

沉积速率和氧分压对 HfO_2 薄膜残余应力的影响^{*}

岑 1)† 章岳光²⁾ 陈卫兰²⁾ 顾培夫²⁾

1) 复旦大学电光源与照明工程学系, 上海 200433)

2) 浙江大学现代光学仪器国家重点实验室 杭州 310027)

(2008 年 11 月 17 日收到, 2009 年 2 月 3 日收到修改稿)

采用 ZYGO MarkIII-GPI 数字波面干涉仪对以 K9 玻璃为基底的电子束蒸发方法制备的 HfO_2 薄膜中的残余应力进行了研究, 讨论了沉积速率、氧分压这两种工艺参量对 HfO_2 薄膜残余应力的影响. 实验结果表明: 在所有的工艺条件下, 薄膜的残余应力均为张应力. 随着沉积速率的升高, 氧分压的减小, 薄膜的堆积密度逐渐增大, 而残余应力呈减小趋势. 同时用 X 射线衍射技术测量分析了不同工艺条件下 HfO_2 薄膜的晶体结构, 探讨了 HfO_2 薄膜晶体结构是否会对其应力造成影响.

关键词: 残余应力, HfO_2 薄膜, 沉积速率, 氧分压

PACC: 4280X, 6770, 0630M, 4285F

1. 引言

几乎所有薄膜都存在着应力, 它对薄膜的性能, 特别是牢固性会产生很大威胁. 薄膜应力不仅会导致薄膜的破裂、脱落以及变形, 使通过薄膜元件的传输信息发生畸变, 更重要的是薄膜在激光辐照下, 由于预应力的存在, 加速了薄膜的热力耦合作用, 使其成为薄膜破坏的敏感因素, 导致其破坏阈值远低于理论值^[1-3]. 因此, 通过对薄膜应力的研究, 阐明应力的产生机制, 了解薄膜的破坏机理, 在实际应用中采取适当措施控制薄膜应力, 将具有十分重要的意义.

HfO_2 薄膜具有硬度高、折射率高、热稳定性高, 强激光损伤阈值高的特点, 并且由于其带隙较宽 (~ 5.5 eV), HfO_2 具有很宽的透过波段, 在近紫外到中红外波长范围内都具有良好的透过性能^[4]. 在为数不多的关于 HfO_2 薄膜结构与力学性能关系的研究中, Thielsch 等^[5] 在研究深紫外薄膜的机械性能时比较了电子束蒸发、离子束溅射、等离子体辅助沉积制备的 HfO_2 薄膜在镀膜后的温度变化对薄膜应力的影响; 申雁鸣等^[6] 研究了沉积温度、薄膜厚度对 HfO_2 薄膜残余应力的影响以及退火对 HfO_2 薄膜残

余应力和结构的影响^[7]. 本文采用 ZYGO MarkIII-GPI 数字波面干涉仪、UV-3101PC 型紫外-可见-红外分光光度计以及 X 射线衍射仪等测试手段对电子束蒸发 HfO_2 薄膜的残余应力特性和微结构进行了检测, 分析讨论了沉积速率、氧分压这两种工艺因素对残余应力的影响, 并从薄膜微结构的角度对应力的形成原因进行了解释.

2. 实验方法

2.1. 样品制备

HfO_2 薄膜样品是在国投南光有限公司生产的 ZZS700-8/G 型箱式真空镀膜机中采用电子束蒸发方法沉积而成. 基底材料选用 $\phi 30$ mm \times 2 mm 单面抛光且平整度在 $1/2\lambda$ ($\lambda = 632.8$ nm) 以内的 K9 玻璃片, 本底的真空度为 3.0×10^{-3} Pa, 沉积温度为 280 °C. 在研究沉积速率因素对残余应力的影响时, 氧分压为 1.8×10^{-2} Pa, 沉积速率分别为 0.3、0.6 和 1.2 nm/s; 在研究氧分压因素对残余应力的影响时, 沉积速率为 0.6 nm/s, 氧分压分别为 8.0×10^{-3} 、 1.8×10^{-2} 和 2.5×10^{-2} Pa.

* 国家自然科学基金(批准号: 60778025)资助的课题.

† E-mail: 082031008@fudan.edu.cn

2.2. 样品测试

当薄膜沉积在基底上时,由于应力的作用会发生弯曲,通过弯曲的情况可计算出样品的曲率半径,从而求出薄膜应力的大小.在已知膜厚和曲率半径的情况下,应力可由 Stoney 公式^[8,9]给出

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

式中, t_s (2 mm) 和 t_f 分别为基底和薄膜的厚度; E_s (79.7 GPa) 和 ν_s (0.209) 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.

