

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 光学薄膜应力演化与面形控制

专 业 材料学

研究生姓名 方明

导师姓名 邵建达研究员 易葵正高级工程师

研究生入学时间 2004.09

2009 年 05 月 30 日

独创性声明

本人声明所呈的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中国科学院上海光学精密机械研究所或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究工作所做的任何贡献，均已在论文中做了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名： 方明

签字日期： 2009年 5月31日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解中国科学院上海光学精密机械研究所有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子文件，允许论文被查阅和借阅。本人授权中国科学院上海光学精密机械研究所可以将学位论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名： 方明

签字日期： 2009年 5月30日

指导教师签名： 孙德

签字日期： 09年 06月01日

学位论文作者毕业去向： _____

工作单位： _____ 电话： _____

通信地址： _____ 邮编： _____

电子邮件地址： _____

光学薄膜应力演化与面形控制

方明

导师：邵建达研究员 易蔡正高级工程师

摘 要

随着光学系统向着大口径和高精密方向发展，它对光学元件的面形特征提出越来越高的要求。因此，精确地控制薄膜应力和光学薄膜元件的表面形貌有着特别重要的意义。本论文工作的目的是深入研究和控制光学薄膜对元件面形的影响。从薄膜应力演化特征和薄膜厚度分布形成过程两个方面研究了薄膜沉积过程对面形的影响，并在此基础上提出了基本控制思路。主要工作和结论包括：

在光学薄膜镀膜机上集成了双光束偏转薄膜应力实时测量平台。通过将薄膜制备过程分解为薄膜沉积、停镀、降温、放气和样品大气暴露五个过程，探索了单层 HfO_2 和 SiO_2 薄膜的应力和总力(薄膜应力乘以薄膜总厚度)演化特征。 HfO_2 在生长过程中为张应力，而后的过程中张应力不断减小，最终稳定在约 $88 \pm 7.8 \text{MPa}$ 。而 SiO_2 在生长过程中为压应力，在停镀到放气过程中压应力不断增大，但在大气暴露过程中，压应力不断减小，且与对数时间呈线性变化关系，最终稳定在约 $-98 \pm 2.1 \text{MPa}$ 。

实时测量了 $(\text{H}2\text{L})^6$ 、 $(\text{H}2\text{L})^5\text{H}$ 和 $(\text{HL})^7$ 三个多层膜系的薄膜总力与单层膜应力演化。发现生长在 HfO_2 表面的 SiO_2 层压应力小于玻璃基底上获得结果，且越后生长的压应力值越小。而 SiO_2 表面的 HfO_2 的多层平均张应力随着 SiO_2 的多层平均压应力的增加而增加。 SiO_2 层的厚度比例和薄膜总厚度越大，在放气和大气暴露过程中产生的压应力也越大，且会影响大气时效过程中的应力发展方向。未观察到明显的 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 界面应力。

建立平面行星夹具的薄膜厚度分布数值分析模型，提出了均匀性的停留概率修正方法，在试验中获得了优于 0.6% 的修正结果。分析了薄膜厚度分布对面形的影响。结果显示 PV 可以通过修正挡板技术得到显著改进。GRMS 在均匀性一致的条件下，对薄膜总厚度表现出线性关系，且修正挡板的引入会大幅度提高 GRMS 值。PSD 谱对薄膜的厚度分布周期性特征很敏感，当行星夹具自转公转转速比设计不合理或使用修正挡板情况下，将在薄膜厚度中引入显著的厚度调制，在 PSD 谱中出现特征峰。试验结果证实了这些特征峰。

