

中国科学院上海光学精密机械研究所

博士研究生毕业论文

论文题目 薄膜应力的产生机理与

控制技术研究

专 业 材料学

研究生姓名 邵淑英

导师姓名 邵建达研究员 范正修研究员

研究生入学时间 2002年3月

2004年12月29日

薄膜应力的产生机理与控制技术研究

邵淑英

导师: 邵建达 范正修

摘 要

薄膜应力是薄膜生产、制备中的一种普遍现象,几乎所有的薄膜都处于一定的应力状态。薄膜应力是影响光学元器件甚至整个光学系统性能及可靠性的重要因素,过大的张应力或压应力都会引起薄膜表面破损,使生产成本不断提高,极大地限制了光学薄膜的使用性能。同时应用于各种光学系统中的薄膜元件的基底必须保持绝对平整,这一点对于基底面形变化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,光学薄膜中的残余应力常常是引起其基底面形发生弯曲导致其光学性能下降的主要原因。通过对薄膜应力的研究,可以了解薄膜的破坏机理,进而达到改善薄膜抗损伤性能的目的。

本文采用宏观应力测量与微观结构检测相结合的方法对 ZrO_2 、 SiO_2 单层膜及 ZrO_2/SiO_2 组合多层膜中的应力进行了实验研究,对应力随沉积条件的变化规律进行了深入研究,从微观结构的角度对应力的产生机理进行了分析,并在实验基础上建立起了多层膜应力的发展模型。

研究了 ZrO_2 单层膜应力随沉积温度、沉积速率的发展规律,结果表明在所选实验条件下,室温沉积的 ZrO_2 薄膜为非晶结构,应力性质为张应力;当沉积温度在室温至 $350^\circ C$ 范围内变化时, ZrO_2 薄膜中的残余应力有一个从张应力向压应力的变化过程,应力值变化范围为 $64 \sim -150$ MPa,沉积温度为 $190^\circ C$,沉积速率为 0.6 nm/s 时, ZrO_2 薄膜中应力接近零值;沉积速率在 $0.2 \sim 0.6$ nm/s 范围内变化时, ZrO_2 薄膜中应力值变化范围为 $122 \sim -46$ MPa,沉积速率为 0.4 nm/s,沉积温度为 $260^\circ C$ 时,薄膜中应力接近零值;对 ZrO_2 薄膜样品微结构的 X 射线衍射分析表明,随着沉积条件的改变,样品结构也发生了相应的演变,说明薄膜中的残余应力与薄膜沉积过程中微结构的变化有密切关系。因此,选择合适的沉积参量可控制薄膜中残余应力的发展。

SiO_2 单层膜应力实验结果表明, SiO_2 薄膜中残余应力的性质和大小可以通过改变沉积时的氧分压及沉积温度来进行调整,这对于要求基底最小变形的多层膜光学元件来说是非常有意义的;电子束蒸发 SiO_2 薄膜的内应力与其堆积密度之间有非常密切的关系,当薄膜的堆积密度增大时,薄膜中的压应力随之增大;用蒸发方法沉积薄膜的多孔结构会导致其在环境变化时的力学性能不稳定性;当

SiO₂ 薄膜被储存在干净的室温环境中时, 其中的残余应力随着存放时间的延长发生了从压应力到张应力的转变, 这主要是由于吸附的水分子与 SiO₂ 薄膜发生了复杂的反应引起的。

在单层膜应力实验基础上, 对不同膜厚组合周期数的 ZrO₂/SiO₂ 多层膜中的应力进行了研究。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 多层膜的微结构, 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, 这主要是由于多层膜中, 膜层界面之间复杂的相互作用引起的。

在对单层膜及多层膜应力的形成机理及发展规律有了深入了解之后, 根据平面应力的作用原理提出了一种多层膜中应力的计算模型, 通过该模型可以对由不同材料组成的多层膜中的应力进行计算。对模型的实验验证表明, 该模型的理论计算结果与实验结果相吻合。

关键词: 薄膜; 应力; 形成机理; 控制技术; ZrO₂; SiO₂

Study of the origin mechanism and controlling method of stress in thin films

Shao Shu-ying

Directed by: Shao Jian-da Fan Zheng-xiu

Abstract

Residual stress in thin films can cause severe problems for a number of applications in advanced technology; for instance, excessive residual stress can limit the reliability and function of thin films-based structures due to peeling, cracking and curling. So the control of the residual stress is very crucial in almost all coatings.

The residual stress in ZrO₂ films prepared by Electron beam evaporation was measured by viewing the substrate deflection using an optical interference method. The influence of deposition temperatures and deposition rates on the residual stress was studied. The results show that residual stress in ZrO₂ films changes from tensile to compressive with the increase of deposition temperature and deposition rate and the value of the compressive stress increase with the increase of deposition temperature. At the same time, the microstructure of the ZrO₂ films was inspected by X-ray diffraction (XRD). The relationship between the residual stress and the microstructure was also discussed.

The residual stress in the SiO₂ films prepared by electron beam evaporation was measured by viewing the substrate deflection using ZYGO optical interferometer. The influences of deposition temperatures, oxygen partial pressure and aging on the residual stress had been studied. The results showed that the compressive residual stress in SiO₂ films increased with the decrease of the oxygen pressure and increase of the deposition temperature. And the residual stress varied from -223.5 MPa to 20.4 MPa when the oxygen partial pressure increased from 3.0×10^{-3} Pa to 13.0×10^{-3} Pa, which may be attributed to the variation of the microstructure concluded from the variation of the refractive index. An evolution of residual stress from compressive to tensile with time of sample storage in a conventional clean-room environment was measured for all evaporated SiO₂ films investigated in this study.

The effects of the repeating thickness periods on the stress is studied in ZrO_2/SiO_2 multilayers deposited by electron beam evaporation on BK7 glass and fused silica substrates, respectively. The results show that the residual stress was compressive and decrease with the increase of the periods of repeating thickness in the ZrO_2/SiO_2 MLs deposited on both BK7 and fused silica substrates. At the same time, the residual stress in multilayers deposited on BK7 glass substrates is less than that of samples deposited on fused silica substrates. The variation of the microstructure examined by the X-ray diffraction shows that the microscopic deformation does not corresponds to the macroscopic stress, which may be due to the variation of the interface stress.

A calculation model is developed to calculate the stress in multilayers. This model accounts for the effects of interface stress and thermal expansion coefficients on the total stress of multilayers. The multilayer structures are build-up by alternative layers with high and low refractivity. A formulation based on the composite shell theory is implemented for numerical analysis of the stress in multilayers. The advantages of the model proposed are its flexibility and estimated performance. The stress in multilayers can be calculated by this approach before they are deposited.

Key words: Thin films; Residual stress; Origin mechanism; Control technique; ZrO_2 ; SiO_2

目 录

1 薄膜应力研究综述	8
1.1 薄膜应力研究的背景和意义	8
1.2 薄膜应力的分类	9
1.2.1 按作用方向分	9
1.2.2 按形成机理分	10
1.3 薄膜应力研究进展	12
1.3.1 薄膜应力的研究进程	12
1.3.2 薄膜应力的测量方法	13
1.3.3 薄膜应力的机制研究	18
1.3.4 物理气相沉积薄膜的应力研究	26
2 薄膜应力与基底弯曲	31
2.1 薄膜应力与基底弯曲之间的关系	31
2.1.1 各向同性薄板的双轴弯曲	31
2.1.2 薄膜近似	33
2.1.3 复合平板的双轴弯曲	34
2.2 多层膜应力与基底弯曲	36
2.2.1 多层膜中的热应力	36
2.2.2 多层膜中的内应力	40
2.2.3 多层膜中的界面应力	42
3 样品制备工艺及测试方法	47
3.1 本文所用的薄膜制备方法	47
3.1.1 电子束蒸发	47
3.1.2 离子束溅射	49
3.2 本文所用的应力测试方法	51
3.2.1 ZYGO 干涉仪测量薄膜应力	51

3.2.2	薄膜的结构及光学性能的检测方法.....	52
4	单层膜应力实验研究	54
4.1	引言	54
4.2	ZrO ₂ 薄膜应力实验.....	54
4.2.1	样品制备.....	55
4.2.2	实验结果与讨论.....	55
4.3	退火对 ZrO ₂ 薄膜应力及结构的影响.....	63
4.3.1	样品退火条件.....	64
4.3.2	实验结果与讨论.....	64
4.4	SiO ₂ 薄膜应力实验研究.....	68
4.4.1	引言.....	68
4.4.2	样品制备.....	69
4.4.3	结果与讨论.....	69
4.5	小结	75
5	多层膜应力研究	77
5.1	引言	77
5.2	ZrO ₂ /SiO ₂ 多层膜应力实验.....	78
5.2.1	样品制备.....	78
5.2.2	实验结果与讨论.....	78
5.3	多层膜应力模型	82
5.4	多层膜应力模型的验证	84
5.4.1	理论模拟曲线与实验曲线的比较.....	84
5.4.2	应力模型的应用.....	86
5.5	本章小结	88
6	实用光学薄膜应力实验研究	89
6.1	引言	89
6.2	实用薄膜应力实验	89
6.2.1	薄膜面形变化的跟踪实验.....	89
6.2.2	八角反射镜的面形实验.....	92
6.2.3	引导反射镜的面型变化.....	92
6.3	实用光学薄膜的应力改善实验	93
6.3.1	偏振膜应力改善实验.....	93

6.4 本章小结	95
7 全文总结及展望	96
7.1 总结	96
7.2 本文的创新点	98
7.3 展望	98
参考文献	100

1 薄膜应力研究综述

1.1 薄膜应力研究的背景和意义

随着传统光学、信息光学、光通讯应用的不断扩展,以及计算机技术、真空技术、光电子技术的飞速发展,薄膜光学元器件以及薄膜电子元器件得到了日益广泛的应用。但是薄膜应力的存在却直接影响了薄膜元器件的成品率、稳定性和可靠性,因此,薄膜的应力问题变得愈来愈突出和重要。

薄膜一般是指厚度介于单原子层至数微米之间的固体薄层,因此,表征其大小的三维尺度中在膜厚方向上的尺度相对而言是极其微小的,表面能态与体内能态的差别造成了薄膜与大块材料之间在结构和性能上有所不同。通常薄膜由它所附着的基底支撑着,薄膜的结构和性能受到基底材料的重要影响,因此,薄膜与基底之间构成相互联系、相互作用的统一体。这种作用宏观上以两种形式表现出来^[1]:一是表征薄膜与基底接触界面间结合强度的附着力;另一个就是反映薄膜单位截面所承受的来自基底约束的作用力,也就是薄膜应力。很多实验事实表明,薄膜应力是薄膜生产、制备中的普遍现象,无论利用物理气相沉积还是化学气相沉积方法或其它方法制备薄膜,膜料为金属、陶瓷、半导体还是有机物,薄膜都处于某种应力状态之中。若薄膜应力较大而基底刚度较小,则基底就会产生一定程度的宏观弯曲变形,从而使通过薄膜组件传输的光电信息发生畸变,影响传输特性;如果薄膜在基底上附着不牢,应力的存在将使薄膜脱落。这对各种微电子电路、薄膜电子元器件、薄膜光学元器件及薄膜磁介质的成品率、稳定性和可靠性有着极其不利的影 响。更重要的是薄膜在激光辐照下^[2],由于预应力的存在,加速了薄膜的热力偶合作用,使其成为薄膜破坏的敏感因素。通过对薄膜应力的研究,可以了解薄膜破坏机理,进而达到改善薄膜抗损伤性能的目的。

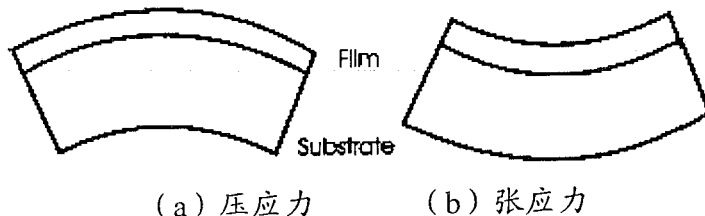


图 1-1 薄膜中的压应力与张应力示意图

1.2 薄膜应力的分类

1.2.1 按作用方向分

应力在作用方向上有张应力和压应力之分。若薄膜具有沿膜面膨胀的趋势则基底对薄膜产生压应力，如图 1-1 (a) 所示；相反，薄膜沿膜面的收缩趋势造成张应力，如图 1-1 (b) 所示。一般定义张应力为正值薄膜应力，压应力为负值。过大的张应力或压应力都会导致薄膜失效。图 1-2给出了不同应力作用下薄膜的失效形式^[3]。当基底薄膜界面附着不是很牢固时，张应力过大会使薄膜分层（如图 1-2 (a)），而当基底与薄膜界面附着牢固时，张应力过大则会使薄膜产生微裂纹（图 1-2 (b)）；在过大的压应力作用下，薄膜会皱褶甚至脱落（如图 1-2(c)）。

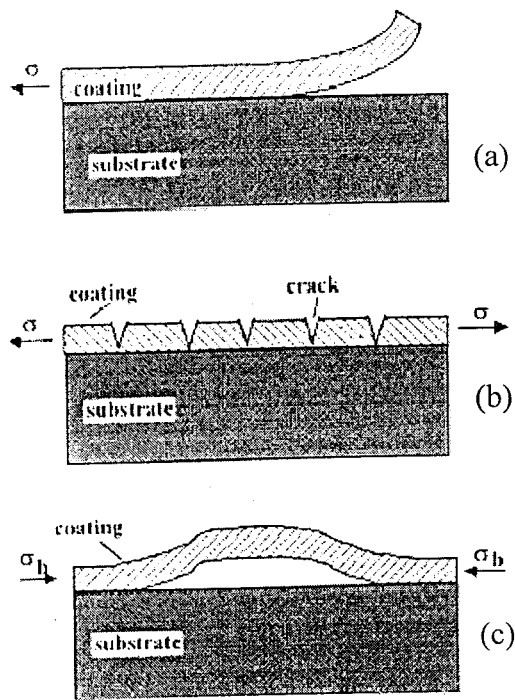


图 1-2 不同应力作用下薄膜的失效形式

- (a) 张应力过大使界面薄弱的薄膜分层 (b) 张应力使界面牢固的薄膜产生垂直裂纹 (c) 压应力使薄膜皱折剥落

1.2.2 按形成机理分

薄膜中的应力按形成机理的不同,可以分为热应力和内应力。薄膜中的总应力是内应力与热应力之和。若薄膜与基片的热膨胀系数不同,成膜时基片的温度又不同于应力测量时的温度,就会由此产生热应变,从而导致热应力的产生。另外成膜过程中,由于基片温度的不均匀分布也会导致热应力^[4]。

1.2.2.1 热应力

在薄膜沉积过程中,由于沉积原子的动能传递、凝聚热的释放、等离子体的辐射以及工作气体原子的喷丸效应等原因使基片产生温升^[5],若薄膜与基片间的热膨胀系数不同或温度在基片中不均匀分布,基片将产生附加变形,这种与温度相关的变形驱动力即为热应力,图 1-3给出了热应力使基底-薄膜复合体产生变形的力学过程。对于真空蒸镀薄膜,由于蒸发源的热辐射等原因,往往使基片有高的温升,因而在作动态应力测量时,热应力对总应力有较大贡献^[6]。但对于利用磁控溅射技术沉积薄膜的情况,由于靶面漏磁场的水平分量有效的约束了二次电子集中到靶面附近,使基片基本不受二次电子的轰击,因此基片的温升与蒸镀的情形相比一般要低的多,这就有效的削弱了热应力的贡献^[7]。

若基片在薄膜沉积时处于某一温度 T_1 , 应力测量时的温度为 T_0 , 则由于薄膜与基片的热膨胀系数不同而产生的热应力可表示为:

$$\sigma_{th} = \left(\frac{E_f}{1-\nu_f} \right) \varepsilon = \left(\frac{E_f}{1-\nu_f} \right) (\alpha_f - \alpha_s) (T_1 - T_0) \quad (1.1)$$

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。

利用式(1.1)计算应力时,其中 E_f 、 ν_f 、 α_s 、 α_f 等参量可从有关物理数据表查得,这些参量一般与沉积条件之间没有十分敏感的关系。

对于室温下沉积薄膜的情形,尽管在沉积过程中基片有一定温升而产生热应力,但当沉积完成后基片的温度逐渐下降至室温时,根据式(1.1),热应力逐渐减小直至消失,这在温升不大的范围内(没有产生应力松弛)是符合实际情况的。

另外,当基片在厚度方向上存在温度梯度 ΔT_2 时,也会产生热应力^[8]:

$$\sigma_{\Delta T_2} = -\{E_s / [6(1-\nu_s)]\} \alpha_s \Delta T_2 \quad (1.2)$$

式中 E_s 、 ν_s 分别为基底的杨氏模量和泊松比,如果入射到基片上的热流密度为

P , 基片的热导率为 k , 厚度为 d_s , 那么 $\Delta T_2 = Pd_s/k$ 。对于玻璃基片 $k=0.01\text{W}/(\text{cm}\cdot^\circ\text{C})$, 厚度 $d_s=0.2\text{mm}$, 则在 $P=0.15\text{W}/\text{cm}^2$ 时, $\Delta T_2=0.3^\circ\text{C}$, 相应的热应力为 $-3.0 \times 10^4\text{Pa}$, 远小于通常本征应力的数值, 可以忽略不计。在入射热流密度较大或基片厚度较厚时, 基片厚度方向的温度梯度增大, 使得热应力随之增大。但停止沉积后这个温度梯度很快消失, 相应的热应力也随之消失。通过求解绝热边界条件下的一维热传导方程^[9], 结果表明沉积完成后 ΔT_2 随时间变化的弛豫时间为 $\tau = \rho cd_s^2/k\pi^2$ 。 ρ 和 c 分别是基片的密度和比热容。对于 $d_s=0.2\text{mm}$ 的玻璃基片, $\tau=8 \times 10^{-3}\text{s}$ 。即使是 2.0mm 厚的玻璃基片, 弛豫时间只有 0.8s , 这时只要不作沉积过程中的动态应力测量, 由基片厚度方向的温差造成的热应力可以忽略不计, 但是对于厚度较大的基片来说, 应该另当别论。

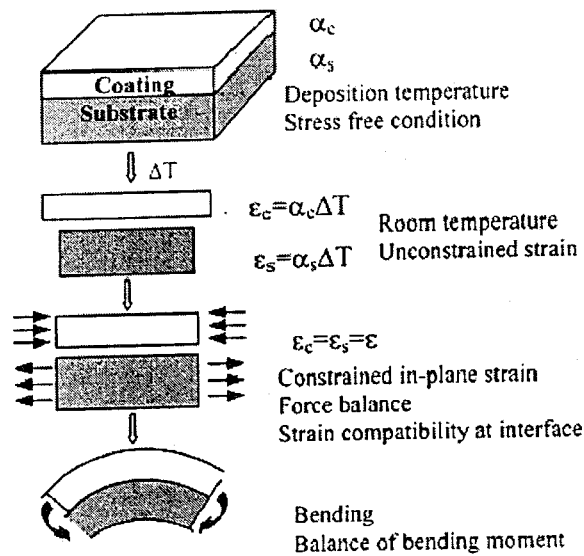


图 1-3 薄膜中热应力使基底薄膜复合体产生变形示意图

如果在基片长度方向存在温度的不均匀分布, 也会使基片产生附加的热变形。这种情况是有一定的普遍性的。当基片两端的温差为 ΔT_3 时, 由此产生的热应力可近似表示为^[10]:

$$\sigma_{\Delta T_3} = -\{E_f / [6(1 - \nu_f)]\}(\alpha_f - \alpha_s)\Delta T_3 \quad (1.3)$$

通过热传导方程求解温度沿基片长度的分布较困难^[11]。近似的估算表明, 在沉积完成后, 基片达到热平衡的弛豫时间为:

$$\tau' = \frac{4\rho cl^2}{k\pi^2} \quad (1.4)$$

式中 l 为基片长度。对于 $l=40$ mm 的玻璃基片, $\tau' = 20$ min。实际上由于对流等热交换条件的存在, 使达到平衡的弛豫时间比以上的计算值要短, 但远长于沿基片厚度方向的温度梯度消失的弛豫时间, 由于长度方向的温差而引起的热应力一般来说是比较难以计算的, 因为温差难以计算而且随时间而变化很难确定, 但通常情况下, 长度方向的热应力小于通常意义上的热应力值。

1.2.2.2 内应力

一般来说, 薄膜应力起源于薄膜生长过程中的某种结构不完整性(如杂质、空位、晶粒边界、位错和层错等)、表面能态的存在以及薄膜与基片界面间的晶格错配。这种由薄膜本身结构和缺陷所决定的应力称为内应力; 相对于热应力来说, 内应力的成因比较复杂, 它与源材料及沉积过程的工艺参数密切相关, 每一种材料与沉积过程的组合都需要进行细致的研究。对于内应力的产生模型后面将有详细叙述。

1.3 薄膜应力研究进展

1.3.1 薄膜应力的研究进程

薄膜应力的早期研究可追溯到十九世纪中叶^{[12][13]}, 1858 年英国化学家 Gore 发现了镀层从阴极脱落并发生卷曲的现象, 这大概是存在薄膜应力这一事实的最早实验观察。到了 1877 年, Mills 首先对电镀薄膜的应力进行了定量测定研究。他把薄膜镀制到水银温度计的水银球表面上, 发现扣除了温度的影响后, 应力的存在造成了水银球的体积变化, 从而水银柱的高度也相应发生变化, 水银柱的上升或下降反映了应力的性质。通过静水压力与水银柱高度的定量关系, 就可以确定应力的大小。30 年后, 约 1909 年, Stoney 将长方形金属薄片(基片)做成一段固定的悬臂梁, 通过测量镀膜后基片曲率半径的变化, 进而计算出应力。他的实验方法和计算公式至今仍被广泛应用。从此以后, 薄膜应力的定量研究进展到一个新阶段。四十年代以前, 研究的范围基本集中在电镀薄膜上, 并力求发现各种影响应力的因素。另外也研究氧化过程以及杂质吸收过程所产生的应力变化, 对应力的产生机理也进行了初步探讨。到了五十年代, 真空物理学及真空工艺学的蓬勃发展为薄膜的大量生产制备提供了新的重要途径, 并逐渐形成薄膜物理学这一新学科。薄膜应力在薄膜基础理论研究和应用研究中所起的重要作用日益为

人们所认识,并吸引了众多研究者。对于真空蒸镀薄膜的应力研究为数最多。近年来,对薄膜内应力的测定又有了新进展^{[14][15][16][17][18]}, Hoffman 研究了磁控溅射铬镀膜中沉积速率,气体压力和气体(氩、氮)性质对薄膜内应力的影响,指出在溅射过程中,如采取低压和缓慢沉积时,铬薄膜具有较高的压应力。提高沉积速率和工作压力,将使薄膜的压应力减小。并认为镀膜的压应力是由于被加速的高能离子或原子在沉积成膜时,由它们的撞击而产生。Pan Green 在钢基体上溅射沉积 TrC 镀膜中也得到了类似的结果。Kuwahara 等人测定了在玻璃基体上由平面磁控溅射生成的氧化铝、碳化钛和铜膜的内应力随膜厚和沉积速率变化的规律,得到氧化铝和碳化钛具有压应力而铜膜具有张应力。Shinzato 等研究了两种不同溅射(一般溅射和磁控溅射)在高速钢、硬质合金及玻璃基体上形成 Al₂O₃ 镀膜内应力随膜厚和基体初始温度的变化; Kingbara 和 Bara 在 70℃到 430℃的温度范围内,对真空蒸发在石英单芯片上的 TiC 薄膜的内应力和杨氏模量进行了测量,结果表明,内应力是张应力,并随沉积温度的增加应力稍有减小,其应力值在 $7.8 \times 10^8 \text{ Pa/cm}^2$ 和 $5.5 \times 10^8 \text{ Pa/cm}^2$ 之间,杨氏模量的值为 $20 \times 10^{10} \text{ Pa/cm}^2$ 。在偏压溅射中, Cuomo 等人和 Knoll 等分别对金属膜和非金属膜在溅射中改变偏压参数引起的膜的微观结构和应力的关系做了研究。Knoll 还用透射电镜研究了 ZrO₂-Y₂O₃ 膜的微观结构和应力的关系,发现随负偏压的增加,膜的应力由张应力变为压应力,且不断增加。总的应力值在未加负偏压时为 $6 \times 10^8 \text{ Pa}$,负偏压为 -200V 时则为 $1.7 \times 10^8 \text{ Pa}$,另外,当负偏压值增加时,膜的形态由疏松的柱状变为致密,它的变形和压应力的增加是相一致的。Hoffman 和 Kukla^[19]用袖珍电容定位探头测定了溅射沉积钼膜中的本征应力,发现由探头得到的信息和膜的厚度改变成线性关系,并且在多次沉积后依然如此。

从上述内应力研究的发展情况看,虽然对薄膜应力的研究从各个角度都曾展开过深入的研究,但是到现在为止对于内应力的产生原因还没有具有说服力的解释,系统的理论体系更无从说起,对应力的控制无章可循,因此,还需要大量的实验来发现其中的规律,充实薄膜应力的基础理论。

1.3.2 薄膜应力的测量方法

在薄膜应力研究中一般只考虑宏观应力,其测量首先是以应变测量为基础的,然后再根据弹性理论进行计算。薄膜中应力的测量方法有很多种,这里只对具有代表性的悬臂法和常用的 X 射线衍射法、光谱法及新发展起来的两种实时测量法作一介绍^{[20][21]}。

(1) 悬臂法:

图 1-4所示为悬臂法测量应力的示意图。它是用一个很薄的玻璃长条作为基

板，一端固定，另一端可自由弯曲，形成悬臂。测出因薄膜应力引起的自由端位移 δ ，就可以算出应力 σ ，计算公式为：

$$\sigma = \frac{Eb^2}{3(1-\nu)l^2d} \delta \quad (1.5)$$

式中， E 为基片的杨氏模量， b 为基片厚度， ν 为基片的泊松比， d 为薄膜的厚度， l 为基片长度。

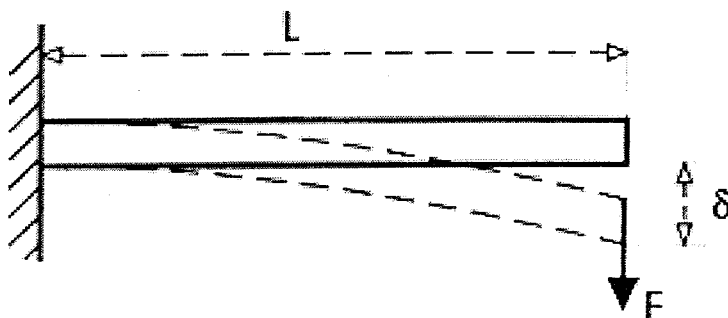


图 1-4 悬臂法测量应力的示意图

(2) X 射线衍射法

如果应力对晶格有影响，那么晶格就会发生畸变从而晶格常数也要发生变化。所以，假如能够测出晶格畸变，也就计算出薄膜的内应力。其具体做法是，考察晶体中的某一晶面，当晶体没有发生畸变时，晶面之间的面间距为 d_0 ，当由于沿晶面方向的内应力 σ 引起晶面间距 d_0 变为 d 时， σ 可由下式表示

$$\sigma = \frac{E}{2\nu} \frac{d_0 - d}{d_0} \quad (1.6)$$

式中， E ， ν 分别是薄膜的杨氏模量和泊松比。因为式中的 d 是用 X 射线和电子衍射线的位置决定的，所以又称此法为衍射法。图 1-5 所示是 X 射线法测量系统的原理图。

X 射线应力分析作为一种重要的测试手段和评估材料性能的方法已为大家所熟知，并在材料科学研究中发挥了重要作用，然而，当其应用于那些小于几十纳米薄膜应力测定时却遇到了很大困难，其主要原因是受衍射强度偏低、衍射峰畸变、宽化等因素的限制。因此就有人通过真空光阑、内标校正的途径来提供测量精度^[22]。图 1-6 为掠射 X 射线衍射示意图。采用这种测量方法的主要好处是：低角掠射 ($\alpha = 1^\circ \sim 1.5^\circ$)，以减小 X 射线穿透深度 t ；通过真空光阑有效地提

高衍射强度和衍射峰的分辨率；采用单色器以提高信噪比 S/N；采用旋转试样架减小了薄膜结构的影响。

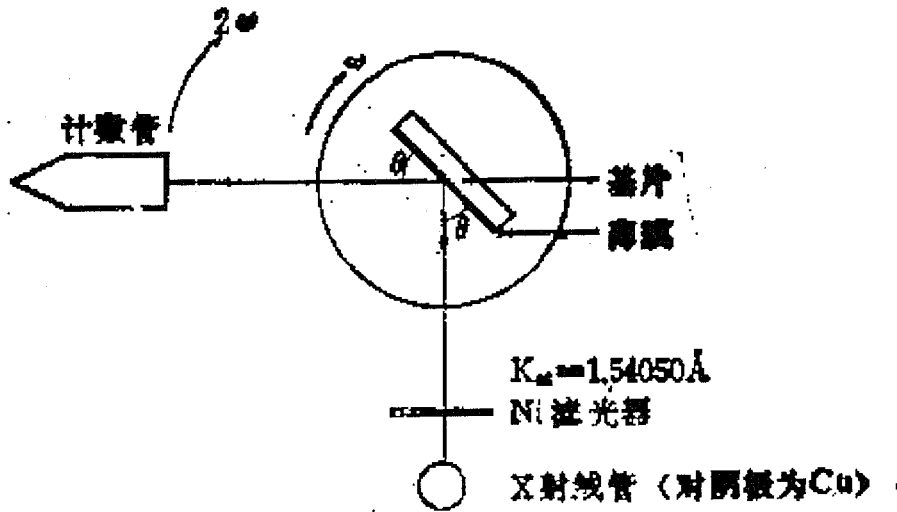


图 1-5 X 射线衍射法测量内应力的装置

(3)光谱法

表面增强激光喇曼光谱技术的最新应用表明^[23]，该项技术可用于薄膜内微区应力分布的测量。该方法测试简单，易于实现高温下的原位测量，特别是激光束斑直径小（可达 $1 \mu\text{m}$ ），对薄膜透射深度浅，在测量薄膜内微区应力及应力分布时有着极大的优越性^[24]。该方法的原理是，单色光照射固体时，光子与物质分子相互碰撞引起光的散射，其中发生非弹性散射的光束经分光后形成喇曼谱。喇曼散射光谱与固体分子的振动有关，并且只有当分子的振动伴有极化率变化时才能与激光相互作用，产生喇曼散射。如果物体存在应力，某些对应力敏感的谱带会产生移动和变形。其中喇曼峰频率偏移的改变与所受应力成正比，即 $\Delta \nu = k \sigma$ 或 $\sigma = a \Delta \nu$ 。 ν 为频移（frequency shift, 单位 cm^{-1} ）， k 和 a 为应力因子。 $\Delta \nu$ 为被测试样和无应力标准试样上对应力敏感的相同谱峰的频移差， a 的确定要进行标定。

