

多晶氧化物薄膜及复合膜系应力模型

李静平^{1,2} 方明^{1*} 贺洪波¹ 邵建达¹ 范正修¹ 李朝阳³

¹ 中国科学院上海光学精密机械研究所强激光材料重点实验室, 上海 201800
² 中国科学院研究生院, 北京 100049
³ 上海激光等离子体所, 上海 201800

摘要 基于膜层结构的弛豫现象, 建立了一个多晶膜的应力演化模型, 并通过线性组合给出了复合膜的生长应力模型。利用双光束基底曲率测量装置实时测量了电子束蒸发氧化铪、氧化硅多晶膜及其复合膜的应力演化过程, 并对测量结果进行了拟合分析。

关键词 薄膜; 应力模型; 多晶膜; 复合膜; 应力演化

中图分类号 O484.2 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201232.1031004

Model of Stress Evolution in Polycrystalline Oxide and Composite Thin Films

Li Jingping^{1,2} Fang Ming¹ He Hongbo¹ Shao Jianda¹ Fan Zhengxiu¹ Li Zhaoyang³

¹ Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China
² Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
³ Shanghai Institute of Laser Plasma, Shanghai 201800, China

Abstract A model in terms of relaxation process of film structure is developed for stress evolution in polycrystalline thin films. And the growth stress model of composite films is given by linear combination. HfO₂ film, SiO₂ film and a composite film are prepared by electron-beam evaporation. And stress evolution is obtained by in situ wafer curvature measurement. All experimental results are analyzed through model fitting.

Key words thin films; stress model; polycrystalline thin films; composite films; stress evolution

OCIS codes 310.4925; 310.6805; 310.6870

1 引言

薄膜残余应力在薄膜中普遍存在, 会导致膜层形变、破裂甚至脱落, 进而将显著影响光学薄膜元件的性能。已有很多工作对薄膜应力起源和机理^[1~5]、残余应力与结构^[6]、薄膜厚度^[7]以及沉积工艺^[8,9]的关系做了细致的研究。

现有工作中, 关于多晶薄膜的应力模型的研究较少。Stenzel 等^[10,11] 建立了一个关于氧化物薄膜

的热漂移、应力及折射率间关系的模型, 但其研究的是薄膜沉积后的残余应力。关于薄膜生长应力的模型研究主要集中在金属多晶膜^[1,2,12], Chason 提出的晶界模型针对的是与晶界形成有关的应力, 多晶膜的应力释放现象来源于晶界处额外原子的迁移。Friesen 研究的是与原子-表面相互作用有关的应力, 利用表面原子浓度的改变解释岛连结阶段及薄膜连续生长阶段的应力可逆现象。在薄膜结构弛豫

收稿日期: 2012-04-20; 收到修改稿日期: 2012-05-31

基金项目: 国家自然科学基金委员会与中国工程物理研究院联合基金(10976030)资助课题。

作者简介: 李静平(1986—), 女, 博士研究生, 主要从事薄膜工艺方面的研究。E-mail: jingpingli1986@gmail.com

导师简介: 邵建达(1964—), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事高功率激光薄膜方面的研究。

E-mail: jdashao@apfilm.com

* 通信联系人。E-mail: fm@siom.ac.cn

概念的基础上建立了一个多晶膜的应力模型,并通过线性组合给出了双层复合膜的生长应力模型。以 HfO_2 和 SiO_2 材料为研究对象,测量分析了其单层膜及双层复合膜($\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$)的应力演化,并对应力演化结果进行了模型拟合分析。

2 多晶膜及复合膜应力模型

多晶态薄膜生长过程是一个亚稳态原子级生长过程,其实际结构与相同材质单晶态结构有很大的差别,导致薄膜内应力的存在。亚稳态生长过程中及沉积后存在能量的弛豫,相应的薄膜结构也存在一个弛豫过程,导致与结构密切相关的内应力也存在弛豫现象,即应力时效过程^[13]。假设应力按 e 指数形式弛豫,并随着薄膜结构的稳定而稳定,薄膜的应力随时间 τ 呈现 e 指数形式变化的表达式为

$$S = S_0 + A_0 \exp(-q\tau), \quad (1)$$

式中 S_0 为稳态应力, A_0 为整个生长完成后应力的弛豫衰减幅度, q 为弛豫特征时间。总力等于应力与厚度的乘积。那么在任意时刻 τ , 厚度为 h 的薄膜总力为 $n(n \rightarrow \infty)$ 个微元总力的叠加, 即

$$F = \sum_i S_i \Delta h = \int S dh, \quad (2)$$

式中 Δh 为每个微元的厚度。 $\Delta\tau$ 为对应的沉积时间, v 为沉积速率, 各参数间的关系为

$$\begin{cases} \tau = \frac{h}{v} \\ \Delta\tau = \frac{\Delta h}{v} \\ \Delta h = \frac{h}{n} \end{cases} \quad (3)$$