最后，针对由于薄膜应力或面形失控导致的元件失效问题，提出了在光学薄膜膜系中增加 Sc_2O_3 牺牲层的隔离技术。以此通过安全且高效的化学方法实

现基底的还原。本论文工作中通过对添加了牺牲层的光学薄膜进行了阈值测试、应力问题等实验工作，初步验证了该方法的可行性。

关键词：光学薄膜，面形，应力实时测量、应力演化、薄膜厚度分布、牺牲层

Stress evolution and surface figure control of optical thin films

Ming Fang

Directed by: Prof. Jianda Shao and Prof. Kui Yi

Abstract

Multilayer coatings on large apertures with increasingly high-precision requirement are essential for a lot of optical systems, placing stringent requirements on the surface figure control of coated optics. To meet these needs, strictly control of stress and surface figure of films are most important. Understanding the influence of thin film to the surface figure of coated optics and giving the control method are our goals of this project. We explored the goals from the control of film stress and the thickness distribution of thin films, on which we put forward the way for thin film to control the surface figure of coated optics. Three parts are included in this work:

An *in situ* stress measurement based on wafer curvature measurement by optical deflection of two parallel light beams has been integrated with a local vacuum coater. A typical process for fabricating the optical thin films are divided into five subprocedures: thin film deposition, stopping deposition, cooling, venting the vacuum chamber and exposing coated optics to the atmosphere. With this system, the evolution of stress and force per unit width of HfO₂ and SiO₂ films were researched. HfO₂ film has a tensile stress in growth which will decreases at later subprocedures and stabilizes at 88±7.8MPa. While for the SiO₂ film, the growth stress is compressive and increases in the next two subprocedures. In the process of venting and exposure, the compressive component increases rapidly with the admission of room air and then reaches saturation, followed by a logarithmic decrement of the compressive state in the succeeding hours and stabilizes at -98±2.1MPa.

The evolution of stress and force per unit width of multilayer thin film, (H2L)⁶、(H2L)⁵H and (HL)⁷, consisted of HfO₂ and SiO₂ were researched. The stresses of SiO₂ single layers deposited on the HfO₂ are small than those grew on glass and get smaller as the multilayer thin film deposited. While the stresses of HfO₂ films deposited on the SiO₂ are positive correlation with the stress of SiO₂; In the process

of venting and exposure to the atmosphere, as the thickness ratio of SiO₂ film and the thickness of multilayer increase, the absorption of water on the columnar film increases. The material of outer side will affect the aging rate in the atmospheric exposure. No surface stress was observed.

A nondimensional flat planetary rotation system for physical vapour deposition was modeled. With analyzing the trace of substrate, the retention probability correction method was put forward to design an effective uniformity masking, and the experimental results agreed well with theoretical predictions. An improvement of thickness uniformity from 4% to 0.6% was achieved over a range of $\Phi 560\text{mm}$ by a single stationary uniformity masking designed with the method. The effects of thin film thickness distribution on the surface figure of were researched. The PV can improve by the suitable mask. The GRMS are increased by the mask and the thickness of thin film. Some peaks observed in the PSD spectrum and the improper gear ratio and using of mask were regarded as the origin of these peaks, which also are proved experimentally.

A Sc₂O₃ sacrificial film was put forward to peel the optical thin film completely from the substrate when the coated optics was failure because of the thin film. We confirmed this method experimentally.

Key words: Optical thin film, Surface figure, *In situ* stress measurement, Stress evolution, Thin film thickness distribution, Sacrificial film

目 录

1 前言	9
1.1 光学薄膜面形研究的背景和意义	9
1.2 光学元件面形评价方法	9
1.2.1 PV	10
1.2.2 GRMS	10
1.2.3 PSD 与 RMS	10
1.3 薄膜应力与元件面形	11
1.3.1 薄膜应力	11
1.3.2 多层结构薄膜的应力分析	14
1.3.3 薄膜应力实时测量技术	14
1.3.4 应力演化研究综述与进展	19
1.3.5 光学薄膜的应力演化	26
1.4 薄膜厚度分布与元件面形	29
1.5 本论文工作主要的研究任务与目标	30
2 样品制备及测试方法	31
2.1 薄膜样品的制备	31
2.2 水膜等效厚度分析	32
2.3 面形测量与薄膜应力的离线测量方法	33
2.4 表面粗糙度测量	34
2.5 光谱曲线	34
2.6 成分测试	34
2.7 阈值测试方法	35
3 双光束偏转应力实时测量原理与装置	37
3.1 测量原理	37
3.2 实验装置	39
3.3 薄膜总力与应力测量精度分析	40
3.4 薄膜总力测量量程分析	42

