

# 红外薄膜中热应力的研究<sup>\*</sup>

陈为兰<sup>†</sup> 顾培夫 王 颖 章岳光 刘 旭

(浙江大学现代光学仪器国家重点实验室 杭州 310027)

(2007 年 9 月 22 日收到 2008 年 1 月 7 日收到修改稿)

由于红外薄膜材料和基板热膨胀系数显著不同,所以在高温基板上镀膜后降温将产生热应力,进而引起边界分层破裂现象,影响薄膜器件的牢固性.对薄膜厚度、杨氏模量和热膨胀系数对薄膜分层破裂的影响进行了研究,同时分析了薄膜设计对减小分层破裂的作用.这对减小红外薄膜系统因热应力引起的分层破裂现象具有实际应用价值.

关键词:多层介质薄膜,红外,热应力,分层破裂

PACC: 6000, 4280X, 0630M, 6770

## 1. 引 言

薄膜的应用极其广泛,但几乎所有薄膜都不同程度地存在着应力,尤其是红外薄膜,由于它们的膜层厚、强度差,因而对薄膜的性能,特别是牢固性产生很大的威胁.薄膜应力主要由热应力和内应力组成,内应力由薄膜的微结构决定,并且当镀制温度比较低时,从镀制温度降温过程中,薄膜内应力几乎保持不变,通常认为是个常数<sup>[1]</sup>.而热应力是由于基板与薄膜间热胀系数的差异造成,受环境温度的影响.红外薄膜一般为软膜,软膜对热应力更为敏感.另外,实验测得的应力值约等于理论值的热应力,故内应力很小,该薄膜中的应力主要是热应力.本文主要从热应力角度来分析薄膜的牢固性,忽略内应力的影响.

对热应力的研究已经做了大量的研究工作<sup>[2-5]</sup>.由于应力分布的复杂性,用解析法精确计算热应力的分布比较困难,故一般都用有限元法来分析热应力分布<sup>[7]</sup>,通过有限元分析已经获得了应力的近似分布情况.由于薄膜与基板热膨胀系数不同,高温下镀制的薄膜系统冷却以后,在远离自由界面处薄膜与基板、薄膜与薄膜间产生平行于膜层界面的热应力 $\sigma$ ,同时,由于边界效应,在自由边界附近

产生了垂直于膜层界面的热应力 $\sigma_y$ 和平行于膜层间界面的剪切力 $\tau$ ,在远离自由边界的区域只有平行于界面的热应力 $\sigma$ ,越靠近自由边界该力越小,在自由边界处减小到零.热应力 $\sigma_y$ 是薄膜边界分层的主要原因<sup>[7]</sup>.Moore 和 Jarvis 最近提出力矩可作为薄膜边界破裂的依据<sup>[9,10]</sup>.本文的目的在于研究薄膜厚度、杨氏模量、热膨胀系数对薄膜分层破裂的影响以及膜系设计中如何减小薄膜分层的概率.为了减小薄膜分层的概率,在多层薄膜系统中应该使张应力薄膜靠近基板.

## 2. 理论模型

如图 1(a)所示,在两层薄膜交界面处,当薄膜在自由边界处受到张应力,越靠近中心张应力逐渐减小,进而变为压应力,压应力先达到最大值后再减小至零,把这种应力模型称为模型 I,该模型中薄膜容易发生分层破裂.相反,如图 1(b),当薄膜在自由边界处受到压应力,越靠近中心压应力逐渐减小,进而变为张应力,张应力先达到最大值后再减小至零,把这种应力模型称为模型 II.当垂直于界面的应力的力矩为负时,薄膜容易出现分层现象;当力矩为正时则分层受到抑制.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(基金号 60778025),浙江大学国防预研基金和固体激光技术国家级重点实验室基金资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: cwl\_lucky@sohu.com