样品的曲率半径均利用 ZYGO 干涉仪测定. 当样品由于应力的作用发生弯曲时,干涉条纹也会相应发生变化,利用 ZYGO 干涉仪进行干涉条纹的测量再进行数字化处理后,可求得样品的曲率半径;薄膜的厚度则先由 UV-3101PC 型分光光度计测出薄膜的透射率 T ,再利用计算机程序推算得出.

利用日本理学电器公司的型号为 DMAX-RA 的 X 射线衍射仪,分析不同工艺下制备的 HfO_2 薄膜的微结构. 通过观察 XRD 衍射谱可判断材料内部是否有结晶形成,有结晶时从 XRD 衍射谱上可以观察到明显的峰值;反之,若所得的强度很弱,则表示薄膜为非晶态的结构.

3. 实验结果与分析

组成薄膜残余应力的各种应力分量很复杂,前人通过大量的研究,提出了各种基础理论,归结为薄膜的残余应力通常包括外应力、热应力和内应力三方面^[10-12],即

$$\sigma_{\text{resi}} = \sigma_{\text{ext}} + \sigma_{\text{them}} + \sigma_{\text{int}}, \quad (2)$$

式中,外应力 σ_{ext} 由外力作用产生;内应力 σ_{int} 由薄膜生长模式和微结构(如晶格缺陷的形成及原子间隙的变迁等)的相互作用引起;热应力 σ_{them} 的产生主要是由薄膜材料和基底材料热膨胀系数的差异引起,可表示为^[13,14]

$$\sigma_{\text{them}} = \frac{E_f}{1-\nu_f} (\alpha_s - \alpha_f) (T_m - T_p), \quad (3)$$

式中, $E_f/(1-\nu_f)$ 为 HfO_2 薄膜的双轴模量(260 GPa), E_f 和 ν_f 分别为基底的弹性模量和泊松比, α_f (3.6×10^{-6}) 和 α_s (7.2×10^{-6}) 分别为薄膜和基底的

热膨胀系数, T_p 和 T_m 分别为沉积时和测量时的温度^[15]. 本文中所有的薄膜样品均在 280 °C 的沉积温度下制镀,它们的热应力可近似认为相等,由此可忽略由于热应力的差异对残余应力所造成的影响^[16].

与沉积速率、氧分压一样,沉积温度也是一个影响薄膜性质及残余应力的重要参量,关于不同沉积温度对薄膜残余应力的影响本文也做了相应测试,结果与文献[6]中描述的大体一致,不再赘述.

当沉积速率低,真空度高时,速率和真空度的变化对应力的影响不是特别明显,但本实验所用的 ZYGO 干涉仪测量精度可到达 $\lambda/10$,而且所有的应力值均为计算结果,因此本文的应力精度可达到 0.1 MPa.

图 1 表示沉积速率为 0.6 nm/s,氧分压为 1.8×10^{-2} Pa 时制镀的 HfO_2 薄膜的 XRD 谱. 随着工艺条件的变化,衍射谱并没有发生太大改变,如图所示,除了大的馒头峰外,没有出现明显的衍射峰,说明这些 HfO_2 薄膜均为非晶结构^[17],也表明了 280 °C 还远没有达到 HfO_2 的结晶温度. 因此,可以不考虑薄膜结晶对薄膜内应力产生的影响. 而非晶结构的 HfO_2 薄膜在介电性质、抗激光损伤等方面可能有着比晶态结构更理想的性质^[18].

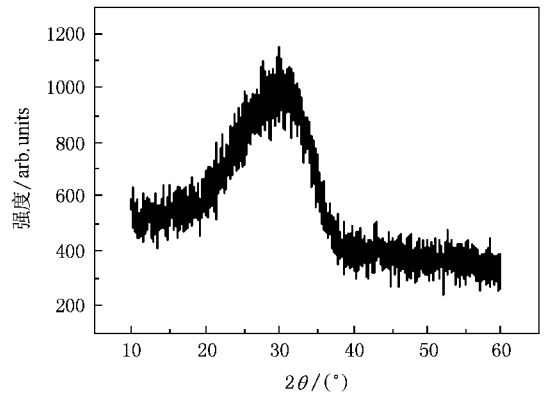


图 1 沉积速率为 0.6 nm/s,氧分压为 1.8×10^{-2} Pa 时制镀的 HfO_2 薄膜的 XRD 衍射谱

3.1. 沉积速率对 HfO_2 薄膜残余应力的影响

HfO_2 薄膜残余应力随沉积速率的变化如图 2 所示. 由图 2 可以看出,在几种不同沉积速率下制备的 HfO_2 薄膜样品均呈现张应力. 在沉积温度及其他条件相同的情况下,速率为 0.3 nm/s 时,残余应力为 114 MPa. 随着沉积速率的增大应力值不断减小,当速率为 0.6 nm/s 时,应力值为 110 MPa;当沉积速率

