位的薄膜性能不断优化提高,而光学薄膜中普遍存在的残余应力是影响光学元器件甚至整个光学系统性能及可靠性的重要因素,过大的张应力或压应力都会引起薄膜表面破损,使生产成本不断提高,极大地限制了光学薄膜的使用性能。同时应用于各种光学系统中的薄膜元件的基底必须保持绝对平

整,这一点对于基底面形变化会导致反射入射波前发生畸变的光学仪器来说更是非常关键的。而实际上,光学薄膜中的残余应力常常是引起其基底面形发生弯曲导致其光学性能下降的主要原因,对于作为多层介质光学薄膜中主要低折射率材料的 SiO₂ 来说,这一点更应该引起注意。

SiO₂ 在电子领域及光学薄膜中有非常广泛的应用。在过去的 20 年里,许多文献报道了由化学气相沉积^[1,2]、热氧化^[3]、射频磁控溅射^[4] 及等离子体

作者简介: 邵淑英(1975~),女,中国科学院上海光学精密机械研究所在读博士生,主要从事光学薄膜制备及性能控制方面的研究。E-mail: shaoshuying@mail.siom.ac.cn

收稿日期:2004-02-02;收到修改稿日期:2004-05-08

增强化学气相沉积^[5]等方法所制备 SiO₂ 薄膜的应力数据。这些研究结果表明,沉积条件及沉积后的存放条件对薄膜结构有很大影响,从而影响了薄膜的力学、光学及其它性质。一般来说,沉积过程的工艺条件、微观结构及存放环境对薄膜性质的影响是相互联系的^[6,7]。比如说,沉积过程中为了减小薄膜的光学吸收,需要较高的氧分压,而氧分压太高又会导致沉积薄膜的微观结构非常疏松,这种疏松的微观结构使得薄膜在存放过程中容易吸湿,这反过来又影响了薄膜的力学及光学等性质。因此,对薄膜性质及沉积条件要做综合考虑。蒸发沉积的薄膜因为生长时沉积粒子动能相对来说较低,而基底温度也不是很高,因此易形成多孔结构。存放在大气环境中孔洞易吸附水分子,这种吸附作用,使孔洞的指数变为水分的指数,使得薄膜的平均指数升高。这种吸附作用引起了薄膜中应力的明显变化。基于以上的思想,本文就不同沉积参量对电子束蒸发沉积 SiO₂ 光学薄膜中残余应力的影响进行了研究,同时对样品中应力的稳定性与存放时间的关系也做了分析。讨论了存放时间对应力的影响以确定出水分子吸收在 SiO₂ 薄膜应力水平变化中所起的作用。本文的最终目的是为了确定使得 SiO₂ 薄膜中应力为零或者能够使应力控制在与其搭配的材料相平衡的水平的工艺过程。

2 实验过程

SiO₂ 薄膜样品在 ZZSX-800F 型真空物理气相沉积(Physical vapor deposition, 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。在对沉积温度因素对残余应力的影响进行研究时,本底真空度为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 充氧分压为 $4.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,沉积温度分别为 $190 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $260 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $350 \text{ }^\circ\text{C}$;在对氧分压因素对残余应力的影响进行研究时,本底真空度为 $2.5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,沉积温度为 $400 \text{ }^\circ\text{C}$,充氧分压分别为 $3.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 、 $5.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 、 $9.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 、 $13.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。样品沉积完成后,在 GPI 数字波面干涉仪上对其基底曲率半径的变化进行了测量,残余应力由 Stoney 公式计算得到:

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

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。

薄膜的折射率及厚度由 nkd7000 光学常数测试仪测得。沉积后的样品存放在干净的干燥皿中,每过一段时间对其面形变化进行测量。

3 结果与讨论

蒸发薄膜中的应力对沉积参量非常敏感,特别是薄膜的微结构对应力的影响最为明显^[8]。虽然有许多研究人员都曾试图找出薄膜中应力产生机制的一般趋势,但最终都是得到同样的结论,就是说不同的材料即使在相同的沉积条件下,其应力产生机制都不会相同,也就是说每一种材料在某一条件下的应力产生机制都要单独进行研究,而不能根据其他材料进行推断。与内应力不同,热应力可根据薄膜与基底的热力学参量计算出来。另外,大量的实验表明,薄膜在存放过程中会吸收空气中的水分而导致薄膜中压应力增大。因此, SiO₂ 薄膜中的残余应力 σ 由可看作由三部分组成:1) 薄膜生长过程中形成的内应力 σ_i ; 2) 由薄膜与基底热膨胀系数不同所引起的热应力; 3) 由薄膜与环境气氛之间相互反映引起的外应力 σ_e 。即