由此推导出总力在生长过程中随薄膜厚度 h 的变化值关系为

$$F = S_0 h - \frac{vA_0}{q} \exp\left(-\frac{q}{v}h\right) + \frac{vA_0}{q}. \quad (4)$$

薄膜生长完成后应力只与时间有关, 同理可推得停镀后应力随时间的弛豫形式为

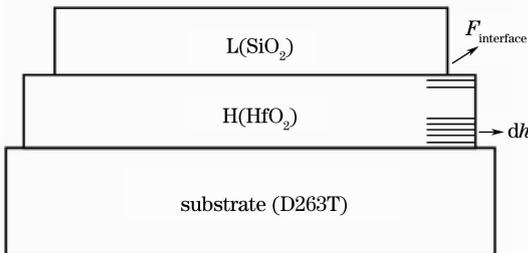


图 1 复合膜结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the composite film

$$F = F_0 \exp(-q\tau'), \quad (5)$$

式中 τ' 为生长完成后时间,

$$F_0 = -\frac{A_0 v}{q} \left[\exp\left(-\frac{qh}{v}\right) - 1 \right].$$

考虑结构为 HL 的复合膜, 其中 H、L 分别为两种不同材料的膜层, 通过线性组合, 在 H 层上沉积的 L 层总力表达式为

$$F = F_{H0} \exp(-q_H \tau) + F_{\text{interface}} + S_{L0} h - \frac{V_L A_{L0}}{q_L} \exp\left(-\frac{q_L}{V_L} h\right) + \frac{V_L A_{L0}}{q_L}, \quad (6)$$

其中, 右式第一项为 H 层停镀后的时效过程, τ 为 H 层停镀后的时间, F_{H0} 和 q_H 可分别由 H 层停镀后数据拟合可得, $F_{\text{interface}}$ 为 H 层和 L 层间的界面力, S_{L0} 、 A_{L0} 和 q_L 分别为复合结构中 L 层的稳态应力、应力衰减幅度及应力特征弛豫时间, V_L 为 L 层的沉积速率。

3 实验结果及模型分析

实验采用基底为硼酸盐 D263T 玻璃 (50 mm × 10 mm × 0.21 mm), 以 HfO_2 和 SiO_2 薄膜为研究对象, 并与基底组合为上述结构的复合膜, 结构为 substrate/ $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Air}$ 。薄膜沉积运用电子束蒸发获得, HfO_2 和 SiO_2 薄膜的沉积条件分别为: 0.02 Pa, 200 °C, 0.2 nm/s; 0.015 Pa, 200 °C, 0.4 nm/s。双光束应力实时测量系统采用光束偏转法实现光学制备过程中基底弯曲的测量, 结合晶体膜厚控制仪, 实现薄膜生长应力的实时测量^[14]。根据 stoney 公式^[15], 由测量所得光斑间距计算得到实时应力值, 并将张应力设定为正值, 压应力设定为负值。

3.1 HfO_2 膜

根据(4)式对测量计算得到的总力演化结果进行拟合, 式中 F 和 h 为拟合变量, 沉积速率 v 为已知量, S_0 、 A_0 和 q 为拟合参数。图 2 给出了两个不同厚度的 HfO_2 膜生长应力曲线、薄膜总力曲线以及模型拟合曲线。表 1 给出了各系数的拟合结果, 以确定系数 R^2 表征拟合结果的好坏。由表 1 可知, 两组重复实验拟合所得各系数值相近, 可以认为该模型与 HfO_2 膜的应力演化过程相符。由图 2 可知样品 1 随着薄膜厚度的增加, 生长应力逐渐趋于稳定, 沉积结束时的应力值趋近 535 MPa, 与拟合结果 492.3 MPa 接近; 样品 2 膜厚很大时, 生长应力达到稳态应力值 (424.5 MPa), 与拟合结果 417 MPa 相吻合。