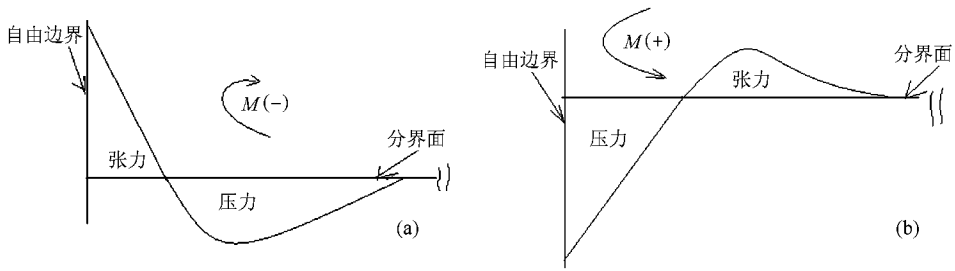


图 1 两种应力模型

文献 1 对应力进行了分析,应变

$$\epsilon = c + \frac{y - t_b}{r} - \alpha \Delta T,$$

由热力学理论得应力  $\sigma = \epsilon E$ , 其中  $E$  为材料的杨氏模量, 于是基板中的热应力可表示为

$$\sigma_s = E_s \left( c + \frac{y - t_b}{r} - \alpha_s \Delta T \right),$$

$$-t_s \leq y \leq 0. \quad (1)$$

类似地, 第  $i$  层薄膜中的热应力为

$$\sigma_i = E_i \left( c + \frac{y - t_b}{r} - \alpha_i \Delta T \right), \quad i = 1, 2, 3, \dots, n. \quad (2)$$

根据力矩平衡和力平衡可得

$$c = \frac{\left( E_s t_s \alpha_s + \sum_{i=1}^n E_i t_i \alpha_i \right) \Delta T}{E_s t_s + \sum_{i=1}^n E_i t_i}, \quad (3)$$

$$t_b = \frac{-E_s t_s^2 + \sum_{i=1}^n E_i t_i (2h_{i-1} + t_i)}{\alpha \left( E_s t_s + \sum_{i=1}^n E_i t_i \right)}, \quad (4)$$

$$\frac{1}{r} = \frac{\alpha \left[ E_s (c - \alpha_s \Delta T) t_s^2 - \sum_{i=1}^n E_i t_i (c - \alpha_i \Delta T) (2h_{i-1} + t_i) \right]}{E_s t_s^2 (2t_s + 3t_b) + \sum_{i=1}^n E_i t_i [6h_{i-1} t_i + 2t_i^2 - 3t_b (2h_{i-1} + t_i)]}, \quad (5)$$

式中,  $h_i = \sum_{j=1}^i t_j$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots, n$ ;  $t_b$  为中性面距基底的距离;  $E_s$  是基板的杨氏模量;  $E_i$  是第  $i$  层薄膜的杨氏模量;  $\alpha_s$  是基板的热膨胀系数;  $\alpha_i$  是第  $i$  层薄膜的热膨胀系数;  $t_i$  是第  $i$  层薄膜的厚度;  $t_s$  是基板的厚度;  $\Delta T$  为薄膜系统的温度变化量. 由于薄膜与基板热膨胀系数不同, 高温下镀制的薄膜系统冷却以后, 该理论只得出了在远离自由边界的区域的热应力. 在远离自由边界的区域只有平行于界面的热应力  $\sigma$ , 越靠近边界该力越小, 直至减小到零. 同时, 由于边界效应, 在自由边界附近产生了垂直于薄层间界面的热应力  $\sigma_y$  和平行于膜层之间界面的剪切力  $\tau$ .

如前所述, 由于边界效应, 边界附近的热应力分析相当麻烦. Moore 和 Jarvis<sup>[9,10]</sup> 提出了边界附近可用力矩来判断薄膜是否发生分层或破裂. 由力学理论可得力矩  $M_k$ <sup>[1]</sup> 表达式为

$$M_k = - \sum_{i=k}^n E_i t_i \left\{ \left( c - \alpha_i \Delta T \right) \left( h_{i-1} - h_{k-1} + \frac{t_i}{2} \right) + \frac{1}{r} \left[ h_{i-1}^2 + h_{i-1} t_i + \frac{t_i^2}{3} - (t_b + h_{k-1}) \left( h_{i-1} + \frac{t_i}{2} \right) + t_b h_{k-1} \right] \right\}, \quad (6)$$

当力矩为负时, 可能发生分层, 即发生模型 I; 当力矩为正时, 可抑制分层. 这可以用有限元分析法验证如下.

在温度 300℃ 的 K9 基板上依次镀制氟化镱和

硒化锌两种薄膜,薄膜系统冷却到室温 20℃时,用商业有限元分析软件 ANSYS 模拟基板和氟化铟薄膜之间界面的热应力分布如图 2 所示,氟化铟薄膜和硒化锌薄膜界面的热应力分布如图 3 所示.