需要说明的一点是：当固体受压应力作用时，分子键长通常要缩短，依据力常数和键长的关系，力常数就有增加，从而振动频率增加，谱带向高频方向移动。相反地，当固体受张应力作用时，谱带向低频方向移动。

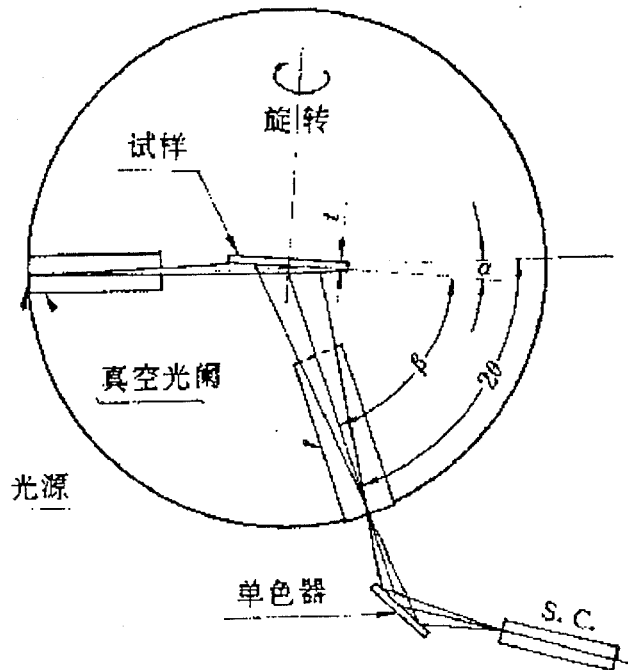


图 1-6 掠射 X 射线衍射仪示意图

(4) 激光反射实时测量法

图 1-7 (a) 所示为利用激光反射法实时测量基片偏移的装置^[25], 该测量系统在悬臂法的基础上, 利用了基片变形前后反射激光束位置的变化, 引起位敏二极管 (PSD) 输出光流量的改变, 通过 AD 转换器的放大作用将这种变化输入电脑, 进行相应处理后就可以得到基片偏移量的数值, 从而算出应力的数值。

图 1-7 (b)所示为干涉法所利用的悬臂结构原理, 其中实线部分为基片偏移后反射激光束的位置, 而虚线为基片未偏移时反射光束的参考位置。

应该指出, 利用该方法进行测量, 当镀膜室中温度较高时, 基片会因热膨胀而发生偏移, 这一偏移同样会引起反射光束位置的变化, 从而导致测量结果的误差, 因此该方法的测量精度有待于进一步提高。

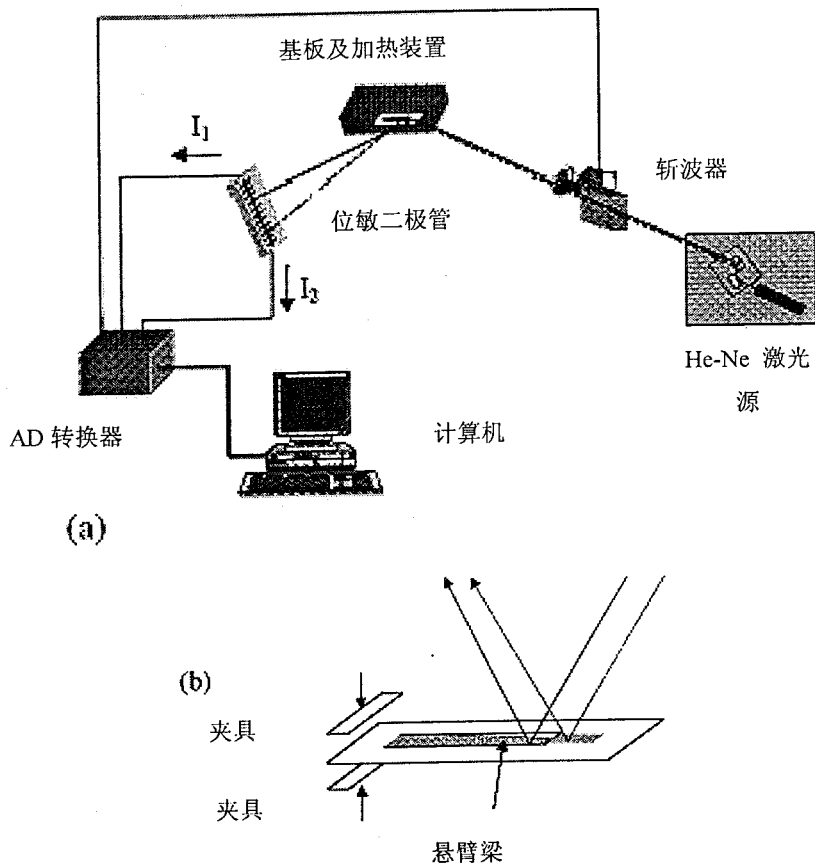


图 1-7 (a) 反射法实时测量应力装置

(b) 悬臂结构

(5) 激光干涉实时测量法

图 1-8所示为利用激光干涉法测量基片偏移的应力实时测量原理图^[26]。这一系统被成功的用于离子与晶体硅相互作用的研究中，并用来监控薄膜的沉积^[27]。如图所示，试样的一端被固定于B点，而另一端A保持不受约束。测量是在试样的背面，也就是沉积膜面的另一面。因此离子辐射对薄膜带来的影响可以忽略。测量激光束首先通过分束镜3分为两束，其中一束照在试样上，经试样反射后与入射激光束经分光后的另一束光发生干涉。通过参考镜4可以看到当试样因应力产生偏移时两束光干涉条纹的移动。

薄膜应力的定量测量是应力研究的首要步骤。从应力测量的基本原理来看，为了准确测量薄膜-基体复合体在应力作用下的微小变形或薄膜晶格常数的变化，在测量技术上存在不少困难，必须设法排除各种外界干扰因素的影响。另外，薄膜应力的结构敏感性决定了应力对沉积条件的敏感性。因此，如何控制沉积条

件并保持其稳定性便构成了实现应力测量重复性的关键。但事实上实现应力测量的重复性并非容易的事情。因此，薄膜应力测量属精密测量，需要做大量细致、繁琐的实验工作。

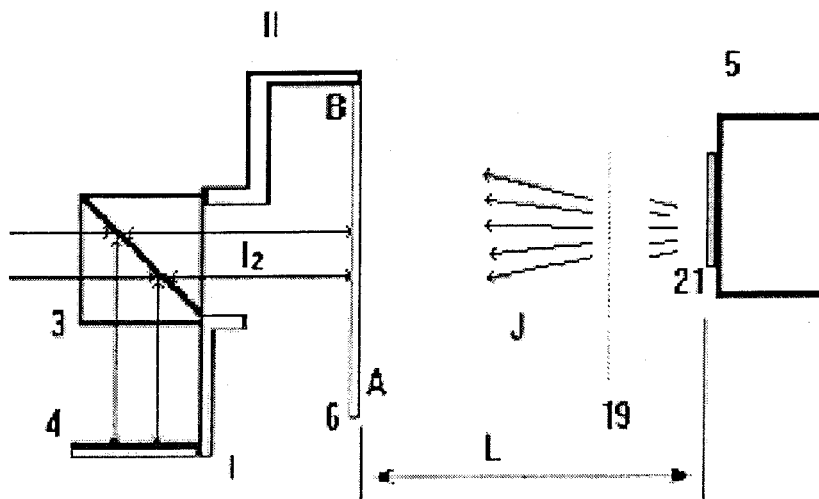


图 1-8 激光干涉法对薄膜应力实时测量的原理图

1.3.3 薄膜应力的机制研究

人们通过各种薄膜应力和微观结构的广泛研究，提出了不少关于应力起源的理论模型，但是因为薄膜制备工艺的多样性及结构的复杂性，没有哪一种模型能够对薄膜中所有的压应力及张应力状态做出解释^[28]。目前对内应力的成因有下面一些结论。

1) 热收缩效应

热收缩产生应力的模型最早是由 Wilman 和 Murbach 提出来的^[29]，这个模型是以蒸发沉积时，薄膜最上层温度会达到相当高为前提的。在薄膜形成过程中，沉积到基体上的蒸发气相原子具有较高的动能，从蒸发源产生的热辐射等使薄膜温度上升。当沉积过程结束，薄膜冷却到周围环境温度过程中，原子逐渐地变成不能移动状态。薄膜内部的原子是否能移动的临界标准是再结晶温度。在再结晶温度以下的热收缩就是产生应力的原因。

2) 相转移效应

在薄膜形成过程中发生的相转移是从气相到固相的转移。根据蒸发薄膜材料的不同，可细分为从气相经液相到固相的转移及从气相经液相（可能不经过）再经过固相到别的固相的转移。在相转变时一般发生体积的变化，从而引起应力

的变化。

由相转移而产生应力的模型首先是由掘越等人在 Sb 薄膜中发现的^[30]。在常温下蒸发的 Sb 薄膜，当膜厚在某一临界厚度之前它是非晶态的，而且内应力也非常小。可是，当膜厚增加而发生结晶时，内应力就会急剧地增大。另一个明显的例子就是 Cunther 和 Buclel 等人对 Ga 薄膜进行的试验。Ga 从液相转为固相时，它的相变温度约为 30℃，而且相变时它的体积发生了膨胀。他们从 Ga 薄膜的内应力变为压应力来说明内应力是由液相向固相转移而引起的。

3) 晶格缺陷消除

在薄膜中经常都含有许多晶格缺陷。其中的空位和空隙等缺陷经过热退火处理，原子在表面扩散时消除这些缺陷，可使体积发生收缩从而形成张应力性质的内应力。

由晶格缺陷消除而产生应力是由 Stoney 和 Hoffman 提出来的。这是在薄膜的形成过程中由于晶格缺陷消灭而引起体积的收缩，从而产生了内应力。现已知道薄膜中含有很多缺陷，特别是空穴。他们先把薄膜进行了热处理，然后同时测量了它的内应力及其电阻，结果发现两者的变化形式对应得很好。因为电阻值随热处理的变化能很好地反映出空穴浓度的变化，所以，内应力与空穴消灭有关看法被认为是正确的。但是，为了能够说明实测的内应力值，就必须假定薄膜中含有多达百分之几的缺陷浓度(要比热平衡状态下的缺陷浓度大几个数量级)，这种模型的缺点是只能说明张应力。

4) 表面张力和晶粒间界弛豫

为了说明 Fe 膜内应力的复杂状态，Finegan 和 Hoffman 提出了表面张力与晶界弛豫模型^[31]。他们考虑了与薄膜形成过程各阶段相对应的模型，即在薄膜形成的最初期核生成和其成长阶段，由于小岛中的原子和小岛本身是容易移动的，故不能产生内应力。当岛增大时，它和基片之间的结合增强了，这时不但原子或小岛的运动受到抑制，而且由于表面张力，岛的结晶也受到了抑制，从而产生了压应力。当小岛再进一步增大时，岛与岛之间的距离变近从而引力增大，故产生了张应力。当岛与岛接近形成了晶界时，张应力达到最大。之后，如果晶界状态不变，那么，应力就保持一定。以上过程就是 Finegan 和 Hoffman 提出的产生内应力的表面张力和晶界模型的梗概。但是，在说明压应力时，还存在某些难点。另外，还存在在实验中常常不一定能够看到有压应力存在的缺点。总之，这也预示了在岛与岛合并时会有大的张力发生。

5) 界面失配

当与基体晶格结构有较大差异的薄膜材料在这种基体上形成薄膜时，若两者

之间相互作用较强,薄膜的晶格结构会变的接近基体的晶格结构,于是薄膜内部产生大的畸变而形成内应力。若失配程度比较小,会产生均匀的弹性变形;相反,如失配程度较大,则会产生界面位错以松弛薄膜中的大部分应变。这一模型一般用来解释单晶薄膜外延生长过程中应力的产生^{[32][33]}。

6) 杂质效应

在薄膜形成过程中,环境气氛中的氧气、水蒸气、氮气等气体的存在会引起薄膜结构的变化,如杂质气体原子的吸附或残留的膜中形成间隙原子,造成点阵畸变。另外还可能在薄膜内扩散、迁移甚至发生晶界氧化等化学反应。残留气体作为一种杂质在薄膜中掺入愈多则愈易形成大的压应力。另外由于晶粒间界扩散作用,即使在低温下也能产生杂质扩散从而形成压应力。

7) 原子、离子钉轧效应

在薄膜溅射沉积过程中,最显着的特点是存在着工作气体原子的作用,而且溅射原子的能量相对较高,在低的工组气压或负偏压条件下,一般得到处于压应力状态的薄膜,这一结论很有普遍性^[34]。对此, Hoffman 和 Thornton 等提出了原子钉轧效应模型^[35],这种压应力一般是溅射薄膜中固有的应力。在阴极溅射过程中入射到薄膜上的溅射离子都具有一定的能量,它比真空蒸发时的能量大约大 1-2 个数量级。因此,在薄膜形成时可能形成空位或填隙原子等缺陷,使薄膜体积增大。另外,在溅射过程中的加速离子或加速中性原子常以很高的能量冲击薄膜。他们除了作为杂质被薄膜捕获之外,薄膜表面原子也向内部移动导致薄膜体积增大,在薄膜中形成了压应力。

8) 各向异性生长模型

当沉积原子斜入射到基体表面时,由于自屏蔽效应,晶粒沿入射方向择优生长,这种各向异性生长造成了各向异性应力。当入射角为 45° 时蒸镀金属膜的应力差异可达 20%。表 1 归纳了以上各种应力模型的机制及应用范围。

在薄膜形成以后,外部环境的变化同样也可能使薄膜内应力发生改变,如热退火效应,使薄膜中的原子产生重排,结构缺陷得以消除(或部分消除),或产生相变和化学反应等,从而引起应力状态的变化。另外,薄膜结构的弛豫还可能产生应力松弛。目前已提出一些有关应力松弛的机制,如位错的移动、晶粒边界扩散蠕变等。由此可见,薄膜应力的起源涉及到复杂的物理、化学过程,与薄膜的成核、生长及微观结构密切相关。一般情形下,应力的产生是几种机制共同作用的结果。随着对薄膜结构分析的不断深化,对薄膜内应力的产生机制又有了进一步的认识,并趋向于定量化。

表 1-1 各种应力起源模型的机制及应用范围

应力模型	机制	应用范围
热收缩效应	沉积过程中膜面温度远高于基体温度产生热效应	一般薄膜，定性
相转移	相变产生原子体积的变化	一般薄膜，特别是金属薄膜的张应力，定性
晶格缺陷消除	晶格缺陷（如空位）的消除引起体积收缩	金属薄膜的张应力，定性
表面张力	膜面和界面的表面张力的共同作用	岛状结构薄膜，定量
晶界弛豫	晶粒间通过边界的势能相互作用	多晶薄膜（特别是金属）生长过程的张应力，定量
界面失配	薄膜/基体间的点阵错配	外延生长单晶薄膜，定量
杂质效应	杂质原子在膜内残留或反应	一般薄膜在某一气氛下沉积时的压应力，定性
原子、离子钉轧效应	溅射原子和反弹工作气体原子对生长膜面的轰击	溅射薄膜的压应力，定性
各向异性生长	斜入射造成各向异性成核、生长	斜入射薄膜的各向异性，定性

1.3.3.1 薄膜中残余应力的统一理论模型

G. Knuyt 等人提出了针对能量粒子轰击下生长的薄膜中残余应力性质变化的模型^[36]。这一模型认为薄膜是由垂直于基底的多个柱体组成的，一个柱体与其周围的间隙区组成一个边长为 d_0 的小单元，图 1-9 为模型中有关参数的定义方法示意图。

根据图 1-9 有

$$d_0 = d_{gr} + d_{depl} \quad (1.7)$$

根据线弹性理论，单一柱体的可能侧应力为：

$$\sigma = \frac{E_Y}{1-\nu} \frac{d_{gr} - d_{gr,eq}}{d_{gr,eq}} \approx \frac{E_Y}{1-\nu} \frac{d_{gr} - d_{gr,eq}}{d_0} \quad (1.8)$$

其中 E_Y 、 ν 分别为材料的弹性模量和泊松比。 $d_{gr,eq}$ 平衡时的柱体尺寸，也就是柱体周围没有其它相邻柱体作用时的尺寸。

因此，能量密度的第一个来源就是材料的弹性变形，表示为

$$\frac{E_Y}{1-\nu} \left(\frac{d_{gr} - d_{gr,eq}}{d_{gr,eq}} \right)^2 \approx \frac{E_Y}{1-\nu} \left(\frac{d_{gr} - d_{gr,eq}}{d_0} \right)^2 \quad (1.9)$$

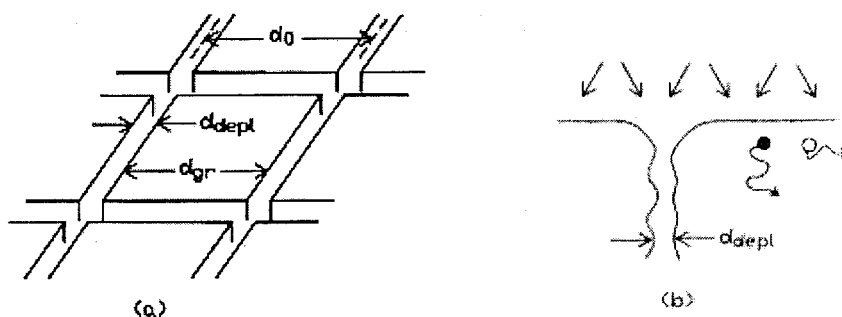


图 1-9 模型中所用参量意义示意： d_0 为单一柱体表面的水平尺寸； d_{depl} 为两柱体单元之间间隙区的平均宽度； d_{gr} 为单一柱体的水平尺寸

能量密度的另一个来源于柱体之间区域，表示为

$$2d_0 h F / (d_0^2 h) = (2/d_0) F(d_{depl}) \quad (1.10)$$

因此，总的能量密度表示为

$$E = \frac{E_Y}{1-\nu} \left(\frac{d_{gr} - d_{gr,eq}}{d_0} \right)^2 + \frac{2}{d_0} F(d_{depl}) \quad (1.11)$$

基于这样的思想，通过分析 J_{ion}/J_{at} 对能流密度的影响，最终得出了应力的如下表达式：

$$\sigma = \frac{E_Y}{1-\nu} \frac{1}{d_0} \left[\Delta_{shad} - \frac{1}{3} d_0 f_{an} n_V \frac{j_{ion}}{J_{at}} - (d_{depl})_{min.E} \right] \quad (1.12)$$

结果发现薄膜应力对离子与原子比率表现出了典型行为。一般来说，随着 J_{ion}/J_{at} 的增大，应力将首先达到最大张应力，然后从张应力变为压应力，另外还发现最大张应力及张应力/压应力之间的转化对于高能沉积荷能离子来说发生在 J_{ion}/J_{at} 比率较低的情况下。

1.3.3.2 离子辅助沉积过程中应力发展的有限元模拟

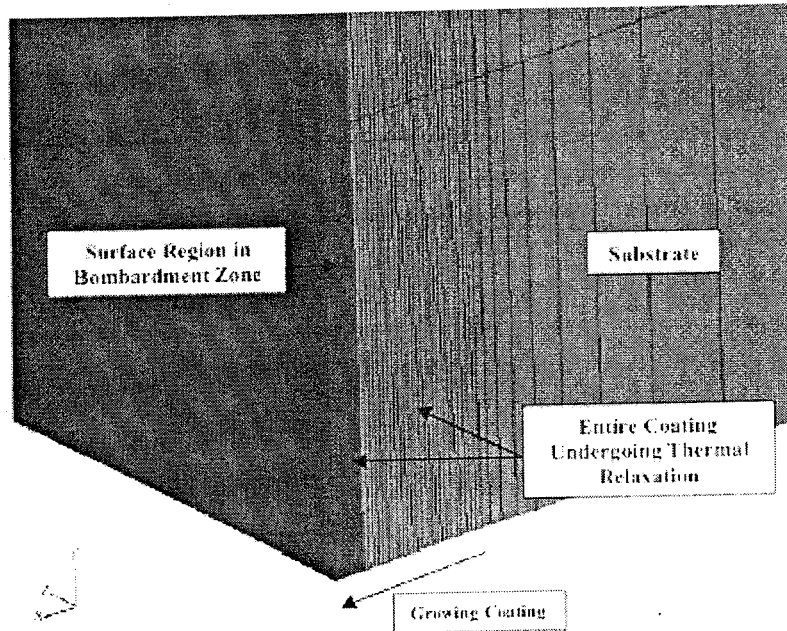


图 1-10 动态有限元的活动区域

D.J. Ward^[37]等人对离子辅助物理气相沉积薄膜中的应力发展进行了有限元分析，指出离子辅助物理气相沉积薄膜中存在很高的残余应力，主要是由热应力及内应力。该模型假设离子轰击及材料沉积过程是连续的，但当设定时间间距接近零时，这一假设与过程几乎是同步的。该模型假设膜层中的应变是由间隙及空位等缺陷所导致的晶格畸变引起的，而且间隙原子及空位等缺陷可通过热峰值及热过程发生迁移。这一模型包括以下五个过程：

(1) 镀膜过程中所引入的新缺陷所引起的应变增量：

$$\Delta \varepsilon_i = \kappa_1 \times DTIME \times j \times E^{1/2} \quad (1.13)$$

其中 DTIME 为时间增量， j 为离子能量， E 为轰击能量。 κ_1 为材料的比例因子

(2) 一时间增量内，间隙缺陷的热峰值迁移所引起的应变增量为：

$$\Delta \varepsilon_{ir} = k_2 \times DTIME \times j \varepsilon_i \left(\frac{E}{E_{0(int)}} \right)^{5/3} \quad (1.14)$$

其中 k_2 为材料的比例因子， ε_i 为间隙缺陷所引起的总的应变， $E_{0(int)}$ 为间隙缺陷迁移激活能。

(3) 一时间增量内，空位缺陷的热峰值迁移所引起的应变增量为：

$$\Delta\varepsilon_{vr} = k_5 \times DTIME \times j\varepsilon_v \left(\frac{E}{E_{0(vac)}} \right)^{5/3} \quad (1.15)$$

(4) 间隙及空位缺陷的热释放由 Arrhenius 方程给出:

$$\Gamma = v_0 \exp(-e/kT_s) \quad (1.16)$$

Γ 为释放速率, v_0 为频率因子, e 为激活能, k 为玻尔兹曼常数, T_s 为基底温度.

(5) 那么间隙及空位缺陷所引起的应变由下面两式给出:

$$\Delta\varepsilon_{ii} = DTIME \times k_3 \times e^{U_1/kT} \quad (1.17)$$

$$\Delta\varepsilon_{vi} = DTIME \times k_4 \times e^{U_v/kT} \quad (1.18)$$

k_3 、 k_4 为材料的比率因子, U 为激活能, KT 为平均间隔温度.

沉积膜层的任意一点的热释放都可用公式(1.17)和(1.18)进行计算, 另外, 在表面轰击区域的点可用公式(1.13)-(1.15)进行计算.

1.3.3.3 预测镀膜过程中残余应力的分析模型

在热蒸发或电子束蒸发或其它镀膜过程中, 由于沉积粒子本身温度很高, 当到达相对较低的沉积表面时, 粒子会在短时间内与基底温度达到一致, 因此会发生收缩, 但是这种收缩由于附着力的存在而被束缚, 从而产生张应力, Kuroda 与 Clyne 称这种力为淬火应力, σ_q ; Y.C. Tsui^[38]等人考虑了淬火应力及膜沉积完成后冷却过程中所产生的热应力, 建立了预测薄膜中应力沿膜厚方向的分析模型. 图 1-11所示为膜沉积过程中产生淬火应力示意图.

式(1.19)和(1.20)为该分析模型中基底上、下表面的应力表达式:

$$\sigma_{sbm} = \sigma_s(y = -H) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{-E_s F_i}{b(HE_s + (i-1)wE_d)} + E_s(k_i - k_{i-1})(H + \delta_i) \right) \quad (1.19)$$

$$\sigma_{sm} = \sigma_s(y = 0) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{-E_s F_i}{b(HE_s + (i-1)wE_d)} + E_s(k_i - k_{i-1}) \right) \quad (1.20)$$

第 j 层中中点处的应力为:

$$\begin{aligned} \sigma_{dj} &= \sigma_d(y = j-1/2)w \\ &= \frac{F_j}{bw} - E_d(k_j - k_{j-1})\left((j - \frac{1}{2})w - \delta_j\right) + \sum_{i=j+1}^n \left(\frac{-E_d F_i}{b(HE_s + (i-1)wE_d)} - E_d(k_i - k_{i-1})\left((j - \frac{1}{2})w - \delta \right) \right) \end{aligned}$$

(1.21)

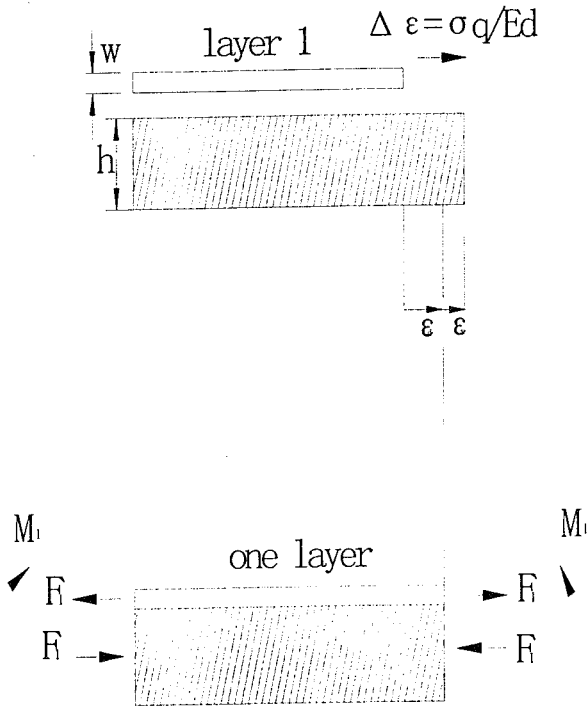


图 1-11 膜层沉积过程中所产生的淬火效应形变

图 1-12 所示为冷却过程中，薄膜与基底热膨胀系数不匹配所引起的变形示意图。

由热膨胀系数失配所引起应力可由下式计算出：

$$\sigma_d(y=h) = \frac{F_{(CTE)}}{bh} - E_d(k_c - k_n)(h - \delta) \quad (1.22)$$

$$\sigma_d(y = (j - 1/2)w) = \frac{F_{(CTE)}}{bh} - E_d(k_c - k_n)((j - \frac{1}{2})w - \delta_i) \quad (1.23)$$

$$\sigma_d(y=0) = \frac{F_{(CTE)}}{bh} + E_d(k_c - k_n)\delta \quad (1.24)$$

$$\sigma_s(y=0) = \frac{-F_{(CTE)}}{bh} + E_s(k_c - k_n)\delta \quad (1.25)$$

$$\sigma_s(y = -H) = \frac{-F_{(CTE)}}{bh} + E_s(k_c - k_n)(H + \delta) \quad (1.26)$$

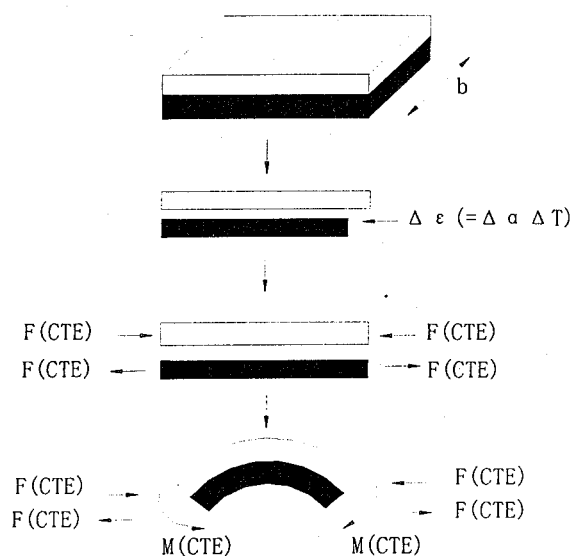


图 1-12 薄膜沉积后的冷却过程中所引起的形变

另外, Y. Pauleau 在对 PVD 薄膜中应力产生及演变机制的研究一文中^[39], 对文献中提到的、用来解释 PVD 薄膜中应力产生的主要模型进行了回顾, 指出在离子辅助沉积过程中, 由于高能离子的射入所引起的膜层表面变形从而导致薄膜的致密化, 这一现象可以用离子钉扎模型进行解释; 另外, 作者还对 Hoffman 提出的晶粒边界模型、Davis 模型、Forward sputtering 以及 Davis 模型进行了分析, 并对相应的公式进行了实验验证。包依尔对薄膜生长过程中, 相变过程引起的应力变化提出了一个模型^[40], 他认为在形成薄膜的过程中, 首先形成短程有序的一类液体固相, 这时薄膜并没有本征应力; 当类液体固相稳定的晶相转变后, 由于两相密度不同, 就产生了本征应力。在对金刚石膜生长过程中残余应力的产生与变化的研究中, 经过对残余应力的实时测量, 发现在晶粒连接阶段; 压应力出现最大值, 再以后随着膜层厚度的增加应力值逐渐减小。