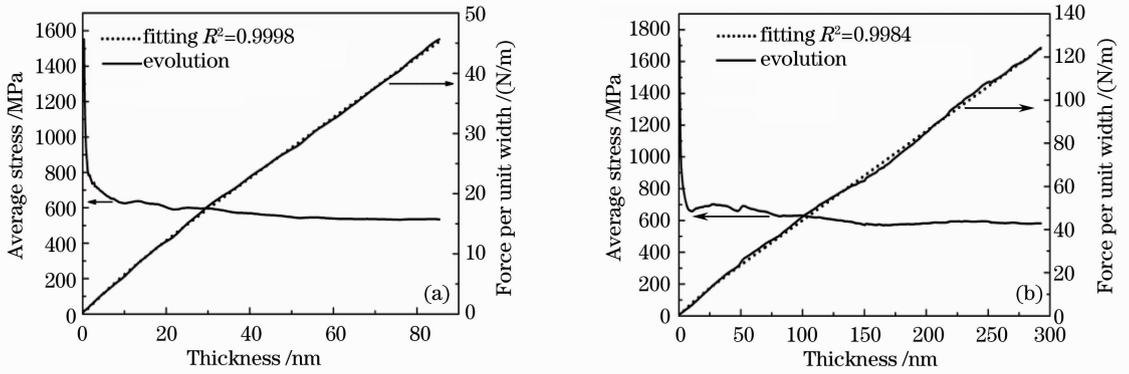


图2 不同厚度 HfO₂ 膜生长应力曲线、薄膜总力演化曲线及拟合曲线。(a) 85.3 nm; (b) 292.6 nm

Fig. 2 Growth stress evolution, force evolution and fitting curves of HfO₂ films with different thicknesses. (a) 85.3 nm; (b) 292.6 nm

表1 不同厚度 HfO₂ 膜总力表达式中各系数拟合结果

Table 1 Fitting results of all coefficients for HfO₂ films with different thicknesses

	S_0/GPa	A_0/GPa	$q/(10^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$
Sample 1 (85.3 nm)	0.4986	0.229	1.670
Sample 2 (292.6 nm)	0.4170	0.211	1.431

图3给出了样品1沉积后总力随时间的演化曲线以及按照(5)式拟合的结果。(5)式中 F 和 τ' 为拟合变量,参数的拟合值为: $F_0 = 48.24 \text{ N/m}$; $q = 5.192 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。

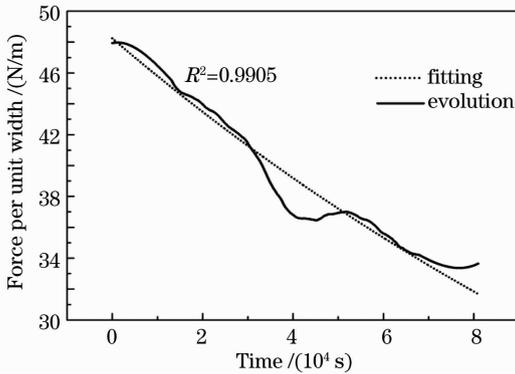


图3 沉积后总力演化曲线及拟合曲线

Fig. 3 Force evolution and fitting curves after deposition

3.2 SiO₂ 膜

对在基底上沉积的 SiO₂ 单层膜的总力也按照(4)式拟合, F 和 h 为拟合变量,沉积速率 v 为已知量, S_0 、 A_0 和 q 为拟合参数。拟合结果如图4及表2所示。SiO₂ 膜表现出压应力,因此 S_0 与 A_0 均为负值。实验测得当膜层厚度达到 121.6 nm 时,相应的平均应力为 -158.6 MPa,由平均应力曲线可以看出,应力发展仍未稳定,随着厚度增加仍有一个减小的趋势,最终会达到一个稳态应力值,即拟合结果中的 S_0 (106.1 MPa)。

