

TiO₂ 和 SiO₂ 薄膜应力的产生机理及实验探索*

顾培夫 郑臻荣 赵永江 刘 旭

(浙江大学现代光学仪器国家重点实验室 杭州 310027)

(2006 年 3 月 16 日收到; 2006 年 7 月 3 日收到修改稿)

对最常用的 TiO₂ 和 SiO₂ 薄膜应力, 包括应力模型、应力测试方法和不同实验条件下的应力测试结果作了研究. 基于曲率法模型, 对 TiO₂ 和 SiO₂ 单层膜和多层膜进行了实验测试, 得到了一些有价值的结果, 特别是离子辅助淀积和基板温度等工艺参数对薄膜应力的影响. 提出了薄膜聚集密度是应力的重要因素, 低聚集密度产生张应力, 而高聚集密度产生压应力. 在多层膜中通过调节工艺参数, 适当地控制张应力或压应力, 可使累积应力趋向于零.

关键词: 薄膜应力, 离子辅助淀积, 聚集密度

PACC: 4280X, 4278H, 0630M, 4285F

1. 引 言

固体材料经过蒸发或溅射形成的光学薄膜, 其应力常常是很大的. 如果用相同性质的两种薄膜制成多层膜, 其累积应力更是不可容忍的. 这样大的应力势必导致基板弯曲变形, 最终致使膜层光学特性变化(包括光谱漂移和散射增加等), 使力学性能急剧降低, 甚至导致膜层破裂. 更为严重的是大的应力会使入射光波在薄膜上反射时波前产生很大的畸变, 导致整个光学系统偏离设计指标, 甚至完全不能工作.

对薄膜应力的研究涉及到机理^[1-5]、测量^[6-9]和抑制方法的各种探索^[10-14]. 在机理研究方面, 对应力的起源建立了多种理论模型, 包括薄膜材料热分子在基板表面的淬火效应, 薄膜体积收缩产生张应力或膨胀产生压应力的相转移效应, 薄膜内部空位缺陷的消除使体积收缩或粒子埋入使体积膨胀的空位消除或粒子埋入效应. 此外, 还有热收缩效应、杂质效应、界面失配和表面张力等. 由于薄膜产生应力的机理非常复杂, 至今并未完全搞清楚. 在测量技术上, 主要有晶片变形法和衍射法. 其中前者又有悬臂梁法、光干涉法、曲率法等. 在抑制应力的方法方面, 包括离子辅助淀积(IAD)、紫外辐照处理、调节基板的热膨胀系数、掺杂、改变淀积参数和退火处理等等. 虽然薄膜应力研究已取得了显著进展, 但迄今

并没有从根本上得到解决, 在某些重要的应用中依然是一个难以逾越的障碍.

本文主要对最常用的 TiO₂ 和 SiO₂ 薄膜应力作了一些研究, 内容涉及应力模型、应力测试方法和不同实验条件下的应力测试结果. 基于曲率法模型, 对 TiO₂ 和 SiO₂ 单层膜和多层膜进行了实验测试, 得到了一些有价值的结果, 特别是 IAD 和基板温度对薄膜应力的影响. 提出了薄膜聚集密度是应力的重要因素, 低聚集密度易产生张应力, 而高聚集密度易产生压应力. 在多层膜中通过适当调整工艺参数, 可望使累积应力趋向于零.

2. 应力模型

如图 1 所示, 设截面积为 S 的薄膜受到作用力 F , 则在 x 方向上的应力 σ 和应变 ϵ 可分别表示为

$$\sigma = F/S,$$

$$\epsilon = \Delta L/L_0.$$

应用 Hooke 定律, 应力和应变之间满足

$$\sigma = E\epsilon,$$

其中 E 为杨氏模量.

图 2 表示基板-薄膜系统中的应力. 若应力处于平衡状态, 则要求顺时针和逆时针的力矩相等, 即

$$((d_f + d_s)/2)F_f = M_f + M_s, \quad (1)$$

式中 d_s 和 d_f 分别为基板和膜层的几何厚度. 由于应力的作用, 基板-薄膜系统产生弯曲.