3.5	本章小结	42
4	单层膜的应力演化	43
4.1	引言	43
4.2	HfO ₂ 薄膜的应力演化	43
4.2.1	HfO ₂ 薄膜应力和总力演化特征	43
4.2.2	HfO ₂ 薄膜的生长过程	44
4.2.3	停镀过程和降温过程	48
4.2.4	放气过程与大气中暴露时效过程	49
4.3	SiO ₂ 薄膜的应力演化	49
4.3.1	SiO ₂ 薄膜应力演化特征	49
4.3.2	SiO ₂ 薄膜的生长过程	50
4.3.3	停镀过程	53
4.3.4	降温过程	53
4.3.5	放气过程与大气中暴露时效过程	54
4.3.6	对 SiO ₂ 薄膜应力的讨论	54
4.4	本章小结	55
5	多层膜的应力与总力演化	57
5.1	引言	57
5.2	(H ₂ L) ⁶ 结构	57
5.3	(H ₂ L) ⁵ H 结构	60
5.4	(HL) ⁷ 结构	62
5.5	综合分析	65
5.5.1	薄膜生长过程	65
5.5.2	沉积后稳定与降温过程	66
5.5.3	真空室放气与样品大气暴露过程	66
5.5.4	界面应力	68
5.6	本章小结	68
6	薄膜厚度分布、均匀性修正与面形控制	69
6.1	引言	69
6.1.1	薄膜厚度分布、均匀性及其控制	69
6.1.2	厚度分布对光学元件面形的影响	70
6.2	光学薄膜厚度分布与均匀性控制	71

6.2.1	平面行星夹具薄膜沉积无量纲模型	71
6.2.2	基底运动轨迹规律分析与停留概率的引入.....	74
6.2.3	挡板阴影效应及停留概率修正法	75
6.2.4	试验设计	76
6.2.5	修正结果	76
6.3	光学薄膜厚度分布与元件面形控制	77
6.3.1	样品放置位置对面形的影响	78
6.3.2	自转公转转速比 κ 对面形的影响	80
6.3.3	薄膜绝对厚度对面形的影响	81
6.3.4	大口径样品理论分析与实验	84
6.4	本章小结	87
7	SC ₂ O ₃ 牺牲层在高精度面形控制工程中的应用	89
7.1	引言	89
7.2	实验过程	89
7.3	结果与讨论	90
7.3.1	光谱分析	90
7.3.2	薄膜应力	90
7.3.3	对基底的还原过程	91
7.3.4	激光损伤阈值	92
7.4	本章小结	94
8	全文总结	95
8.1	主要研究成果	95
8.2	本文创新点	96
8.3	对今后工作的建议	96
	参考文献	98
	攻读博士期间发表的论文目录	102
	方明个人简历	103
	致 谢	104

1 前言

1.1 光学薄膜面形研究的背景和意义

光学薄膜元件是光学系统中不可缺少的基本元件，也是光学系统中需要做精确控制的环节之一。精密光学系统，特别是大口径的系统，通常要求在长时间范围内实现稳定的光束质量控制，获得优良焦斑主瓣能量分布，可控的旁瓣能量分布、低的光散射及避免强度调制^[1]。这就对光学元件，特别是光学薄膜元件在全口径上的透射波前或反射波前畸变量提出了很强的限制。当薄膜元件的面形控制精度较低时，将会导致输出光束质量的显著下降，严重时将无法实现光束控制，甚至产生强度调制，导致光学元件损伤^[2]。因而光学薄膜元件的面形精度问题直接影响到大口径精密光学系统的功能实现和系统长时间运行的稳定性，是光学系统向高能量、高精度方向发展的“瓶颈”，同时也是影响整个光学系统寿命的因素之一。所以，深入研究光学薄膜元件面形问题具有非常重要的意义和实用价值^[3]。

