

# 氧分压对电子束蒸发 SiO<sub>2</sub> 薄膜机械性质和光学性质的影响

邵淑英<sup>1</sup> 范正修<sup>1</sup> 邵建达<sup>1</sup> 沈卫星<sup>2</sup> 江敏华<sup>2</sup>

(1 中科院上海光学精密机械研究所薄膜技术研究与发展中心, 上海 201800)

(2 中科院上海光学精密机械研究所高功率激光物理国家实验室, 上海 201800)

**摘要** 采用 ZYGO Mark III-GPI 数字波面干涉仪、NamoScope III a 型原子力显微镜对不同氧分压下电子束蒸发方法制备的 SiO<sub>2</sub> 薄膜中的残余应力及表面形貌进行了研究, 结果发现: 随着氧分压的增大, 薄膜中的压应力值逐渐减小, 最后变为张应力状态; 同时薄膜的表面粗糙度也随着氧分压的增大而逐渐增大. 另外, 折射率对氧分压也非常敏感, 随着氧分压的增大呈现出了减小的趋势. 这些现象主要是由于氧分压的改变使得 SiO<sub>2</sub> 薄膜结构发生了变化引起的.

**关键词** SiO<sub>2</sub> 薄膜; 氧分压; 残余应力; 表面形貌; 折射率; 电子束蒸发

**中图分类号** O484.4 **文献标识码** A

## 0 引言

SiO<sub>2</sub> 薄膜是一种常用的低折射率氧化物材料, 透明区一直延伸到波长 200 nm 处, 同时在相当宽的光谱范围内具有较小的光吸收, 膜层牢固、耐磨、抗腐蚀, 因此被广泛应用于光学介质薄膜的镀制中. SiO<sub>2</sub> 薄膜的镀制可以采用化学气相沉积<sup>[1,2]</sup>、反应蒸发<sup>[3]</sup>、溅射<sup>[4-8]</sup>等多种方法, 而不同沉积条件对薄膜结构有很大影响, 从而影响了薄膜的力学、光学等性质. 本文通过原子力显微镜、ZYGO Mark III-GPI 数字波面干涉仪及 Lamda900 分光光度计等测试手段, 对不同氧分压下用电子束蒸发方法制备的 SiO<sub>2</sub> 薄膜的表面微结构、力学性质及光学性质进行了研究, 讨论了薄膜的多孔结构对其性质的影响.

## 1 实验过程

### 1.1 样品制备

SiO<sub>2</sub> 薄膜样品在 ZZSX-800F 型真空物理气相沉积 (PVD-Physical Vapor Deposition) 镀膜系统中用电子束蒸发方法沉积而成, 基底为 φ30 mm × 4 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  $2.5 \times 10^{-3}$  Pa, 烘烤温度为 400°C, 沉积速率为 0.8 nm/s. 所选氧分压分别为  $3.0 \times 10^{-3}$  Pa、 $5.0 \times 10^{-3}$  Pa、 $9.0 \times 10^{-3}$  Pa、 $13.0 \times 10^{-3}$  Pa. 所有镀膜过程的控制波长为 590 nm, 膜厚在 800 ~ 870 nm 范围内.

### 1.2 样品测试

Tel: 021-69918492 Email: shaoshuying@mail.siom.ac.cn  
收稿日期: 2004-03-23

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, 应力可由斯托尼公式<sup>[9]</sup>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 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, 然后根据式(1)计算出应力值. 薄膜的厚度由 NKD7000 光学常数测试仪测得.

用 NamoScope III a 型原子力显微镜对 ZrO<sub>2</sub> 薄膜样品表面形貌进行了观察, 同时测得了样品的表面粗糙度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同氧分压对 SiO<sub>2</sub> 薄膜中残余应力的影响

图 1 所示为 SiO<sub>2</sub> 薄膜中的残余应力与氧分压的变化关系. 从图中可以看出, 薄膜中的残余应力随着氧分压的增大, 压应力值逐渐减小, 由  $3.0 \times 10^{-3}$  Pa 时的 -223.5 MPa 降低到  $9.0 \times 10^{-3}$  Pa 时的 -81.9 MPa. 当氧分压升高到  $13.0 \times 10^{-3}$  Pa 时,

残余应力由压应力状态变为张应力状态, 其值为 20.4 MPa.