1.3.4 物理气相沉积薄膜的应力研究

1.3.4.1 蒸发薄膜应力研究

电子束蒸发制备光学薄膜具有速度快、成本低的特点, 但所得的光学薄膜结构不致密, 空隙多, 易吸收水气, 其应力性质也有自己的特点。

在过去的将近 40 年里积累了大量应力的研究数据, Hoffman 是第一个对薄膜的力学性质进行总结评论的人, 关于内应力, 有数据显示蒸发金属膜一般处于张应力状态, 这主要是晶界释放机制引起的。Campell 将 Hoffman 的工作扩展到溅射薄膜, 他指出蒸发薄膜由于杂质的掺入也有可能处于压应力状态, 特别是亲氧材料, 如铝、钛、一氧化硅等。目前的大量实验数据更是证明了这一点。而 Abermann 与其同事是较早关注蒸发薄膜中的应力发展的, 他们论证了应力发展对表面沉积粒子迁移率的依赖关系, 并阐明了压应力及张应力产生的一些观点。图 1-13^[41]给出了高熔点-低迁移率材料及低熔点-高迁移率材料中的应力随沉积时间或者薄膜沉积厚度的变化而变化的曲线, 并且给出了薄膜可能具有的结构。由图我们可以看出, 对于低熔点-高迁移率的材料来说, 所沉积的薄膜中应力一般比较小, 而且应力性质一般为张应力, 随着膜厚的增加, 张应力会慢慢变为压应力; 而高熔点-低迁移率的材料, 在沉积的初始阶段, 应力的发展趋势与低熔点-高迁移率材料相同, 随着厚度增加, 逐渐变为张应力, 且张应力随膜厚增大而增大^{[42][43]}。

所有这些数据表明, 对于任何薄膜沉积工艺来说, 其中的内应力状态是无法预测的, 我们只能确信一点就是薄膜应力对沉积过程是非常敏感的。根据物理气相沉积过程的不同参数, 我们既可以得到张应力也可以得到压应力。

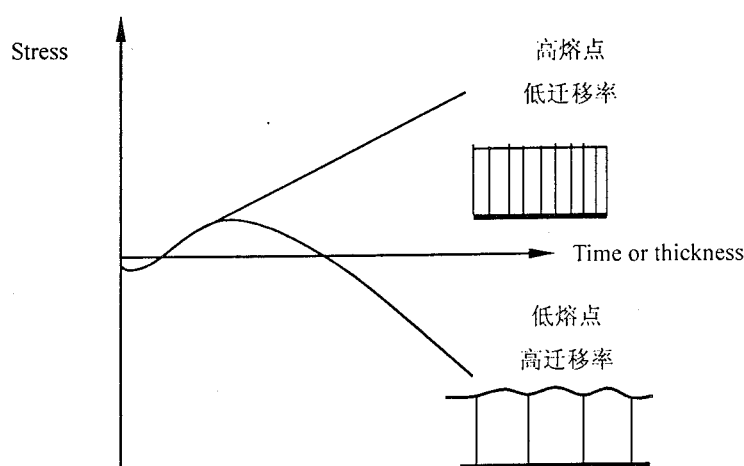


图 1-13 高、低迁移率材料在蒸发过程中的应力变化及其可能结构

1.3.4.2 溅射薄膜应力研究

离子碰撞固体表面时产生各种现象, 如图 1-14所示, 有电子、正离子、负离子及中性原子或分子溅射出来, 有离子注入固体表面内层, 还有被溅射出的离子的返回, 入射离子的反射。其中离子注入已用于半导体组件上, 以及离子氮化等

现象已应用到大工业方面。

在薄膜沉积中利用的是中性原子和分子的发射（溅射）。当被加速的离子碰撞到固体时，电场发射出来的电子在表面附近将其中和而成为中性，但仍保持着原有动量而撞进固体里。在固体内部和分子碰撞的同时，慢慢的失去能量而停止运动。当这种不同粒子撞进固体后，晶格受到损伤，同时构成晶格的原子互相反复碰撞，最后，固体表面的原子和分子向外部放出，沉积在基片上，这种现象就是溅射沉积^[44]。

1977年至1985年 Thornton 和 Hoffman 首先对溅射沉积薄膜内应力进行了系统研究^{[45][46][47][48][49][50][51]}，他们用不同的工作气体及沉积条件对磁控溅射金属膜的内应力进行了分析。TH 所做工作的主要贡献就是确定了溅射薄膜中应力并不一定是压应力性质，而是存在从张应力到压应力的翻转，应力翻转随工艺参数的改变可以用这些参数改变了轰击粒子的能量及流量来解释，这些参数包括靶材原子质量与工作气体原子质量之比、电极形状、方向及靶材离基底的距离，还有等离子体功率密度等等。TH 认为粒子的能量及流量是决定应力大小及性质的基本参量。在低工作气体压强、靶材原子质量较大的情形下，溅射形成的薄膜一般处于压应力状态，并且薄膜有较高的致密度，在此基础上提出了“原子喷丸(atomic peening)”的应力产生机制。

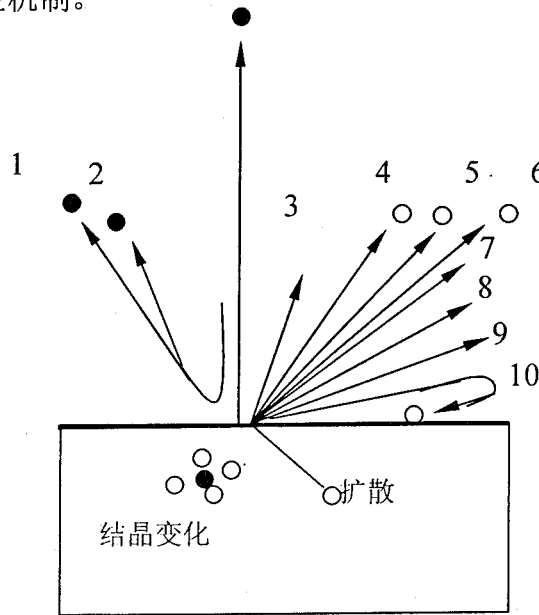


图 1-14 溅射过程中伴随离子碰撞的各种现象

- 1-离子；2-入射离子的反射；3-电子发射；4-中性原子和分子的放出；5-正氧离子放出；6-负氧离子放出；7-hv 光子能量；8-气体放出；9-气体的分解放出；10-被溅射粒子的返回

“原子喷丸”概念的提出是用来表示荷能粒子的轰击作用，在溅射沉积过程中，当工作气体原子被电离后向靶面轰击时，将产生一系列复杂的物理（或化学）变化过程，如使靶材原子产生溅射，或注入到靶材内部引起结构重排，或产生二次电子等。此外，还有一个重要效应就是工作气体荷能离子在靶面上被电中和后反弹回来。由于这些反弹原子不带电荷，因而不受靶面附近电磁场的作用，从而形成了对生长膜面产生轰击作用的荷能粒子流（其能量的典型值约为 100eV）。另外，溅射原子本身的能量也相对较高（约 10-40eV），而真空蒸镀原子的能量仅在 0.1eV 数量级。因此，反弹工作气体原子和溅射原子对生长膜面有共同的轰击作用，当然还有在基片表面附近被散射的工作气体中的原子。当靶材原子质量两至三倍于工作气体的原子质量时，轰击膜面的荷能粒子大约有 20%-40%来源于反弹中性工作气体原子⁵²。由于生长膜面处于非平衡状态，沉积原子在膜面的活动能力增强，这种荷能粒子流对膜面轰击的结果是使膜面温度升高，并使反弹工作气体原子进入并最终残留的膜内造成塞积，因而产生膜面的横向膨胀趋势。另一方面，当粒子的能量较高时，向膜层原子动量传递的结果会使膜层原子产生移位，并向膜内反冲，占据平衡态时不相适的空位，从而产生应变，这也相当于一种级联碰撞过程^[53]。

但是“喷丸效应”的原动力到底是基底能量累积还是动量传递目前尚没有定论，H. Windischmann^[54]指出这一问题之所以难以确定是因为报道的应力数据所针对基本参量并不统一，有的是针对能量，而有的则是针对动量，而且对最终的应力结果没有给出很好的解释。对于等离子体溅射来说，因为轰击基底的粒子能量和流量并不是独立的参量，而是依赖于溅射系统的形状及工艺条件，很难直接量化，因此应力一般被看作是气压或基底偏压等工艺参数的作用结果；另一方面，对于粒子束溅射来说，轰击粒子的能量和流量是可控的独立参量，应力通常报道为归一化能量或归一化动量的作用。通过对一些实验数据的分析，他认为归一化动量是应力变化的影响因子。并通过对大量实验数据的总结给出了图 1-15 所示的理想应力-动量曲线。

这一曲线明显由三个区域组成，当动量较低时（这种情况一般出现在高压溅射及倾斜沉积等情况），薄膜呈现出疏松多孔结构，不能够承受很高的张应力；当动量直接通过沉积原子或间接通过其它辅助源而进一步增大时，喷丸效应就会使薄膜结构致密化，对照图 1-15，因为空位的消失使得原子间的距离减小到了产生相互作用力的范围，使得薄膜结构就会从 I 区演变为 T 区；当动量进一步升高，薄膜的疏松结构消失并完全致密化，这时张应力降低，并出现了从张应力向压应力的翻转，在这一区域内，有关模型及实验数据表明，压应力与沉积粒子能量的平方根成线性关系，薄膜的光学、电子及力学性质的剧烈变化一般都发生在这一范围，这时轰击粒子能量在 5-40eV 范围内；当动量进一步增大，因为达到了基

底的屈服强度，压应力达到了最大值，如果压应力继续升高，基底就会发生塑性变形。另外值得一提的一点是，图 1-15所示的理想状态下的关系适用于以下情况：（1）沉积温度低于膜料熔点温度的十分之一，这时不存在扩散引起的应变释放；（2）不存在杂质引起的应力，这些杂质包括氢、氧等往往引起压应力的气体；（3）连续薄膜。图 1-15所示曲线，已经被 Entengerg 等人的溅射压强实验非常准确的验证^[55]。

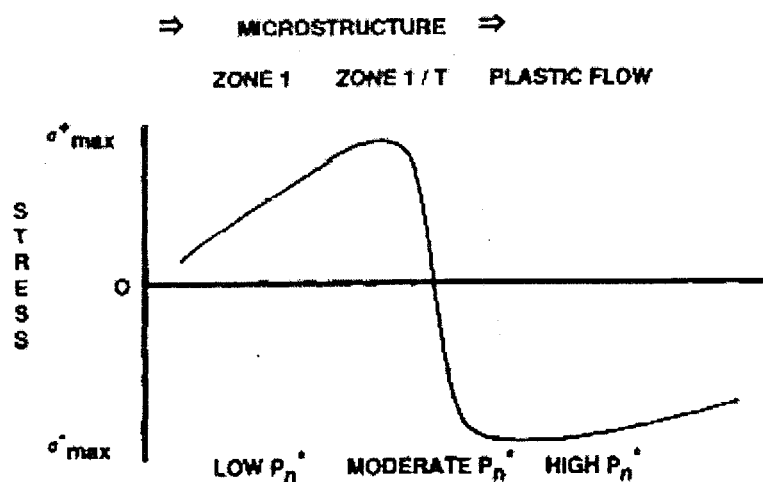


图 1-15 溅射薄膜中的理想应力-标准动量曲线

2 薄膜应力与基底弯曲

2.1 薄膜应力与基底弯曲之间的关系

基片的弯曲是由单位长度上的平面力所引起的弯距造成的。这一平面力不是外部施加的力，而是沿薄膜整个厚度方向应力的综合。应力是由于基片对其变形的约束作用而产生的，自由状态下的薄膜所受到的平均应力为零。

如果将基片作为一个各项同性的平板，那么就可以在薄膜应力与基片弯曲之间建立关系。以下为平板弯曲理论的一些内在假设：

- 1) 板的厚度大小远小于其长度；
- 1) 平板只受到平面应力；
- 2) 中性面没有发生应变；
- 3) 平板的横断面始终与中性面垂直；
- 5) 变形及旋转量非常小；

2.1.1 各向同性薄板的双轴弯曲

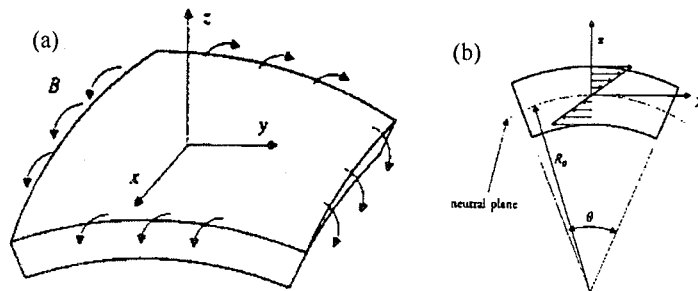


图 2-1 薄板在应力作用下发生弯曲

(a) 薄板受到均匀分布的弯矩而发生弯曲 (b) yz 截面上所受应力示意图

图 2-1给出了厚度均匀薄板在应力作用下的变形情况，其中(a)为受到均匀分布弯矩的薄板发生双轴弯曲的示意图。(b)为 yz 截面上的所受应力的分布示意图。

因为中性面上的应变为零，而且沿平板厚度方向线性变化，因此 y 轴方向上的应变可以表示为：

$$\varepsilon_{yy}(z) = \frac{z}{R_0} \quad (2.1)$$

其中 R_0 为中性面处的曲率半径。对于等轴弯曲来说，有 $\varepsilon_{xx}(z) = \varepsilon_{yy}(z) = \varepsilon(z)$ ，在坐标 z 处的平面应变可以通过 Hooke's 定律与弯曲应力联系起来：

$$\varepsilon(z) = \frac{1}{E} \sigma_{xx}(z) - \frac{\nu}{E} \sigma_{yy}(z) - \frac{\nu}{E} \sigma_{zz}(z) \quad (2.2)$$

因为变形是对称的，有 $\sigma_{xx}(z) = \sigma_{yy}(z) = \sigma(z)$ ，同时平板非常薄， $\sigma_{zz}(z) = 0$ ，这样平面应变就可以表示为

$$\varepsilon(z) = \frac{1-\nu}{E} \sigma(z) \quad (2.3)$$

$\frac{1-\nu}{E}$ 为双轴模量，可用 M 表示，那么单位长度上的弯矩 B 就可以表示为

$$\begin{aligned} B &= \int_{-\frac{t}{2}}^{\frac{t}{2}} \sigma(z) z dz \\ &= M \int_{-\frac{t}{2}}^{\frac{t}{2}} \varepsilon(z) z dz \\ &= M \int_{-\frac{t}{2}}^{\frac{t}{2}} \frac{z^2}{R} dz \\ &= M \frac{t^3}{12R_0} \end{aligned} \quad (2.4)$$

曲率为

$$\kappa = \frac{1}{R_0}$$

因此用平板曲率所表示的弯矩为

$$B = \frac{Mt^3\kappa}{12} \quad (2.5)$$

2.1.2 薄膜近似

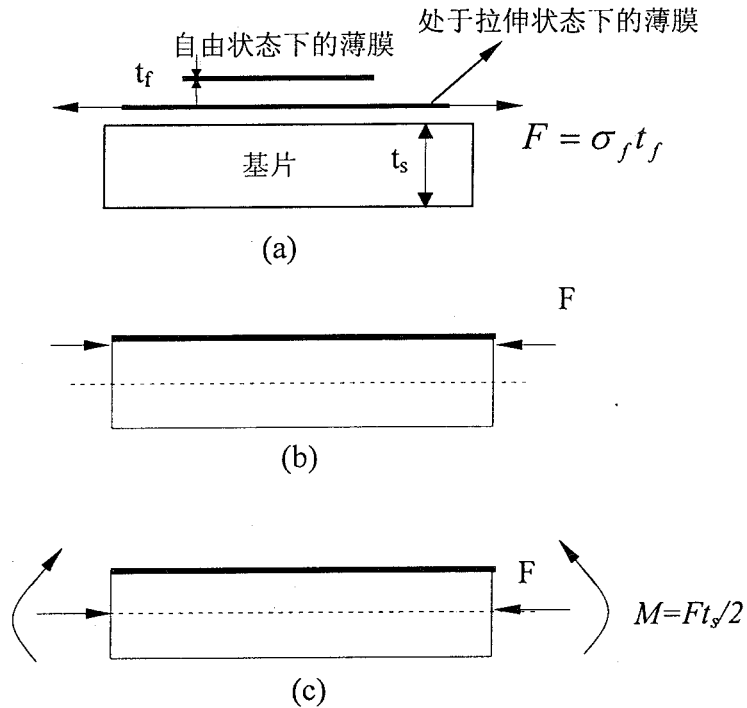


图 2-2 由处于拉伸状态的薄膜所引起的边界力及弯矩

薄膜中的应力是由于基底对其变形趋势的约束作用引起的，为了减小自身受到的约束，对基片有一个反作用力，这一反作用力使得薄膜-基底复合体发生了弯曲。图 2-2(a)所示为自由状态下的厚度分别为 t_f 和 t_s 的薄膜与基底， $t_f \ll t_s$ ，拉力 F 作用于薄膜使其尺寸与基底一致，力 F 表示为

$$F = \sigma_f t_f$$

其中 σ_f 为薄膜中的张应力。在图 2-2 (b) 中，当薄膜的外加拉力撤掉以后，薄膜沉积在基底上，这时由于基底附着力的存在限制了薄膜的变形，会使薄膜-基底受到大小为 F 的压力，使其发生双轴弯曲，如图 2-2 (c) 所示。这时作用于薄膜平面的力 F 已经被作用于中性面上的力 F 所代替，弯矩可表示为：

$$B = \frac{Ft_s}{2} = \frac{\sigma_f t_f t_s}{2} \quad (2.6)$$

B 使基底发生双轴弯曲，力 F 使基底中产生压应力，由于弯曲使压应力沿基底厚度方向线性分布。将 B 带入方程(2.5)，那么基底曲率可表示为下式：

$$\kappa = \frac{1}{R_0} = \frac{6\sigma_f t_f}{M_s t_s^2} \quad (2.7)$$

式(2.7)就是我们常说的 Stoney 方程。如果基底的初始曲率不为零，则 κ 应用 $\Delta\kappa$ 来代替，表示基底曲率的变化。由此就将薄膜应力与基底的曲率联系起来。

2.1.3 复合平板的双轴弯曲

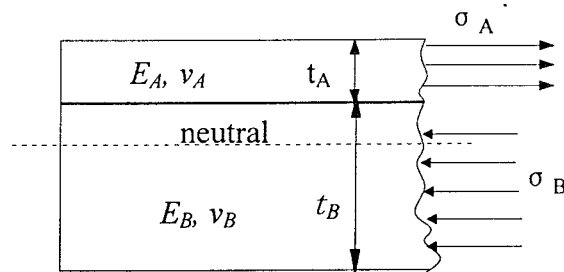


图 2-3 薄板自由体受力图，A 层处于拉伸状态，B 层处于压缩状态，平板受到弯曲的束缚。

复合平板由 A、B 两薄板组成，它们具有可比厚度、不同的横向尺寸、不同的弹性性质，当两薄板粘接组成复合平板时，为了达到尺寸上的一致，会发生不同程度的变形。A、B 薄板内将产生相反性质的平面应力，为了减小总应变能，复合平板发生弯曲，其弯曲程度由力与力矩的平衡来决定，复合体的弯曲是弯矩不平衡的反应。与单组元平板一样，其曲率与弯矩相关。为了计算弯矩，平板 A、B 中的应力在没有弯曲的情况下就确定了。如果平板 A 的尺寸小于平板 B，那么其中单位长度上的拉力为：

$$F = \sigma_0 t_A$$

这一拉力使平板 A 伸长以便与平板 B 尺寸相匹配，其中 σ_0 为平板 A 中的平面应力，当 A、B 平板粘合以后，复合平板仍保持平整，而且作用于平板 A 的初始力撤掉以后，就会有相同大小的作用力作用于复合体，并分别在 A、B 平板中产生压应力 σ_A^C 、 σ_B^C （如图 2-3），力平衡方程变为：

$$\sigma_0 t_A + \sigma_A^C t_s + \sigma_B^C t_B = 0 \quad (2.8)$$

因为平板 A 与平板 B 的压应变相等，所以

$$\frac{\sigma_A^C}{M_A} = \frac{\sigma_B^C}{M_B} \quad (2.9)$$

那么 AB 中的平面应力为:

$$\sigma_A = \sigma_0 + \sigma_A^C = \sigma_0 \left(1 - \frac{t_A}{t_A + \frac{M_B}{M_A}}\right) \quad (2.10)$$

$$\sigma_B = \sigma_B^C = \frac{-\sigma_0 t_A}{t_B + \frac{M_A}{M_B} t_A} \quad (2.11)$$

因为平板 A 与 B 之间弹性变形的不匹配, 中性面位置不与中间面重合, 其位置可表示为

$$S = \frac{M_A t_A^2 + 2M_A t_A^2 + M_B t_B^2}{2(M_A t_A + M_B t_B)} \quad (2.12)$$

其中 S 为中性面离基底未镀膜面的距离, 引起复合体弯曲的弯矩可以通过按任选坐标轴积分的方式得到, 设坐标原点在中性面上, 则总弯矩可表示为:

$$B = \int_{-s}^{b-s} \sigma_B z dz + \int_{b-s}^{a+t_b-s} \sigma_A z dz \quad (2.13)$$

因为复合体的弯曲应变在厚度方向是线性的, 在中性面上其值为零, 因此弯矩也可以用下式来表示:

$$B = \int_{-s}^{b-s} \frac{z^2}{R_0} M_B dz + \int_{b-s}^{a+t_b-s} \frac{z^2}{R_0} M_A dz \quad (2.14)$$

由此, 复合体的曲率可表示为:

$$\kappa = \frac{1}{R_0} = \frac{6\sigma_0 M_B t_A t_B (t_A + t_B)}{M_A^2 t_A^4 + M_B^2 t_B^4 + 2M_A M_B t_A t_B (2t_A^2 + 3t_A t_B + 2t_B^2)} \quad (2.15)$$

如果 $\delta = t_A / t_B$, $m = M_A / M_B$, 那么当 $t_A \ll t_B$ 时, 上式可以以 δ 的形式展开为

$$\kappa = \frac{6\sigma_0 t_A}{M_B t_B^2} (1 + \delta(1 - 4m) + O(\delta^2)) \quad (2.16)$$

如果只保留零级次项, 那么曲率可表示为

$$\kappa \approx \frac{6\sigma_0 t_A}{M_B t_B^2} \quad (2.17)$$

也就是 Stoney 方程, 其中薄板 B 为基底, A 为薄膜, σ_0 为薄膜中的应力, 在这一限制下, 从基底中的应力方程我们可以看出, 基底中的均衡压应力是可以忽略不计的, 同时基底中的弯曲应力从底部的拉伸状态变为顶部的压缩状态, 其量级也是可以忽略不计的。对本文的所有实验结果, 薄膜近似及小变形假设都是适用的。

2.2 多层膜应力与基底弯曲

2.2.1 多层膜中的热应力

图 2-4 (a) 所示为温度升高过程中, 厚度为 t_i 的 n 层具有不同热膨胀系数的膜层沉积在厚度为 t_s 的基底上, t 的下标 i 为表示膜层数, 其范围为从 1 到 n , 第一层直接沉积在基底上。坐标的起点为基底与第一层膜的界面位置, 那么, 基底下表面的坐标为 $z=-t_s$, 最外膜层自由表面的坐标为 $z=h_n$, 第 i 层与 $i+1$ 层间界面位置为 h_i , 因此 h_i 与 t_i 之间的关系可表示为^[56]:

$$h_i = \sum_{j=1}^i t_j \quad (i=1 \dots n)$$

当多层膜系统从沉积温度冷却到室温时, 因为基底和膜料各自的热膨胀系数不同, 分别为 α_s 和 α_i , 根据 Hsueh 和 Evans 的分析方法, 在温降范围 ΔT 内, 首先经历一个不受束缚的收缩过程, 如图 2-4(b)所示, 这时, 薄膜和基底分别有 $\alpha_s \Delta T$ 和 $\alpha_i \Delta T$ 的应变, 为了达到位移的一致, 膜层就会受到相同的张应力或者压应力, 因此系统的应变为一常数 c , 整个系统所受到的力之和为零, 如图 2-4(c)所示。最后, 因为系统应力不对称使得整个系统发生弯曲, 图 2-4(d)所示。

由对图 2-4的分析可以看出, 多层膜系统的应变可以分为两个分量, 分别是统一应变分量和弯曲应变分量, 这两个应变的产生分别在图 2-4(c)、(d)中给出了解释。将系统横截面弯曲应变分量为零的线定义为弯曲轴, 弯曲应变分量与离开中性面的距离成正比, 与系统曲率半径的大小成反比, 那么, 多层膜中的总应变可以表示为:

$$\varepsilon = c + \frac{z - t_b}{r} \quad (-t_s \leq z \leq h_n) \quad (2.18)$$

其中 $z=t_b$ 为弯曲轴的位置, r 为多层膜系统的曲率半径。值得一提的是, 此处弯曲轴的定义不同于传统意义上中性轴的定义方法, 经典弯曲梁理论将正应力为零的面定义为中性面, 还应该注意的一点是, 用以上方程来描述多层膜系统中的应变时, 膜层之间的应变连续性条件是自动满足的。

基底与膜层中的应力与应变的关系可用下面的方程表示:

$$\sigma_s = E_s(\varepsilon - \alpha_s \Delta T) \quad (-t_s \leq z \leq 0) \quad (2.19)$$

$$\sigma_i = E_i(\varepsilon - \alpha_i \Delta T) \quad (i = 1, \dots, n) \quad (2.20)$$

其中 E 为杨氏模量, 下标 s 和 i 分别表示基底和第 i 膜层。对于形状为平面的多层膜系统来说, 杨氏模量由双轴模量 $E/(1-\nu)$ 来代替, 其中 ν 为泊松比。

多层膜中应力/应变的分布由 c, t_b, r 这三个参量的值决定, 而这三个参量依次由以下三个边界条件来确定。首先是由统一应变分量所引起的力的合力为零:

$$E_s(c - \alpha_s \Delta T)t_s + \sum_{i=1}^n E_i(c - \alpha_i \Delta T)t_i = 0 \quad (2.21)$$

由方程 2.21 可得出 c 的计算式为

$$c = \frac{[E_s t_s \alpha_s + \sum_{i=1}^n E_i t_i \alpha_i] \Delta T}{E_s t_s + \sum_{i=1}^n E_i t_i} \quad (2.22)$$

第二个边界条件是由弯曲应变分量引起的合力为零, 即:

$$\int_{-t_s}^0 \frac{E_s(z - t_b)}{r} dz + \sum_{i=1}^n \int_{t_{i-1}}^{t_i} \frac{E_i(z - t_b)}{r} dz = 0 \quad (2.23)$$

由方程 2.23 可以推出, 弯曲轴的位置表达式为:

$$t_b = \frac{-E_s t_s^2 + \sum_{i=1}^n E_i t_i (2h_{i-1} + t_i)}{2[E_s t_s + \sum_{i=1}^n E_i t_i]} \quad (2.24)$$

值得注意的一点是, 当 $i=1$ 时, $h_{i-1}=0$ 。第三个边界条件就是, 总的弯矩之和为零, 因此有:

$$\int_{t_s}^0 \sigma_s(z-t_b)dz + \sum_{i=1}^n \int_{h_{i-1}}^{h_i} \sigma_i(z-t_b)dz = 0 \quad (2.25)$$

通过方程(2.18)-(2.20)及(2.25), 就可以得到多层膜系统的曲率表达式:

$$\frac{1}{r} = \frac{3[E_s(c-\alpha_s\Delta T)t_s^2 - \sum_{i=1}^n E_i t_i (c-\alpha_i\Delta T)(2h_{i-1}+t_i)]}{E_s t_s^2 (2t_s+3t_b) + \sum_{i=1}^n E_i t_i [6h_{i-1}^2 + 6h_{i-1}t_i + 2t_i^2 - 3t_b(2h_{i-1}+t_i)]} \quad (2.26)$$

其中 c 和 t_b 由方程(2.22)和(2.24)给出, 由此就给出了多层膜系统中应力/应变的分布方程。

由以上方程给出的解是精确的, 当膜层厚度远远小于基底厚度时, 以上方程可以简化, 取一级近似, 方程(2.22)(2.24)(2.26)变为:

$$c = \alpha_s \Delta T + \sum_{i=1}^n \frac{E_i t_i (\alpha_i - \alpha_s) \Delta T}{E_s t_s} \quad (2.27)$$

$$t_b = -\frac{t_s}{2} \left[1 - \sum_{i=1}^n \frac{E_i t_i}{E_s t_s} \right] \quad (2.28)$$

$$\frac{1}{r} = 6 \sum_{i=1}^n \frac{E_i t_i (\alpha_i - \alpha_s) \Delta T}{E_s t_s^2} \quad (2.29)$$

方程(2.29)中的曲率可以分解为每一膜层与基底之间的热不匹配引起的应变之和, 因此

$$\frac{1}{r} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{r_i} \quad (2.30)$$

其中 $1/r_i$ 分量由下式给出:

$$\frac{1}{r_i} = \frac{6E_i t_i (\alpha_i - \alpha_s) \Delta T}{E_s t_s^2} \quad (2.31)$$

因此, 多层膜系统的曲率是基底与每一层膜层之间热不匹配的线性叠加, 多层膜中的近似应力分布可以在以上近似的基础上得到, 对于一级近似, 应力分布可以从方程(2.18)-(2.20), (2.27)-(2.29)得出:

$$\sigma_s = \frac{2}{t_s^2} [3z + 2t_s - \frac{2}{E_s} \sum_{j=1}^n E_j t_j] \sum_{i=1}^n E_i t_i (\alpha_i - \alpha_s) \Delta T \quad (-t_s \leq z \leq 0) \quad (2.32)$$

$$\sigma_i = E_i [\alpha_s - \alpha_i + 4 \sum_{j=1}^n \frac{E_j t_j (\alpha_j - \alpha_s)}{E_s t_s}] \Delta T \quad (i=1, \dots, n) \quad (2.33)$$

公式(2.32)和(2.33)是由基底与膜层之间的热不匹配来表示的, 另外热应力也可以由多层膜系统的曲率来表示:

$$\sigma_s = \frac{E_s}{3r} (3z + 2t_s) - \frac{2}{3r} \sum_{i=1}^n E_i t_i \quad (-t_s \leq z \leq 0) \quad (2.34)$$

$$\sigma_i = -\frac{E_s t_s^2}{6t_i r_i} + \frac{2E_i t_s}{3r} \quad (i=1, \dots, n) \quad (2.35)$$