从薄膜的角度来看，影响光学薄膜元件面形精度的主要有两个因素：首先，光学薄膜的残余应力将导致基底弯曲，对元件面形的低频特性造成影响；其次是薄膜的厚度分布特征将对元件面形的低中高频各个频段产生影响。

在通常的工艺条件下，光学薄膜是以多晶或非晶态存在，薄膜应力状态极大受到薄膜结构的影响。不仅如此，薄膜应力还与光学系统工作环境及其大气时效相关。因此，深入研究光学薄膜元件的应力演化规律，分析薄膜沉积过程中及在大气环境下的应力演化将会促进理解薄膜生长过程的机理，有助于加深对多层复合结构薄膜的应力行为的认识，具有重要的学术意义。

薄膜厚度分布的控制一直是薄膜工艺中的核心问题。它对元件面形在低中高频段都有着一定的影响，而且对面形的干涉测量也产生着不可忽视的干扰。因此，深入研究薄膜厚度分布对元件面形的影响及其控制方法，将对面形控制产生积极影响。

1.2 光学元件面形评价方法

光学元件面形控制精度将给焦斑主瓣、旁瓣的能量分布带来重大影响，并导致光的散射，甚至可能形成较大的强度调制，导致光学元件的损伤。因此必须采用合理的评价体系，获得定量的控制。我们拟采用评价参数包括：峰谷值(PV)、位相均方根梯度(GRMS)、功率谱密度(PSD)、均方根分布(RMS)。美国国家点火装置(NIF)对其使用的元件的要求也包含了以上四个指标，并对不同波段各指标的重要性做了区分：

表 1-1. NIF 对其使用的光学元件的面形指标要求与主要参考波段

参数	P-V	GRMS	PSD	RMS
指标要求	$\leq \lambda/6$	$\leq \lambda/90 \text{ cm}^{-1}$	$\leq 1.05V^{-1.55}$	$\leq 0.6\text{nm}$
重点评价波段	$L \geq 33\text{mm}$		$0.12\text{mm} < L < 33\text{mm}$	$L \leq 0.12\text{mm}$

本文中，若未特别声明，所有的 $\lambda=632.8\text{nm}$ 。

1.2.1 PV

PV(peak-to-valley)指元件表面高度分布的峰谷差值，可以表示为：

$$PV = h_{\max} - h_{\min} \quad (1.1)$$

其中， h_{\max} 和 h_{\min} 分别为最大波峰值和最大波谷值。PV 是一个绝对值，任何小区域的局部形变都会对面形的 PV 值产生影响。

1.2.2 GRMS

GRMS 是波前位相梯度的均方根，反映波前各点位相变化快慢的物理量。其计算方法通常采用 M. Hension 提出的标准五点法^[4]，对非边缘点的 x 方向的位相梯度计算方法为：

$$\nabla\phi_x = \frac{y_{-2} - y_2 + 8y_1 - 8y_{-1}}{3(x_2 - x_{-2})} \quad (1.2)$$

对边缘点的位相梯度计算方法为：

$$\nabla\phi'_x = \frac{-25y_0 + 48y_1 - 36y_2 + 16y_3 - 3y_4}{3(x_4 - x_0)} \quad (1.3)$$

同理求 y 方向的位相梯度，则整个畸变波前总的位相梯度为：

$$\nabla\phi(x, y) = \sqrt{\nabla\phi_x(x, y)^2 + \nabla\phi_y(x, y)^2} \quad (1.4)$$

最终的畸变波前的 GRMS 为：

$$GRMS = \sqrt{\left\{ \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N \left[\nabla\phi(x, y)_{i,j} - \overline{\nabla\phi(x, y)} \right]^2 \right\} / N \times M} \quad (1.5)$$