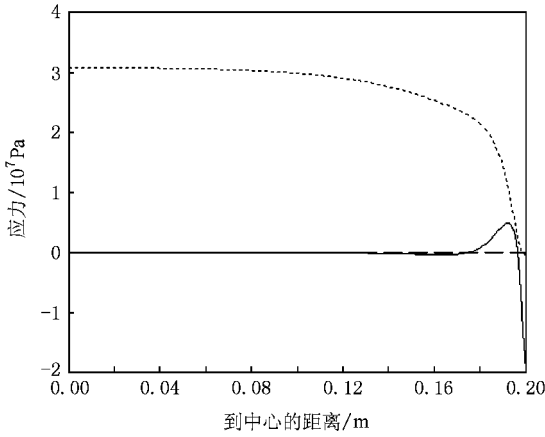


图 2 基板和氟化铟薄膜之间的热应力分布(实线表示  $\sigma_y$ ,点线表示  $\sigma$ )

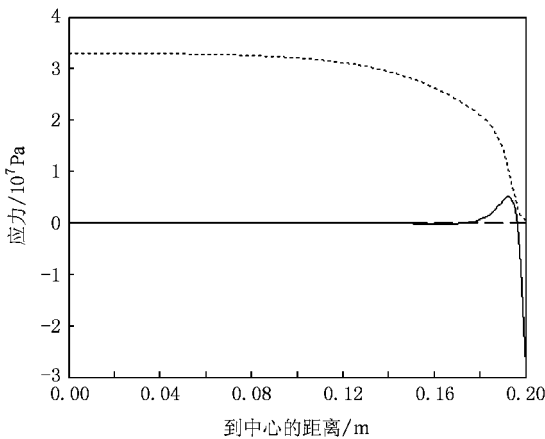


图 3 氟化铟薄膜和硒化锌薄膜之间的热应力分布(实线表示  $\sigma_y$ ,点线表示  $\sigma$ )

由解析得  $\sigma_1 = 9.6140 \times 10^7$  Pa,  $\sigma_2 = -0.7110 \times 10^7$  Pa,  $M_1 = -877.1920$  N·m,  $M_2 = 123.9533$  N·m. 图 2 3 中实线是垂直于层与层之间界面的热应力 (peel stress) 即  $\sigma_y$ , 在自由边处是最大的压应力,越靠近中心压应力减小并变为张应力,张应力先达到最大值再减小至零.显然薄膜分层将被抑制,恰好与解析法得出的  $M_k$  值相符合.

另外,在 300℃的 K9 基板上依次镀制硒化锌和氟化铟两种薄膜,薄膜系统冷却到 20℃时,用

ANSYS 模拟基板和硒化锌薄膜界面的热应力分布如图 4 所示,氟化铟和硒化锌薄膜界面的热应力分布如图 5 所示.

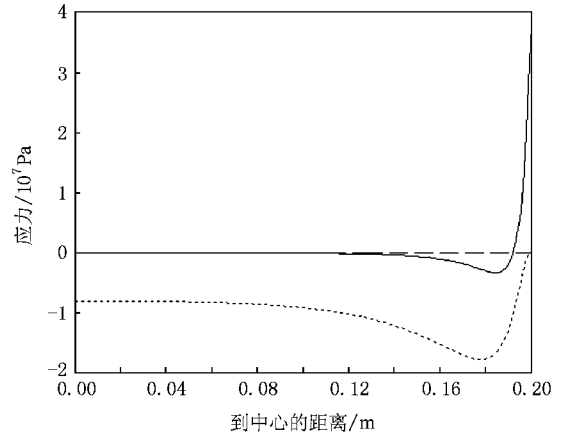


图 4 基板和硒化锌薄膜之间热应力分布(实线表示  $\sigma_y$ ,点线表示  $\sigma$ )