以上一级近似可以通过零级近似进一步简化为:

$$\sigma_s = \frac{2(3z + 2t_s)}{t_s^2} \sum_{i=1}^n E_i t_i (\alpha_i - \alpha_s) \Delta T \quad (-t_s \leq z \leq 0) \quad (2.36)$$

$$\sigma_i = E_i (\alpha_s - \alpha_i) \Delta T \quad (i=1, \dots, n) \quad (2.37)$$

或者:

$$\sigma_s = \frac{E_s (3z + 2t_s)}{3r} \quad (-t_s \leq z \leq 0) \quad (2.38)$$

$$\sigma_i = \frac{E_s t_s^2}{6t_i r_i} \quad (i=1, \dots, n) \quad (2.39)$$

由此，多层膜中基底所受到的应力与系统的曲率半径联系起来，而膜层中的应力只与膜层本身的曲率有关，与其它膜层无关。同时，由公式(2.36)可以看出，整个系统的中性轴位于膜层/基底界面以下 $2/3$ 基底厚度的位置^[57]。

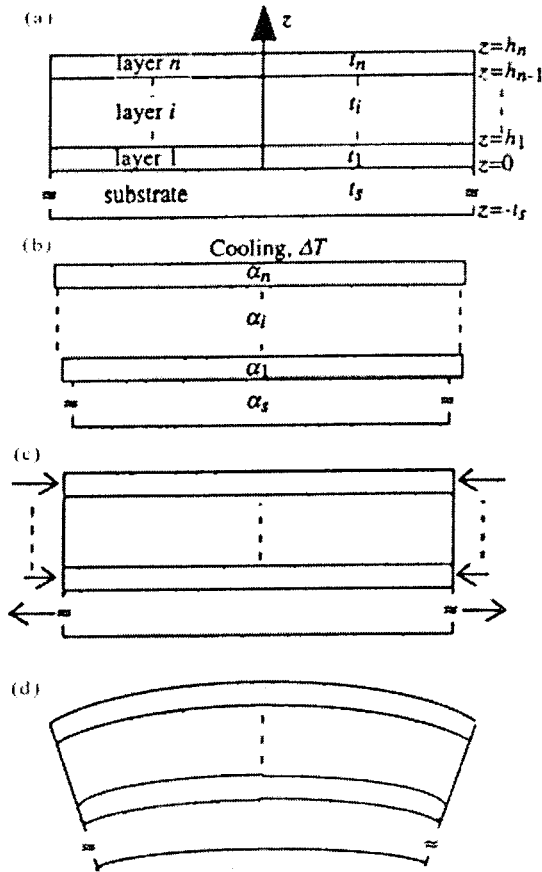


图 2-4 热应力所引起的多层膜弯曲示意图

(a)无热应力作用时的多层膜； (b)热应力作用下膜层不受约束时的应变状态 (c) 基底的束缚作用下多层膜的受力状态 (d) 热应力引起的复合薄膜的弯曲

2.2.2 多层膜中的内应力

多层膜中的内应力是由单膜层沉积时的生长应力及界面之间的相互作用引起的，如图 2-5给出了多层膜中由于基底与膜料及膜料与膜料之间的弹性性质不同引起多层膜系统弯曲的应力作用过程^[58]，图中(a)给出了自由状态下厚度为 t_i 的具有不同弹性性质及结构特点的膜层状态，也就是说，在没有受到基底束缚的情况下，膜层达到平衡状态时的位置；事实上，由于基底对膜层的束缚作用在膜没有破裂的情况下是始终存在的，整个系统所包括的基底与膜层在尺寸上必须保

持一致,也就是说达到一个共同的长度 d_0 , 因此系统中各界面之间就存在一个相互作用力, 这一作用力就相当于外部对膜层施加了拉伸或压缩的力, 如图(b)所示, 这时膜层的应变可以表示为:

$$\varepsilon_{i,0} = \ln\left(\frac{d_0}{d_i}\right) \quad (2.40)$$

但是这时候并不能满足两端合力为零的条件, 因此膜层还有一个附加应变 $\varepsilon_{i,F}$, 因此总的轴向应变可以表示为:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{i,0} + \varepsilon_{i,F} = \ln\left(\frac{d_0}{d_i}\right) + \ln\left(\frac{d_e}{d_0}\right) = \ln\left(\frac{d_e}{d_i}\right) \quad (2.41)$$

d_e 是满足复合体两端没有力的作用时的长度, 对于各膜层及基底弹性性质不同时, 由合力为零的条件得出:

$$\sum_i E_i t_i \ln\left(\frac{d_e}{d_i}\right) = 0; \quad \ln(d_e) = \frac{\sum_i E_i t_i \ln(d_i)}{\sum_i E_i t_i} \quad (2.42)$$

其中 E_i 为各材料的弹性模量。

虽然复合体两端的力之和为零, 但是并不满足力矩平衡条件, 因此, 当(b)中的力释放掉以后, 就会发生如图(c)所示的弯曲, 使得总应变为:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{i,0} + \varepsilon_{i,F} + \varepsilon_{i,M} \quad (2.43)$$

假设 $\varepsilon_{i,M}$ 是由纯粹的弯曲作用引起的, 那么其表达式为:

$$\varepsilon_{i,M} = (\pi - z)K \quad (2.44)$$

其中 K 为复合体的曲率, π 为中性面位置, z 为垂直于膜面方向的坐标值。这时膜层中的应力为:

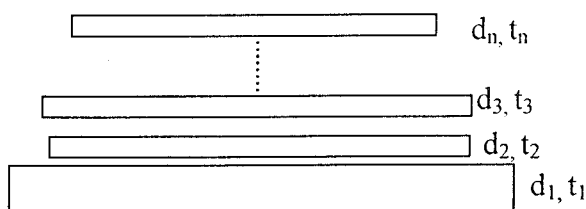
$$\sigma_i = E_i \left[-\ln(d_i) + \left(\frac{\sum_j E_j t_j \ln(d_j)}{\sum_j E_j t_j} \right) + (\pi - z)K \right] \quad (2.45)$$

中性轴的位置表达式为:

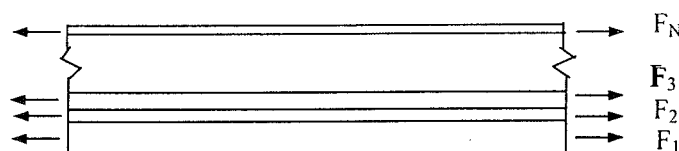
$$\pi = \frac{t}{2} - \left(\frac{\sum_i E_i \gamma_i \frac{t_i}{2}}{\sum_i E_i t_i} \right) \quad (2.46)$$

其中 $\gamma_i = \sum_j \beta_{ij} t_j$, 当 $j < i$ 时, 其值取-1, 反之, 取 1, $j=i$ 时, 取 0。那么, 复合体的最终曲率可表示为:

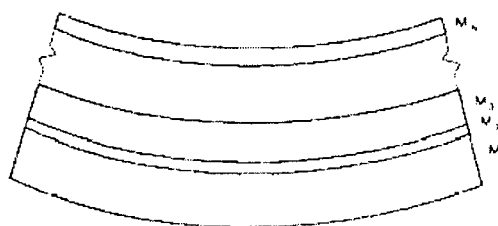
$$K = \frac{\sum_i E_i \frac{t_i}{2} [-\ln(d_i) + (\sum_j E_j t_j \ln(d_j) / \sum_j E_j t_j)]}{\sum_i E_i t_i [(\frac{\pi}{2} - \frac{t^2}{3}) + (t - \pi) \frac{\gamma_i}{2} - \frac{1}{12} (3\gamma^2 + t_i^2 - t^2)]} \quad (2.47)$$



(a) 膜层在无束缚下的状态



(b) 由于基底的束缚作用，膜层与基底达到尺寸上的一致时系统的受力状态



(c) 应力使多层膜系统受到弯距而弯曲

图 2-5 多层膜受应力作用发生弯曲示意图

2.2.3 多层膜中的界面应力

对于由不同膜料组成的多层膜来说，相对于单层膜必须考虑一个附加的能量损耗，就是产生膜层之间的界面所需要消耗的功。薄膜中最终存在的应力是各种应力分量的总和，对于沉积在基底上的薄膜来说，基底由于受到膜层中双轴应力的作用而产生弯曲，其应变 ϵ_s 可以表示为^[59]：

$$\epsilon_s = (y - c) / R \quad (2.48)$$

其中 y 为膜层离基底下表面的距离， c 为基底中中性轴的位置。薄膜应变 ϵ_f 表示

为:

$$\epsilon_f = (d_s - c) / R + \epsilon_0 \quad (2.49)$$

其中 d_s 为基底厚度, 前一项为为薄膜弯曲应变, ϵ_0 为来自基底薄膜热膨胀系数不同、沉积过程中气体分子的碰撞及界面相形成及其它生长过程所引起的沉积应变。

对于由两种材料 A 和 B 沉积的多层膜来说, 必须考虑一个附加的能量损耗, 就是产生处于一定应变状态界面所需要消耗的功 W , 因为两层膜之间的沉积应变不一定相等, 可以设为 f_{ij}^A 和 f_{ij}^B 分别为 A、B 膜层的界面应力, 因此所需要的功 W 可表示为:

$$W = \gamma_{AB} + \int_0^{\epsilon_{ij}^A} f_{ij}^A d\epsilon_{ij}^A + \int_0^{\epsilon_{ij}^B} f_{ij}^B d\epsilon_{ij}^B \quad (2.50 a)$$

其中 γ_{AB} 是界面张量, ϵ_{ij}^A 和 ϵ_{ij}^B 分别为由方程(2.49)给出的, 假设界面应力是各向同性的, 且不依赖于应变, 那么上式可写为:

$$W = \gamma_{AB} + f^A \epsilon^A + f^B \epsilon^B \quad (2.50 b)$$

那么有 N 个界面的基底与多层膜单位面积上的总能量可表示为:

$$U = Y_S \int_0^{d_s} \left(\frac{y_c - c}{R}\right)^2 dy + \frac{d_A}{\lambda} Y_A \left(\frac{d_s - c}{R} + \epsilon_0^A\right)^2 df + \frac{d_B}{\lambda} Y_B \left(\frac{d_s - c}{R} + \epsilon_0^B\right)^2 d_f + N \{ \gamma_{AB} + 2 [f^A \left(\frac{d_s - c}{R} + \epsilon_0^A\right) + f^B \left(\frac{d_s - c}{R} + \epsilon_0^B\right)] \} \quad (2.51)$$

其中 Y_S 、 Y_A 、 Y_B 分别为基底、膜料 A、膜料 B 的双轴模量, d_A 、 d_B 分别为 A 和 B 膜层的厚度, d_f 为薄膜总厚度, λ 为双层膜的重复长度。式中的前三项表示储存在基底和薄膜中的应变能, 最后一项为界面所消耗的能量。当 N 很大时, 可以忽略掉基底与薄膜界面及自由界面的能量。

$$\frac{1}{6} \frac{Y_S d_s^2}{d_f} \frac{1}{R} + \frac{2}{3} \frac{d_s}{R} \left(\frac{d_A}{\lambda} Y_A + \frac{d_B}{\lambda} Y_B \right) + \left(\frac{d_A}{\lambda} Y_A \epsilon_0^A + \frac{d_B}{\lambda} Y_B \epsilon_0^B \right) + \frac{N}{d_f} (f^A + f^B) = 0 \quad (2.52)$$

其中第一项为薄膜中的双轴应力对基底作用的 Stoney 公式。第二项为因为弯曲引起的薄膜中的应力, 当 $df \ll ds$ 时, 这一项相对于第一项可以忽略不计, 第三项是膜层中的平均沉积应力。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。

图 2-6所示为具有典型意义的膜层界面之间的结构示意图,图中界面处于拉伸状态,说明界面上的非线性位移使压应力区域降低的能量大于张应力区增加的能量,因此整个界面应力为压应力。当界面处于收缩状态时,情况正好相反。

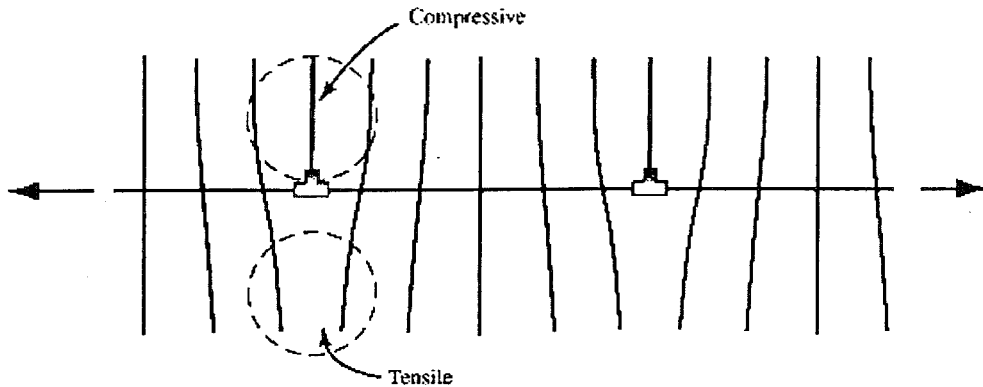


图 2-6 多层膜中的界面结构应力示意图

图 2-7 给出了目前用到的三种多层膜应力测试方法,其中(a)(c)两种方法是对沉积在双轴弯曲基底上多层膜的界面应力的测量。

在第一种方法的测试中,所测得的应力可表示为

$$\sigma = \langle \sigma \rangle t_f + Nf \quad (2.53)$$

其中 $\langle \sigma \rangle$ 为薄膜中的平均残余应力, t_f 为薄膜厚度, N 为多层膜中的界面数。其中平均应力是通过 X 射线衍射方法对平面晶格参数的测量来确定的,其中 $\theta - 2\theta$ 法及掠射角法都曾经被用过。

图 2-7 (b) 是用来测量自由状态下多层膜中的界面应力,在这种情况下,界面之间的相互作用力完全由多层膜的变形来平衡,所以平均应力一定满足

$$\langle \sigma \rangle t_f + Nf = 0 \quad (2.54)$$

第三种方法是高真空沉积多层膜过程中,对其曲率半径进行实时监测时所用的方法,在 A 膜料表面沉积 B 膜料时, A 表面消失,产生 AB 界面,这时应力的非连续性可表示为:

$$\Delta_1(\sigma) = -f_A + f_B + f_{AB} \quad (2.55)$$

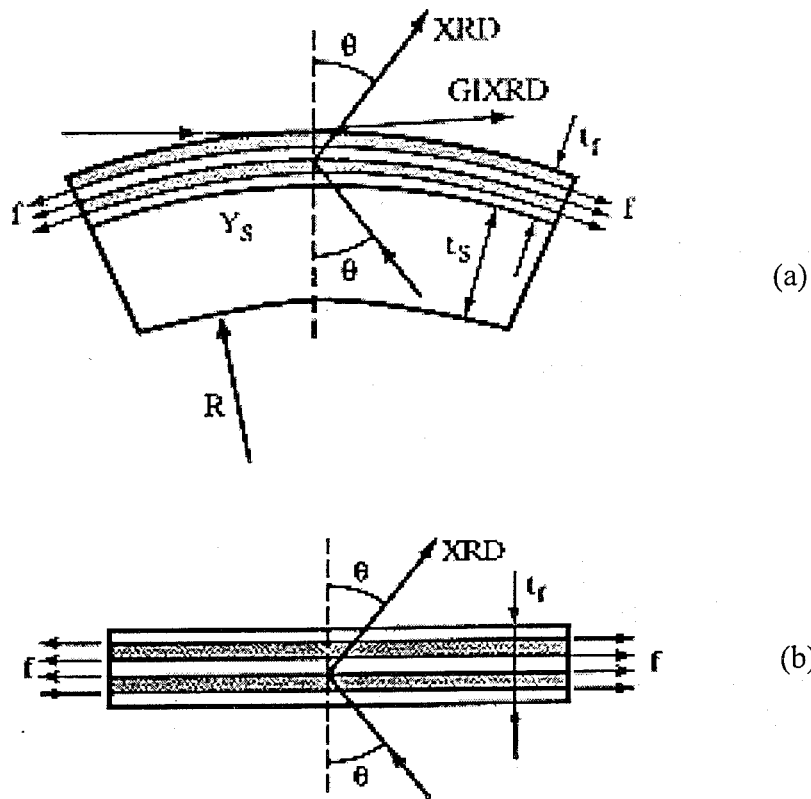
同样地，当 B 层沉积完成，A 层在 B 层上继续沉积时，B 表面消失，形成又一个 AB 界面，这时的应力非连续性可表示为：

$$\Delta_2(\sigma) = f_A - f_B + f_{AB} \quad (2.56)$$

界面应力是这两个数的平均值，可表示为：

$$f_{AB} = \frac{1}{2}[\Delta_1(\sigma) + \Delta_2(\sigma)] \quad (2.57)$$

通过以上分析可以看出，多层膜中的界面应力对于其最终应力的影响是很大的，但是由于界面结构的复杂性，要真正对其量化还是非常困难的。



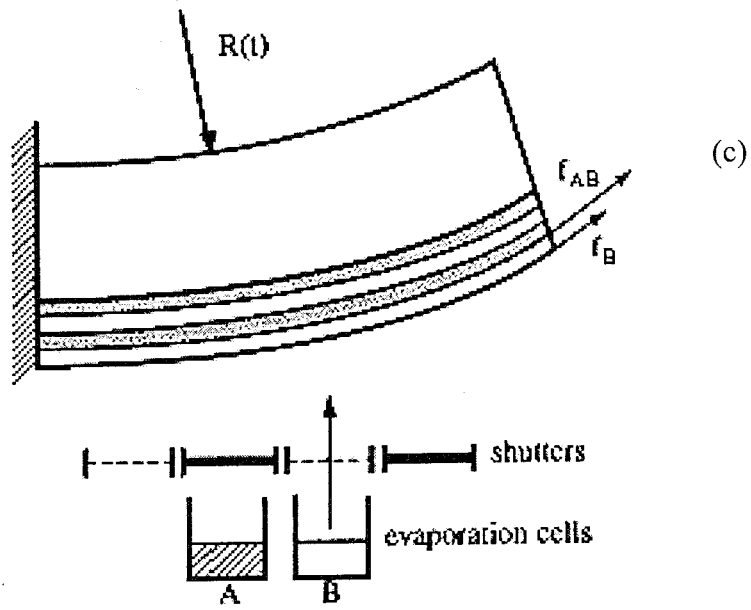


图 2-7 多层膜中界面应力的三种不同测试方法

3 样品制备工艺及测试方法

3.1 本文所用的薄膜制备方法

本文的实验样品制备主要采用了电子束蒸发、磁控溅射和双离子束溅射三种沉积工艺。

3.1.1 电子束蒸发

电子束蒸发技术是热蒸发的一种,它利用经过高压加速并聚焦的电子束来加热蒸发源,使之蒸发并沉积于基片表面形成薄膜,电子束蒸发系统通常采用图 3-1 所示的 E 型偏转电子枪,偏转电子枪由发射高速电子的电子枪和作圆周运动的均匀磁场组成。在电子枪中,电流通过螺旋灯丝,使其达到白炽状态后发射出电子,在屏蔽电极的反作用下,电子只能向阳极孔方向发射,形成电子束。电子束在电场作用下被加速进入均匀磁场,电子在此受到洛仑兹力作用而作圆周运动,调节磁场强度可控制电子束的偏转半径,使电子束准确的射到蒸发源中心表面上,当高速电子与蒸发源表面碰撞时放出能量,使蒸发材料熔融汽化,并沉积到基片表面形成所需膜层。图 3-2 所示为电子束蒸发沉积真空室装置示意图,样品制备过程中,将基片放在行星夹具上,夹具的旋转可有效的控制膜厚的均匀性。另外,膜厚控制方法采用 $1/4$ 波长光学控制法,其光路图如图 3-3 所示。电子束蒸发制备薄膜具有速度快、成本低的特点,但薄膜结构不是很致密,空隙多,容易受存放环境的影响,因此,其应力变化比较复杂多变。本文中大部分样品都是通过电子束蒸发方法制备而成。

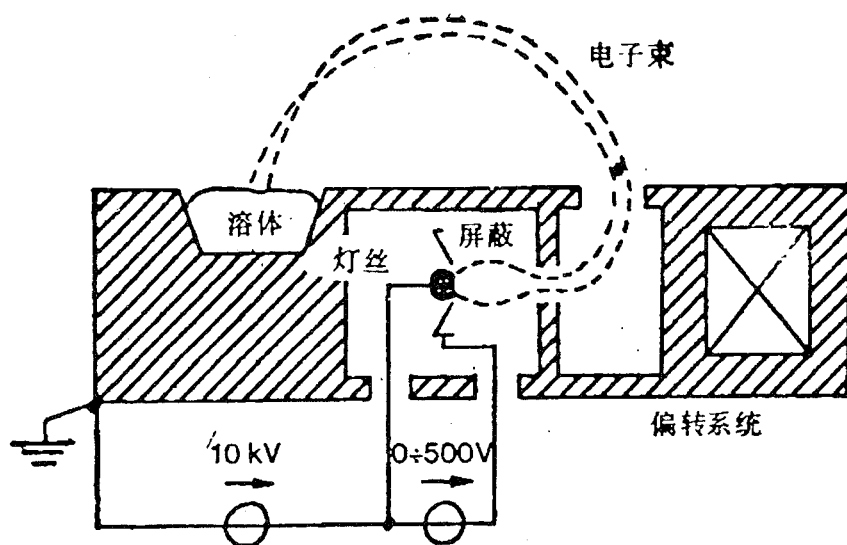


图 3-1 E形电子枪的结构

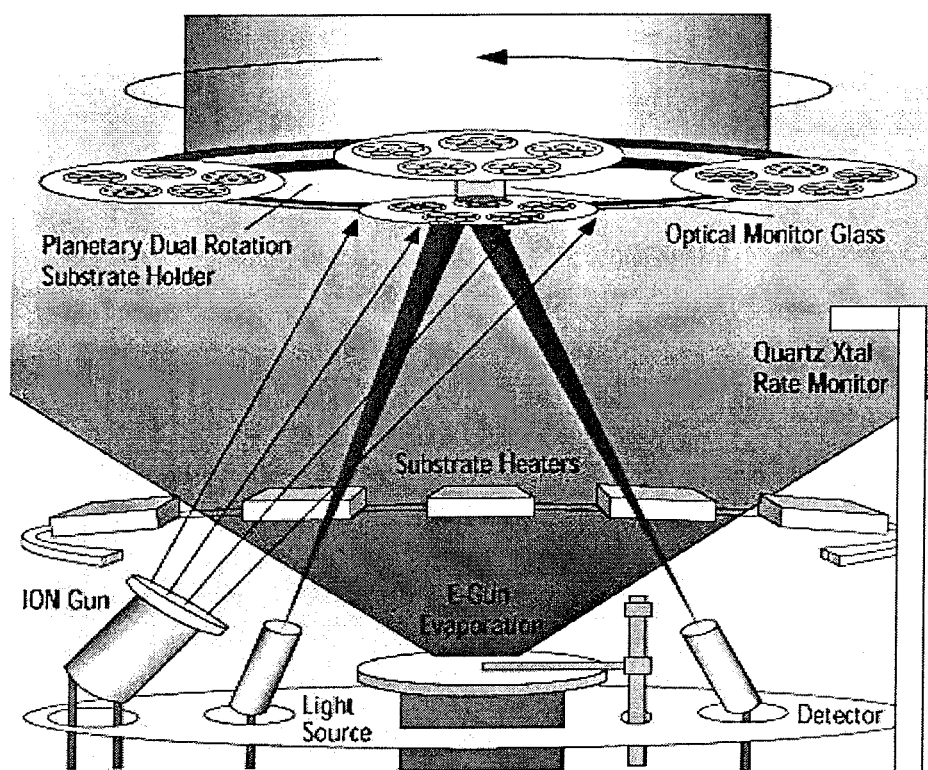


图 3-2 电子束蒸发沉积技术的装置示意图

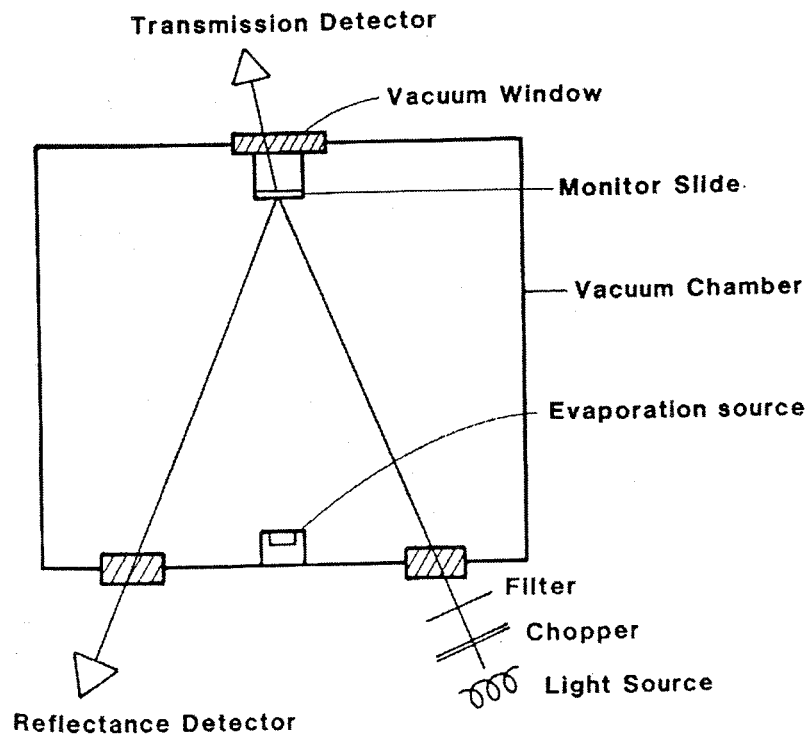


图 3-3 光学薄膜厚度监控光路图

3.1.2 离子束溅射

离子技术产生于航天技术。把这一原本用于航天的技术运用到光学薄膜领域的主要动力就是对低损耗光学薄膜的不断追求。1975年，以商业目的为制备光学薄膜而设计的离子源问世^[77]，1980年代，世界各国竞相掀起对离子源的研究热潮，各种离子源相继问世，如阴极溅射、三极溅射、等离子溅射、磁控溅射、双离子束溅射等。目前各种技术已经非常成熟。其工作原理如图 3-4所示，是通过动量传递的方式来制备薄膜。从图中可以看出，溅射过程分三个阶段：1) 离子源发射高能撞击离子；2) 被溅射的粒子（原子或分子）出射靶面；3) 被溅射的粒子沉积在基片上成膜。

溅射与热蒸发的根本区别在于，热蒸发是借助于焦耳热而蒸发，溅射则是通过靶原子的动量转换获得蒸发。因此溅射具有能量高的特点，一般比热蒸发的能量要高2个数量级。所以制备的薄膜致密、波长无漂移，光学稳定性好，而且与基片的附着力特别强。

图 3-5是双离子束溅射示意图。离子源 I 用于溅射，使靶材沉积于基片上；

离子源 II 用于辅助，使薄膜堆积更加致密，和基底结合的更牢。

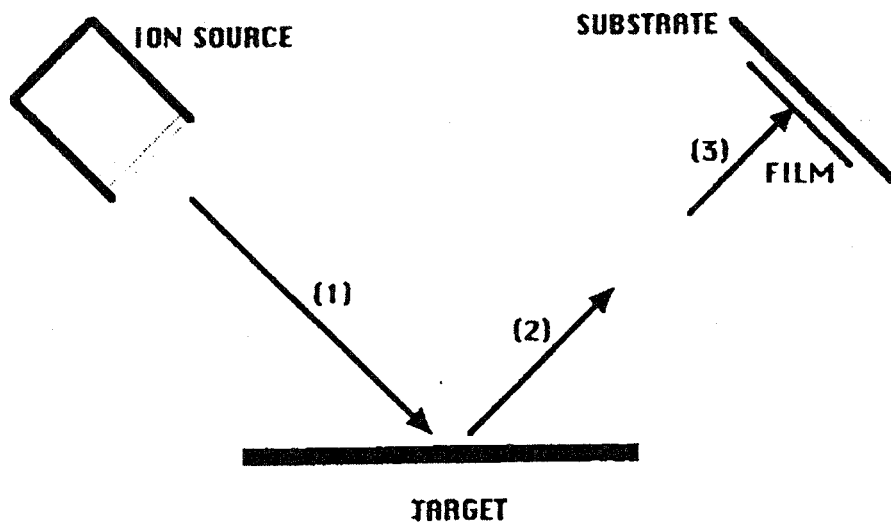


图 3-4 溅射的三个过程

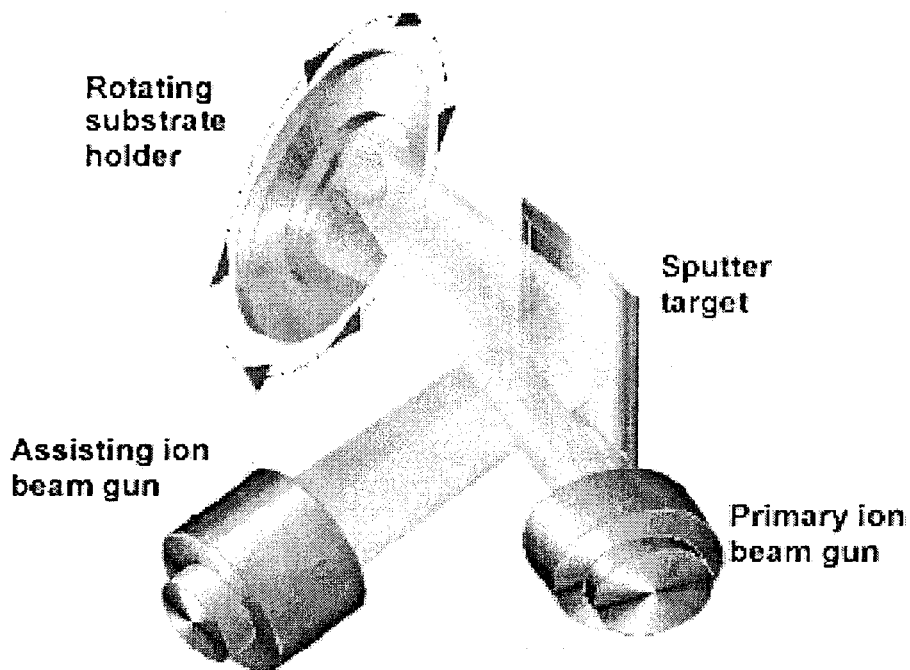


图 3-5 离子束溅射镀膜的示意图

3.2 本文所用的应力测试方法

薄膜中的应力可以通过对镀膜前后基片曲率半径的测量计算出来,本文分别采用光干涉法和 X 射线衍射方法对实验样品进行了宏观应力和微观应变的测量。

3.2.1 ZYGO 干涉仪测量薄膜应力

为了测试膜层的残余应力,利用前一章介绍的弹性理论,将薄膜应力 σ 用基底中心弯曲变化量表示为:

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{6(1-\gamma_s)t_f} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right) \quad (3.1)$$

式中 t_s 和 t_f 分别为基底和薄膜的厚度, E_s 和 γ_s 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。

这一公式假定应力为平面应力,材料具有等效的弹性特性,还假定膜层处于弹性状态,具有良好的附着力。

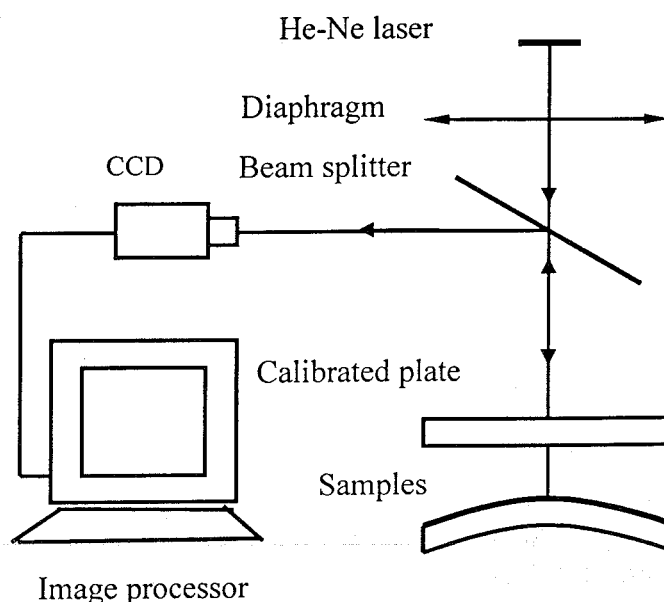


图 3-6 ZYGO Mark III-GPI 数字波面干涉仪光路图

因此为确定膜层残余内应力,利用干涉法测量了实验样品的基片弯曲量。图3-6所示为本文样品测试所用的 ZYGO 公司生产的 MarkIII-GPI 数字波面干涉仪测量原理图,通过干涉条纹的移动,可以计算出膜层中心曲率半径的变化量,从而计算出薄膜中的残余应力。该干涉仪的测量精度优于 $\lambda/50$ ($\lambda = 632.8nm$)。

膜层厚度由 NKD7000 光学常数测试仪测得,厚度测量精度优于 0.5%。

3.2.2 薄膜的结构及光学性能的检测方法

3.2.2.1 X 射线衍射分析

X 射线衍射技术是利用 X 射线在晶体非晶体中衍射与散射效应,进行物相的定性及定量分析、结构类型和不完整性分析的技术。X 射线物相分析是多种物相分析方法中最重要的一种,其鉴定物相的主要依据是物体的晶面距值,通常晶面距值不易受实验条件影响,所以 X 射线衍射物相分析在鉴定物相时相对比较可靠。X 射线物相分析的原理:任何结晶物质都有其特定的化学组成和结构参数(包括点阵类型、晶胞大小、晶胞中质点的数目及坐标等)。当 X 射线通过晶体时,产生特定的衍射图谱,对应一系列特定的面间距和相对强度值。其中晶面间距与晶胞形状及大小有关,相对强度与质点种类及位置有关。所以,任何一种结晶物质的晶面间距和相对强度是其晶体结构的必然反映。不同物质混在一起时,各自的衍射数据将同时出现,互不干扰的迭加在一起,因此,可根据各自的衍射数据来鉴定不同的物相^[60]。本文针对不同实验条件下,膜料的相结构及衍射峰相对强度的变化,从微结构的角度对应力的变化进行了解释。

当入射线与晶面之间的夹角 θ 满足 Bragg 方程 (3.2)时,衍射光束将得到干涉加强。

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = \lambda \quad (3.2)$$

d_{hkl} 为(hkl)晶面在法线方向的晶面间距, θ 也叫半衍射角, λ 为 X 射线的波长。

对于多晶的情况,根据衍射峰的半高宽还可以求出晶粒的大小,其值由式(3.3)给出^[61]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.3)$$

式中 k 为常数,大小为 0.9~1; β 为衍射峰的半高宽,单位为弧度,其大小为测量值 β_{exp} 中扣除 X 射线本身的宽度 β_x (用单晶硅标定),即

$$\beta^2 = \beta_{exp}^2 - \beta_x^2 \quad (3.4)$$

本文中所有样品的微结构测量均在日本理学电机株式会社生产的 Rigaku D/MAX-IIIC 全自动 X 射线衍射仪上完成的,该衍射仪的 X 射线为 $CuK\alpha$, 波长为 0.15406nm,功率为 3KW,测角精度为 0.01° ,该衍射仪对薄膜中应力的

测量正是基于以上原理,通过测量应力作用下晶面间距变化所引起的弹性应变来确定应力的的大小的。

3.2.2.2 原子力显微镜

原子力显微镜的工作原理就是将探针装在一弹性微悬臂的一端,微悬臂的另一端固定,当探针在样品表面扫描时,探针与样品表面原子间的排斥力会使得微悬臂轻微变形,这样,微悬臂的轻微变形就可以作为探针和样品间排斥力的直接量度。一束激光经微悬臂的背面反射到光电检测器,可以精确测量微悬臂的微小变形,这样就实现了通过检测样品与探针之间的原子排斥力来反映样品表面形貌和其它表面结构。图 3-7给出了原子力显微镜的工作原理图。

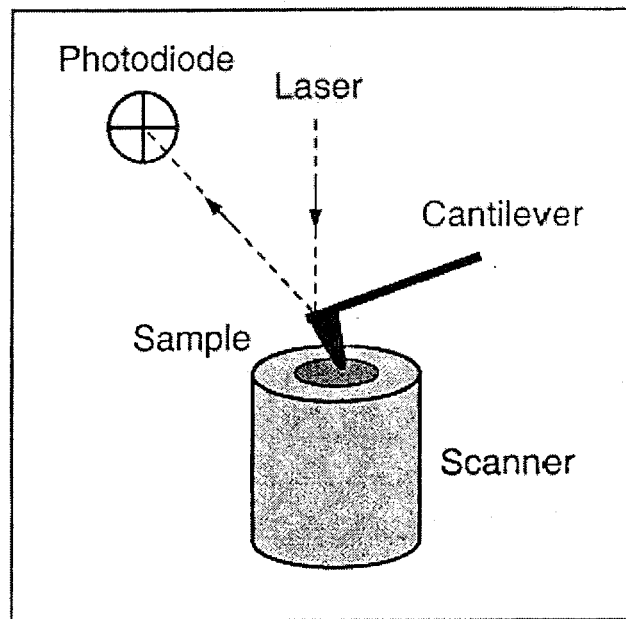


图 3-7 原子力显微镜(AFM)原理图

3.2.2.3 光学性能检测方法

检测薄膜的透过率设备为 Perkin Almer 生产的双光束分光光度仪 (UV-VIS-NIR Lambda 900), 它的可测量波长范围为 200~3000nm, 精度为 0.1% 左右。

薄膜的光学常数, 即 n , k , d 基本上决定了薄膜的透过率和反射率。同样可以从已知的透过率或反射率反演得到薄膜的光学常数, 本文中的部分折射率数据就是通过这种反演的方法计算的到的。

4 单层膜应力实验研究

4.1 引言

ZrO₂、SiO₂是常用的高、低折射率材料,但是由这两种材料组合沉积的多层膜常常因为应力问题而出现样品变形过大甚至脱落等现象,为了深入探讨这一问题的解决方法,本章对ZrO₂、SiO₂单层膜中的应力随沉积条件的改变的变化规律进行了研究,并从材料结构的角度对应力的成因及发展趋势进行了解释,为后面对其组合多层膜中的应力研究打下基础。

4.2 ZrO₂薄膜应力实验

ZrO₂薄膜因具有高折射率、从深紫外到中红外波段的低吸收及很高的脉冲激光破坏阈值等优良特性而被广泛应用于光学薄膜中,ZrO₂已成为相应波段中高功率激光薄膜最重要的高折射率材料^[62]。另外,ZrO₂薄膜具有很好的热稳定性、化学稳定性和机械特性,在气敏传感器^[63]、固体氧化物燃料电池、抗腐蚀和耐高温的光学和电化学器件制备等方面都有很广泛的应用。ZrO₂薄膜的制备方法很多^[64],有电子束蒸发^{[65][66]}、磁控溅射^{[67][68][69]}、离子束溅射^{[70][71]}、溶胶凝胶^[72]、电化学沉积^[73]等方法。由于ZrO₂在不同温度及压力下有不同的结构,常压下ZrO₂存在几种同素异构转变,当温度高于2370℃时,ZrO₂以正方相的形式存在;当温度在1170℃-2370℃之间时,以四方相的状态存在,温度低于1170℃时,ZrO₂以单斜相存在^[74]。这一特性对ZrO₂薄膜的力学性质,特别是应力的产生有很大影响。在不同的沉积工艺下生长的薄膜由于微结构的不同,二氧化锆薄膜力学性能也有很大的差异。为了控制ZrO₂薄膜中应力的发展,稳定其性能,M.Boulouz等对反应溅射法^[75]、Pengtao Gao等对溅射法^[76]、A.Mehner等对溶胶-凝胶法^[77]制备的ZrO₂薄膜中的应力特性进行了研究。但到目前为止,对电子束蒸发沉积ZrO₂薄膜应力特性的研究却鲜有报道。本文应用数字波面干涉仪、X射线衍射仪等方法对电子束蒸发ZrO₂薄膜的残余应力特性及微结构进行了检测,分析讨论了沉积温度、沉积速率等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。

4.2.1 样品制备

ZrO₂ 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, 基底材料为 $\phi 30 \times 4$ mm 的 BK7 玻璃片。所有镀膜过程本底真空度为 2.0×10^{-3} Pa, 充氧后真空度为 4.0×10^{-3} Pa。在对沉积温度因素对残余应力的影响进行研究时, 沉积速率为 0.6 nm/s, 真空室烘烤温度分别为 350°C、260°C、190°C、室温; 在对沉积速率因素对残余应力影响进行研究时, 烘烤温度为 260°C, 沉积速率分别为 0.2 nm/s、0.4 nm/s 和 0.6 nm/s。所有镀膜过程的控制波长为 550 nm, 膜厚在 540~590 nm 范围内。

镀膜前后用 ZYGO 公司生产的 MarkIII-GPI 数字波面干涉仪对基底的曲率半径的变化进行了测量, 薄膜中的应力由 Stoney 公式计算出。

另外, 用 X 射线衍射方法对不同沉积条件所制备样品的微结构进行了检测。衍射角度范围为 25°-80°, 测量步长为 0.02°。

用 NamoScopeIIIa 型原子力显微镜对 ZrO₂ 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。

4.2.2 实验结果与讨论

4.2.2.1 沉积温度对 ZrO₂ 薄膜残余应力及其它性质的影响

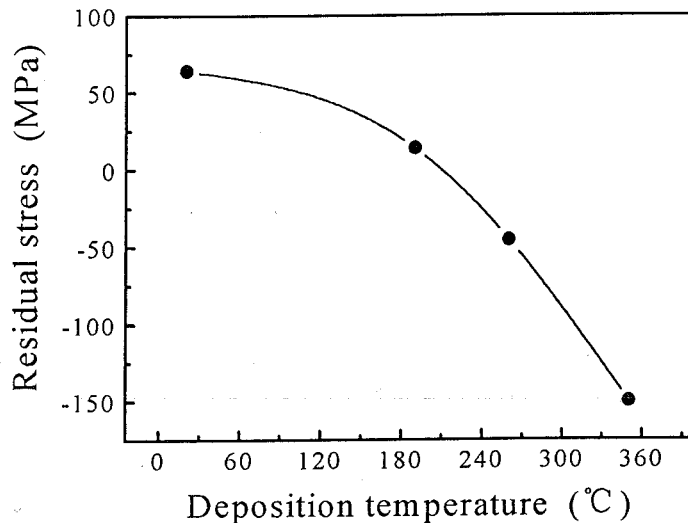


图 4-1 ZrO₂ 薄膜中残余应力随沉积温度的变化

当在不同温度下沉积 ZrO_2 薄膜时, 薄膜中最终残余应力与沉积温度的关系曲线如图 4-1所示。

从图 4-1可以看出, 在室温下沉积的 ZrO_2 薄膜中的残余应力为张应力, 其值为 64 MPa; 当沉积温度升高到 190°C 时, 应力值接近零; 温度进一步升高, 薄膜应力性质转变为压应力, 而且随着沉积温度升高, 压应力值增大, 温度为 350°C 时, 压应力值为 -150 MPa 。

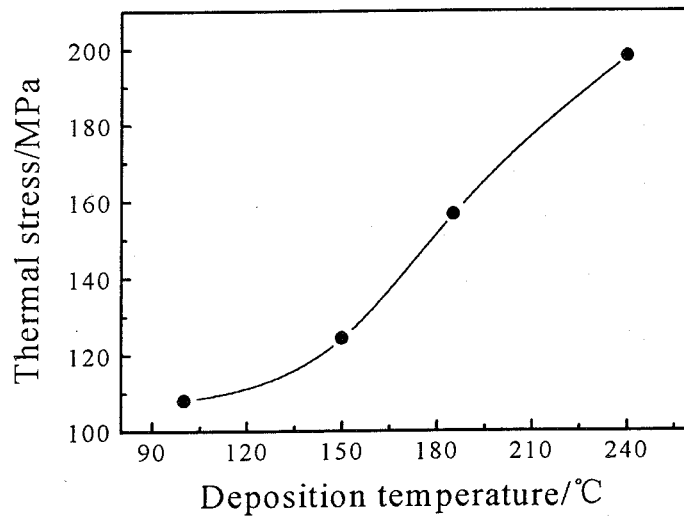


图 4-2 ZrO_2 薄膜热应力随沉积温度的变化曲线

样品测量是在常温下进行的, 不同沉积温度下所制备 ZrO_2 薄膜热应力值不同, 图 4-2所示为由热应力公式计算得到的热应力值与沉积温度的关系曲线, 因为薄膜的热膨胀系数 α_f ($10.2 \times 10^{-6}/\text{K}$) 高于基底热膨胀系数 α_s ($7.1 \times 10^{-6}/\text{K}$), 且测量温度 (T_0) 低于沉积温度 (T_1), 因此热应力为张应力, 而且随着温度升高而增大。

从图 4-1与图 4-2的对比中发现, ZrO_2 薄膜中残余应力与热应力的发展趋势随沉积温度的变化大相径庭, 说明在温度变化过程中, 热应力对薄膜残余应力的影响没有占主导地位, 决定残余应力发展趋势的是其它应力过程, 包括由薄膜本身结构决定的本征应力和薄膜沉积后的老化及吸附等因素引起的附加应力。为了对这一过程进行更为深入的研究, 用 X 射线衍射仪对 ZrO_2 薄膜的微结构变化进行了检测。表 4-1所列为晶面间距、衍射峰强度、晶粒尺寸与沉积温度的对应关系。图 4-3所示为不同沉积温度下, ZrO_2 薄膜的 XRD 谱。

表 4-1 不同温度下制备的 ZrO_2 薄膜样品的晶面间距、衍射峰强度及晶粒尺寸

沉积温度 ($^{\circ}C$)		190	260	350
晶面间距 (nm)	t(111)	0.2957	0.296	0.2963
	t(200)	0.255	0.256	0.257
衍射强度 (a.u.)	t(111)	616	535	476
	t(200)	400	446	446
晶粒尺寸 (nm)		11	11.2	14

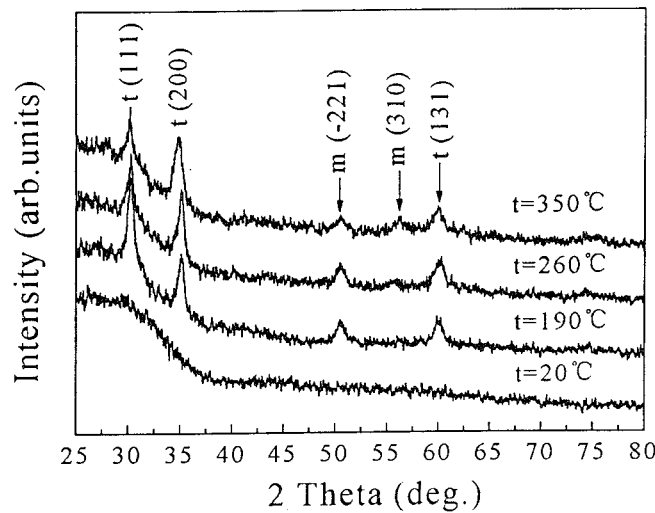


图 4-3 不同沉积温度下制备 ZrO_2 薄膜样品的 X 射线衍射图谱

由图 4-3 结合表 4-1 所给数据, 对 ZrO_2 薄膜微结构及残余应力随沉积温度的变化可做如下分析: 室温下制备的样品没有衍射峰出现, ZrO_2 薄膜结构为非晶态, 这时薄膜中的应力主要是沉积过程中基片受蒸发源辐射及沉积粒子所传递的热, 温度升高所引起热应力的贡献, 表现为张应力; 沉积温度为 $190^{\circ}C$ 时所制备 ZrO_2 薄膜样品已出现了明显的结晶现象, 晶相为四方相 (tetragonal) 与单斜晶相 (monoclinic) 的混合物, 单斜相的衍射峰不是很明显, 四方相明显占优势, 其中 t(111) 和 t(200) 晶向的衍射峰强度很高, 而且比较尖锐, 表明 ZrO_2 薄膜已经基本完成了从非晶态向四方相的转变, 平均晶粒尺寸为 $D=11$ nm; 沉积温度升高到 $260^{\circ}C$ 时制备的 ZrO_2 薄膜样品, t(111) 晶向衍射峰强度明显减弱, 而 t(200) 晶向的衍射峰强度有所增强, 平均晶粒尺寸 $D=11.2$ nm 有所增加, 说明随着温度升高, 薄膜的结晶程度不断增大。由 $350^{\circ}C$ 制备样品的衍射谱可以看

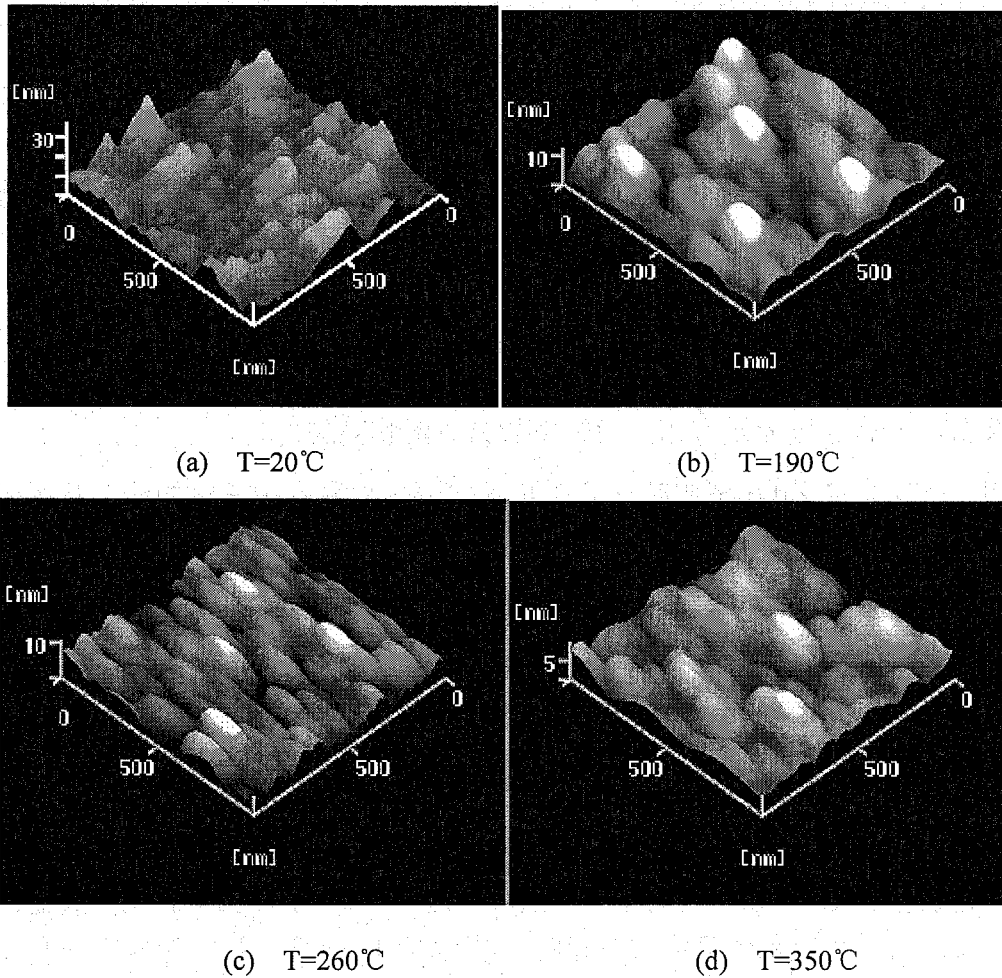


图 4-4 不同沉积温度下 ZrO_2 薄膜样品的表面形貌

出, $t(111)$ 和 $t(200)$ 晶向的衍射峰进一步降低, 同时有 $m(310)$ 晶向的衍射峰出现, 这时平均晶粒尺寸为 $D=14\text{nm}$ 。同时, 薄膜晶面间距随着温度升高而增大, 衍射峰处的衍射角相应减小, 也就是说, $t(111)$ 和 $t(200)$ 晶向的衍射峰随温度升高向左偏移。在 X 射线测量中, 所测晶面间距为平行于膜面的晶面之间的距离, 平行于膜面的压应力使得薄膜在垂直于膜面方向上发生膨胀, 因此晶面间距增大说明薄膜存在的残余应力为压应力性质。从以上分析可以看出薄膜中的残余应力是由薄膜结构的复杂变化引起的。图 4-4 所示为不同沉积温度下制备 ZrO_2 薄膜样品的原子力显微镜形貌。

(a) 为室温下沉积 ZrO_2 薄膜的表面形貌, 由图可以看出, 薄膜表面很粗糙, 峰谷值达 30nm , 没有晶粒出现。根据 XRD 分析, 室温下沉积 ZrO_2 薄膜没有结晶, 其结构为非晶结构。

(b) 所示为沉积温度 190℃ 条件下 ZrO_2 薄膜样品的表面形貌。薄膜表面已经出现了少量柱状晶，但晶粒分布并不均匀，还有非晶态 ZrO_2 存在。同时薄膜表面起伏减小为 10nm。结合 XRD 分析，这些尺寸较大的晶粒大部分为四方相晶粒。

(c) 所示为沉积温度 260℃ 条件下 ZrO_2 薄膜样品的表面形貌。大晶粒数量增多，分布趋于均匀，与 XRD 薄膜结晶度增强的结论一致。

(d) 所示为 350℃ 沉积条件下 ZrO_2 薄膜样品的表面形貌。柱状晶粒进一步增大，晶粒尺寸差别比较大，但整个膜面趋于平整，起伏只有 5nm。根据 XRD 分析，这时薄膜的结晶程度增强，同时有新的单斜晶相出现，晶粒尺寸较小，因此薄膜表面较大的晶粒为四方相，而较小的为单斜相晶粒。

图 4-5 所示为 ZrO_2 薄膜样品表面粗糙度随沉积温度的变化曲线。从图中可以看出，均方根粗糙度 (RMS)、算术平均粗糙度 (R_a) 和 X 射线衍射及表面形貌的观察结果有共同的突变情况。沉积温度为室温时，膜面凹凸不平，RMS 为 4.823nm， R_a 为 3.711nm；随沉积温度由室温升高到 190℃，表面粗糙度急剧减小，RMS 变为 1.404nm， R_a 变为 1.133nm，这之后膜面粗糙度的变化趋于平缓。粗糙度减小的原因是温度升高，使得沉积粒子能够进行充分的表面扩散，均匀地沉积。

图 4-6 所示为不同沉积温度下 ZrO_2 薄膜的透射光谱，通过对透射光谱的拟合得到的不同波长处折射率随沉积温度的变化曲线如图 4-7 所示。当沉积温度由室温升高到 350℃，薄膜在 550nm 波长处的折射率由 1.91 升高到 2.0。薄膜折射率的升高是由于其堆积密度增大引起的，结合 XRD 分析、晶粒平均尺寸及表面形貌的变化可以看出，随沉积温度升高，结晶程度增强，晶粒平均尺寸增大，意味着空位等缺陷减少，薄膜更加致密。因此折射率的变化是由薄膜结构改变引起的。另外，从曲线的发展逐渐趋于平缓可以看出，当沉积温度超过一定值时，折射率有下降的可能。

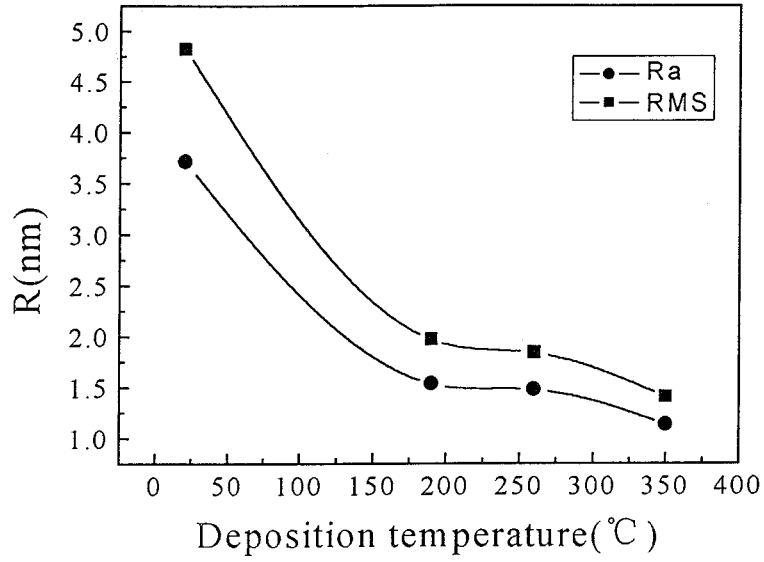


图 4-5 ZrO₂ 薄膜表面粗糙度随沉积温度的变化曲线

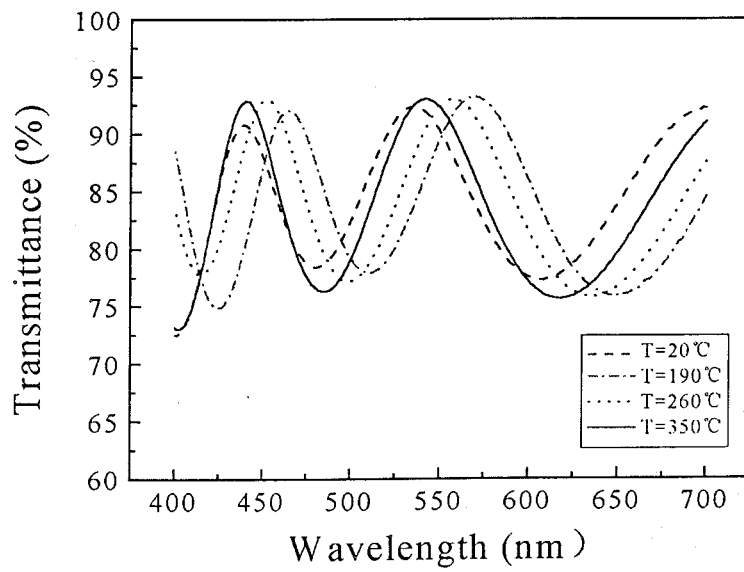


图 4-6 ZrO₂ 薄膜透过率光谱随沉积温度及波长的变化

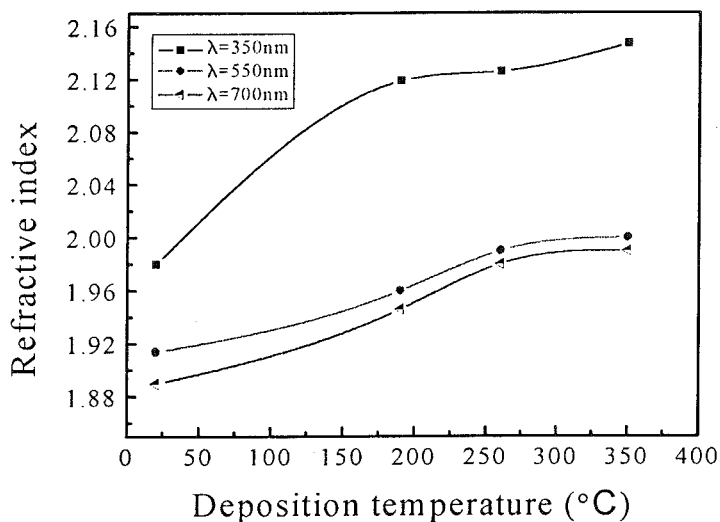


图 4-7 ZrO₂ 薄膜折射率随沉积温度的变化曲线

4.2.2.2 沉积速率对 ZrO₂ 薄膜残余应力的影响

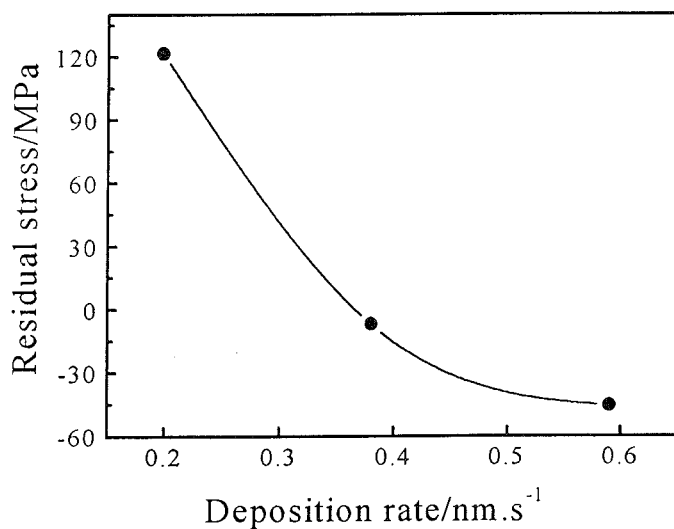


图 4-8 残余应力随沉积温度的变化曲线

ZrO₂ 薄膜残余应力随沉积速率的变化如图 4-8所示。由图可以看出，在沉积温度及其它条件相同的情况下，速率为 0.2nm/s 时，残余应力为张应力性质，其值为 122 MPa；随着沉积速率升高张应力值不断减小，当速率为 0.4nm/s 左右时，

