

ZrO₂/SiO₂ 多层膜中膜厚组合周期数及基底材料 对残余应力的影响

邵淑英^{1)†} 范正修¹⁾ 邵建达¹⁾

1) 中科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)

2) 中国科学院研究生院, 北京 100864)

(2004 年 7 月 13 日收到, 2004 年 12 月 24 日收到修改稿)

ZrO₂/SiO₂ 多层膜由相同沉积条件下的电子束蒸发方法制备而成, 通过改变多层膜中高(ZrO₂)、低(SiO₂) 折射率材料膜厚组合周期数的方法, 研究了沉积在熔石英和 BK7 玻璃基底上多层膜中残余应力的变化. 用 ZYGO 光学干涉仪测量了基底镀膜前后曲率半径的变化, 并确定了薄膜中的残余应力. 结果发现, 该多层膜中的残余应力为压应力, 随着薄膜中膜厚组合周期数的增加, 压应力值逐渐减小. 而且在相同条件下, 石英基底上所沉积多层膜中的压应力值要小于 BK7 玻璃基底上所沉积多层膜中的压应力值. 用 x 射线衍射技术测量分析了膜厚组合周期数不同的 ZrO₂/SiO₂ 多层膜微结构, 发现随着周期数增加, 多层膜的结晶程度增强. 同时多层膜的微结构应变表现出了与所测应力不一致的变化趋势, 这主要是由多层膜中, 膜层界面之间复杂的相互作用引起的.

关键词: ZrO₂/SiO₂ 多层膜, 残余应力, 膜厚组合周期数

PACC: 6860, 8100, 8115G

1. 引 言

周期性多层膜结构由于其独特的光学、磁学、电学及力学等性质而被广泛应用于不同的技术领域^[1-6]. 在薄膜生长及界面形成等方面的研究中引起了广泛关注. 在多层膜结构的应用中, 残余应力是一个必须考虑而且需要最终控制的参数, 因为残余应力的存在会对薄膜元件的应用性能带来很大的威胁, 残余应力过大会使薄膜表面起鳞甚至使薄膜破裂. 同时应用于精密光学仪器及大型光学系统中的薄膜元件的基底必须保持高度平整, 这一点对于基底表面形变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, 由于残余应力的存在改变了薄膜元件基板的原始面形加工精度, 引起基底面形发生弯曲导致其光学性能及测量精度下降. 通过对薄膜中残余应力的研究, 可以了解薄膜的破坏机理, 并从沉积工艺及沉积参数上对应力进行控制, 以减小残余应力对薄膜性能的影响. 已经有许多研究人员在这一方面做了大量的工

作^[7,8]. Geisz 等人^[9]对溅射沉积在硅基底上的 W/C 多层膜中的应力及退火对其中的应力释放的影响做了研究, 指出溅射沉积的 W/C 多层膜中的应力为压应力, 对样品在 500℃ 下退火并没有明显的应力释放, 但是当将镀有 W 缓冲层的样品进行退火时则出现了明显的应力释放, 这主要是因为退火过程中 W 缓冲层中出现了 α -W 晶体的缘故. Windt 等人^[10]对不同背景气压下溅射的 Mo/Si 多层膜中的应力变化进行了研究, 发现随着压强的增大, 多层膜中的应力向张应力方向发展并逐渐增大, 其主要原因是薄膜中的氢原子聚集造成的, 另外随着气压增大, 薄膜表面原子的迁移率减小, 对残留气体原子的吸收增强, 这是影响多层膜应力变化的另一个重要原因. 除了对多层膜中的宏观应力进行研究外, 对其界面结构及界面应力的研究也正在引起越来越多研究人员的兴趣. Schweitz 等^[11]对 Au/Ni 多层膜中的界面应力进行了研究, 用轮廓法及 $\sin^2\psi$ 法确定了多层膜中的界面应力, 所得的界面应力结果与理论计算值不符, 而且与其他文献报道的实验结果也不一致, 同时发现界面应力与界面粗糙度之间有密切联系. 但是