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_{th} + \sigma_e, \quad (2)$$

其中热应力由下式给出:

$$\sigma_{th} = \left(\frac{E_f}{1-\gamma_f} \right) \epsilon = \left(\frac{E_f}{1-\gamma_f} \right) (\alpha_f - \alpha_s) (T_1 - T_0), \quad (3)$$

式中 $E_f = 170 \text{ GPa}$ 、 $\gamma_f = 0.28$ 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 沉积参量对 SiO₂ 薄膜残余应力的影响

图 1、图 2 所示分别为不同沉积温度及氧分压下沉积 SiO₂ 薄膜中残余应力、热应力的变化规律。在实验过程中,为了尽量减小其它因素对薄膜中残余应力的影响,沉积完成后,立即在大气中对其中残余应力进行了测量。由图可以看出,在不同沉积温度下沉积的 SiO₂ 薄膜中的应力为压应力,且压应力随着沉积温度的升高,由 $190 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的 -156 MPa 升高到 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的 -289 MPa ;而在氧分压升高的过程中,残余应力由 $3.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 时的 -223.5 MPa 减小为 $9.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 时的 -81.9 MPa ,当氧分压升高到

13.0×10^{-3} Pa时,残余应力由压应力变为张应力,其值为 20.4 MPa。由于 SiO_2 本身的热膨胀系数($0.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)比玻璃基底的热膨胀系数($7.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)小的多,而沉积时的温度又高于室温,根据(3)式,热应力性质为压应力,且随着沉积温度的升高而增大。从图 1 还可以看出,热应力值大于残余应力值,根据(2)式,内应力为张应力性质且随着沉积温度升高及氧分压的减小而增大。内应力主要是指薄膜生长过程中形成的,在热蒸发或电子束蒸发以及其他镀膜过程中,由于沉积粒子本身温度很高,当到达相对较低的沉积表面时,粒子会在短时间内与基底温度达到一致,因此会发生收缩,但是这种收缩由于附着力的存在而被束缚,从而产生张应力,Kuroda 与 Clyne 称这种力为淬火应力^[9],因此, SiO_2 薄膜中的最终残余应力是淬火应力与热应力共同作用的结果。

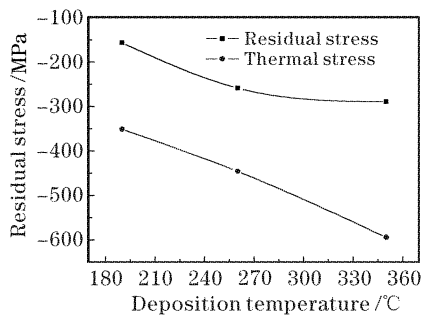


图 1 不同沉积温度下 SiO_2 薄膜中残余应力的变化曲线

Fig. 1 Residual stress versus deposition temperatures

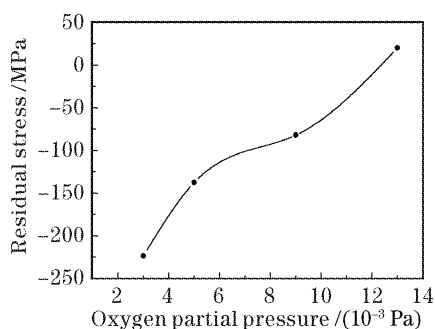


图 2 不同氧分压下 SiO_2 薄膜中残余应力的变化曲线

Fig. 2 Residual stress versus oxygen partial pressure

为了进一步考察应力的变化与薄膜结构的关系,对薄膜的折射率变化进行了测量,如图 3 和图 4 所示。由图可以看出, SiO_2 薄膜在不同波长处的折射率随沉积温度的增大而增大,随氧分压的增大而减小。薄膜的折射率反映了其堆积密度的大小,因此,随着沉积温度的升高及氧分压的减小,薄膜的堆积密度是逐渐增大的。

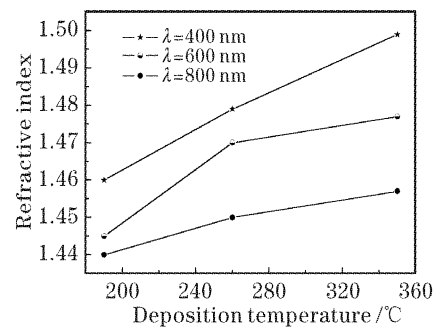


图 3 SiO_2 薄膜不同波长处的折射率随沉积温度的变化曲线

Fig. 3 Variation of the refractive index with deposition temperature at different wavelengths