* 国家自然科学基金(批准号 60478038)资助的课题.

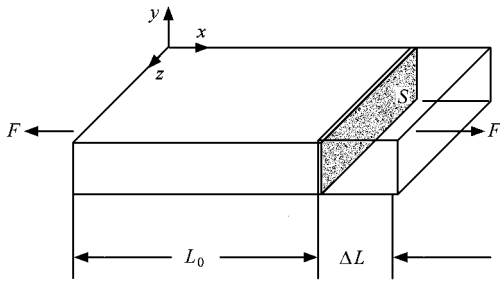


图 1 薄膜应力和应变示意图

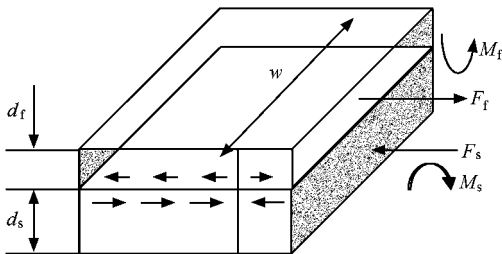


图 2 基板-薄膜系统中的应力

图 3 表示薄膜的应力随膜厚而变化,应力在薄膜的上下表面具有正、负最大值.设薄膜弯曲的曲率半径为 r 根据 Hooke 定律有

$$\sigma_m = E \left\{ \frac{(r \pm d/2)\phi - r\phi}{r\phi} \right\} = \pm \frac{Ed}{2r}. \quad (2)$$

由(2)式可以推出应力对薄膜的弯曲矩为

$$\begin{aligned} M &= 2 \int_0^{d/2} \sigma_m w \left(\frac{y}{d/2} \right) y dy \\ &= \frac{\sigma_m d^2 w}{6} = \frac{Ed^3 w}{12r}, \end{aligned}$$

式中 w 为膜层宽度.于是,薄膜的弯曲矩 M_f 和基板的弯曲矩 M_s 分别表示为

$$\begin{aligned} M_f &= \frac{E_f d_f^3 w}{12r}, \\ M_s &= \frac{E_s d_s^3 w}{12r}. \end{aligned} \quad (3)$$

将(3)式代入(1)式,在二维情形下,并用 $E(1-\nu)$ 替代 E ,故有

$$\left(\frac{d_f + d_s}{2} \right) F_f = \frac{w}{12r} \left[\left(\frac{E_f}{1-\nu_f} \right) d_f^3 + \left(\frac{E_s}{1-\nu_s} \right) d_s^3 \right],$$

其中 ν 为泊松系数.考虑到基板的厚度远远大于薄膜厚度,舍去膜厚高次项,则得到薄膜应力为

$$\sigma_f = \frac{F_f}{d_f w} = \frac{1}{6r} \frac{E_s d_s^2}{(1-\nu_s) d_f}. \quad (4)$$

这就是用曲率法确定薄膜应力的基本公式.

薄膜应力常常被分为内应力和热应力(4)式表

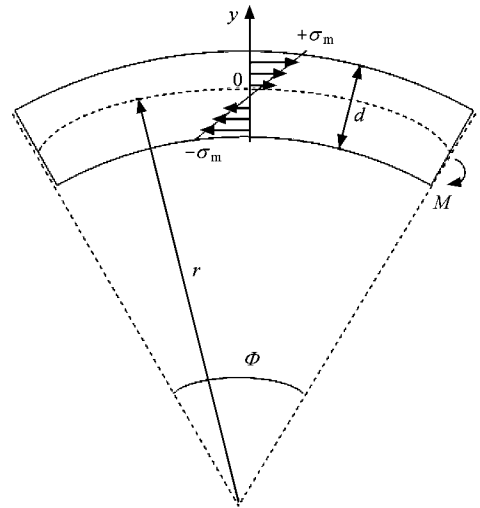


图 3 薄膜弯曲及应力分布

征的实际上是宏观应力.显然,当 Stoney 公式^[13]

$$\sigma_f = \frac{E_s d_s^2}{3(1-\nu_s)} \left(1 + \frac{3E_f d_f}{E_s d_s} \right) \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right)$$

中取 $r_0 \rightarrow \infty$, 且 $d_f \ll d_s$ 时便与(4)式一致.