†E-mail: shaoshuying@siom.ac.cn

具体原因还有待进一步分析. 另外 Labat 等^[12]对 Au-Ni 与 Ag-Cu 多层膜中的界面结构进行了研究. 通过以上例子可以发现, 对多层膜应力的研究主要集中在金属组合多层膜, 对于介质膜的研究还不多见. 在 ZrO_2/SiO_2 单层膜应力研究的基础上^[13-15], 为了明确多层膜中应力发展与单层膜应力状态及界面之间的关系, 本文对 ZrO_2/SiO_2 多层膜中的应力发展情况与单层膜中应力的状态进行了比较, 对沉积在不同基底上的 ZrO_2/SiO_2 多层膜中的应力进行了研究, 并通过改变薄膜中高、低折射率材料膜厚组合周期数的方法, 找出了薄膜中应力的变化规律, 对多层膜应力产生的原因作了初步分析.

2. 实验过程

2.1. 样品制备

ZrO_2/SiO_2 多层膜样品是在 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制备得到, 基底材料分别为 BK7 玻璃和熔融石英玻璃. 多层膜由高(H)、低(L)折射率材料交替沉积而成, 膜厚控制采用 $1/4$ 波长光控法, 控制波长为 550nm, 单个高折射率 ZrO_2 层的厚度为 69 nm, 单个低折射率 SiO_2 层的厚度为 94 nm, 膜系分别为 $(HL)^3 2H$, $(HL)^5 2H$, $(HL)^7 2H$, $(HL)^9 2H$, 也就是说, 膜厚组合周期数分别为 3, 5, 7, 9, 所有镀膜过程的本底真空度为 3.0×10^{-3} Pa, 充氧后真空度为 5.0×10^{-3} Pa, 沉积温度为 350℃.

2.2. 应力测试

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 Stoney 公式给出:

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

式中 t_s 和 t_f 分别为基底和薄膜的厚度, E_s (81GPa) 和 ν_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.

所有样品基底的曲率半径均利用 ZYGO 数字波面干涉仪测得. 其原理是: 一束平面光束入射到被测样品上, 由于样品表面发生了一定弯曲, 因此反射光线发生偏移, 产生干涉条纹, 通过干涉条纹的偏移, 就可以算出基底的曲率半径, 从而通过上式计算出薄膜中的应力.

2.3. 结构检测

采用 MXP18AHF 型 x 射线衍射仪, 在 $Cu K\alpha$ 辐射条件下, 测量分析了 ZrO_2 薄膜的微结构变化. 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 $CuK\alpha$ 射线波长, d 为晶面间距, θ 为布拉格衍射角.

由 XRD 谱拟合出衍射峰的半高宽, 根据 Scherrer 公式, ZrO_2 晶粒尺寸 D 可表示为

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

其中系数 $k = 0.9$; β 为衍射峰半高宽; $\lambda = 0.15418$ nm, θ 为布拉格衍射角.

3. 结果与讨论

图 1 所示为不同膜厚组合周期数情况下石英基底与 BK7 玻璃基底上沉积 ZrO_2/SiO_2 多层膜中的残余应力变化曲线. 由图可以看出, 在本实验条件下, ZrO_2/SiO_2 多层膜中的应力性质为压应力, 压应力值随周期数的增加逐渐减小, BK7 基底上多层膜中的压应力值由 -306MPa 逐渐减小为 -101MPa, 石英基底上沉积多层膜中的压应力值由 -174MPa 降低为 -75.6MPa. 相比之下, 沉积在石英基底上的多层膜中的残余应力值要小于 BK7 基底上多层膜中的应力值.