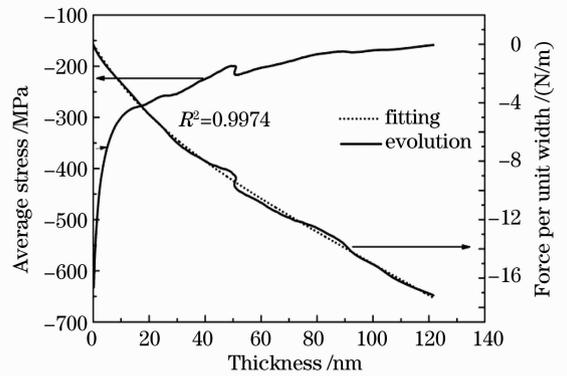


图4 121.6 nm SiO₂ 膜生长应力曲线、薄膜总力演化曲线及拟合曲线

Fig. 4 Growth stress evolution, force evolution and fitting curves of SiO₂ films with the thickness of 121.6 nm

表2 SiO₂ 膜系数拟合结果

Table 2 Fitting results of all coefficients for SiO₂ film

	S_0/GPa	A_0/GPa	$q/(10^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$
Sample 3 (121.6 nm)	-0.1061	-0.2063	1.846

3.3 复合膜

复合膜 HL(HfO₂/SiO₂) H 层和 L 层厚度分别为 85.1 nm 和 121.4 nm。L 层的总力表达式见(6)式。

复合膜中两种材料的沉积条件与单层膜相同,所以(6)式中关于 H 层时效过程的参数可取 3.1 节所给出的拟合结果: $F_{H0} = 48.24 \text{ N/m}$; $q_H = 5.192 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。由于基底材料不同,而薄膜初始应力来源于膜与岛间的相互作用,从而导致双层膜中 SiO₂ 层的初始应力不同于在基片上沉积的 SiO₂ 膜。但是随着薄膜的沉积,与结构有关的最终稳态应力理论上还是接近的,因此双层膜中 SiO₂ 层应力发展的衰减幅度 A_0 必然是不同的。因此,在拟合过程中 S_{L0} 及 q_L 两参数取单层膜的拟合结果,而 A_{L0} 为未知

量。在该双层膜中,考虑到 HfO_2 层时效演化时间,在 SiO_2 层沉积之前停镀了 205 s。

因此, F 和 h 为拟合变量,沉积速率 v 、 S_{L0} 和 q 为已知量, $F_{\text{interface}}$ 和 A_{L0} 为拟合参数。图 5(a) 给出了双层膜总力演化曲线,图 5(b) 给出了 SiO_2 层的生长应力曲线、总力曲线及拟合曲线。拟合结果为: $F_{\text{interface}} = 0.4825 \text{ N/m}$; $A_{L0} = -0.0403 \text{ GPa}$ 。由拟

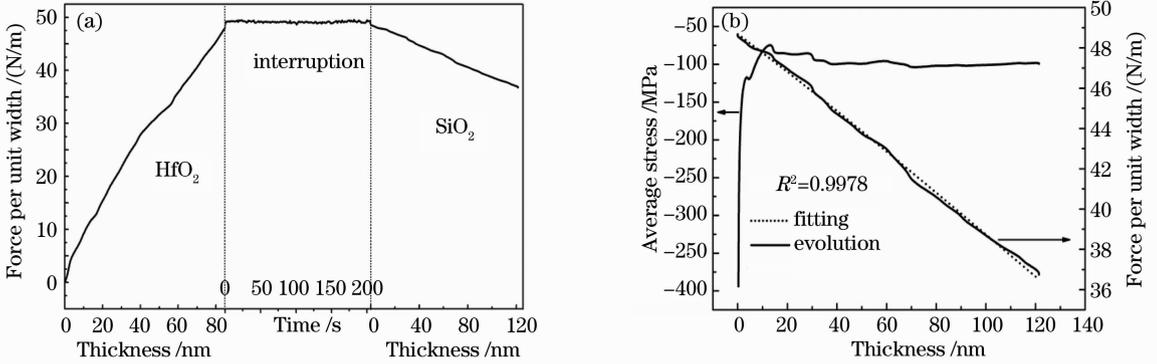


图 5 (a) 双层膜总力演化曲线; (b) SiO_2 层的生长应力曲线、总力曲线以及拟合曲线

Fig. 5 (a) Force evolution curve of the two-layer film; (b) growth stress evolution, force evolution and fitting curves of SiO_2 layer in the two-layer film