其中 $\overline{\nabla\phi(x, y)}$ 是位相梯度平均值， $\nabla\phi(x, y)_{i,j}$ 是离散点对应的位相梯度值，M、N 分别是离散点的行数和列数。

1.2.3 PSD 与 RMS

PSD (Power Spectral Density) 是光学元件表面空间分布的傅里叶变换与其相应的空间频带宽之间的比值，它广泛应用于精密测量领域。它在光学元件方面的应用，首先是在 20 世纪 70 年代为确定光学元件表面粗糙度与光散射之间的关系提出来的；然后由 Church 提出理论化公式。它反映焦斑旁瓣的能量分布、光散射及非线性效应等特性。其定义式如下：

$$PSD(v_i) = [A(v_i)]^2 / \Delta v \quad (1.6)$$

其中, v_i 是空间频率, Δv 是频带宽度, $A(v_i)$ 是畸变波前的傅里叶振幅。均方根粗糙度 RMS(Root-mean-square) 表示为:

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=0}^n (h_i - h_{avg})^2} \quad (1.7)$$

其中, n 为采样点数, h_i 为每个采样点的高度信息, h_{avg} 为所有采样点的平均值, RMS 反映了厚度高频信息。PSD 与 RMS 分别为频域和空域评价参数, 通过帕塞瓦尔定理紧密地联系在一起。具体表现为:

$$RMS_{1D}(v_2 - v_1) = \left(\sum_{v=v_1}^{v_2} PSD(v) \Delta v \right)^{1/2} \quad (1.8)$$

1.3 薄膜应力与元件面形

1.3.1 薄膜应力

薄膜, 是指一个维度上的尺寸远小于其它两维的材料。在本文的研究范畴中, 我们只考虑附着在基底上的薄膜材料, 即基底厚度远远大于薄膜的厚度。光学薄膜元件是应用于光学系统中的薄膜器件。图 1-1 是典型的光学薄膜元件。它包括具有一定径厚比的基底, 以及沉积在该基底上的薄膜:

在过去的几十年中, 薄膜材料展现出优异的功能和技术应用。如在集成电路、磁存储系统、光学薄膜、耐磨镀层和抗腐蚀镀层。推动薄膜材料获得广泛应用的原因是: 薄膜态材料具有微小的尺寸特征(集成电路和磁存储系统)、尺度依赖的功能(光学薄膜)。

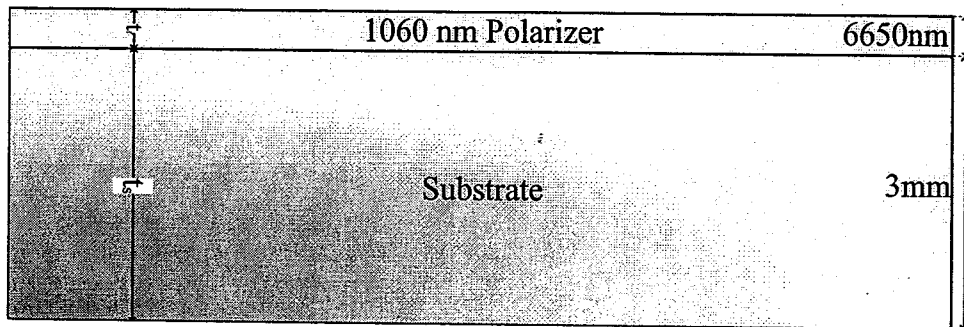


图 1-1. 典型的光学薄膜元件

在薄膜技术发展过程中, 薄膜的力学特性研究一直是核心内容之一。残余应力会导致基底变形、薄膜裂纹甚至是导致薄膜从基底剥离。

若以薄膜应力造成基底弯曲变形的方向来区分, 可将应力分为张应力(tensile stress) 与压应力(compressive stress)。如图 1-2.(上)所示为张应力, 其特征是基底向内压缩, 膜表面下凹, 薄膜本身产生收缩的趋势; 如图 1-2.(下)所示为压应力, 膜表