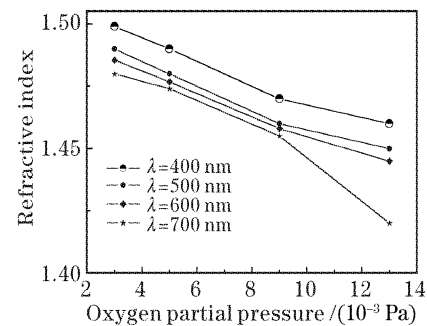


图 4 SiO_2 薄膜不同波长处的折射率随氧分压的变化曲线

Fig. 4 Variation of the refractive index with partial oxygen pressure at different wavelengths

物理气相沉积技术中,薄膜堆积密度的影响因素很多,已有许多文献^[10~13]提出了各种理论模型来推断薄膜的微观结构及物理性质。对于蒸发薄膜来说,沉积粒子的动能及生长薄膜的热能与其堆积密度关系更为密切。当沉积粒子在生长表面的迁移率较小时,容易生成疏松多孔的薄膜结构^[14],沉积温度越高、入射粒子的动能越大,所沉积薄膜的堆积密度越高,其微观结构排列越紧密。因此, SiO_2 薄膜堆积密度随沉积温度的升高而增大这一现象,可以在这些模型的基础上,解释为基底温度的升高或降低,增大或减小了入射粒子的表面迁移率,从而改变了薄膜的堆积密度。蒸发粒子在从蒸发源到薄膜沉积表面的过程中,其动能会因为与真空室内的气体分子碰撞而减小,根据 Westwood^[15]推导的方程,沉积粒子的能量可由蒸发源温度、材料真空室内的氧分压及蒸发源到沉积表面的距离估算出来。当氧分压很低时(3.0×10^{-3} Pa),沉积粒子从蒸发源到沉积表面过程中,与气体分子的碰撞较少,能耗很少,沉积所得到的薄膜比较致密。而当氧分压较高时

(13.0×10^{-3} Pa), 结果正好相反, 这时得到的薄膜疏松多孔。这一结构变化与残余应力的变化趋势是一致的。

3.2 SiO₂ 薄膜中残余应力随时效时间的变化

对不同沉积温度、氧分压下制备的 SiO₂ 薄膜样品中残余应力随大气中存放时间的变化进行了测量, 如图 5 和图 6 所示。结果发现, 随着存放时间的延长, 所有薄膜样品中的应力发生了缓慢而有规律的变化, 表现出了由压应力向张应力演变的趋势。

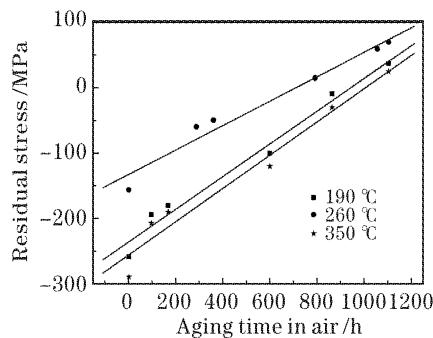


图 5 不同温度下沉积 SiO₂ 薄膜中的残余应力与时效时间的关系曲线

Fig. 5 The evolution of residual stress in SiO₂ films deposited at different temperatures with the aging time

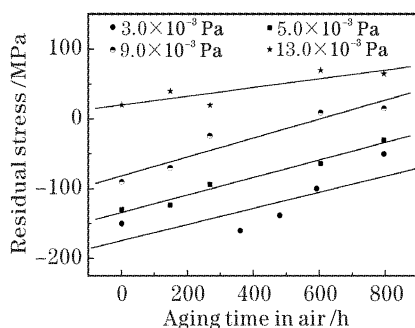


图 6 不同氧分压下沉积的 SiO₂ 薄膜中残余应力与时效时间的关系曲线

Fig. 6 The evolution of residual stress in SiO₂ films deposited at different oxygen partial pressure with the aging time

对于蒸发沉积薄膜来说, 由于其结构相对来说比较疏松, 因此在真空室内沉积完毕转移到大气中并在其中进行存放的过程中, 会吸收空气中的水分子, 从而影响了薄膜的力学稳定性。因为存放环境的湿度、温度、气压及空气的流动都会影响薄膜对水分的吸收, 从而改变其中的应力。Leplan 等^[16]在对 SiO₂ 薄膜在空气中的应力演变的动态分析中指出, 应力从压应力向张应力的转化趋势是由 SiO₂ 与吸附的水分子发生了复杂的化学反应, 生成了 H₄SiO₄ 或

H₈Si₄O₁₂, 引起薄膜结构发生了变化的缘故。一般来说, 非晶及多孔结构薄膜中的张应力的产生也可以归因于孔表面原子与其临近原子之间间距的增大, 这种原子间距的增大使两邻近原子之间产生了吸引力, 这种受限的间距尺寸变化使薄膜表现出张应力。因此, SiO₂ 薄膜中应力的演变过程可以看做是以上多种因素共同作用的结果。