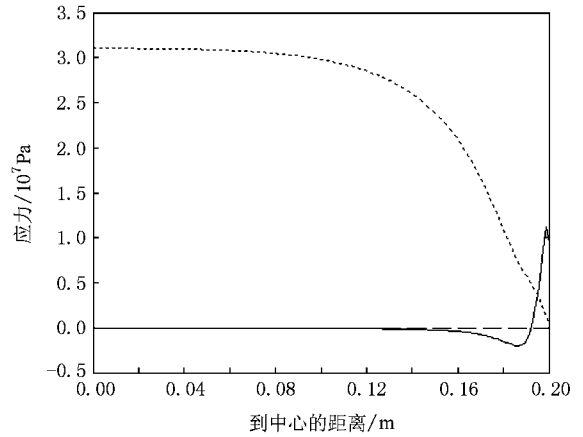


图 5 硒化锌薄膜和氟化铟薄膜之间热应力分布(实线表示  $\sigma_y$ ,点线表示  $\sigma$ )

由解析法得  $\sigma_1 = -0.9153 \times 10^7$  Pa,  $\sigma_2 = 9.2108 \times 10^7$  Pa,  $M_1 = -4.3297 \times 10^3$  N·m,  $M_2 = -1.6637 \times 10^3$  N·m. 图 4 5 中实线是垂直于层与层之间界面的热应力,即  $\sigma_y$ ,在自由边处是最大的张应力,越靠近中心张应力减小至变为压应力,压应力先达到最大值再减小至零.薄膜容易分层,恰好与解析法得出的  $M_k$  值相符合.

由上述结果可以看出,解析法得出的结果可以用有限元法得出的结论来解释,故解析法可以用于分析各种膜层结构分层的可能性.

### 3. 实 验

现在介绍三个实验,实验所用材料的热学和力学参数参考表 1.

**实验 1** 在 240℃的硒化锌基板上依次镀制氟化镱、锗、硒化锌、锗、硒化锌、氟化镱 6 层薄膜,其物理厚度分别为 112.0 nm,149.7 nm,881.6 nm,83.0 nm,316.6 nm 和 1824.6 nm. 当该薄膜器件降温至 40℃的环境温度时,薄膜出现了如图 6 所示的分层破裂现象.

表 1 基板和薄膜的热学和力学参数

材料	热膨胀系数/ $10^{-6} \text{K}^{-1}$	泊松比	杨氏模量/GPa
YbF <sub>3</sub>	10.8	0.28	76
BaF <sub>2</sub>	18.4	0.23	65
Ge	5.75	0.21	102
ZnS	7.85	0.29	74
ZnSe	7.3	0.28	67
基板 K9	7.1	0.209	79.7

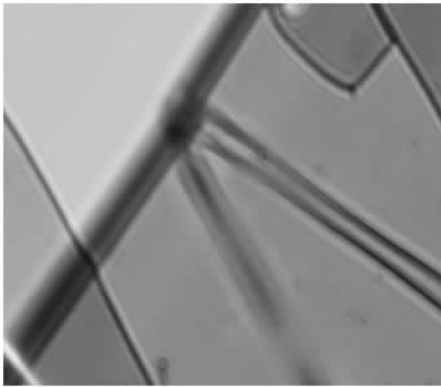


图 6 在 40℃环境中薄膜的分层现象

**实验 2** 在 240℃的硒化锌基板上依次镀锗、硒化锌、氟化钡、氟化镱 4 层薄膜,物理厚度分别为 48.6 nm,1491.0 nm,900.0 nm,812.0 nm. 当其降温至 40℃的环境温度时,薄膜出现如图 7 的破裂现象.

**实验 3** 在 240℃硒化锌基板上依次镀锗、硒化锌、锗、硒化锌、氟化镱、硫化锌薄膜,物理厚度分别为 92.4 nm,322.1 nm,425.7 nm,664.0 nm,500.0 nm,286.6 nm. 该膜系当其降温至 40℃的环境温度时,薄膜没有出现任何分层破裂现象.

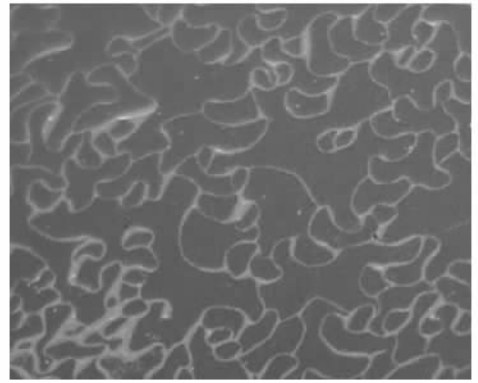


图 7 在 40℃环境中薄膜的破裂现象

### 4. 实验结果分析

由解析法计算三个实验的力矩列于表 2. 可以看出,实验 1 和 2 中力矩均有负值,在层与层之间界面处,自由边界附近受到最大的张应力,靠近中心张应力减小,直至变为压应力,薄膜系统分层破裂,只要有负的力矩存在,薄膜系统就可能分层破裂,力矩为负的层数越多,薄膜系统发生分层破裂的概率就越大,实验 3 中力矩均为正,薄膜完好. 实验结果可以用解析结果得到很好的解释.