面产生外凸现象，薄膜有向表面扩展的趋势。为方便和统一起见，所有应力或总力数据，正值定义为张应力或张力，负值定义为压应力或压力。

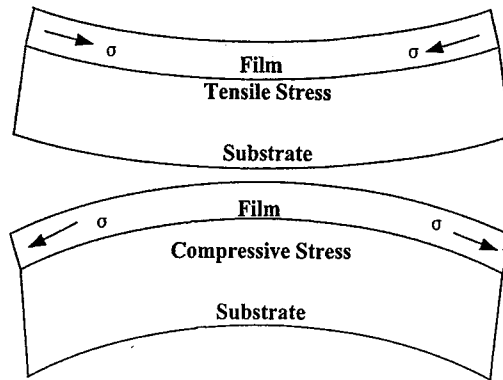


图 1-2. 不同方向应力作用下薄膜的基底弯曲形式 (上)张应力, (下)压应力

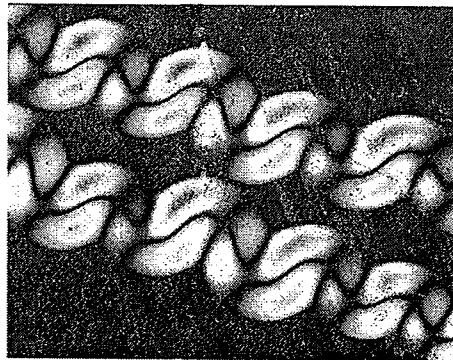


图 1-3. 薄膜压应力超过薄膜弹性限度时发生的翘曲现象(来自网络)

过大的张应力或压应力都会导致薄膜失效。张应力超过薄膜的弹性限度，会导致薄膜破裂甚至剥离基底而翘起；压应力达到薄膜能承受的极限时，薄膜向基底内侧卷曲，表现为水泡状。图 1-3 给出了在过大的压应力作用下，薄膜发生的皱褶。

按照应力产生的机理，可以将应力分为内应力(intrinsic stress)、热应力(thermal stress)和外应力(external stress)。

1) 热应力

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：

$$\sigma_{th} = \left(\frac{E_f}{1-\nu_f}\right)\varepsilon = \left(\frac{E_f}{1-\nu_f}\right)(\alpha_f - \alpha_s)(T_1 - T_0) \quad (1.9)$$

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。

2) 内应力

一般来说，薄膜内应力起源于薄膜生长过程中某种结构的不完整性(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；相对于外应力来说，内应力的成因比较复杂，它与薄膜的微观结构和分子沉积缺陷相关，直接受到材料和沉

积过程的影响。因此，每一种材料与沉积过程的组合都需要进行细致的研究。所涉及的机制包括^[5]但不限于下列原因：

- 表面和/或界面应力
- 团簇合并以减小表面积
- 晶粒长大或晶界面积减小^[6]：薄膜在生长过程中，由于晶界的消失可以降低体系能量，因此会出现晶粒长大的过程，同时晶格常数变大，体系呈现张应力，界面能转化为弹性能。
- 晶界弛豫
- 晶界空洞收缩
- 杂质合并
- 空位湮灭：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。
- 相转变或沉淀：在相转变时一般发生体积的变化，从而引起应力的变化。
- 气体或水蒸汽吸附与解附：间隙原子，造成点阵畸变。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。
- 外延生长^[7,8]：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。
- 溅射或其他能量沉积过程导致的结构损伤：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，也导致薄膜表面原子也向内部移动，在薄膜中形成了压应力。
- 体扩散引起的成分分离
- 电迁移
- 化学反应
- 塑性或蠕性变形