4 结 论

对不同沉积参量下电子束蒸发方法沉积的 SiO₂ 薄膜的残余应力进行了研究, 得出以下结论:

- 1) SiO₂ 薄膜中残余应力的性质和大小可以通过改变沉积时的氧分压及沉积温度来进行调整, 这对于要求基底最小变形的多层膜光学元件来说是非常有意义的;
- 2) 电子束蒸发 SiO₂ 薄膜的内应力与其薄膜结构, 特别是堆积密度之间有非常密切的关系;
- 3) 用蒸发方法沉积薄膜的多孔结构会导致其在环境变化时的力学性能不稳定性;
- 4) 当 SiO₂ 薄膜被储存在干净的室温环境中时, 其中的残余应力随着存放时间的延长发生了从压应力到张应力的转变, 这主要是由于吸附的水分子与 SiO₂ 薄膜发生了复杂的反应引起的。

参 考 文 献

- 1 Zheng Maojun, Zhang Lide, Liu Famin. Preparation and optical properties of SiO₂ thin films containing InP nanocrystals [J]. *Materials Research Bulletin*, 2000, **35**(14~15): 2469~2477
- 2 Akira Shintani, Shojiro Sugaki, Hisao Nakashima. Temperature dependence of stresses in chemical vapor deposited vitreous films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1980, **51**(8): 4197~4205
- 3 Revesz A G, Hughes H L. The structural aspects of non-crystalline SiO₂ films on silicon; a review [J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 2003, **328**(1~3): 48~63
- 4 Kupfer H, Flugel T, Richter F *et al.*. Intrinsic stress in dielectric thin films for micromechanical components [J]. *Surface and Coatings Technol.*, 1999, **116~119**: 116~120
- 5 Jin-Kyung Choi, Lee J, Ji-Beom Yoo *et al.*. Residual stress analysis of SiO films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition [J]. *Surface and Coatings Technol.*, 2000, **131**(1~3): 153~157
- 6 Shao Shuying, Fan Zhengxiu, Fan Ruiying *et al.*. Experimental study of residual stress in ZrO₂ films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(4): 437~441 (in Chinese)
邵淑英, 范正修, 范瑞瑛等. ZrO₂ 薄膜残余应力实验研究 [J]. *光学学报*, 2004, **24**(4): 437~441
- 7 Shao Shuying, Fan Zhengxiu, Fan Ruiying *et al.*. Effects of deposition temperatures on the properties of ZrO₂ thin films [J]. *Chin. J. Lasers*, 2004, **31**(6): 701~704 (in Chinese)
邵淑英, 范正修, 范瑞瑛等. 沉积温度对电子束蒸发沉积 ZrO₂ 薄膜性质的影响 [J]. *中国激光*, 2004, **31**(6): 701~704
- 8 Pivot J. Mechanical properties of SiO₂ thin films [J]. *Thin Solid*

- Films*, 1982, **89**(2): 175~190
- 9 Tsui Y C, Clyne T W. An analytical model for predicting residual stress in progressively deposited coatings[J]. *Thin Solid Films*, 1997, **306**(1): 25~33
- 10 Sinha A K, Sheng T T. The temperature dependence of stress in aluminum films on oxidized silicon substrates[J]. *Thin Solid Films*, 1978, **48**(1): 117~126
- 11 Jansen F, Machonkin M A, Palmieri N. Thermomechanical properties of amorphous silicon and nonstoichiometric silicon oxide films[J]. *J. Appl. Phys.*, 1987, **62**(12): 4732~4736
- 12 Blech I, Cohen U. Effects of humidity on stress in thin silicon dioxide films[J]. *J. Appl. Phys.*, 1982, **53**(6): 4202~4207
- 13 Sankur H, Gunning W. Sorbed water and intrinsic stress in composite TiO₂-SiO₂ films[J]. *J. Appl. Phys.*, 1989, **66**(2): 807~812
- 14 Leplan H, Geenen B, Pauleau Y. Residual stress in evaporated silicon dioxide thin films: Correlation with deposition parameters and aging behavior[J]. *J. Appl. Phys.*, 1995, **78**(2): 962~968
- 15 Actuok L. *Thin Film Physics* [M]. Wang Guangyang trans. Beijing: Publishing Company of Science, 1986. 68~112 (in Chinese)
- Actuok L. *薄膜物理学* [M]. 王广阳译. 北京: 科学出版社, 1986. 68~112
- 16 Leplan H, Geenen B, Pauleau Y. Kinetics of residual stress evolution in evaporated silicon dioxide films exposed to room air [J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**(9): 6926~6931