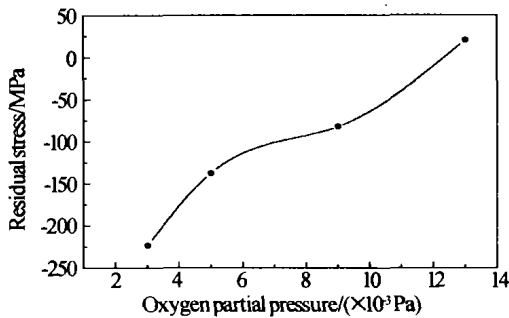


图1 不同氧分压下 SiO<sub>2</sub> 薄膜中残余应力的变化曲线  
Fig. 1 Residual stress vs oxygen partial pressure

对于蒸发沉积的 SiO<sub>2</sub> 薄膜中残余压应力随氧分压的增大而减小的变化规律有多种解释. H. Leplan 及 Y. Pauleau<sup>[10]</sup> 等人将薄膜中的这种变化与薄膜的堆积密度联系起来, 指出 SiO<sub>2</sub> 薄膜中的残余应力与其堆积密度具有对应关系. 当氧分压较低时, 真空室内的气体分子很少, 沉积粒子从蒸发源到沉积表面过程中, 动能损失较少, 能够在生长表面进行充分的迁移, 形核率较高, 沉积的薄膜比较致密, 这种结构特性导致薄膜处于压应力状态, 氧分压增大, 薄膜变疏松, 压应力减小甚至变为张应力. 还有一种解释<sup>[11-13]</sup>, 蒸发的 SiO<sub>2</sub> 沉积粒子中存在 SiO、O<sub>2</sub>、O、SiO<sub>2</sub> 及 Si 原子等不稳定粒子, 根据对处于平衡状态 SiO<sub>2</sub> 的热动力学研究表明<sup>[14,15]</sup>, 在不同温度和氧分压下, SiO 是其中的主要粒子, 因此对于蒸发沉积 SiO<sub>2</sub> 薄膜来说, 在所有引起应力的因素中, SiO 粒子的氧化是最主要的, 在薄膜的沉积表面, SiO 粒子的不断氧化引起分子体积增大导致薄膜呈现压应力. 没有一种模型能够对薄膜沉积过程中所有的应力状态做出解释, 而一种应力状态往往需要多种模型进行分析. 因此, 可以认为 SiO<sub>2</sub> 薄膜中的应力是

以上两种因素共同作用的结果.

## 2.2 不同氧分压对 SiO<sub>2</sub> 薄膜表面形貌的影响

图 2 所示为不同氧分压下沉积 SiO<sub>2</sub> 薄膜的原子力显微镜照片 (氧分压为  $13.0 \times 10^{-3}$  Pa 沉积的样品因为损坏, 照片没有给出), 其扫描范围均为 3  $\mu$ m. 表 1 给出了相应的粗糙度及晶粒尺寸数据. 从图 2 中可以很明显的看出随着氧分压的升高, 薄膜的表面由平整逐渐变得粗糙. 图 2(a) 为氧分压为  $3.0 \times 10^{-3}$  Pa 条件下沉积 SiO<sub>2</sub> 薄膜样品的表面形貌, 这时其峰谷差值为 8 nm, 平均粗糙度 Ra 为 4.5  $\text{\AA}$ , 均方根粗糙度 RMS 为 5.87  $\text{\AA}$ , 平均颗粒尺寸为 59 nm; 当氧分压升高到  $5.0 \times 10^{-3}$  Pa 时 (图 2b), 薄膜表面的峰谷差值没有变化, 仍然为 8 nm, 但是平均粗糙度及均方根粗糙度均有所增加 (Ra = 6.7  $\text{\AA}$ , RMS = 8.7  $\text{\AA}$ ), 平均颗粒尺寸减小为 56.9 nm; 氧分压进一步增大为  $9.0 \times 10^{-3}$  Pa 时 (图 2c), 粗糙度进一步增大, 平均颗粒尺寸减小为 52.7 nm. 也就是说, 在整个实验过程中, 随着氧分压的增大, 薄膜表面粗糙度逐渐变大, 而平均颗粒逐渐减小. 这主要是因为氧分压的不同, 影响了沉积粒子的入射动能. 当氧分压较低时, 由于本底真空较高, 真空室中分布的气体分子非常少, 沉积粒子从蒸发源运动到沉积表面的过程中, 与其它粒子碰撞的次数比较少, 动能损耗少, 当到达沉积表面时仍具有较强的表面活动能力进行表面扩散, 因此形成的薄膜颗粒比较大, 薄膜比较致密、平整; 相反地, 当氧分压增大时, 真空室里分布着较多的氧分子, 沉积粒子在从蒸发源运动到沉积表面的过程中, 与氧分子的碰撞机会增大, 能量损耗也相应的变大, 当沉积粒子到达沉积表面时, 已没有足够的能量进行充分的表面扩散, 因此形成的颗粒比较小, 而且薄膜的结构比较疏松、粗糙.