3.1. 膜厚组合周期数对多层膜残余应力的影响

对于沉积在不同基底上的多层膜来说, 一般情况是随着薄膜层数的增加, 膜越容易破裂, 而在本实验条件下沉积的 ZrO_2/SiO_2 多层膜中, 随着膜厚组合周期数的增加, 也就是膜层界面数的增加, 残余应力却表现出了逐渐减小的趋势, 可见薄膜的破裂不仅仅是宏观应力的作用, 不同膜料层与层界面及基底与膜层之间的复杂作用也是影响薄膜表面质量的一个重要因素. 多层膜中的最终总应力来自于不同膜料组成的膜层及膜层之间可能出现的界面应力, 界

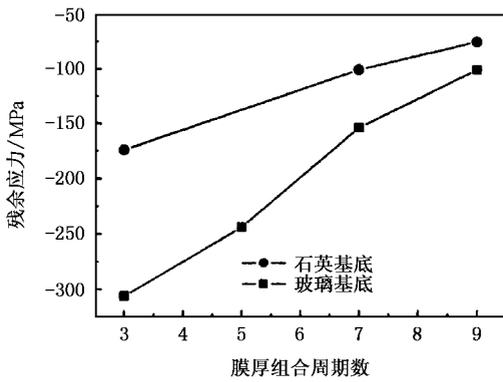


图1 石英基底与玻璃基底上 ZrO_2/SiO_2 多层膜中残余应力与膜厚的关系

面应力等于单位界面上产生单位应变变形所需要消耗的功^[16]。对于由两种材料 A 和 B 交替沉积而成的多层膜来说,如果 A, B 膜料厚度为 d_A, d_B 的单膜层中的应力分别为 σ_A, σ_B , 单个组合周期的膜厚为 L , f^{AB} 为 A, B 膜层的界面应力,当薄膜总厚度 d_f 远远小于基底厚度时,那么有 N 个界面的多层膜中的应力可表示为^[17]

$$\sigma = \left(\frac{d_A}{L} \sigma_A + \frac{d_B}{L} \sigma_B \right) + \frac{N}{d_f} f^{AB}, \quad (4)$$

等号右面第一项为各膜料膜层中的平均应力,第二项是平均界面应力。因此多层膜中所测得的总的应力为来自于膜层中的沉积应力及界面间的相互作用。根据相同实验条件下 ZrO_2, SiO_2 单层膜应力实验结果^[13-15], 多层膜中的平均应力要小于单层膜中的平均应力,也就是说,在多层膜的沉积过程中,界面之间的应力对最终应力起到了补偿作用。当界面之间的这种相互作用力很大时,即使补偿了膜层中的应力,但由于膜层之间的变形不匹配,实际测得的应力值虽然很小,膜层同样会破裂。

另外,从图1还可以看出,沉积在BK7玻璃基底上多层膜中的压应力值要大于相同周期下沉积在石英玻璃上的多层膜中的压应力值,这可能是由于基底热膨胀系数不同使得多层膜中的热应力不同引起的。根据热应力计算公式

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

式中 E_f, ν_f 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 分别为薄膜的沉积温度和测量时的温度。在本实验中, BK7

玻璃与石英玻璃基底的热膨胀系数分别为 $7.1 \times 10^{-7}/K, 0.8 \times 10^{-6}/K^{-1}$, SiO_2, ZrO_2 热膨胀系数分别为 $0.8 \times 10^{-6}/K^{-1}, 10.2 \times 10^{-6}/K$, 根据(5)式就可以得出,石英基底上多层膜中的热应力为张应力,而BK7基底上, SiO_2 层的热应力为压应力,抵消了 ZrO_2 层引起的张应力,因此,相同周期数情况下,石英基底上多层膜中的压应力值要小于BK7基底上多层膜中的压应力值。