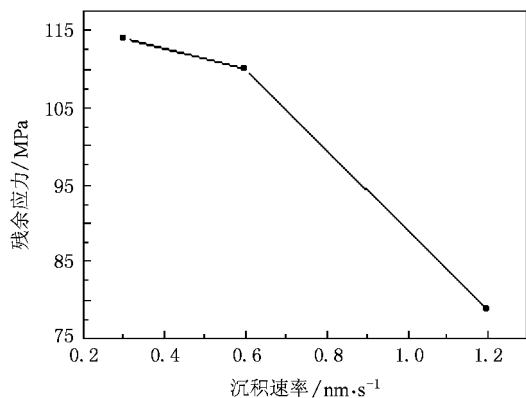


图2 沉积速率与残余应力之间的关系

增大到 1.2 nm/s 时, 应力值下降至 78.8 MPa . 为进一步研究薄膜的结构, 根据每个样品的透射率拟合推算出了薄膜在 550 nm 波长处的折射率. 一般而言, 同种材料的折射率越大, 表明其堆积密度也相应越高. 在已知薄膜及其块状材料的折射率时, 根据经验公式(4)即可求得薄膜的堆积密度^[19]

$$n_t = n_s p + n_v(1 - p) \quad (4)$$

式中, n_s (2.1), n_t 和 n_v (1.0) 分别为 HfO_2 块状材料、 HfO_2 薄膜和空气的折射率; p 为堆积密度. 由此公式求出不同沉积速率下制备的 HfO_2 薄膜的堆积密度, 如表 1 所示.

表1 不同沉积速率的折射率与堆积密度

沉积速率/ $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$	折射率($\lambda = 550 \text{ nm}$)	堆积密度
0.3	1.925	0.8409
0.6	1.950	0.8636
1.2	1.973	0.8845

由表 1 可以看出, 随着沉积速率的增加, HfO_2 薄膜的堆积密度增大. 对于蒸发薄膜, 沉积粒子的动能与堆积密度的关系十分密切^[6], 而 Leplan 和 Pauleau 等^[20]则指出薄膜残余应力与堆积密度之间存在着直接联系. 沉积速率较低时, 吸附原子在其平均停留时间内能够充分在基板表面迁移, 凝结只能在大的凝结体上进行, 反蒸发严重, 故膜层结构松散, 堆积密度较小; 当沉积速率升高时, 沉积粒子的能流密度增大, 单位时间内到达表面的粒子数增多, 膜层结构紧密, 堆积密度增大^[21]. 因此随着沉积速率的增大, 薄膜的结构变得越来越致密, 这种结构特性导致了薄膜内应力的变化, 产生了越来越大的压应力^[22]. 由于热应力的作用, 在这几种不同沉积速

率下制备的 HfO_2 薄膜样品的残余应力均呈现张应力, 又因为由热应力的差异对残余应力所造成的影响可以忽略, 因此在内应力的作用下残余应力宏观表现为随着沉积速率的增大, 残余应力值不断减小.

3.2. 氧分压对 HfO_2 薄膜残余应力的影响

当在不同氧分压下沉积 HfO_2 薄膜时, 薄膜的残余应力与氧分压的关系如图 3 所示. 由图 3 可见, 在以上几种氧分压下制备的 HfO_2 薄膜的残余应力均呈现为张应力, 且随着氧分压的增大逐渐增大. 由 $8.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 时的 106 MPa 升高到 $1.8 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 时的 110 MPa , 当氧分压升高到 $2.5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 时, 残余应力达到了 134 MPa . 同样, 为了进一步研究薄膜结构与氧分压的关系, 推算出了不同氧分压下制备的薄膜的堆积密度, 如表 2 所示.