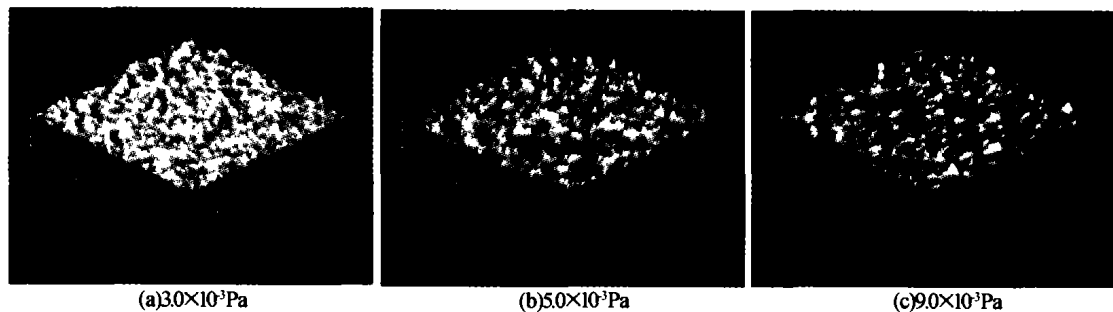


图 2 不同氧分压下 SiO<sub>2</sub> 薄膜的表面形貌

Fig. 2 The surface morphology of the SiO<sub>2</sub> films deposited at different oxygen partial pressure

表 1 不同氧分压下 SiO<sub>2</sub> 薄膜的表面粗糙度与颗粒尺寸

氧分压	$3.0 \times 10^{-3}$ Pa	$5.0 \times 10^{-3}$ Pa	$9.0 \times 10^{-3}$ Pa
Ra	4.5 $\text{\AA}$	6.7 $\text{\AA}$	7.3 $\text{\AA}$
RMS	5.87 $\text{\AA}$	8.7 $\text{\AA}$	9.3 $\text{\AA}$
平均晶粒尺寸	59 nm	56.9 nm	52.7 nm

## 2.3 不同氧分压对 SiO<sub>2</sub> 薄膜光学性质的影响

图 3 所示为光学常数测量仪测得的不同氧分压下 SiO<sub>2</sub> 薄膜在不同波长处的折射率. 由图可以看出, 随着氧分压的增大, 薄膜折射率逐渐减小, 也就是说随着氧分压的增大, 薄膜的堆积密度减小, 结构变得疏松, 这一结果与应力及表面形貌的变化趋势是一致的, 都是因为不同氧分压下沉积粒子在沉

积表面的不同迁移率导致薄膜结构排列疏松或紧密造成的. 图4为光度法测得的不同氧分压下SiO<sub>2</sub>薄膜的透过率曲线. 可以看出,随着氧分压增大,透射率极小值有增大趋势. 透射率的极小值反映了薄膜的吸收情况,同一峰位的极小值越大,说明薄膜中的吸收越小. 因此,随着氧分压的增大, SiO<sub>2</sub>薄膜的吸收逐渐减小,这主要是因为氧分压越高,薄膜氧化越充分,吸收就越小.

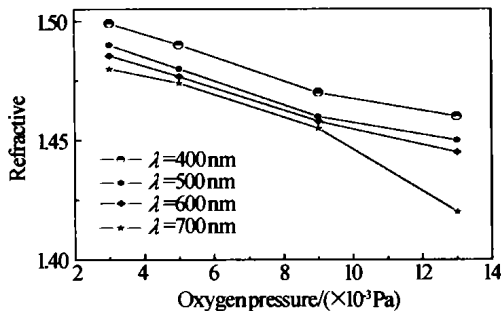


图3 SiO<sub>2</sub>薄膜不同波长处的折射率随氧分压的变化曲线

Fig. 3 The refractive index of the SiO<sub>2</sub> films at different wavelengths

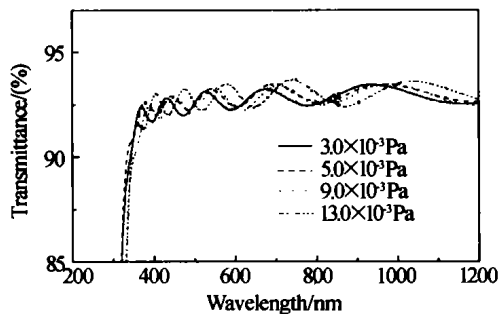


图4 不同氧分压下沉积SiO<sub>2</sub>薄膜的透射光谱

Fig. 4 The transmittance spectra of the SiO<sub>2</sub> films deposited at different oxygen pressure

### 3 结论

对不同氧分压下沉积的SiO<sub>2</sub>薄膜的力学性能、表面形貌及光学性质进行了研究,得出了以下主要结论:

1) SiO<sub>2</sub>薄膜中的残余应力随着氧分压的增大逐渐由压应力状态变为张应力状态,这种变化是与薄膜的微结构变化紧密相连的,因此, SiO<sub>2</sub>薄膜中的应力可以通过改变氧分压的方法得以控制;

2) 氧分压对SiO<sub>2</sub>薄膜的表面形貌也有较明显的影响:氧分压增大使得薄膜表面变得粗糙,同时沉积颗粒的平均直径逐渐减小;

3) 在本实验条件下, SiO<sub>2</sub>薄膜的折射率及吸收都随氧分压的增大而减小.