应力值接近零；当沉积速率进一步增大到 0.6nm/s 时，残余应力变为压应力，其值为-46MPa。

图 4-9所示为不同沉积速率下 ZrO_2 薄膜的 X 射线衍射谱，表 4-2所列为晶粒尺寸及衍射峰强度与沉积速率的关系。由图 4-9结合表 4-2数据可以看出，沉积速率较低时，虽有衍射峰，但强度较低，说明薄膜只是部分转变为四方相和单斜相，大部分处于非晶态，残余应力主要是热应力的贡献；随着沉积速率的升高，单位时间内到达基片表面的沉积粒子增多，薄膜成核速率增大， $t(111)$ 和 $t(200)$ 晶向的衍射峰变得尖锐，强度也有很大升高，并有新的衍射峰出现，说明薄膜的结晶度增强；同时因为沉积速率升高，沉积粒子的能流密度增大，使得基底温度升高，沉积粒子的表面活动能力较强，能够进行较充分的扩散^[6]，因此形成的晶粒尺寸变大，平均为 $D=11.4nm$ ，减少了晶界及缺陷，使张应力得到松弛，应力值接近零；当沉积速率进一步增大到 0.6nm/s 时， $t(111)$ 和 $t(200)$ 晶向衍射峰强度继续增强，晶粒平均尺寸稍有减小，约为 $D=11.2nm$ ，说明随着沉积速率增大，表面粒子成核速率升高，但因为单位时间内到达表面的粒子数增多，没有充分的时间进行表面扩散^[78]，便就地沉积，使得晶粒尺寸减小，晶粒比表面积增大^{[79][80]}，表现出压应力。

表 4-2 不同沉积速率下 ZrO_2 薄膜样品的衍射峰强度与晶粒尺寸

Deposition rate/nm.s ⁻¹		0.2	0.4	0.6
Diffraction intensity/(a.u.)	T(111)	487	535	561
	T(200)	380	446	473
	M(-221)	231	225	234
Crystallite size/nm		9	11.4	11.2

图 4-10为不同沉积速率下 ZrO_2 薄膜的原子力显微镜形貌照片，通过这一照片可以比较直观的看出沉积速率对薄膜表面结构的影响。当沉积速率为 0.2nm/s 时，薄膜表面比较粗糙，没有明显的晶粒出现，大部分以非晶状态存在，上面也提到，这主要是因为沉积速率低时，沉积粒子能量密度较小，在膜面的迁移率较低，因此不能充分的结晶；当沉积速率升高到 0.4nm/s 时，结晶趋势逐渐明显，表面已有明显的晶粒出现，说明结晶程度在增强；当沉积速率达到 0.6nm/s 时，晶化程度已经非常明显，而且晶粒的排列致密、均匀，这主要是因为，沉积速率增大使膜面的能量密度增大，基底温度升高，粒子迁移率增大，结晶更加充分。

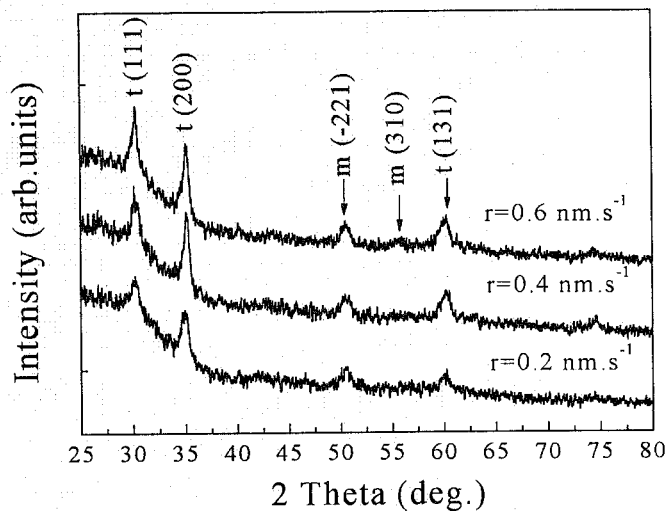
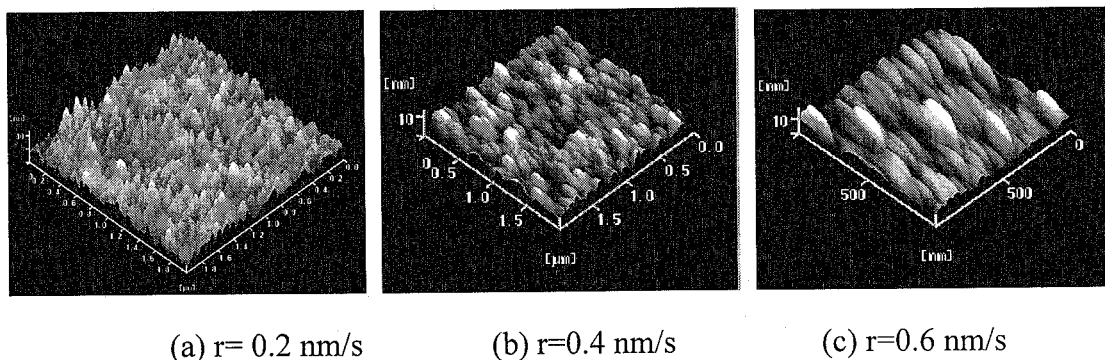


图 4-9 ZrO_2 薄膜样品在不同沉积速率下的 X 射线衍射图谱



(a) $r=0.2 \text{ nm/s}$

(b) $r=0.4 \text{ nm/s}$

(c) $r=0.6 \text{ nm/s}$

图 4-10 不同沉积速率下 ZrO_2 薄膜的表面形貌

4.3 退火对 ZrO_2 薄膜应力及结构的影响

由于 ZrO_2 薄膜结构的复杂性，要改善其中的应力状态，除了选择合适的工艺参数之外，还可以通过沉积之后的退火方式。因此，对不同温度下沉积的 ZrO_2 薄膜进行了热退火，初步探讨了退火温度对 ZrO_2 薄膜残余应力及微结构的影响及两者之间的对应关系。这对于 ZrO_2 薄膜性能的改善具有十分重要的意义。

4.3.1 样品退火条件

ZrO₂ 薄膜的退火是针对以上不同沉积温度下制备的样品进行的, 退火方法是将样品放入烘箱, 以 5°C/分的速度加热到相应退火温度, 保温 1 小时, 然后随炉冷却到室温。所选退火温度分别为 200°C、300°C、400°C。

4.3.2 实验结果与讨论

表 4-3给出了退火前后所有 ZrO₂ 薄膜样品的应力变化数据, 由表中所给数据可以看出, 室温沉积的薄膜样品, 退火之前应力性质为张应力, 退火之后全部变为压应力, 而在较高温度下沉积的薄膜样品中的应力却表现出了相反的变化趋势, 190°C沉积的薄膜样品, 其中的应力为接近零应力或较小的张应力, 退火之后张应力变大; 260°C和 350°C沉积样品退火之后, 压应力变为张应力在退火之前无论是张应力还是压应力, 退火之后都变为张应力。这种应力的变化趋势与其结构的变化是密切相关的, 下面分别加以分析。

表 4-3 ZrO₂ 薄膜退火前后应力的变化

残余应力 (MPa)								
沉积温度	室温		190°C		260°C		350°C	
退火温度	沉积应力	退火应力	沉积应力	退火应力	沉积应力	退火应力	沉积应力	退火应力
200°C	113	-205	24	113	-72	61	-211	200
300°C	85	-49	18	45	-44	57	-247	66.5
400°C	64	-240	0	247	-18	34	-147	38

图 4-11为室温沉积样品在退火前后的 X 射线衍射谱, 由图可以看出, 随着退火温度的升高, ZrO₂ 薄膜的结构发生了明显的改变。退火之前, 室温下沉积的 ZrO₂ 薄膜为非晶状态, 200°C退火之后依然没有衍射峰出现, 但是在 30° 衍射角附近谱线的衍射强度明显增大, 表明 ZrO₂ 薄膜已经出现了结晶的趋势。随着退火温度进一步升高到 300°C, 在衍射角 28° 和 31° 左右的位置, 出现了比较微弱的衍射峰, 经与标准卡对照, 发现这三个衍射峰分别来自 ZrO₂ 单斜相的 (111) 和(111)晶向; 400°C退火时, 又在 30° 和 35° 附近分出现了四方相(111)和(200)晶向尖锐的衍射峰, 说明随着退火温度的升高, ZrO₂ 薄膜的结晶程度明显增强。这一结构演变不同于文献报道^{[81][82]}的 ZrO₂ 薄膜的结构转变规律, 说明在不同的处理条件下, ZrO₂ 薄膜的结构转变及相转变具有不同的发展趋势。

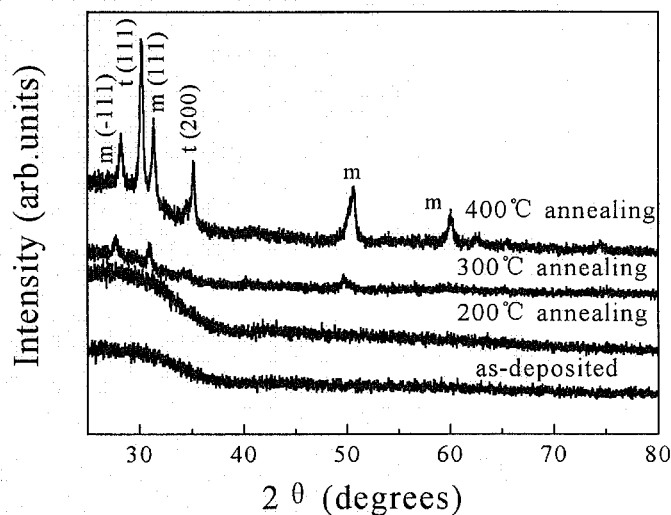


图 4-11 室温沉积 ZrO_2 薄膜样品退火前后的 X 射线衍射谱

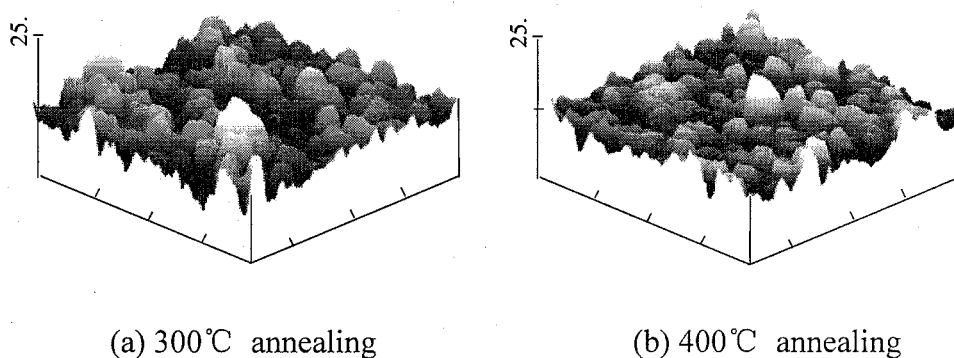
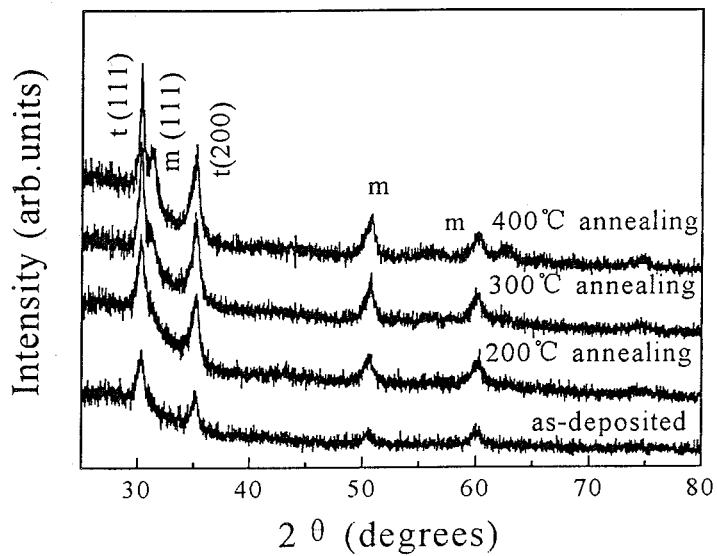
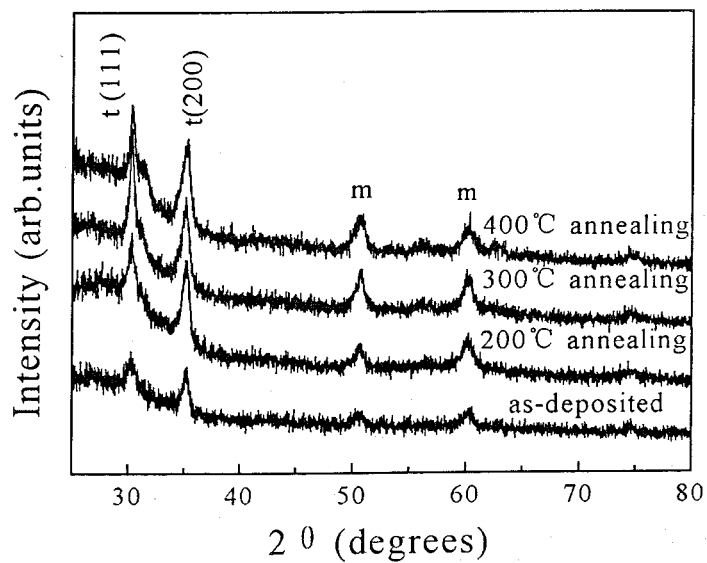


图 4-12 不同退火温度下 ZrO_2 薄膜的表面形貌

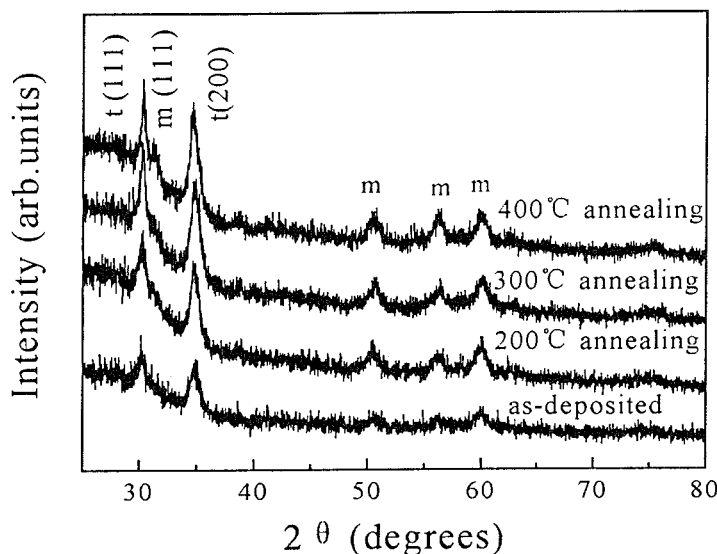
图 4-12 分别为室温沉积 ZrO_2 薄膜样品在 300°C 和 400°C 退火后的表面形貌，由图我们可以得到薄膜表面粗糙情况的一些定性信息，退火之前，薄膜样品的均方根粗糙度为 4.823nm ，而 300°C 退火之后变为 3.751nm ， 400°C 退火之后变为 3.376nm 。薄膜表面粗糙度在退火前后的差异可以归因于薄膜中的粒子被热激活后，从能量较高的位置（比如表面的尖峰或晶界）扩散或迁移能量较低的位置（比如表面的凹谷或空位），这一过程使得薄膜表面更光滑，而结构更加致密沉积在硅基底上的多晶铝膜在退火后也具有相似的热退火扩散机制^[83]。同时，退火温度由 300°C 升高到 400°C ，原子力显微镜所测得的晶粒尺寸也由 380nm 增大到 433nm ，这与 X 射线所测得的结果是一致的。



(a) 190°C沉积样品退火



(b) 260°C沉积样品退火



(c) 350°C沉积样品退火

图 4-13 不同温度下沉积样品退火前后的 X 射线衍射图谱

图 4-13所示分别为 190°C、260°C、350°C下沉积样品不同温度退火后的 X 射线衍射图谱，不同温度下沉积的样品具有相似的结晶趋势。200°C退火后，薄膜中各衍射峰的强度有所增强，350°C沉积样品在 55° 衍射角附近出现了新的微弱的衍射峰；300°C退火后，各样品除了各衍射峰强度有所增强之外，在 31° 衍射角附近出现了单斜相微弱的衍射峰；当退火温度升高到 400°C，衍射峰 t(111) 的强度有了明显增强。这一现象可以用热动力学理论进行解释，从能量的观点来看，就是说，ZrO₂ 薄膜正的吉布斯自由能在 400°C退火范围内保持不变^[84]。综合来看，非晶 ZrO₂ 薄膜在退火之后单斜相的含量要多于较高温度下沉积的多晶 ZrO₂ 薄膜，这一结果与 N. K. Huang^[85]的结果是一致的，这种结构转变上的不同趋势可能就是最终的残余应力表现出相反发展趋势的原因。

表 4-4列出了退火前后薄膜晶粒尺寸的变化，不论是 190°C、260°C还是 350°C沉积的样品，在退火之后晶粒尺寸都有所增大，而且随着退火温度的升高，晶粒也有增大的趋势，这与 X 射线衍射所测的结构变化趋势是一致的。

表 4-5给出了退火前后薄膜晶面间距的变化，退火前后薄膜晶面间距有明显减小，但随着退火温度的升高，晶面间距的变化不是很明显，这一现象跟应力向张应力演变的变化趋势是对应的。

表 4-4 退火前后 ZrO_2 薄膜的晶粒尺寸变化

晶粒尺寸 (nm)				
沉积温度		190℃	260℃	350℃
沉积后样品晶粒尺寸		9.7	10.2	11.2
退火温度	200℃	15.2	14.6	11.4
	300℃	15.2	15.7	11.6
	400℃	15.3	16.0	12.0

表 4-5 退火前后 ZrO_2 薄膜晶面间距的变化

晶面间距 (nm)				
沉积温度		190℃	260℃	350℃
沉积后样品晶面间距		0.255	0.2555	0.257
退火温度	200℃	0.1341	0.1344	0.135
	300℃	0.1340	0.1340	0.1350
	400℃	0.1339	0.13	0.1348

4.4 SiO_2 薄膜应力实验研究

4.4.1 引言

SiO_2 在电子领域及光学薄膜中有非常广泛的应用。在过去的 20 年里, 由许多文献报道了由化学气相沉积^{[86][87]}、热氧化^[88]、射频磁控溅射^[89]及等离子体增强化学气相沉积^[90]等方法所制备 SiO_2 薄膜的应力数据。这些研究结果表明, 沉积条件及沉积后的存放条件对薄膜结构有很大影响, 从而影响了薄膜的力学、光学及其它性质。一般来说, 沉积过程的工艺条件、微观结构及存放环境对薄膜性质的影响是相互联系的^{[91][92]}。比如说, 沉积过程中为了减小薄膜的光学吸收, 需要较高的氧分压, 而氧分压太高又会导致沉积薄膜的微观结构非常疏松, 这种疏松的微观结构使得薄膜在存放过程中容易吸湿, 这反过来又影响了薄膜的力学及光学等性质。因此, 对薄膜性质及沉积条件要做综合考虑。蒸发沉积的薄膜因为生长时沉积粒子动能相对来说较低, 而基底温度也不是很高, 因此易形成多孔

结构。存放在大气环境中时孔洞易吸附水分子，这种吸附作用，使孔洞的指数变为水分的指数，使得薄膜的平均指数升高，引起了薄膜中应力的明显变化。基于以上的思想，本文就不同沉积参数对电子束蒸发沉积 SiO_2 光学薄膜中残余应力及其它性质的影响进行了研究，同时对样品中应力的稳定性与存放时间的关系也做了分析。讨论了存放时间对应力的影响以确定出水分子吸收在 SiO_2 薄膜应力水平变化中所起的作用。本文的最终目的是为了确定使得 SiO_2 薄膜中应力为零或者能够使应力控制在与其搭配的材料相平衡水平的工艺过程。

4.4.2 样品制备

SiO_2 薄膜样品是在 ZZSX-800F 型真空物理气相沉积镀膜系统中用电子束蒸发方法沉积而成，基底材料为 $\phi 30 \times 4$ mm 的 BK7 玻璃片。在对沉积温度因素对残余应力的影响进行研究时，本底真空度为 2.0×10^{-3} Pa，氧分压为 4.0×10^{-3} Pa，所选沉积温度分别为 190°C 、 260°C 、 350°C ；在对氧分压因素对残余应力的影响进行研究时，本底真空度为 2.5×10^{-3} Pa，沉积温度为 400°C ，氧分压分别为 3.0×10^{-3} Pa、 5.0×10^{-3} Pa、 9.0×10^{-3} Pa、 13.0×10^{-3} Pa。沉积完成后，将样品放在干燥的室温环境中进行储存，并每隔一定时间对基底的曲率半径进行测量，观察薄膜应力随时效时间的变化。

4.4.3 结果与讨论

4.4.3.1 沉积参数对 SiO_2 薄膜残余应力的影响

图 4-14、图 4-15 所示分别为不同沉积温度及氧分压下沉积 SiO_2 薄膜中残余应力、热应力的变化规律，在实验过程中，为了尽量减小其它因素对薄膜中残余应力的影响，沉积完成后，立即在大气中对其中的残余应力进行了测量。由图可以看出，在不同沉积温度下沉积的 SiO_2 薄膜中的应力为压应力，且压应力随着沉积温度的升高，由 190°C 时的 -156 MPa 升高到 350°C 时的 -289 MPa；而在氧分压升高的过程中，残余应力由 3.0×10^{-3} Pa 时的 -223.5 MPa 减小为 9.0×10^{-3} Pa 时的 -81.9 MPa，当氧分压升高到 13.0×10^{-3} Pa 时，残余应力由压应力变为张应力，其值为 20.4 MPa。由于 SiO_2 本身的热膨胀系数 ($0.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 比玻璃基底的热膨胀系数 ($7.1 \times 10^{-6} / \text{K}$) 小的多，而沉积时的温度又高于室温，根据热应力计算公式，热应力性质为压应力，且随着沉积温度的升高而增大。从图 4-14 还可以看出，热应力值大于残余应力值，而残余应力为内应力与热应力共同作用的结果，因此，内应力为张应力性质且随着沉积温度升高及氧分压的减小而增大。内应力主要是指薄膜生长过程中形成的，在热蒸发或电子束蒸发或其它镀膜过程中，由于沉积粒子本身温度很高，当到达相对较低的沉积表面时，粒子会在短时

间内与基底温度达到一致，因此会发生收缩，但是这种收缩由于附着力的存在而被束缚，从而产生张应力，Kuroda 与 Clyne 称这种力为淬火应力^[93]，因此，SiO₂ 薄膜中的最终残余应力主要是淬火应力与热应力共同作用的结果。

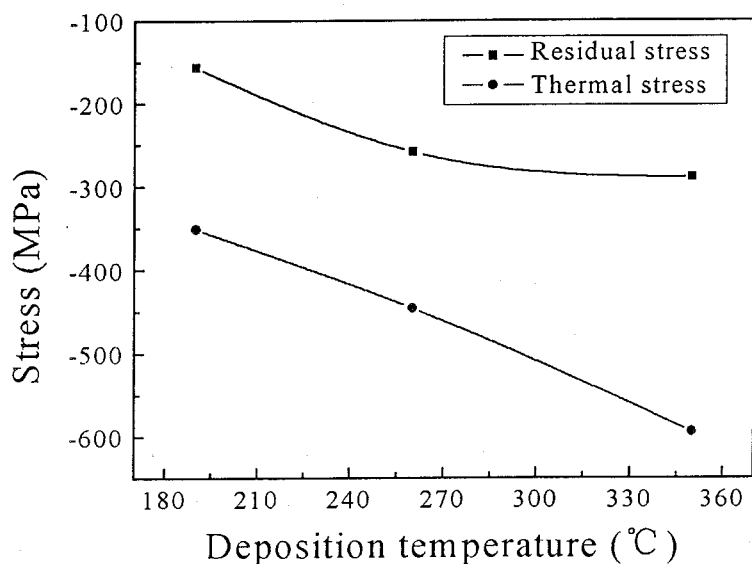


图 4-14 不同沉积温度下 SiO₂ 薄膜中残余应力的变化曲线

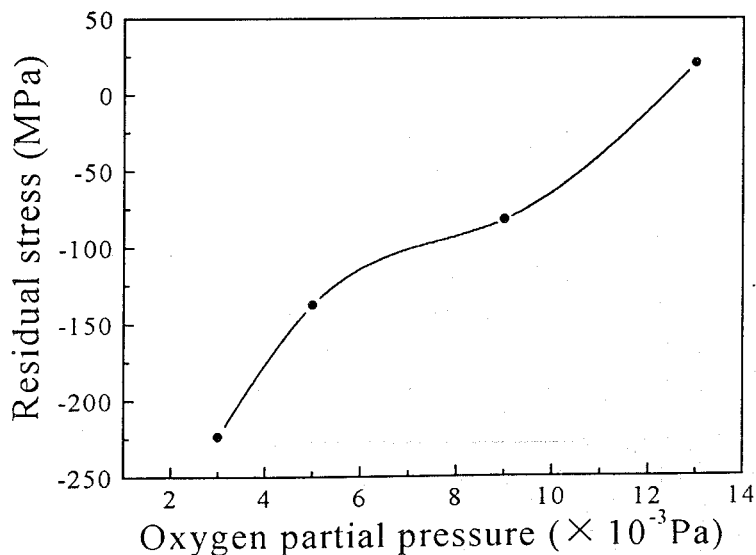


图 4-15 不同氧分压下 SiO₂ 薄膜中残余应力的变化曲线

为了进一步考察应力的变化与薄膜结构的关系,对薄膜的折射率变化进行了测量,如图 4-16、图 4-17所示。由图可以看出, SiO₂ 薄膜在不同波长处的折射率随沉积温度的增大而增大,随氧分压的增大而减小。薄膜的折射率反映了其堆积密度的大小,因此,随着沉积温度的升高及氧分压的减小,薄膜的堆积密度是逐渐增大的。

物理气相沉积技术中,薄膜堆积密度的影响因素很多,已有许多文献^{[94][95][96][97]}提出了各种理论模型来推断薄膜的微观结构及物理性质。对于蒸发薄膜来说,沉积粒子的动能及生长薄膜的热能与其堆积密度关系更为密切。当沉积粒子在生长表面的迁移率较小时,容易生成疏松多孔的薄膜结构^[98],沉积温度越高、入射粒子的动能越大,所沉积薄膜的堆积密度越高,其微观结构排列越紧密。因此, SiO₂ 薄膜堆积密度随沉积温度的升高而增大这一现象,可以在这些模型的基础上,解释为基底温度的升高或降低增大或减小了入射粒子的表面迁移率,从而改变了薄膜的堆积密度。蒸发粒子在从蒸发源到薄膜沉积表面的过程中,其动能会因为与真空室内的气体分子碰撞而减小,根据 Westwood^[99]推导的方程,沉积粒子的能量可由蒸发源温度、材料及真空室内的氧分压及蒸发源到沉积表面的距离估算出来。当氧分压很低时 (3.0×10^{-3} Pa),沉积粒子从蒸发源到沉积表面过程中,与气体分子的碰撞较少,能耗很少,沉积所得到的薄膜比较致密。而当氧分压较高时 (13.0×10^{-3} Pa),结果正好相反,这时得到的薄膜疏松多孔。这一结构变化与残余应力的变化趋势是一致的。