3. 应力测试

曲率法的应力测试原理是通过测量基板镀膜前后的曲率变化来计算薄膜应力的.曲率的测量可以采用台阶仪.根据测得的曲率半径,由(4)式即可求出薄膜应力.图 4 为基板曲率测量的示意图.为测试方便,设曲线 ABC 表示弯曲的基板表面, AC 为测量范围, BD 表示基板的弯曲程度,且 $AC = a$, $BD = h$,通过几何关系可得到基板的曲率半径为

$$r = \frac{1}{2h} \left(\frac{a^2}{4} + h^2 \right). \quad (5)$$

实验中 a 为 5 mm.由于 a 远远大于 h ,因此可将(5)式简化为

$$r = \frac{a^2}{8h}. \quad (6)$$

将(6)式代入(4)式可得薄膜应力为

$$\sigma_f = \frac{4E_s}{3(1-\nu_s)} \frac{d_s^2}{d_f} \frac{h - h_0}{a^2}. \quad (7)$$

因此,只要测出镀膜前后对应的表征基板弯曲程度的 h_0 和 h 值,就可以计算得到薄膜的应力.

图 5 为台阶仪测量得到的薄膜界面的曲率.图 5 中表示台阶仪探头的接触表面为凸面, $a = 5$ mm, $h = 170$ nm,其对应的应力为压应力;类似地,张应力对应于凹面.测试基板采用厚为 1 mm、直径为

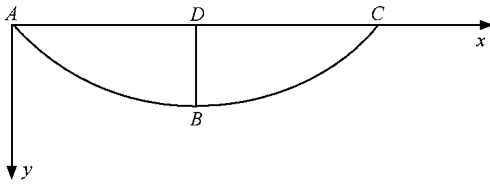


图4 基板曲率测量示意图

25.4 mm 的 K9 玻璃。

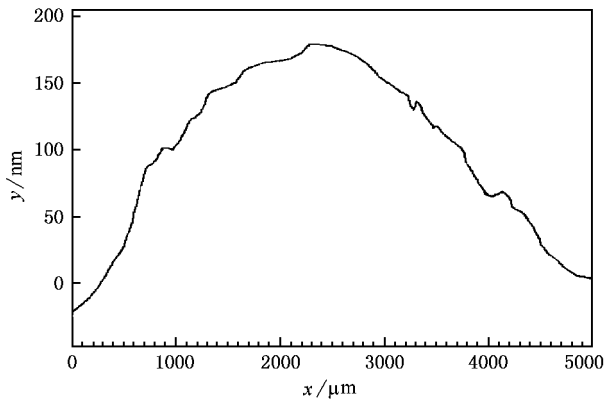


图5 台阶仪测量得到对应于凸面的薄膜曲率

4. TiO₂ 和 SiO₂ 单层膜应力测试结果

图6是TiO₂薄膜应力随基板温度变化的情况。总体上看,TiO₂薄膜呈现压应力,且随基板温度升高先下降至极小值,然后再上升。其次,IAD的TiO₂膜应力虽在室温下低于常规工艺制备的薄膜,但在较高基板温度下,却高于用常规工艺制备的TiO₂膜。

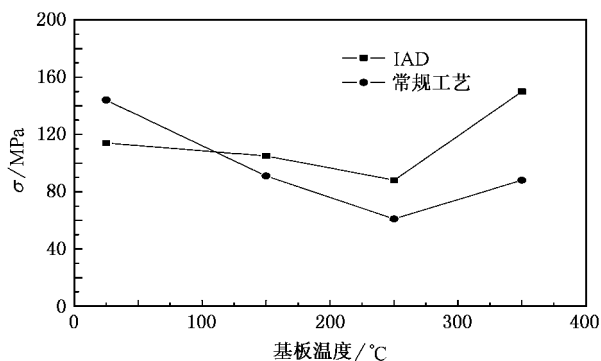


图6 TiO₂薄膜应力 σ_f 随基板温度的变化 采用H-IA型霍尔离子源,阳极电压为160 V

基板温度对薄膜应力的影响可通过热应力的形式表现出来。热应力是基板热膨胀系数 α_s 和薄膜热

膨胀系数 α_f 以及淀积温度与测量温度之差 ΔT 造成的,即

$$\sigma_f(T) = F_f/d_f w = \frac{(\alpha_s - \alpha_f)\Delta T E_f}{1 - \nu_f} \quad (8)$$