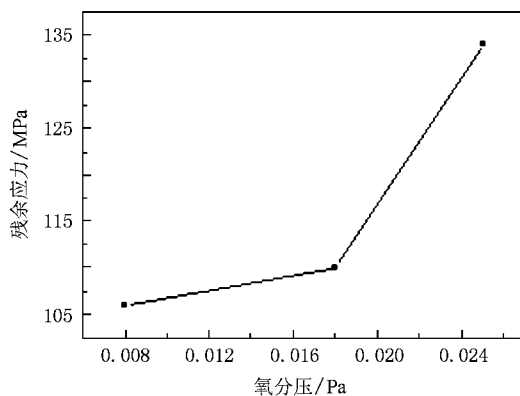


图3 氧分压与残余应力之间的关系

表2 不同氧分压下的折射率与堆积密度

氧分压/Pa	折射率($\lambda = 550 \text{ nm}$)	堆积密度
8.0×10^{-3}	1.979	0.8900
1.8×10^{-2}	1.950	0.8636
2.5×10^{-2}	1.936	0.8509

从表 2 中可以看出, HfO_2 薄膜的堆积密度随着氧分压的增大而减小, 这是由于当氧分压较低时, 沉积粒子从蒸发源气相运输到沉积表面的过程中, 与氧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分子动能进行表面迁移, 因此形成的薄膜颗粒比较大, 薄膜比较致密, 即堆积密度大. 这种结构特性导致薄膜的内应力发生了变化, 压应力增大. 相反地, 当氧分压增大时, 沉积粒子在从蒸发源运输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,没有足够的能量进行充分的表面迁移,因此形成的颗粒比较小,薄膜的结构比较疏松^[22],而内应力也随着堆积密度的减小产生了越来越小的压应力.如前所述,由于热应力的差异对残余应力所造成的影响可以忽略,因此在内应力的作用下,表现为随着氧分压的增大,HfO₂薄膜的残余应力逐渐增大.还有一种解释^[23-25],蒸发的 HfO₂ 沉积粒子中存在 O₂,HfO, O, HfO₂ 及 Hf 原子等不稳定粒子,根据对处于平衡状态 HfO₂ 的热动力学研究表明^[26],在不同温度和氧分压下,HfO 是其中的主要粒子,因此对于蒸发沉积 HfO₂ 薄膜来说,在所有引起应力的因素中,HfO 粒子的氧化是最主要的.HfO 粒子的不断氧化引起分子体积增大,于是薄膜呈现反作用力——张应力.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^[22].因此,可以认为在不同氧分压下 HfO₂ 薄膜中的应力变化是以上两种因素共同作用的结果.

4. 结 论

通过对 HfO₂ 薄膜残余应力的研究,可以得出以下结论:

1) 在本实验条件下(沉积温度为 280 °C)的 HfO₂ 薄膜均为非晶结构,残余应力均为张应力.

2) 沉积速率在 0.3—1.2 nm/s 范围变化时,HfO₂ 薄膜中的堆积密度逐渐增大而残余张应力值呈逐渐减小趋势,其变化范围为 114 MPa 至 78.8 MPa.

3) 氧分压在 8.0×10^{-3} — 2.5×10^{-2} Pa 范围变化时,HfO₂ 薄膜中的堆积密度逐渐减小而残余张应力值呈逐渐增大趋势,其变化范围为 106—134 MPa.

4) HfO₂ 薄膜样品中残余应力的变化主要来源于沉积过程中薄膜结构的复杂变化,因此选择合适的沉积参量可控制薄膜中残余应力的发展.