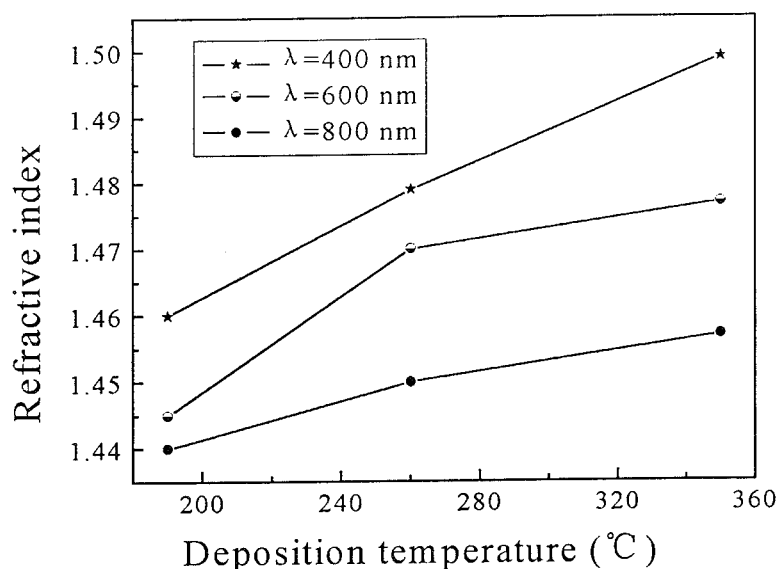


图 4-16 SiO₂ 薄膜不同波长处的折射率随沉积温度的变化曲线

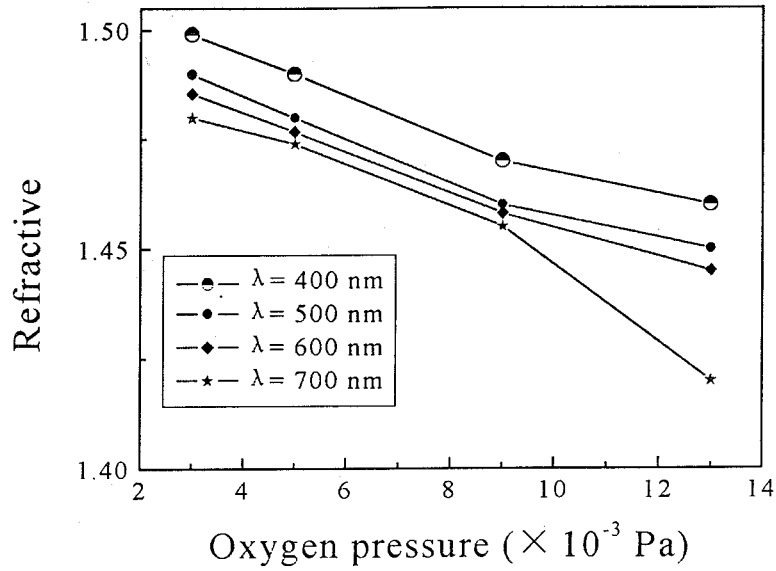


图 4-17 SiO₂ 薄膜不同波长处的折射率随氧分压的变化曲线

4.4.3.2 时效时间对 SiO₂ 薄膜中残余应力的影响

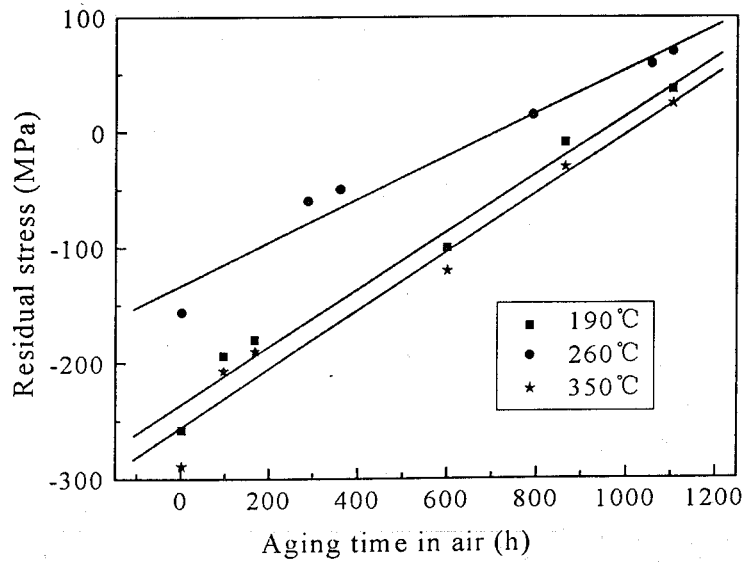


图 4-18 不同温度下沉积的 SiO₂ 薄膜中的残余应力与时效时间的关系曲线
对不同沉积温度、氧分压下制备的 SiO₂ 薄膜样品中残余应力随在大气中存

放时间的变化进行了测量,如图 4-18、图 4-19所示。结果发现,随着存放时间的延长,所有薄膜样品中的应力发生了缓慢而有规律的变化,表现出了由压应力向张应力演变的趋势。

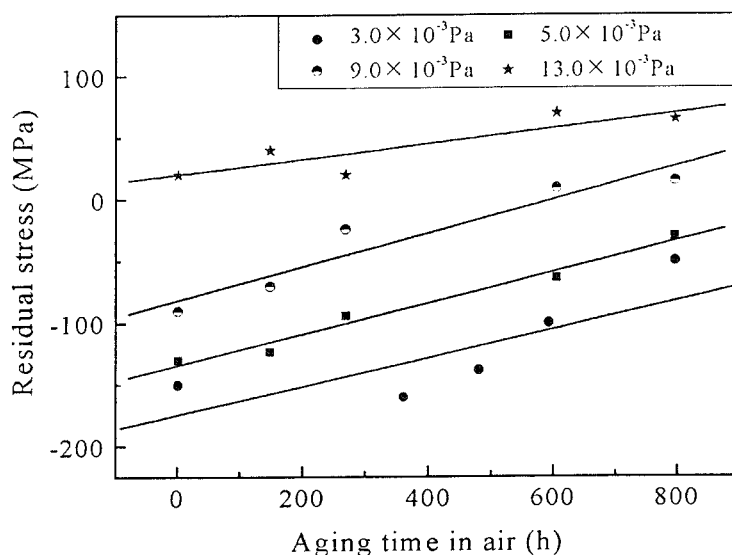


图 4-19 不同氧分压下沉积的 SiO₂ 薄膜中残余应力与时效时间的关系曲线

对于蒸发沉积薄膜来说,由于其结构相对来说比较疏松,因此在真空室内沉积完毕转移到大气中并在其中进行存放的过程中,会吸收空气中的水分子,从而影响了薄膜力学的稳定性。因为存放环境的湿度、温度、气压及空气的流动都会影响薄膜对水分的吸收,从而改变其中的应力。H. Leplan 及 Y. Pauleau^[100]等在对 SiO₂ 薄膜在空气中的应力演变的动态分析中指出,应力从压应力向张应力的转化趋势是由 SiO₂ 与吸附的水分子发生了复杂的化学反应,生成了 H₄SiO₄ 或 H₈Si₄O₁₂, 引起了薄膜结构发生了变化的缘故。一般来说,非晶及多孔结构薄膜中的张应力的产生也可以归因于孔表面原子与其临近原子之间间距的增大,这种原子间距的增大使两邻近原子之间产生了吸引力,这种受限的间距尺寸变化使薄膜表现出张应力。因此, SiO₂ 薄膜中应力的演变过程可以看做是以上多种因素共同作用的结果。

4.4.3.3 沉积参数对 SiO₂ 薄膜表面形貌的影响

图 4-20所示为不同氧分压下沉积 SiO₂ 薄膜的原子力显微镜照片(氧分压为 13.0 × 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 μm。

表 4-6给出了相应的粗糙度及晶粒尺寸数据。从图 4-20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。氧分压为 3.0 × 10⁻³ Pa

(图 4-20(a))条件下沉积 SiO_2 薄膜样品的表面形貌, 其峰谷差值为 8 nm, 平均粗糙度 R_a 为 4.5Å , 均方根粗糙度 RMS 为 5.87Å , 平均颗粒尺寸为 59nm ; 当氧分压升高到 $5.0 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 时 (图 4-20 (b)), 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 ($R_a=6.7\text{Å}$, $RMS=8.7\text{Å}$), 平均颗粒尺寸减小为 56.9 nm ; 氧分压进一步增大为 $9.0 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 时(图 4-20(c)), 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。从图 4-21所给出的不同沉积温度下的 SiO_2 薄膜的表面形貌同样可以看出随着沉积温度的升高, 薄膜表面变得越发平整, 紧密。

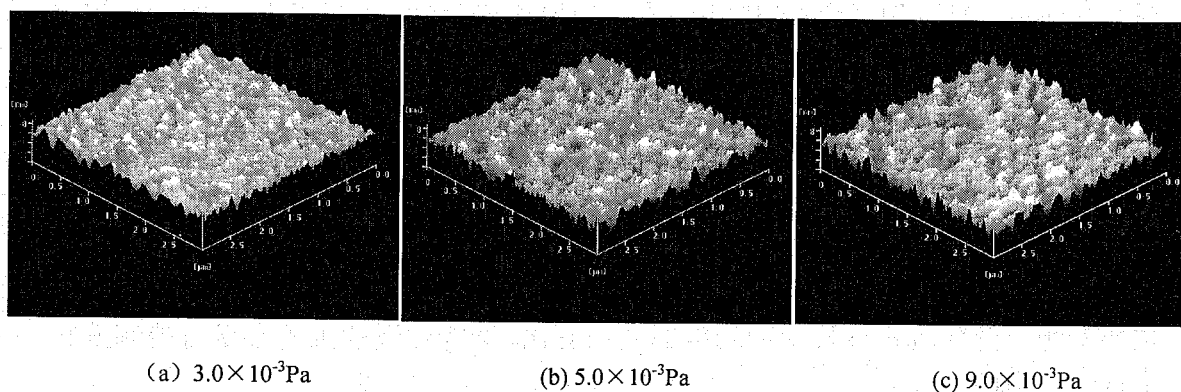
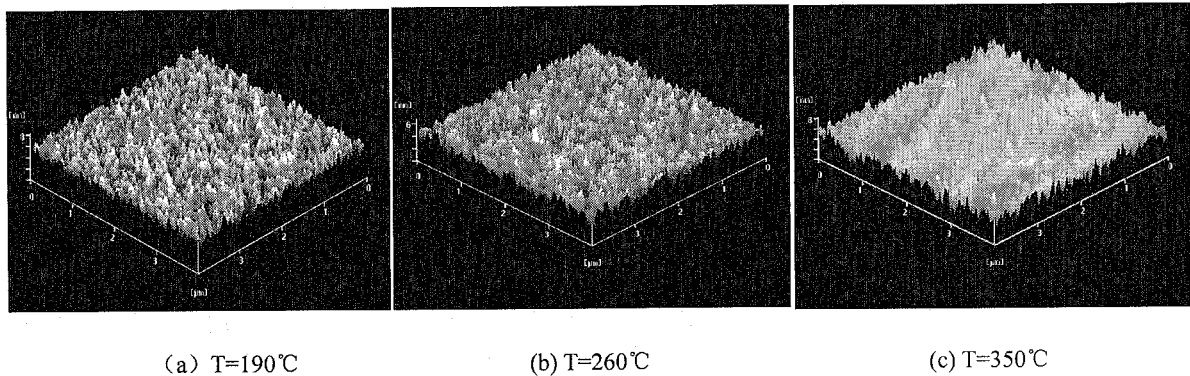


图 4-20 不同氧分压下 SiO_2 薄膜的表面形貌

表 4-6 不同氧分压下 SiO_2 薄膜的表面粗糙度与颗粒尺寸

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

图 4-21 不同沉积温度下 SiO_2 薄膜的表面形貌

4.5 小结

本章对 ZrO_2 、 SiO_2 薄膜中的应力随沉积条件变化的规律进行了初步研究，给出了优化薄膜应力的工艺参数。

实验结果表明在本实验条件下，室温沉积的 ZrO_2 薄膜为非晶结构，应力性质为张应力；当沉积温度在室温至 350°C 范围内变化时， ZrO_2 薄膜中的残余应力有一个从张应力向压应力的变化过程，应力值变化范围为 $64 \sim -150 \text{ MPa}$ ，沉积温度为 190°C ，沉积速率为 0.6 nm/s 时， ZrO_2 薄膜中应力接近零值；沉积速率在 $0.2 \sim 0.6 \text{ nm/s}$ 范围内变化时， ZrO_2 薄膜中应力值变化范围为 $122 \sim -46 \text{ MPa}$ ，沉积速率为 0.4 nm/s ，沉积温度为 260°C 时，薄膜中应力接近零值。

X 射线衍射方法对样品结构的检测表明，随着沉积温度升高及沉积速率增大，薄膜的结晶程度增强，而且晶面间距增大，可以说 ZrO_2 薄膜样品中的残余应力主要来源于薄膜沉积过程中微结构的复杂变化，选择合适的沉积参量可控制薄膜中残余应力的发展。

为了进一步对 ZrO_2 薄膜结构与应力的关系进行研究，我们对不同温度下沉积的 ZrO_2 薄膜样品进行了不同温度下的热退火。结果表明，室温沉积的非晶 ZrO_2 薄膜退火之后，其应力的发展表现出了与其它温度沉积样品相反的变化趋势，其中的张应力变为压应力，而且结构发生了复杂的变化，而较高温度下沉积的 ZrO_2 薄膜样品在退火之后，其中压应力变为张应力或原来的张应力变得更大，这些现象可以解释为退火温度使其结构发生了不同程度的演变造成的。

对 SiO_2 单层膜的应力实验表明， SiO_2 薄膜中残余应力的性质和大小可以通过改变沉积时的氧分压及沉积温度来进行调整，这对于要求基底最小变形的多层膜光学组件来说是非常有意义的；电子束蒸发 SiO_2 薄膜的内应力与其薄膜结构，

特别是堆积密度之间有非常密切的关系；用蒸发方法沉积薄膜的多孔结构会导致其在环境变化时的力学性能不稳定性；当 SiO_2 薄膜被储存在干净的室温环境中时，其中的残余应力随着存放时间的延长发生了从压应力到张应力的转变，这主要是由于吸附的水分子与 SiO_2 薄膜发生了复杂的反应引起的。

5 多层膜应力研究

5.1 引言

近几十年来,复合薄膜的技术重要性得到了引人注目的体现。目前的制造业中许多不同领域,比如光学系统、集成电路及机械组件的生产等都强烈的依赖于复合体结构。而实际上,种种迹象表明,这项技术的进一步发展需要对复合体材料的力学相互关系进行深入研究。

实验和研究表明,在某些情况下单层薄膜并不能提供充分的表面性能,在这种情况下,由基体、中间层和表面层的恰当组合形成的表面多层膜体系往往显示出更多的优越性。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^{[101][102][103]},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组件的应用性能带来很大的威胁,过大的残余应力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组件的基底必须保持绝对平整,这一点对于基底面形变化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组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。通过对多层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。而实际上,已经有许多研究人员在这一方面做了大量的工作: J.F. Geisz^[104]等人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°C 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。D.L. Windt^[105]等人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,薄膜表面原子的表面迁移率减小,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。K.O. Schweitz^[106]等对 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,而且与其它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。但是具体原因还有待进一步分析。另外 S. Labat^[107]等对 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的金属组合多层膜,对于介质膜的研究还不多见,在本章中通过改变膜厚组合周期数的方法研究了 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜中的应力变化情况,并讨论了不同基底对薄膜应力的影响。

对于由不同组元组成的多层膜来说,由于各膜层具有不同的弹性性质和热性质,相互之间的作用力非常复杂,到目前为止,虽然有文献报道过针对特定材料多层膜的应力发展规律^{[108][109][110]},但能够描述所有多层膜中应力发展规律的统一理论到目前为止还没有文献报道过。而且许多已有的分析方法^{[111][112][113][114]}并没有从可观测物理参数的角度提供足够清晰的解决方法。在薄膜分析领域,对于由基底的弹性弯曲引起的应力的推断已经成为标准的实验技术。但是,多层膜结构中,膜层与膜层及膜层与基底之间的弹性相互作用还没有一个清晰的物理模型。本章在对多层膜中的应力进行了深入分析的基础上,结合文献上的一些理论思想,提出了多层膜中的应力发展模型,并与 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜应力实验结果进行了比较,结果表明,理论模拟与实验结果非常接近。

5.2 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜应力实验

5.2.1 样品制备

$\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜样品是在 ZZSX-800F 型真空物理气相沉积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 550 nm,单个高折射率 ZrO_2 层的厚度为 70 nm,单个低折射率 SiO_2 层的厚度为 94 nm,膜系分别为 $(\text{HL})^32\text{H}$ 、 $(\text{HL})^52\text{H}$ 、 $(\text{HL})^72\text{H}$ 、 $(\text{HL})^92\text{H}$,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 2.0×10^{-3} Pa,充氧后真空度为 4.0×10^{-3} Pa,沉积温度为 350 °C。

5.2.2 实验结果与讨论

图 5-1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

ZrO₂/SiO₂ 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, ZrO₂/SiO₂ 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 3 个周期时的-306 MPa 逐渐减小为 9 个周期时的-101 MPa, 石英基底上沉积多层膜中的压应力值由 3 个周期时的-174 MPa 降低为 9 个周期时的-75.6 MPa。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。

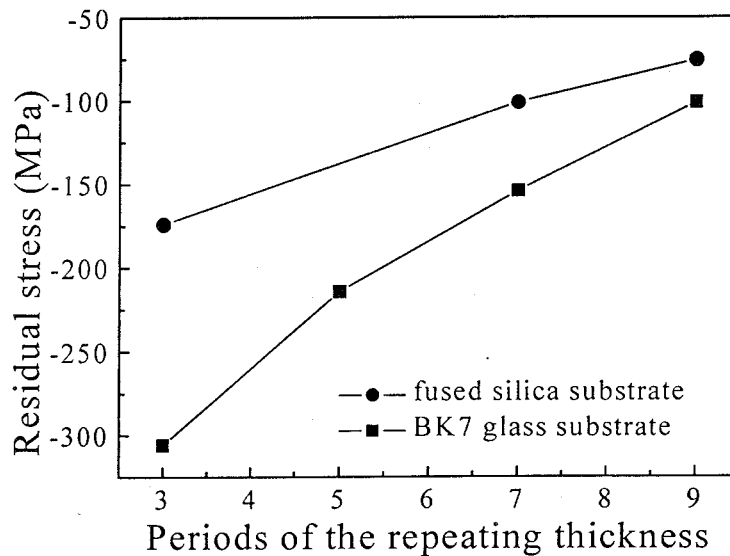


图 5-1 熔石英与玻璃基底上 ZrO₂/SiO₂ 多层膜中残余应力与膜厚组合周期数的关系

5.2.2.1 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 ZrO₂/SiO₂ 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^{[115][116]}。根据相同实验条件下 ZrO₂、SiO₂ 单层膜应力实验结果^{[117][118][99]}, 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 5-1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。在本实验中, BK7 玻璃与石英玻璃基底的热膨胀系数分别为 $7.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $0.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, SiO_2 、 ZrO_2 热膨胀系数分别为 $0.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、 $10.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 根据热应力计算公式就可以得出,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。

5.2.2.2 不同基底上沉积多层膜的结构变化

图 5-2、图5-3分别给出了沉积在BK7玻璃及熔石英基底上 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜的XRD衍射谱。可以看出, $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 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) t(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(122)及m(302)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t(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t(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 5-1 不同基底上沉积 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 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	0.15321	0.15315	0.15310	0.15302
BK7 基底晶粒尺寸	11.24	10.74	11.69	14.64
石英基底晶面间距	0.15309	0.15318		0.15324
石英基底晶粒尺寸	15.14	12.95		13.07

表 5-1给出了不同基底上 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 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 5-1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,晶粒尺寸受周期数影响很小;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大。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。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。生长在不同基底上的多层膜,由于基底结构、

相干应变、界面应力等因素引起的。生长在不同基底上的多层膜，由于基底结构、弹性性能、热膨胀系数等因素的差异，会影响多层膜结构的发展，但其中具体是哪一个因素占主导地位，目前还没有定论，有待于进一步深入研究。

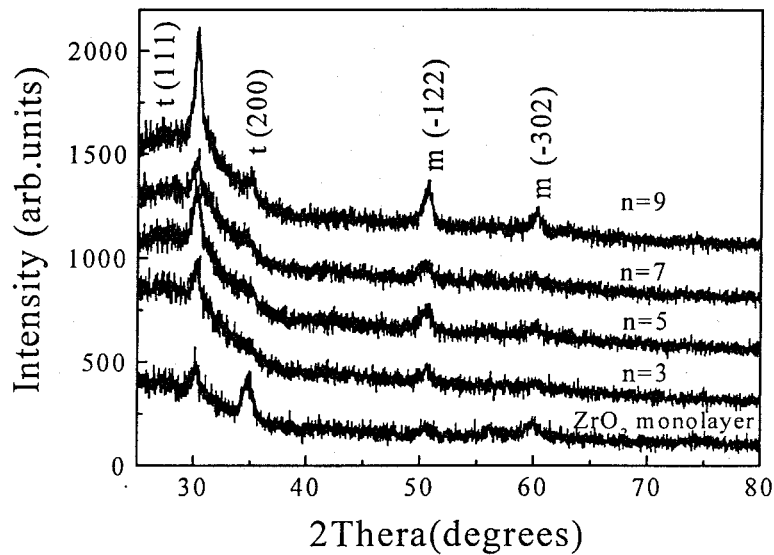


图 5-2 BK7 玻璃上不同膜厚组合周期数的 ZrO_2/SiO_2 多层膜的 XRD 衍射谱

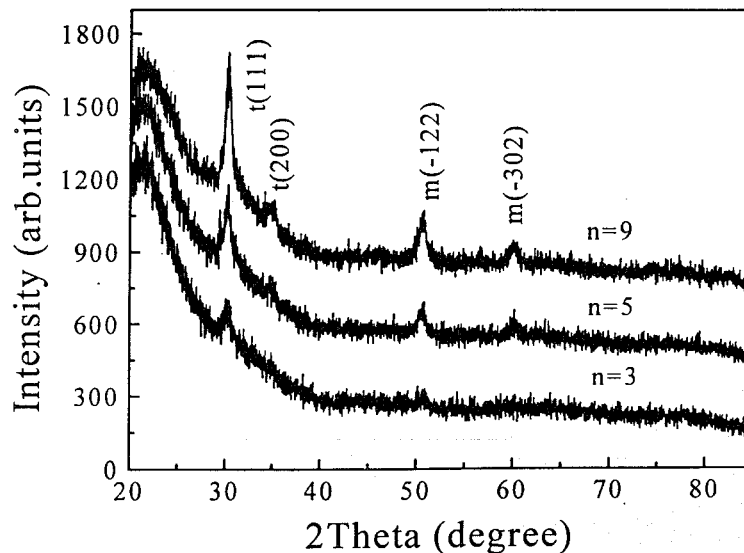


图 5-3 石英基底上不同膜厚组合周期数的 ZrO_2/SiO_2 多层膜的 XRD 衍射谱

5.3 多层膜应力模型

对于由不同组元沉积而成的多层膜来说,随着膜层数的增加,其应力变化往往是我们非常关心的,因此根据第二章中对各应力分量的理论分析,建立了多层膜应力随膜层数变化的应力模型。

假设多层膜中的膜层在平行于基底的平面上为各向同性,而且膜层之间的界面是互不相湿的,在已知单层膜中平均应力的条件下,由 A、B 两组元膜层交替沉积而成的多层膜中的沉积应力可表示为:

$$\sigma = \frac{d_A}{P} \sigma_A + \frac{d_B}{P} \sigma_B + Nf^{AB} \quad (5.1)$$

其中, N 为两种材料的界面数, P 为一个膜层组合周期的重复厚度, σ_A 、 σ_B 分别为 A、B 两种材料单独沉积时的平均应力。

根据单层膜应力的平面几何模型^[119],当厚度为 t 的膜层沉积在基底上时,由于力及瞬时力矩的平衡作用,所产生的沉积应力可表示为^[120]:

$$\sigma_t = \frac{F}{bt} - E_f k \left(\frac{t}{2} - \delta \right) \quad (5.2)$$

b 为圆形基片的直径, E_f 为膜层的双轴模量, δ 为薄膜基底复合体的中性轴位置, F 为膜层沉积所引起的基底与膜层之间的大小相等方向相反的力,可表示为

$$F = \sigma_q b t \left(\frac{t_s E_s + (n-1)t E_f}{t_s E_s + n t E_f} \right) \quad (5.3)$$

其中 n 为膜层厚度分为 t 的份数, σ_q 为第一章提到过的淬火应力,在这里,它的值通过热应力公式计算得到,温差由膜料熔点与基底温度来确定。 k 为基底的曲率半径在镀膜前后的变化值,可表示为

$$k = \frac{F \left(\left(n - \frac{1}{2} \right) w - \delta_{n-1} \right)}{\Sigma_n} \quad (5.4)$$

$$\Sigma_n = E_f b (n t) \left(\frac{(n t)^2}{3} - (n t) \delta_n + \delta_n^2 \right) + E_s b t_s \left(\frac{t_s^2}{3} + t_s \delta_n + \delta_n^2 \right) \quad (5.5)$$

当 $t_f < t_s$ 时, δ 可表示为^[121]:

$$\delta = \frac{t_s}{2} + \sum_{i=1}^m \frac{E_i (1 - \nu_s) t_i}{E_s (1 - \nu_i) 2} \quad (5.6)$$

其中 m 为多层膜层数, E_i 为第 i 层的弹性模量, t_i 为第 i 层的厚度, ν_i 为第 i 层的泊松比。

设多层膜膜系为 (HL) ^{n} , 则由高折射率材料 A 引起的平均应力可表示为:

$$\sigma_A = n \frac{\int_0^H \sigma_i dt}{H} \quad (5.7)$$

H 为单个高折射率材料膜层的厚度。由材料 B 引起的平均应力可表示为

$$\sigma_B = n \frac{\int_0^L \sigma_{ib} dt}{L} \quad (5.8)$$

L 为单个低折射率材料膜层的厚度。热应力为 A、B 两种材料与基底之间热应力的和, 表示为^[106]:

$$\sigma_{th} = (\sigma_{thA} + \sigma_{thB}) = \left[\left(\frac{E_A}{1-\nu_A} \right) (\alpha_A - \alpha_s) + \left(\frac{E_B}{1-\nu_B} \right) (\alpha_B - \alpha_s) \right] (T_1 - T_0) \quad (5.9)$$

其中 E_A 、 E_B , ν_A 、 ν_B , α_A 、 α_B 分别为材料 A 和材料 B 的弹性模量、泊松比及热膨胀系数。则多层膜中的最终应力可表示为:

$$\sigma = n \frac{H}{P} \frac{\int_0^H \sigma_i dt}{H} + n \frac{L}{P} \frac{\int_0^L \sigma_{ib} dt}{L} + Nf^{AB} + \sigma_{th} \quad (5.10)$$

这里不同膜料的层数不一定相等, 可根据实际情况进行计算。

这一模型的应用非常简单, 只要知道了多层膜的沉积条件、各组元膜层的厚度、界面应力, 就可以计算出多层膜中的应力。界面应力的赋值是比较难以确定的, 因为就目前的测量方法来看, 还没有一种公认的比较准确的测量方法, 这就给界面应力值的确定带来了困难。为了验证该模型思想的正确性, 利用 5.10 式对上一节中所做的沉积在 BK7 基底上的不同膜厚组合周期数的 ZrO_2/SiO_2 多层膜应力进行了模拟计算, 并就验证结果进行了讨论。

5.4 多层膜应力模型的验证

5.4.1 理论模拟曲线与实验曲线的比较

以沉积在BK7玻璃基底上的ZrO₂/SiO₂多层膜为例来看模型与实际实验结果的拟合情况,表5-2给出了所用参量的具体值。

表 5-2 多层膜应力计算所需参数列表

SiO ₂ 膜层参数		ZrO ₂ 膜层参数	
热膨胀系数	$0.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	热膨胀系数	$10.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
杨氏模量	73 GPa	杨氏模量	170 GPa
泊松比	0.162	泊松比	0.28
膜层厚度	94 nm	膜层厚度	69 nm
软化温度	600°C	熔点	2715°C
基底热膨胀系数	$7.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$		

因为单层膜的应力我们已经通过实验的方法得到,那么根据公式5-1就可以计算出界面应力的值,计算结果是周期数不同时,多层膜中的界面应力是不相同的,如图5-4所示,这主要是因为,界面数不是很多的情况下,基底与膜层界面对整体应力的影响是不能忽略的,因此,在利用模型进行计算过程中,界面应力在-28MPa-23MPa之间取值。

图5-5所示即为模型计算曲线与实验曲线的拟合情况,我们可以看出,计算曲线与实验曲线非常接近,说明所建立模型的思想与多层膜应力的实际发展情况相符合,这时界面应力为-4 MPa,也就是说,当界面应力为-4 MPa时,对膜层应力有一个很好的补偿作用;同时,我们也看到,拟合曲线与实验曲线并不是完全重合,这主要是因为,我们在计算过程中没有考虑基底与膜料之间的界面相互作用及表面能量作用等因素对最终残余应力的影响,因此两曲线之间存在偏差,没有完全吻合。

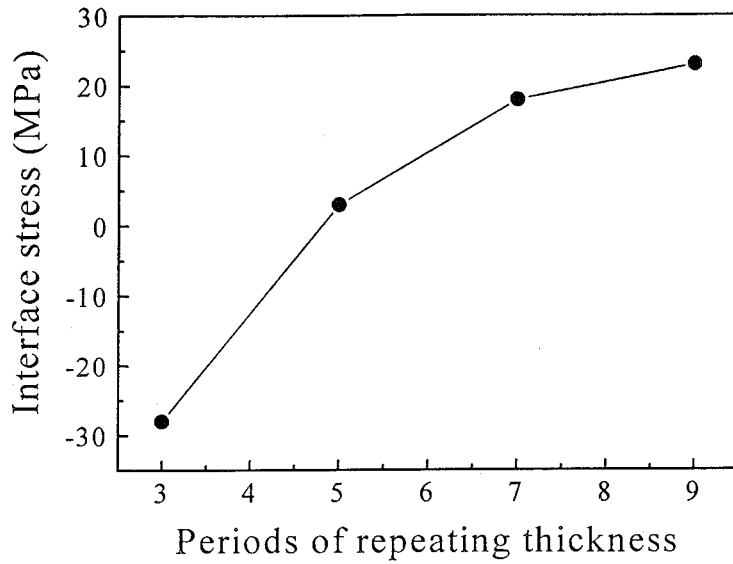


图 5-4 计算所得到的界面应力随膜厚组合周期数的变化

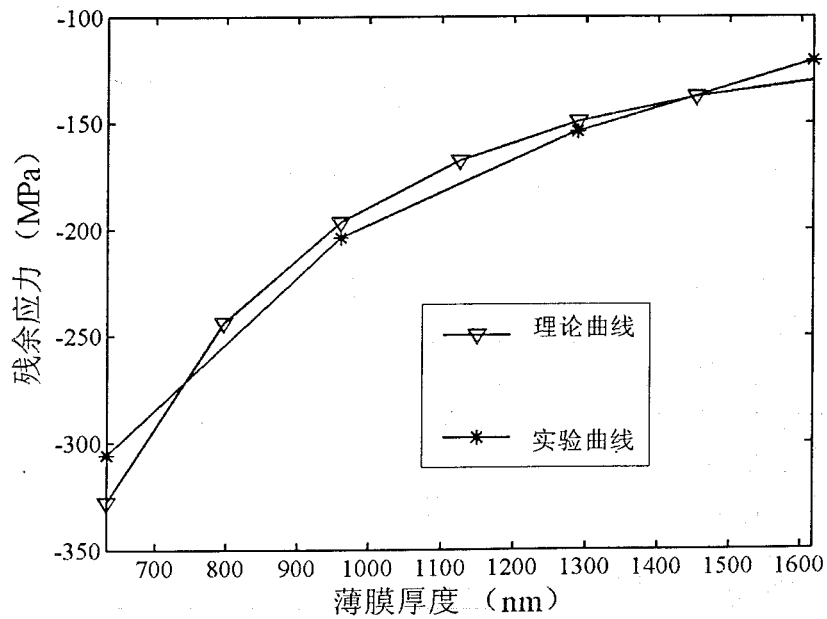


图 5-5 模型计算结果与实验曲线的拟合情况

图 5-6给出了界面应力取不同值时,多层膜中残余应力的不同发展趋势,当界面应力由-4 MPa 减小时,多层膜中的残余应力向压应力减小的方向移动,当界面应力由-4 MPa 增大时,多层膜中的残余应力则向着压应力值增大的方向移