3.2. 不同基底上沉积多层膜的结构变化

图2,图3分别给出了沉积在BK7玻璃及熔石英基底上 ZrO_2/SiO_2 多层膜的XRD衍射谱。由图可以看出, ZrO_2/SiO_2 多层膜在两种基底上的结晶取向相同,在衍射角 30° 处出现了四方相(tetragonal) (111) 晶向的衍射峰。而在 50° 及 60° 衍射角的地方分别对应单斜相(monoclinic)的 $m(\bar{1}22)$ 及 $m(\bar{3}02)$ 晶向的衍射峰。随着膜厚组合周期数增加,各衍射峰的强度增加,在衍射角为 35° 附近出现了 (200) 晶向的衍射峰。这主要是因为随着周期数的增加,基底温度升高,生长表面的能量密度增大,使得沉积粒子具有更大的表面扩散能力,更易于形核结晶。与多层膜相比,相同条件下沉积的单层 ZrO_2 薄膜更趋向于 (200) 方向的生长。随着周期数增加,其结构也有向单层膜结构发展的趋势。这种生长结构上的差别,主要是由 SiO_2 膜层的介入使得界面消耗的能量增大,影响了 ZrO_2 结构的发展引起的。

表1给出了不同基底上 ZrO_2/SiO_2 多层膜晶粒尺寸与晶面间距随膜厚组合周期数的变化。根据表1所列数据, BK7基底上沉积的多层膜的晶面间距随周期数增大表现出了逐渐减小的趋势,晶粒尺寸有增大的趋势,当周期数为9时增大最明显;沉积在石英基底上的多层膜的晶面间距随周期数增大而增大,晶粒尺寸受周期数影响不明显。根据x射线衍射的测量原理,测得的晶面间距是与膜面平行方向上的晶面之间的距离,因此, BK7基底上沉积的多层膜的结构变化与其表现出的应力发展是一致的,而石英基底上沉积的多层膜的结构变化却表现出了与其宏观应力相反的发展趋势。引起多层膜中的应力可由生长过程、基底与膜料热膨胀系数不匹配、界面之间的相干应变、界面应力等因素引起的,所有这些应力都参与了多层膜系统中力的平衡过程,并引起基底发生弯曲,但是由相干应力(coherency stress)引起的力在多层膜各组元中是大小相等、方向相反的,

对基底的弯曲没有影响。也就是说,通过基底弯曲法测得的应力中不包括相干应力的作用,而 x 射线应力测量则对界面应力及界面之间的相互作用不敏感,也就是说这些应力不影响薄膜的晶格参数^[17]。因此沉积在石英基底上的 ZrO_2/SiO_2 多层膜的微观应变与宏观应力的不一致是由于界面之间复杂的相互作用引起的。其作用机理目前还没有定论,有待于进一步深入研究。

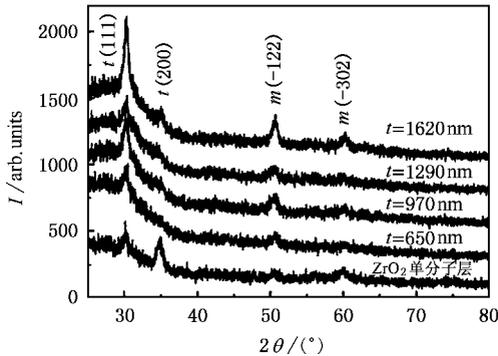


图2 BK7玻璃基底上不同厚度多层膜的XRD衍射谱

表1 不同基底多层膜的晶粒尺寸与晶面间距

(HL)周期数	3	5	7	9
BK7 基底晶面间距/nm	0.15321	0.15315	0.15310	0.15302
BK7 基底晶粒尺寸/nm	11.24	10.74	11.69	14.64
石英基底晶面间距/nm	0.15309	0.15318		0.15324
石英基底晶粒尺寸/nm	15.14	12.95		13.07