4 结 论

基于亚稳态薄膜生长过程,建立了一个关于多晶膜的应力演化模型,并综合考虑了 H 层沉积后的应力时效过程以及界面力的影响,线性组合出了双层复合膜中 L 层的总力演化表达式。以 HfO_2 和 SiO_2 薄膜及其组合成的复合膜为研究对象,薄膜沉积方法采用电子束蒸发,并利用双光束实时测量装置测得的数据计算得到各样品的总力演化曲线及应力演化曲线。根据所建立的模型对多晶膜的总力进行了拟合分析,并将拟合结果与应力测量值进行了对比。在不同材料的基底上沉积的 SiO_2 膜层有着不同的应力弛豫衰减幅度,但其最终稳态应力值仍趋于一致。最后,利用单层膜拟合所得各系数值,对双层膜中 SiO_2 层的总力进行了数据拟合。

致谢 感谢 Schott 公司提供的 D263T 基底。

参 考 文 献

- 1 E. Chason, B. W. Sheldon, L. B. Freund *et al.*. Origin of compressive residual stress in polycrystalline thin films[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **88**(15): 156103
- 2 J. W. Shin, E. Chason. Compressive stress generation in Sn thin films and the role of grain boundary diffusion[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **103**(5): 056102
- 3 F. Spaepen. Interfaces and stresses in thin films[J]. *Acta. Mater.*, 2000, **48**(1): 31~42

合结果可以看出, H 层与 L 层的界面应力非常的小,因此在多层膜的应力演化曲线中观察不到明显的跳跃,界面应力的测量需要提高测量系统的精度。在不同材料上沉积的 SiO_2 层应力弛豫幅度不同,但是稳态应力趋于一致。这说明基底材料对初始应力的影响很大。

- 4 R. Koch, D. Hu, A. K. Das. Compressive stress in polycrystalline Volmer-Weber films[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94**(14): 146101
- 5 Shao Shuying. Study of the Origin Mechanism and Controlling Method of Stress in Thin Films[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, 2004. 18~21
邵淑英. 薄膜应力的来源机理及控制技术研究[D]. 上海: 中科院上海光学精密机械研究所, 2004. 18~21
- 6 S. Y. Shao, J. D. Shao, H. B. He *et al.*. Stress analysis of $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ multilayers deposited on different substrates with different thickness periods [J]. *Opt. Lett.*, 2005, **30**(16): 2119~2121
- 7 Shen Yanming, He Hongbo, Shao Shuying *et al.*. Influence of the film thickness of residual stress of the HfO_2 thin films[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, **36**(3): 412~415
申雁鸣, 贺洪波, 邵淑英 等. 薄膜厚度对 HfO_2 薄膜残余应力的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, **36**(3): 412~415
- 8 Y. Wang, Y. G. Zhang, W. L. Chen *et al.*. Optical properties and residual stress of YbF_3 thin films deposited at different temperatures[J]. *Appl. Opt.*, 2008, **47**(13): 319~323
- 9 Xiao Qiling, He Hongbo, Shao Shuying *et al.*. Influence of deposition temperature on residual stress of Yttria-stabilized Zirconia thin films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(5): 1007~1011
肖祁陵, 贺洪波, 邵淑英 等. 沉积温度对氧化钇稳定氧化锆薄膜残余应力的影响[J]. *光学学报*, 2008, **28**(5): 1007~1011
- 10 O. Stenzel, S. Wilbrandt, N. Kaiser *et al.*. The correlation between mechanical stress, thermal shift and refractive index in HfO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 and SiO_2 layers and its relation to the layer porosity[J]. *Thin Solid Films*, 2009, **517**(21): 6058~6068
- 11 O. Stenzel, S. Wilbrandt, S. Yulin *et al.*. Plasma ion assisted deposition of hafnium dioxide using argon and xenon as process gases[J]. *Opt. Mater. Exp.*, 2011, **1**(2): 278~292
- 12 C. Friesen, C. V. Thompson. Reversible stress relaxation during precoalescence interruptions of Volmer-Weber thin film

- growth[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**(12): 126103
- 13 N. Kaiser. Review of the fundamentals of thin-film growth[J]. *Appl. Opt.*, 2002, **41**(16): 3053~3059
- 14 Fang Ming, Shao Shuying, Shen Xuefeng *et al.*. Evolution of growth stress of HfO₂ thin film[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(6): 1734~1739
- 方明, 邵淑英, 沈雪峰等. HfO₂ 薄膜生长应力演化研究[J]. *光学学报*, 2009, **29**(6): 1734~1739
- 15 G. G. Stoney. The tension of metallic films deposited by electrolysis[J]. *Proc. R. Soc. London A*, 1909, **82**(553): 172~175

栏目编辑：韩峰