在薄膜系统中热膨胀系数、杨氏模量、薄膜的厚度等参数对薄膜中力矩均有重要影响,进而影响薄膜系统的牢固性. 图 8 给出了热膨胀系数与力矩的关系(假设杨氏模量为 76 GPa). 当薄膜的热膨胀系数大于基板的热膨胀系数时,力矩为负,在自由边界处受最大的张应力,靠近中心张应力减小至变为压应力,薄膜可能出现分层现象;反之,当薄膜的热膨胀系数小于基板的热膨胀系数时,力矩为正,薄膜不易出现分层现象. 图 9 给出了杨氏模量与力矩的关系(假设热膨胀系数为  $10.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ). 在薄膜和基板厚度比值相同的情况下,随着杨氏模量增加,力矩的绝对值增加. 从图 8,9 可以看出,当材料的杨氏模量、热膨胀系数一定时,随着薄膜厚度的增加力矩的数值亦增大.

薄膜材料对薄膜器件牢固性的影响中,热膨胀系数起着决定作用,当薄膜的热膨胀系数大于基板的热膨胀系数时,薄膜可能出现分层现象;当薄膜的热膨胀系数小于基板的热膨胀系数时,薄膜不易出现分层现象. 其他参数如杨氏模量、温度只会改变力矩的大小.

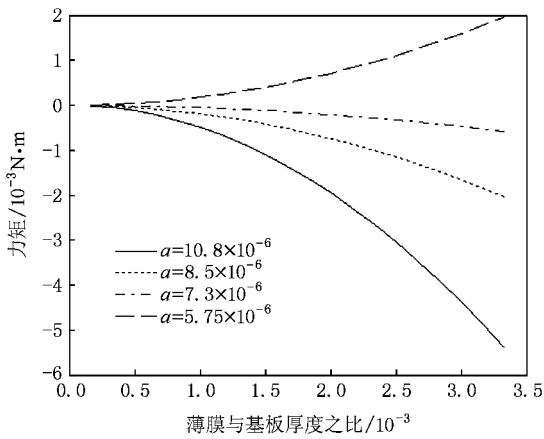


图 8 热膨胀系数与力矩的关系

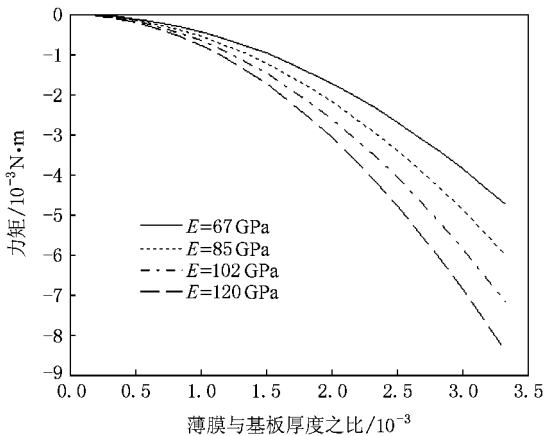


图 9 杨氏模量与力矩的关系

实验 1、2 中最外层是张应力膜,降低了薄膜系统的牢固性.实验 3 中最外层为压应力,增强了薄膜系统的牢固性.所以张应力膜和压应力膜在薄膜系统中的排列顺序对其牢固性也有重要的影响.

为进一步研究膜层的排列顺序的影响,用热膨胀系数为  $7.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  的基板,热膨胀系数分别为

$9.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ,  $5.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  的薄膜 1 和薄膜 2 构成薄膜系统.膜系构成有两种方式:1)基板、薄膜 2、薄膜 1;2)基板、薄膜 1、薄膜 2.按照第一种方式力矩为负值,说明此时当薄膜降温时容易发生薄膜分层,但是按第二种方式力矩为正值,降温时不易发生分层现象.在设计膜系时一般会使用张应力和压应力交替的膜,但是顺序也是很重要的.应该使产生张应力的薄膜靠近基板.