因为TiO₂薄膜的热膨胀系数 $\alpha_{TiO_2} > \alpha_s$ ^[12],所以在室温下测定高温淀积于基板上的TiO₂薄膜的热应力表现为张应力,且随着基板温度升高热应力导致的张应力在稳定增长。另一方面,随着基板温度的升高薄膜的聚集密度增加,这将导致薄膜张应力减小,甚至转化为压应力增大^[12],因此薄膜应力是热应力导致的张应力与薄膜致密化产生的压应力相互作用的结果。在基板温度低于250℃时,由基板温度升高引起的TiO₂薄膜致密化所导致的压应力增加补偿了热应力所导致的张应力增大,使总的压应力下降。在基板温度高于250℃时,TiO₂薄膜因膜聚集密度对压应力的贡献显著增加,总体应力又趋于上升。此外,常规工艺制备的TiO₂薄膜因其聚集密度随基板温度变化较快,曲线更显陡峭。在IAD条件下,基板温度对薄膜聚集密度的影响较小,且在室温时采用IAD的TiO₂薄膜应力较小。

常规工艺制备的SiO₂薄膜应力为张应力。随着基板温度的升高,SiO₂薄膜的张应力有所提高,从室温的85 MPa升高到300℃的129 MPa,这主要是SiO₂薄膜热应力的作用。由于SiO₂薄膜的淀积速率通常远大于TiO₂膜的淀积速率,致使IAD的作用减退,聚集密度较TiO₂薄膜低,所以在我们的实验中SiO₂薄膜即使在IAD条件下仍呈现张应力。

5. TiO₂/SiO₂ 多层膜应力分析

在常规工艺条件下,基板温度为室温时,厚度为300 nm左右的TiO₂薄膜应力为144 MPa,厚度为400 nm左右的SiO₂薄膜应力为-56 MPa,得到15层TiO₂/SiO₂多层反射膜的应力约为11 MPa。基板温度为150℃时,厚度为300 nm左右的TiO₂薄膜应力为91 MPa,厚度为400 nm左右的SiO₂薄膜应力为-105 MPa,这时TiO₂/SiO₂多层反射膜的应力约为-23 MPa。在室温条件下,TiO₂/SiO₂多层反射膜呈现压应力,而基板温度为150℃时为张应力。因此可以预期,在适当的基板温度下,TiO₂/SiO₂多层膜的累积应力有可能趋于零。

6. 讨 论

薄膜的应力与薄膜柱体或晶粒间的作用力密切相关. 应力特性虽因材料而异, 但总体上高聚集密度的薄膜由于其柱体或晶粒之间空隙很小, 因而它们之间产生一个排斥力, 其宏观应力呈现压应力(图7). 反之, 低聚集密度的薄膜呈现张应力. 当薄膜为

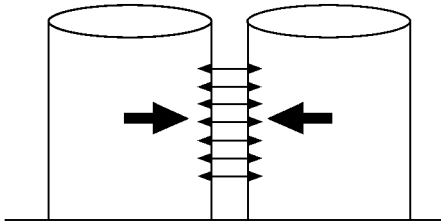


图7 薄膜柱体间的作用力

压应力时, 薄膜相对于基板表面有扩张趋势, 由于基板的作用, 薄膜弯曲将使薄膜厚度变薄, 薄膜破裂时向内卷缩(图8). 相反, 薄膜出现张应力时, 薄膜相对于基板表面有收缩趋势, 弯曲使薄膜厚度变厚, 破裂时向外卷缩. 用机械弹簧理论解释是比较容易理解的, 即当薄膜结构比较疏松时, 相当于弹簧处于拉力作用下, 因此弹簧势必产生收缩的反作用力, 此时

薄膜产生与收缩相反的张应力, 反之产生压应力.