#### 参考文献

- Blech I, Cohen U. Effects of humidity on stress in thin silicon dioxide films. *J Appl Phys*, 1982, **53**(6):4202~4207
- 胡晓云,周引穗,高爱华,等. 溶胶凝胶方法制备的TiO<sub>2</sub>

和SiO<sub>2</sub>光学薄膜的结构研究. 光子学报, 2000, **29**(8): 730~733

Hu X Y, Zhou Y S, Gao A H, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2000, **29**(8):730~733

- Sankur H, Gunning W. Sorbed water and intrinsic stress in composite TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> films. *J Appl Phys*, 1989, **66**(2):807~812
- Akira Shintani, Shojiro Sugaki, Hisao Nakashima. Temperature dependence of stresses in chemical vapor deposited vitreous films. *J Appl Phys*, 1980, **51**(8):4197~4205
- Stolz C J, Taylor J R, Eichelberg W K. Effects of vacuum exposure on stress and spectral shift of high reflective coatings. *Applied Optics*, 1993, **32**:5666~5672
- Satoshi Takeda, Makoto Fukawa. Surface OH groups governing surface chemical properties of SiO thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 2003, **444**:153
- Bartzsch H, Bocher B, Frach P, et al. Properties of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films for electrical insulation applications 2 deposited by reactive pulse magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 2003, **174~175**:774~778
- Gourbilleau F, Ternon C, Portier X, et al. Effect of swift heavy ions on the photoluminescence properties of Si/SiO<sub>2</sub> multilayers. *Physica*, 2003, **E16**:434~438
- Michler J, Mermoux M, von Kaenel Y, et al. Residual stress in diamond films: origins and modeling. *Thin Solid Films*, 1999, **357**:189~201
- Leplan H, Geenen B, Pauleau Y. Residual stress in evaporated silicon dioxide thin films: Correlation with deposition parameters and aging behavior. *J Appl Phys*, 1995, **78**(2):6926~6931
- Pivot J. Mechanical properties of SiO<sub>x</sub> thin films. *Thin Solid Films*, 1982, **89**:175~190
- Jansen F, Machonkin M A, Palmieri N. Thermomechanical properties of amorphous silicon and nonstoichiometric silicon oxide films. *J Appl Phys*, 1995, **62**(12):4732~4736
- Sinha A K, Sheng T T. The temperature dependence of stress in aluminum films on oxidized silicon substrates. *Thin Solid Films*, 1978, **48**:117~126
- Leplan H, Robic J Y, Pauleau Y. Kinetics of residual stress evolution in evaporated silicon dioxide films exposed to room air. *J Appl Phys*, 1996, **79**(9):962~968
- 占美琼,张东平,杨健. 石英晶体振荡法监控膜厚研究. 光子学报, 2004, **33**(5):585~588
- Zhan M Q, Zhang D P, Yang J. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(5):585~588

## Influence of Oxygen Partial Pressure on the Mechanical and Optical Properties of SiO<sub>2</sub> Films Prepared by Electron Beam Evaporation

Shao Shuying<sup>1</sup>, Fan Zhengxiu<sup>1</sup>, Shao Jianda<sup>1</sup>, Shen Weixing<sup>2</sup>, Jiang Minhua<sup>2</sup>

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

*2 The Joint Laboratory for High Power Laser Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Science, Shanghai 201800*

Received date: 2004-03-23

**Abstract** Thin SiO<sub>2</sub> films have been deposited by electron beam evaporation method. The influences of oxygen partial pressure on the mechanical, surface morphology and optical properties were studied. The results show that the residual stress in the SiO<sub>2</sub> films varied from compressive stress to tensile stress with the oxygen partial pressure increase, which may be attributed to the evolution of the microstructure. At the same time, the surface roughness became larger and the refractive index decreased with the increase of the oxygen pressure.

**Keywords** SiO<sub>2</sub> films; Oxygen partial pressure; Residual stress; Surface morphology; Refractive index; Electron beam evaporation



**Shao Shuying** was born in Shandong Province. She received her bachelor's degree in Shandong University in 1999 and master's degree in Northwestern Polytechnical University in 2002. Now she is a Ph. D. candidate in Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences. His research interest is mainly about mechanism of production of stress in thin films.