- [1] Cui Y T, Liu Z H, Wang W H, Zhang M, Chen J L, Wang W L, Wu G H, Meng F B, Qu J P, Li Y X 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1726 (in Chinese) [崔玉亭、柳祝红、王文洪、张 铭、陈京兰、王万录、吴光恒、孟凡斌、曲静萍、李养贤 2003 物理学报 **52** 1726]
- [2] Shen Y M, He H B, Shao S Y, Fan Z X, Shao J D 2007 *Rare Metal Materials and Engineering* **36** 414 (in Chinese) [申雁鸣、贺洪波、邵淑英、范正修、邵建达 2007 稀有金属材料与工程 **36** 414]
- [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] Liu W T, Liu Z T, Xu N, Lu Q Q, Yan F 2007 *J. Function Materials* **38**(Suppl.) 310 (in Chinese) [刘文婷、刘正堂、许宁、鹿芹芹、闫 锋 2007 功能材料 **38**(Suppl.) 310]
- [5] Thielsch R, Gatto A, Kaiser N 2002 *Appl. Opt.* **41** 3214
- [6] Shen Y M, He H B, Shao S Y, Fan Z X, Shao J D 2005 *High Power Laser and Particle Beams* **17** 1813 (in Chinese) [申雁鸣、贺洪波、邵淑英、范正修、邵建达 2005 强激光与粒子束 **17** 1813]
- [7] Shen Y M, He H B, Shao S Y, Deng Z X, Shao J D, Fan Z X 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 2963
- [8] Stoney G G 1909 *Proc. Royal Society* **82** 172
- [9] Tien C L 2000 (Ph. D. Dissertation) (Jhongli : National Central University) (in Chinese) [田春林 2000 (博士学位论文) (中国 : 国立中央大学)]
- [10] Tang J F, Gu P F, Liu X, Li H F 2006 *Modern Optical Thin Films Technology* (Hangzhou : Publishing Company of Zhejiang University) p36 (in Chinese) [唐晋发、顾培夫、刘 旭、李海峰 2006 现代光学薄膜技术 (杭州 : 浙江大学出版社) 第 36 页]
- [11] Wang Q X 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3757 (in Chinese) [王庆学 2005 物理学报 **54** 3757]
- [12] Stolz C J, Taylor W K, Lindth J D 1993 *Appl. Opt.* **32** 5666
- [13] Sun X K, Lin B X, Zhu J J, Zhang Y, Fu Z X 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2899 (in Chinese) [孙贤开、林碧霞、朱俊杰、张 杨、傅竹西 2005 物理学报 **54** 2899]
- [14] Chen W L, Gu P F, Wang Y, Zhang Y G, Liu X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4316 (in Chinese) [陈卫兰、顾培夫、王 颖、章岳光、刘 旭 2008 物理学报 **57** 4316]
- [15] Leplan H, Geenen B, Robic J Y, Pauleau Y 1994 *SPIE* **2253** 1264
- [16] Hodge T C, Bridstrup-Allen S A, Kohl P A 1997 *IEEE Trans. Components, Packaging and Manufacturing Technology* **20** 241
- [17] He Z B, Wu W D, Xu H, Zhang J C, Tang Y J 2006 *Chin. J. Vacuum Sci. Technol.* **26** 159 (in Chinese) [何智兵、吴卫东、许华、张继成、唐永健 2006 真空科学与技术学报 **26** 159]
- [18] Huang F, Barnard J A, Weaver M L 2002 *Sur. Coat. Technol.* **155** 146
- [19] Macleod H A 1986 *Thin-film Optical Filters* (New York : McGraw Hill) p26
- [20] Leplan H, Geenen B, Pauleau Y 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 962

- [21] Eckertova L (Translated by Wang G Y) 1986 *Thin Film Physics* (Beijing : Science Press) pp110—113 (in Chinese) [L. 埃克托瓦 著 (王广阳译) 1986 薄膜物理学 (北京 : 科学出版社) 第 110—113 页]
- [22] Shao S Y , Fan Z X , Shao J D , Shen W X , Jiang M H 2005 *Acta Photon. Sin.* **34** 743 (in Chinese) [邵淑英、范正修、邵建达、沈 卫星、江敏华 2005 光子学报 **34** 743]
- [23] Pivot J 1982 *Thin Solid Films* **89** 183
- [24] Jansen F , Machonkin M A , Palmieri N , Kuhman D 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 4732
- [25] Sinha A K , Sheng T T 1978 *Thin Solid Films* **48** 120
- [26] Leplan H , Robic J Y , Pauleau Y 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 6926

Influences of deposition rate and oxygen partial pressure on residual stress of HfO₂ films^{*}

Cen Min^{1)†} Zhang Yue-Guang²⁾ Chen Wei-Lan²⁾ Gu Pei-Fu²⁾

¹⁾ Department of Illuminating Engineering & Light Sources , Fudan University , Shanghai 200433 , China)

²⁾ State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China)

(Received 17 November 2008 ; revised manuscript received 3 February 2009)

Abstract

HfO₂ films were prepared by electron beam evaporation on K9 glass. The residual stress was measured by viewing the substrate deflection using ZYGO interferometer. The influences of deposition rate and oxygen partial pressure on the residual stress were studied. The results show that all the residual stresses are tensile stresses. The packing density of films increases while the residual stress decreases with the increasing deposition rates and the decreasing oxygen partial pressure. The microstructure of the HfO₂ films was inspected by X-ray diffraction (XRD). The relationship between the stress and the microstructure was also discussed.

Keywords : residual stress , HfO₂ films , deposition rate , oxygen partial pressure

PACC : 4280X , 6770 , 0630M , 4285F

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60778025).

[†] E-mail : 082031008@fudan.edu.cn