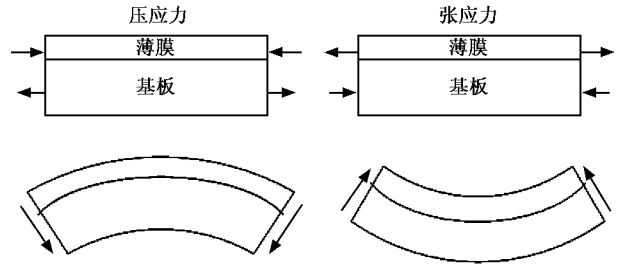


图8 薄膜应力产生的两种形变

7. 结 论

通过台阶仪测量薄膜的弯曲来计算其应力是一种非常有效的方法. 无论是在常规工艺还是 IAD 制备条件下, TiO_2 和 SiO_2 薄膜的应力随基板温度而变化, 其应力分别呈压应力和张应力. 薄膜的热应力和内应力是造成薄膜应力的主要原因, 薄膜致密化引起的压应力可以部分地抵消热应力造成的张应力. 提出了薄膜聚集密度是造成内应力的重要因素, 低聚集密度产生张应力, 而高聚集密度产生压应力. 在多层膜中, 通过适当调节工艺参数, 有望使累积应力趋于零, 这对实际应用非常重要.

- [1] Fan Y D, Zhou Z F 1996 *Mater. Sci. Eng.* **14** 5 (in Chinese)
[范玉殿、周志烽 1996 材料科学与工程 **14** 5]
- [2] Cui Y T, Liu Z H, Wang W H *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1726 (in Chinese)[崔玉亭、柳祝红、王文洪等 2003 物理学报 **52** 1726]
- [3] Wang Q X 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3757 (in Chinese)[王庆学 2005 物理学报 **54** 3757]
- [4] Zhang J M, Zhang Y, Xu K *et al* 2005 *Chin. Phys.* **14** 1006
- [5] Zhang J M, Zhang Y, Xu K *et al* 2005 *Chin. Phys.* **14** 1862
- [6] Perry A J, Albertsue J, Martin P J 1996 *Thin Solid Films* **81** 17

- [7] Wang R P, Pan H H, Zhou Y L 2000 *Solid State Commun.* **114** 613
- [8] Anthony J P, Albert S 1996 *Surf. Coat. Technol.* **81** 17
- [9] Ma C H, Huang J H, Chen H D 2002 *Thin Solid Films* **418** 73
- [10] Ennos A E 1966 *Appl. Opt.* **5** 51
- [11] Sun X K, Lin B X, Zhu J J *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2899 (in Chinese)[孙贤开、林碧霞、朱俊杰等 2005 物理学报 **54** 2899]
- [12] Peter V 1992 *Vacuum* **43** 727
- [13] Shao S Y, Fan Z X 2003 *Thin Solid Films* **445** 59
- [14] Leplan H, Geenen B X, Robic J Y *et al* 1995 *Appl. Phys.* **78** 962

Study on the mechanism and measurement of stress of TiO₂ and SiO₂ thin-films *

Gu Pei-Fu Zheng Zhen-Rong Zhao Yong-Jiang Liu Xu

(State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China)

(Received 16 March 2006 ; revised manuscript received 3 July 2006)

Abstract

The stress of TiO₂ and SiO₂ thin films has been researched , including stress model , measurement method and experimental results for different preparation conditions . Based on the model of curvature of deformed substrate , the stress of the films deposited with and without ion assist as well as with different substrate temperature has been measured and some useful results for both single layers and multilayer system of TiO₂ and SiO₂ have been obtained . The effect of packing density of the layer on stress is found as follows : the film with lower packing density shows a tensile and that with high packing density shows a compress stress . The accumulated stress in multilayer system even can be diminished to zero by adjusting the preparation parameters .

Keywords : thin-film stress , ion-assisted deposition , packing density

PACC : 4280X , 4278H , 0630M , 4285F

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60478038).