表 2 实验膜系的力矩

	实验 1	实验 2	实验 3
$M_1$	$-0.3171 \times 10^{-3}$	$-0.492 \times 10^{-3}$	$0.112 \times 10^{-3}$
$M_2$	$-0.3031 \times 10^{-3}$	$0.4813 \times 10^{-3}$	$0.3707 \times 10^{-3}$
$M_3$	$-0.2844 \times 10^{-3}$	$0.1499 \times 10^{-3}$	$0.2686 \times 10^{-3}$
$M_4$	$-0.1718 \times 10^{-3}$	$0.0236 \times 10^{-3}$	$0.1603 \times 10^{-3}$
$M_5$	$-0.1611 \times 10^{-3}$	—	$0.0482 \times 10^{-3}$
$M_6$	$-0.1196 \times 10^{-3}$	—	$0.0063 \times 10^{-3}$

### 5. 结 论

通过有限元法分析验证了力矩的正负对薄膜牢固性的影响,着重研究了薄膜厚度、热膨胀系数、杨氏模量对薄膜牢固性的影响.薄膜材料对薄膜器件的影响中,热膨胀系数起着决定性作用.当薄膜的热膨胀系数大于基板热膨胀系数时,力矩为负,薄膜系统可能发生分层现象;当薄膜的热膨胀系数小于基板热膨胀系数时,力矩为正,薄膜不易发生分层现象.杨氏模量、温度只会改变力矩的大小.虽然当薄膜的热膨胀系数大于基板热膨胀系数时,薄膜容易分层,但适当地加入不同热膨胀系数的膜层可以改善膜系的牢固性.这对膜系的设计时预知薄膜系统的牢固性具有重要的指导意义.

[ 1 ] Tang J F , Gu P F , Liu X , Li H F 2006 *Modern Optical Thin Film Technology* ( Zhejiang : Zhejiang University Press ) p336( in Chinese ) [ 唐晋发、顾培夫、刘 旭、李海峰 2006 现代光学薄膜技术 ( 浙江 : 浙江大学出版社 ) 第 336 页 ]

[ 2 ] Hsueh C H , Luttrell C R 2006 *J. Am. Ceram. Soc.* **89** 1632

[ 3 ] Gu P F , Zheng Z R , Zhao Y J , Liu X 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6459 ( in Chinese ) [ 顾培夫、郑臻荣、赵永江、刘 旭 2006 物理学报 **55** 6459 ]

[ 4 ] Wang Q X 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3757 ( in Chinese ) [ 王庆学 2005 物理学报 **54** 3757 ]

[ 5 ] Sun X K , Lin B X , Zhu J J et al 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2899 ( in Chinese ) [ 孙贤凯、林碧霞、朱俊杰等 2005 物理学报 **54** 2899 ]

[ 6 ] Cui Y T , Liu Z H , Wang W H et al 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1726 ( in Chinese ) [ 崔玉庭、柳祝红、王文洪等 2003 物理学报 **52** 1726 ]

[ 7 ] Wang A S D , Crossman F W 1977 *J. Compos. Mater.* **11** 300

[ 8 ] Mirman I B 1991 *ASME J. Electron Packaging* **113** 431

[ 9 ] Moore T D , Jarvis J L 2003 *Microelectronics Reliability* **43** 487

[ 10 ] Moore T D , Jarvis J L 2004 *ASME J. Electron packaging* **126** 106

# Analysis of the thermal stress in infrared films<sup>\*</sup>

Chen Wei-Lan<sup>†</sup> Gu Pei-Fu Wang-Ying Zhang Yue-Guang Liu Xu

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

( Received 22 September 2007 ; revised manuscript received 7 January 2008 )

## Abstract

Films deposited at high temperature are subjected to thermal stresses in cooling down , due to the mismatch of thermal expansion between substrate and film materials , which tends to peel off the film from the substrate. The purpose of the present work is to search the effect of thickness , Young 's modulus and thermal expansion of the films on the delamination of the films. The results are helpful in reducing the possibility of the peeling of the films .

**Keywords** : multilayer dielectric thin films , infrared , thermal stress , delamination

**PACC** : 6000 , 4280X , 0630M , 6770

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No.60778025 ) , the National Foundation of Zhejiang University and the Key State Laboratory of Solid State Laser Engineering , China .

<sup>†</sup> E-mail : cwl\_lucky@sohu.com