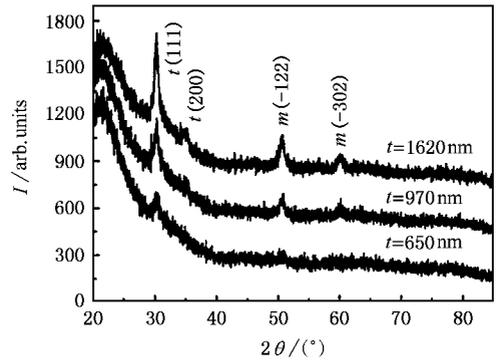


图3 石英基底上不同厚度多层膜的XRD衍射谱

4. 结 论

在本实验条件下,沉积在石英玻璃及BK7玻璃基底上的不同膜厚组合周期数的 ZrO_2/SiO_2 多层膜中的残余应力为压应力,相同条件下沉积在石英基底上的 ZrO_2/SiO_2 多层膜中的压应力值明显小于沉积在BK7玻璃基底上的 ZrO_2/SiO_2 多层膜;同时多层膜中的压应力值随着膜厚组合周期数的增加而减小。经过对其结构的XRD检测,发现薄膜微结构应变与最终残余应力并没有表现出一致的变化趋势,这主要是因为多层膜界面之间的相互作用非常复杂,而宏观应力和微观应变有各自不同的影响因素造成的。

[1] Labat S, Bocquet F, Gilles B and Thomas O 2004 *Scripta materialia* **50** 717

[2] Reinhart F K and Logan R A 1973 *J. Appl. Phys.* **44** 3171

[3] Windischmann H 1991 *J. Vac. Sci. Technol. A* **9** 2431

[4] Geisz J F, Kuech T F and Lagally M G 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 1530

[5] Schweitz K O, Bottiger J and Chevallier J 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 1401

[6] Qi H J, Huang L H, Shao J D and Fan Z X 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2743 (in Chinese)[齐红基、黄立华、邵建达、范正修 2003 物理学报 **52** 2743]

[7] Lao J J, Hu X P and Yu X J 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2259 (in Chinese)[劳技军、胡晓萍、虞晓江 2003 物理学报 **52** 2259]

[8] Lao J J, Kong M and Zhang H J 2004 *Acta Phys. Sin.* **52** 1961 (in Chinese)[劳技军、孔明、张慧娟 2004 物理学报 **53** 1961]

[9] Geisz J F, Kuech T F and Lagally M G 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 1530

[10] Windt D L, Brown W L and Volkert C A 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 2423

[11] Schweitz K O, Bottiger J and Chevallier J 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 1401

[12] Labat S, Bocquet F, Gilles B and Thomas O 2004 *Scripta Materialia* **50** 717

[13] Shao S Y, Fan Z X, Shao J D and He H B 2003 *Thin Solid Films* **445** 59

[14] Shao S Y, Fan Z X, Fan R Y and Shao J D 2004 *Chinese Journal of Lasers* **31** 701 (in press)[邵淑英、范正修、范瑞英、邵建达 2004 中国激光 **31** 701]

[15] Shao S Y, Tian G L, Fan Z X and Shao J D 2005 *Acta Optica Sinica* **25** 126 (in Chinese)[邵淑英、田光磊、范正修、邵建达 2005 光学学报 **25** 126]

[16] Windt D L, Brown W L and Volkert C A 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 2423

[17] Rund J A, Witvrouw A and Spaepen F 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 2517

Influences of the period of repeating thickness on the stress of alternative high and low refractivity $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ multilayers

Shao Shu-Ying^{1,2)} Fan Zheng-Xiu¹⁾ Shao Jian-Da¹⁾

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

²⁾ *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100864, China*

(Received 13 July 2004; revised manuscript received 24 December 2004)

Abstract

The effect of period of repeating thickness on the stress is studied in $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ multilayers deposited by electron beam evaporation on BK7 glass and fused silica substrates, separately. The results show that the residual stress in the multilayers is compressive, and with the increase of the period of repeating thickness the residual stress in multilayers decrease in both BK7 and fused silica substrates. At the same time, the residual stress in multilayers deposited on BK7 glass substrates is less than that in the samples deposited on fused silica substrates. The variation of the microstructure examined by the x-ray diffraction shows that the microscopic deformation does not correspond to the macroscopic stress, which may be due to the variation of the interface stress.

Keywords: $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ multilayers, residual stress, periods of repeating thickness

PACC: 6860, 8100, 8115G