动，因此多层膜中的界面应力的性质及大小直接影响到多层膜中最终应力的发展。

因此，在实际生产过程中，如果我们已知不同膜料之间的界面应力，就可以通过这一模型对多层膜中的最终应力进行计算。

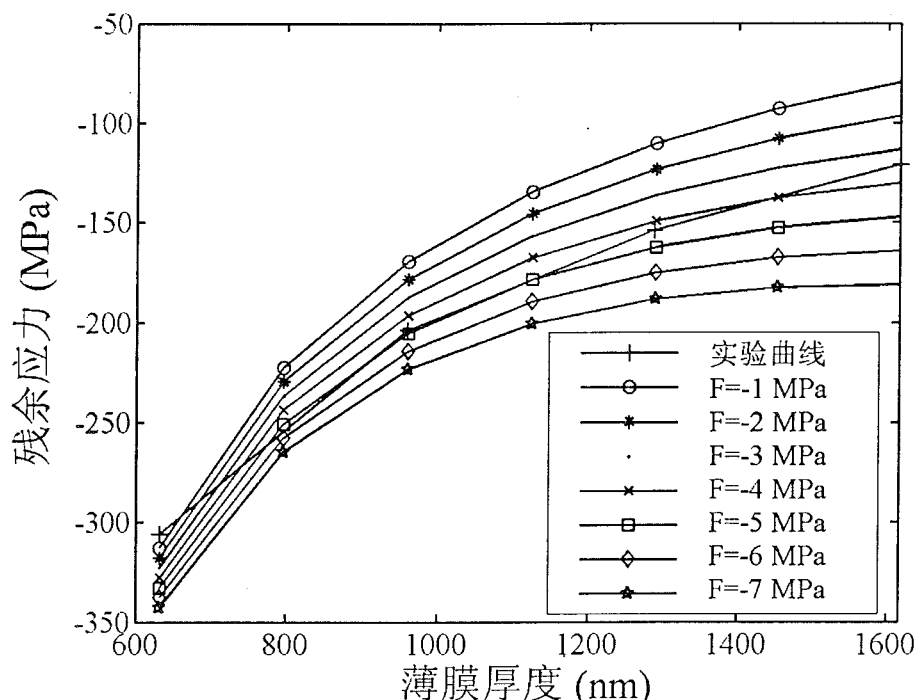


图 5-6 薄膜总应力随界面应力的演变情况

5.4.2 应力模型的应用

图 5-7 分别给出了沉积温度为 260°C 时, $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜中应力随界面应力变化的演变情况, 图 5-8 给出了多层膜中, ZrO_2 、 SiO_2 膜层厚度变化时应力的发展趋势。

由图 5-7 可以看出, 当界面应力为 3 MPa 时, 模拟曲线与实际曲线吻合的最好, 说明这时界面应力对膜层应力有最好的补偿作用。当界面应力由 3 MPa 变为 5 MPa 时, 总应力向压应力减小的方向发展, 界面应力由 3 MPa 变为 1 MPa 甚至 -1 MPa 时, 多层膜应力向压应力增大的方向发展。

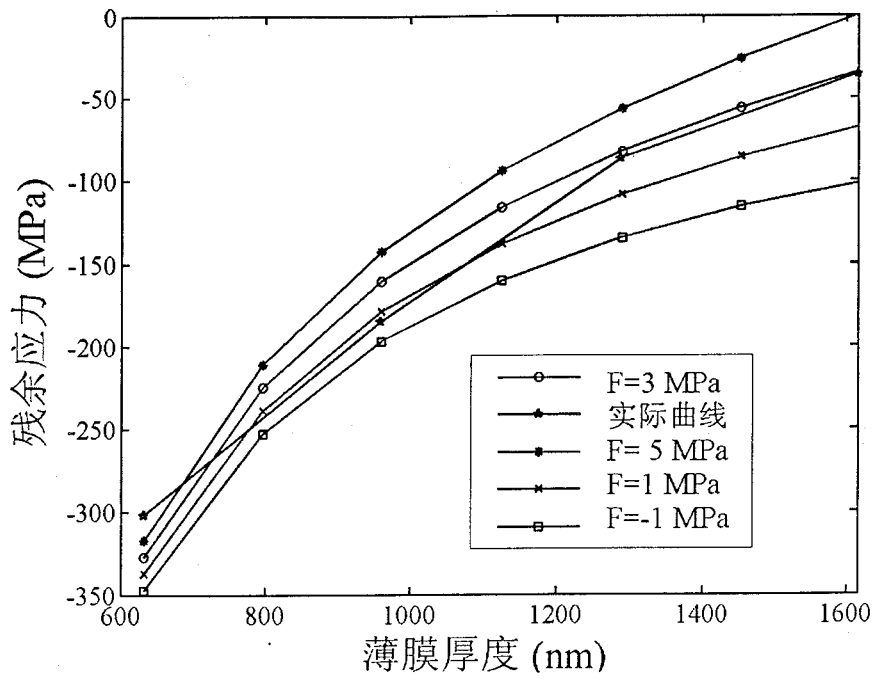


图 5-7 沉积温度为 260°C 时计算曲线与实际曲线的拟合情况

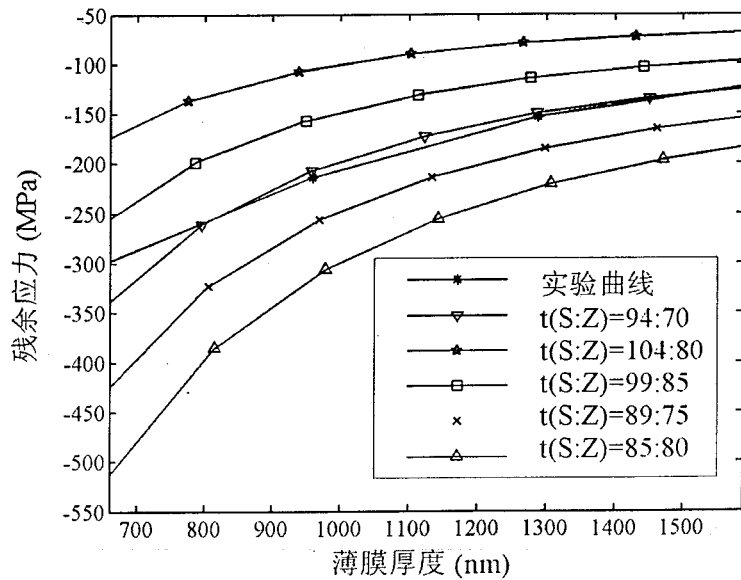


图 5-8 多层膜中高、低折射率膜层厚度变化时的应力发展趋势

由图 5-5, 我们知道, 当界面应力为 -4 MPa 时, 计算曲线与实验曲线拟合的最好, 这时 ZrO_2/SiO_2 多层膜一个组合周期中, SiO_2 、 ZrO_2 的厚度比为 94:70。

图 5-8可以看出,在周期厚度不变的情况下,当一个周期中 SiO_2 、 ZrO_2 的厚度比变为 99:85 时,应力向着压应力减小的方向发展, SiO_2 的厚度越大,压应力值越小;相反,当一个周期组合中 ZrO_2 的厚度越大时,向着压应力值增大的方向发展。根据这一关系,在实际生产中可以通过不同膜料厚度的搭配来实现应力的改善。

5.5 本章小结

本章对 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜中的残余应力随膜厚组合周期数的改变而发生的变化进行了初步实验。在所选实验条件下,沉积在熔石英玻璃及 BK7 玻璃基底上的不同膜厚组合周期数的 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 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 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜中的压应力值明显小于沉积在 BK7 玻璃基底上的 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 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。

多层膜所表现出的应力与单层膜中应力相迭加的值不一致,说明多层膜中界面之间的相互作用对应力有一定的补偿或者增强的作用。由此,建立了多层膜应力的发展模型,该模型将多层膜中的最终应力看作是内应力、热应力及界面应力共同作用的结果。通过验证发现,给模型的计算结果与实际的实验结果非常吻合,说明该模型的思想与多层膜应力的实际发展情况是相符合的。同时,因为在模型的建立过程中,作了一些假设,并忽略了对多层膜应力影响较小的因素,因此拟合曲线与实验曲线并不是完全重合。

6 实用光学薄膜应力实验研究

6.1 引言

光学薄膜常常因为应力引起的面形问题而失效,在实际的生产应用中,常通过退火、添加缓冲层及基底形状补偿的办法来改善元器件的面形;另外,基底自身的稳定性对薄膜元件的面形稳定性也会带来影响,本章结合应用中的一些问题,对偏振膜、高反膜等几种光学薄膜中的应力发展进行了实验研究,另外还对基底稳定性对应力的影响进行了初步研究,对实验所得的结果分别给出了相应的分析。

6.2 实用薄膜元件应力实验

6.2.1 薄膜面形变化的跟踪实验

在实际的光学系统中用到许多大尺寸的镀膜元器件,由于光路的需要,对这些组件的面型要求比较高,但是实际情况是,这些大尺寸组件的面型变化往往很大,而且即使同一批生产的产品面型变化也不一致,而且凹凸不一,当然也有少量产品面型达到要求,但是成品率太低,大大提高了成本。针对这种情况,经对比分析认为,有可能是基底的不稳定,导致了面型的复杂变化,因此对标号为5#、7#的大尺寸样品在镀膜前后、退火前后、膜脱落前后的面型变化进行了跟踪实验。HR面表示薄膜的高反面,AR面表示增透面。

6.2.1.1 实验步骤

(1) 首先用ZYGO干涉仪对两个样品的透过波前面形、反射波前面形进行了测量;

(2) 在真空室中对样品进行一定时间的烘烤,测烘烤后样品的面形变化;

(3) 在大气中对样品进行400℃、8小时烘烤,使膜均匀破裂,膜中应力得以完全释放,测样品面形变化。

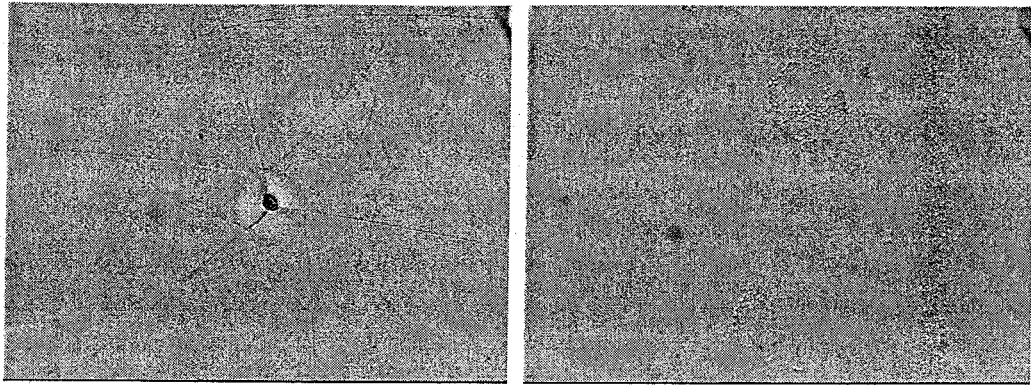
6.2.1.2 实验结果

表 6-1给出了实验过程中,两个样品的面型变化情况,单纯从面型来看,在真空相同温度下烘烤后,5#的透射面型减小,高反面和增透面的反射面型都有所减小,说明真空烘烤在一定程度上改善了其面型;与之相反,7#样品的透射面型及高反面和增透面的反射面型在真空烘烤后有所增加,这表明烘烤不但没有改善其面型情况,反而使它的面型劣化。同样的,空气中退火后,5#高反面的面型进一步改善,而7#高反面的反射面型则进一步劣化。

表 6-1 实验过程中面形变化测量值

样品号	初始面形			真空烘烤后面形			空气中退火后面形
	透射	HR 面反射波前	AR 面反射波前	透射	HR 面反射波前	AR 面反射波前	HR 面反射波前
5#	0.153	2.887	2.725	0.139	2.109	2.170	2.037
7#	0.137	2.098	2.145	0.151	2.450	2.486	3.087

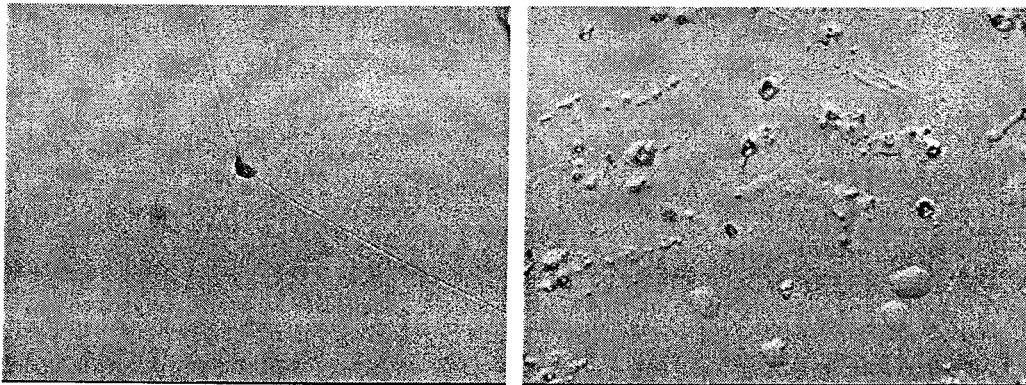
针对以上的面型情况,对两样品的表面形貌的变化进行了显微镜观察,图 6-1、图 6-2所示为真空退火后 5#、7#的表面显微镜照片。从照片可以看出,反射面已经出现了以缺陷等薄弱微区为中心的裂纹,但这时其分布不均匀,而透射面则没有裂纹出现。因此,这时薄膜中的应力只是部分得到释放。结合表 6-1中数据,真空退火后,5#面形有所改善,而7#的面形则变差,主要是因为两样品在烘烤中应力释放程度不同引起的。图 6-3、6-4所示为样品大气中 400℃退火 8 小时后的表面显微镜照片。这时样品反射面与透射面的裂纹均呈均匀的网格状,薄膜已经均匀破裂,表明应力已经得到了完全的释放,而这时基底的面形并没有回复到镀膜前的状态,而且其变化趋势依然相反,说明在烘烤过程中,基底本身的面形也发生了较大变化,这种变化主要与基底受热不均匀,在厚度或长宽方向存在温差有关系,当然与基底材料本身的稳定性也有关系,具体变化机理还不是很清楚,还有待于进一步的研究。



(a) 反射面典型裂纹形状

(b) 透射面表面情况

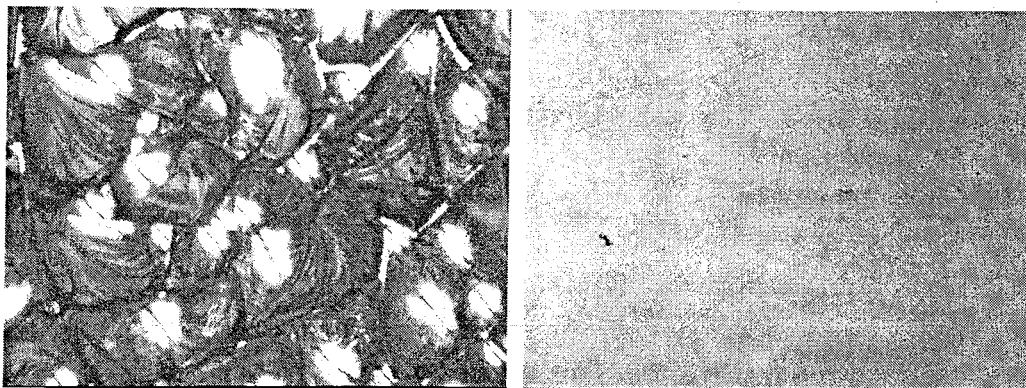
图 6-1 真空烘烤后 5#样品的显微镜形貌



(a) 反射面典型裂纹形状

(b) 增透面表面情况

图 6-2 真空退火后 7#样品显微镜形貌



(a) 反射面典型裂纹

(b) 透射面裂纹

图 6-3 在大气中退火后 5#样品的显微镜形貌



(a) 反射面典型裂纹

(b) 透射面裂纹

6-4 在大气中退火后 7#样品的显微镜形貌

6.2.2 八角反射镜的面形实验

八角发射镜也是大型光学系统中常用到的镀膜元件，表 6-2给出了尺寸为 $340 \times 240 \times 40$ mm 八角反射镜在镀膜前后的面型变化情况。

表 6-2 八角反射镜在镀膜前后的面型变化

	PV (wave)		Power (wave)	
	镀膜前	镀膜后	镀膜前	镀膜后
1 #	0.436	0.996	0.379	-0.912
2 #	0.177	0.293	0.124	0.096
3 #	0.193	0.521	0.119	-0.471

根据表中的数据，由镀膜之前的 power 值可以看出，基片测量面为凹面，但是在相同条件下镀膜之后，1 号和 3 号样品的测量面变形为凸面，而 2 号样品依然为凹面，其它基片也有同样情况出现，这说明基底在镀膜过程中由于加热不均匀及膜面局部高温等因素的影响，也会导致其变形的不一致。

6.2.3 引导反射镜的面型变化

为了进一步认识镀膜过程中的烘烤对基底面形的影响，对尺寸为 $540 \times 340 \times 60$ mm 的大尺寸反射镜的基片首先进行了与镀膜过程温度条件相同的烘烤处理，然后对处理后的基片进行镀膜，表 6-3给出了反射镜基片在烘烤前后及镀膜后的面形变化情况。

表 6-3 基片烘烤前后及镀膜前后的面形变化

	1#		4#	
	PV (wave)	Power (wave)	PV(wave)	Power (wave)
基片烘烤前	0.172	-0.049	0.199	0.09
基片烘烤后	0.176	-0.078	0.21	0.048
镀膜后	0.777	-0.723	0.907	-0.696

经计算,烘烤前后由基底变形所引起的应力值很小,约为 10^{-9} MPa量级,可以忽略不计,也就是说,烘烤过程所引起的基底变形量很小,面型的变化主要是镀膜过程中产生的应力引起的,而这一结论与八角反射镜的面型变化情况并不一致,所以,对于大尺寸基片上的镀膜过程,其面型变化存在一致性,但同时也存在一些不确定因素而导致的基底面型劣化。因此基底面型的影响因素还需要进一步明确。

6.3 实用光学薄膜的应力改善实验

6.3.1 偏振膜应力改善实验

薄膜偏振片在强激光系统中起着重要作用,对激光系统的设计和性能有着重大影响。为了获得尽可能高的效率和光学质量,对偏振片提出了以下要求:尽可能高的p光透过率;尽可能低的s光透过率;因此对其面形的要求非常高,但实际情况是偏振膜由于层数很多,膜层较厚,常出现表面面形严重变化,膜层脱落的情况,为了解决这一问题,对其中的应力改善途径进行了探索。

6.3.1.1 退火工艺改善应力薄膜状态

偏振膜的高、低折射率材料分别为 ZrO_2 、 SiO_2 ,基底为BK7玻璃,偏振膜的沉积工艺参数为:沉积温度为 $230^\circ C$,膜厚控制采用 $1/4$ 波长控制法,控制波长是 $675nm$ 。沉积完成后,对样品进行退火处理,表6-4所示为镀膜前后及热处理后,偏振膜中的应力变化情况。

偏振膜沉积在直径为 $50mm$ 的BK7玻璃基片上,镀膜之后,其中的应力都为压应力,且应力值相差不大,在 $65MPa-90MPa$ 之间,说明基底性能比较稳定。首先将1、2、3、6号样品直接在 $200^\circ C$ 下烘烤3个小时,然后随炉冷却至室温,结果发现,薄膜都不同程度的出现了微裂纹,面形回复到接近基底的状态,说明应力通过微裂纹被释放掉了。这说明所采用的退火工艺不是合适的,因此,将原来的退火过程由直接加热到 $200^\circ C$ 改为以 $50^\circ C$ 一个台阶逐渐加热到 $200^\circ C$,每个

台阶保温 1 小时，温度到 200℃后，保温 3 小时。经过改进后的退火处理工艺加热后，9 号样品没有出现微裂纹，且应力释放的更加彻底，非常接近没有退火时的状态。这说明，该退火工艺对偏振膜的应力改善是比较有效的，可以实际进行应用。

表 6-4 偏振膜镀膜及退火前后的应力变化情况

样品号	1	2	3	6	9
Power 前 (wave)	-0.015	0.000	0.018	-0.010	-0.014
Power 后 (wave)	-0.420	-0.446	-0.428	-0.427	-0.378
h_2-h_1	-0.405	-0.446	-0.446	-0.417	-0.364
Stress (MPa)	-82	-90	-90	-84	-73.6
Power 退火后 (wave)	0.016	0.083	0.056	0.053	-0.015
Stress (MPa)	6.3	17	8.5	13	-0.2

6.3.1.2 基片补偿法改善薄膜表面质量

另外，从表 6-4 中的面形情况还可以看出，镀膜之后，基片都由原来的非常平整的状态变为很明显的凸起状态，因此，就设想如果将基片本身在镀膜之前加工为凹下的状态，那么镀膜之后，基底的面形就会处于非常平整的状态，达到系统的要求，而实际的实验结果证明了这一设想的正确性。表 6-5 给出了镀膜前经过形状补偿加工的基片在镀膜前后的变化，由这些数据可以看出，基片形状修整后，镀膜后的面形情况非常好，其中 1 号样品的 PV 值小于 1/10 波长，2 号和 3 号样品的面形情况也有非常明显的改善，因此，在已知多层膜引起的面形变化趋势的前提下，可以通过基片形状补偿的方法来达到产品的面形要求。

表 6-5 形状修整后的基片面形在镀膜后的变化

	1	2	3
镀前 (PV)	0.41	0.21	0.193
镀前 (Power)	0.389	0.174	0.175
镀后 (PV)	0.079	0.174	0.151
镀后 (Power)	0.000	-0.121	0.099

除了以上方法之外，薄膜应力补偿还可以通过前面提到的添加减压层、在双面镀膜等方法，这些在实际生产中都有应用，不再列举。

6.4 本章小结

本章对实际生产中遇到的样品面形问题进行了初步实验,应用退火、基片补偿等方法对元件的面形改善进行了探索,得到了令人满意的效果。同时发现大尺寸样品的基片面形在镀膜过程中发生了复杂的变化,对其中的影响因素进行了初步探讨,结果表明大尺寸基片在镀膜过程中的面形变化并没有表现出一致的变化规律,这一问题还需进一步深入研究。

7 全文总结及展望

7.1 总结

薄膜应力是薄膜生产、制备中的普遍现象,无论利用物理气相沉积还是化学气相沉积方法或其它方法制备薄膜,膜料为金属、陶瓷、半导体还是有机物,薄膜都处于某种应力状态之中。若薄膜应力过大,会使基底产生一定程度的宏观弯曲变形,从而使通过薄膜组件传输的光电信息发生畸变,影响传输特性,甚至使薄膜脱落。这对各种薄膜光学元器件、微电子电路、薄膜电子元器件及薄膜磁介质的成品率、稳定性和可靠性有着极其不利的影晌。通过对薄膜应力的研究,可以了解薄膜破坏机理,进而达到改善薄膜抗损伤性能的目的。通过一系列的实验探索与分析,对单层膜、多层膜中应力的产生机理进行了研究,主要内容有:

1.综述了近几年薄膜应力研究的重点及新进展,对薄膜应力的研究历史、产生机制、测量方法、研究趋势等等进行了全面的总结归纳。在已有理论及实验数据的基础上,以不同材料单层膜应力——组合多层膜应力——组合过程中应力发展规律——多层膜应力模型为思路,以 ZrO_2 、 SiO_2 为例,研究了这两种材料单层膜、组合多层膜中应力随沉积参数改变的变化规律;建立了多层膜应力计算模型;在此基础上,对实际应用中的多种光学元器件的面形问题进行了分析讨论,并通过实验摸索出了了几种面形改善的途径。

2.对不同沉积温度及沉积速率下, ZrO_2 单层膜中的应力发展进行了研究,结果表明:

- (1)室温沉积的 ZrO_2 薄膜为非晶结构,应力性质为张应力。
- (2)当沉积温度在室温至 $350^{\circ}C$ 范围内变化时, ZrO_2 薄膜中的残余应力有一个从张应力向压应力的变化过程,应力值变化范围为 $64 \sim -150$ MPa,沉积温度为 $190^{\circ}C$,沉积速率为 0.6 nm/s 时, ZrO_2 薄膜中应力接近零值。
- (3)沉积速率在 $0.2 \sim 0.6$ nm/s 范围内变化时, ZrO_2 薄膜中应力值变化范围为 $122 \sim -46$ MPa,沉积速率为 0.4 nm/s,沉积温度为 $260^{\circ}C$ 时,薄膜中应力接近零值。
- (4) ZrO_2 薄膜样品中的残余应力主要来源于薄膜沉积过程中微结构的复

杂变化，选择合适的沉积参量可控制薄膜中残余应力的发展。

3. 对不同沉积温度下制备的 ZrO_2 薄膜样品进行了不同温度下的退火处理，室温沉积 ZrO_2 薄膜的应力演变及结构发展与较高温度下沉积 ZrO_2 薄膜样品相比，表现出了相反的趋势，这与 ZrO_2 本身结构的复杂性有关。通过选择合适的退火温度可以将薄膜中的应力释放。

4. SiO_2 薄膜中残余应力的性质和大小可以通过改变沉积时的氧分压及沉积温度来进行调整，当沉积温度由 $190^\circ C$ 升高到 $350^\circ C$ 时， SiO_2 薄膜中的压应力由 $-156 MPa$ 增大为 $-289 MPa$ 。氧分压由 $3.0 \times 10^{-3} Pa$ 升高到 $13.0 \times 10^{-3} Pa$ 时， SiO_2 薄膜中的应力由 $-223.5 MPa$ 变为 $20.4 MPa$ 。这对于要求基底最小变形的多层膜光学组件来说是非常有意义的。

5. 电子束蒸发 SiO_2 薄膜的内应力与其薄膜结构，特别是堆积密度之间有非常密切的关系；对于蒸发薄膜来说，沉积粒子的动能及生长薄膜的热能与其堆积密度关系更为密切。当沉积粒子在生长表面的迁移率较小时，容易生成疏松多孔的薄膜结构，沉积温度越高、入射粒子的动能越大，所沉积薄膜的堆积密度越高，其微观结构排列越紧密，应力也就表现出从张应力向压应力的演变过程；

6. 当 SiO_2 薄膜被储存在干净的室温环境中时，其中的残余应力随着存放时间的延长发生了从压应力到张应力的转变，这主要是由于吸附的水分子与 SiO_2 薄膜发生了复杂的反应引起的。

7. 对相同实验条件下的 ZrO_2 、 SiO_2 组合多层膜的应力进行了实验，结果表明：

- (1) 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；
- (2) 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，这主要是因为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；
- (3) 多层膜中的压应力值随着膜厚组合周期数的增加而减小，BK7 基底上多层膜中的压应力值由 3 个周期时的 $-306 MPa$ 逐渐减小为 9 个周期时的 $-101 MPa$ ，石英基底上沉积多层膜中的压应力值由 3 个周期时的 $-174 MPa$ 降低为 9 个周期时的 $-75.6 MPa$ 。
- (4) 经过对不同膜厚组合周期数的 ZrO_2/SiO_2 多层膜结构的 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。

8. 建立了多层膜中应力发展的计算模型, 经与实际的实验数据相比较, 模型的模拟结果与实验结果相吻合。

9. 对实际生产中的薄膜元件面形的影响因素进行了初步探讨, 并进行了应力改善实验, 通过工艺调整、材料匹配、退火及基片面形加工补偿等方式, 可以将元件的面形矫正到要求的范围。

7.2 本文的创新点

1. 在 ZrO_2 单层膜应力实验过程中, 发现随着沉积温度升高及沉积速率增大, 应力性质出现了由张应力向压应力的翻转, 这主要是热应力在温度升高及沉积速率增大过程中, 热应力的作用逐渐减弱, 而内应力的作用逐渐增强引起的。
2. 采用退火的方式, 找到了薄膜应力发展与结构演变之间的关系, 室温沉积 ZrO_2 薄膜的应力演变及结构发展与较高温度下沉积 ZrO_2 薄膜样品相比, 表现出了相反的趋势, 这与 ZrO_2 本身结构的复杂性有关。通过选择合适的退火温度可以将薄膜中的应力释放;
3. 当沉积温度由 190°C 升高到 350°C 时, SiO_2 薄膜中的压应力逐渐增大。氧分压由 $3.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 升高到 $13.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 时, SiO_2 薄膜中的应力由压应力逐渐变为张应力。在样品的存放过程中, 发现随着存放时间的延长, 薄膜中的应力表现出了由压应力向张应力演变的趋势;
4. 在明确了 ZrO_2 、 SiO_2 单层膜中应力的产生机理及发展规律的基础上, 对相同沉积条件下, 沉积在不同基底上的 ZrO_2/SiO_2 多层膜中的应力发展进行了研究, 找出了单层膜应力与多层膜应力之间的关系及多层膜中应力的影响因素; 建立了多层膜中应力的计算模型, 通过该模型可以对多层膜中的应力发展趋势进行计算;
5. 提出了实用多层膜应力的修正技术。

7.3 展望

经过三年的摸索与实验, 对薄膜应力的产生机理及控制技术做了一些基础性的研究, 找到了几种薄膜应力改善的途径, 提供了很多薄膜应力的实验数据, 但是要找到薄膜应力普遍性的发展规律及通用的理论模型还需要做大量的工作, 归纳为以下几点:

1. 多层膜应力的改善途径是今后研究的重点，对其中应力与单组元膜层应力之间的关系还需要进行深入研究；
2. 多层膜中的界面应力是多层膜应力的一个重要组成部分，也是引起多层膜损伤的一个重要因素，但多层膜中界面应力的研究是目前应力研究的一个热点，但也是一个难点，因为界面应力的测量方法、界面结构的检测都还没有公认的比较准确的方法，有很多不确定因素在里面，因此，界面应力的研究仍然是今后多层膜应力研究的一个很重要的方面；
3. 多层膜中应力的计算或预测模型仍然是许多研究者的研究目标所在，但是从目前的进展来看，仍然有许多不明确的因素，因此要给出有普遍意义的应力模型还要进一步研究。
4. 基底预应力状态与薄膜应力发展的关系及对最终应力状态的影响；
5. 环境时效对薄膜中应力的影响；
6. 薄膜应力实时测量方法的研究；
7. 薄膜中宏观应力与微区应力之间的相互影响关系。