3) 外应力

外应力是外力施加作用于薄膜所引起的：

- 电场的压电或电致伸缩响应
- 静电力或磁性力
- 重力或惯性力

定量估计热应力和外应力的合理完善的模型已经基本建立。但对内应力，特别是生长过程相关的应力的理解还不清楚。

薄膜应力测量方法包括基底变形测量法^[9]、X射线法^[10]、光谱测量法^[11]等。而根据应力测量是在薄膜制备过程的前后分别测量还是在整个过程中连续测量，将应力测量分为离线测量与实时测量方法。实时测量方法将放在后面做专题论述。

1.3.2 多层结构薄膜的应力分析

多层光学薄膜通常由高低折射率材料 H 和 L 层叠构成,其应力本质上由薄膜各层应力与薄膜界面应力相互作用而形成。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^[12]:

$$U = Y_S \int_0^{d_s} \left(\frac{y_c - c}{R}\right)^2 dy + \frac{d_A Y_A}{\lambda} \left(\frac{d_s - c}{R} + \varepsilon_0^A\right)^2 df + \frac{d_B Y_B}{\lambda} \left(\frac{d_s - c}{R} + \varepsilon_0^B\right)^2 d_f + N\{\gamma_{AB} + 2[f^A \left(\frac{d_s - c}{R} + \varepsilon_0^A\right) + f^B \left(\frac{d_s - c}{R} + \varepsilon_0^B\right)]\} \quad (1.10)$$

其中 d_f 为薄膜总厚度, d_A 、 d_B 分别为 A 和 B 膜层的厚度, λ 为双层膜的重复长度, Y_S 、 Y_A 、 Y_B 分别为基底、材料 A、材料 B 的双轴模量。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 很小时,可以忽略掉基底与薄膜界面及自由界面的能量。对(1.10)式求导,获得能量最低时的结构:

$$\frac{1}{6} \frac{Y_S d_s^2}{d_f R} + \frac{2}{3} \frac{d_s}{R} \left(\frac{d_A Y_A}{\lambda} + \frac{d_B Y_B}{\lambda}\right) + \left(\frac{d_A Y_A \varepsilon_0^A}{\lambda} + \frac{d_B Y_B \varepsilon_0^B}{\lambda}\right) + \frac{N}{d_f} (f^A + f^B) = 0 \quad (1.11)$$

其中第一项为薄膜中的双轴应力对基底作用的 Stoney 公式。第二项为基底弯曲引起的薄膜中的应力,当 $df \ll ds$ 时,第二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。

在这个过程中,当界面应力效应可以忽略,上式将演化为:

$$\frac{1}{6} \frac{Y_S d_s^2}{d_f R} + \left(\frac{d_A Y_A \varepsilon_0^A}{\lambda} + \frac{d_B Y_B \varepsilon_0^B}{\lambda}\right) = 0 \quad (1.12)$$

1.3.3 薄膜应力实时测量技术

本小节将分类论述几种常见的应力实时测量装置的特征及优缺点。

在薄膜物理过程中以相对较高的频率进行薄膜应力测量,这个过程即薄膜应力的实时测量。原理上它与离线测量无本质的区别,但是其所提供的过程信息却异常丰富。实时测量难点在于应力测量系统与薄膜物理过程相关实验体系集成。如薄膜生长常用的物理气相沉积装置,通常涉及真空、机械振动和热过程,而这些过程引入的机械振动和热变形,通常会对精密光学测量结果带来很大的系统误差。因此,需扬长避短,精心设计实验体系,并建立合适的测试技术。

根据应力测量的原理不同,应力的实时测量主要采用如下四种方法:电容法^[13]、光学干涉法^[14]、光束偏转法^[15,16,17,18]和光栅法^[19]。下面我们将代表性地列举若干种方法和装置,并对应力的计算过程做简单介绍。

1.3.3.1 电容法

Koch^[13]设计了如图 1-4所示的电学系统用于精确测量悬臂梁自由端位移，并由此推算出生长在悬臂梁上的薄膜应力。

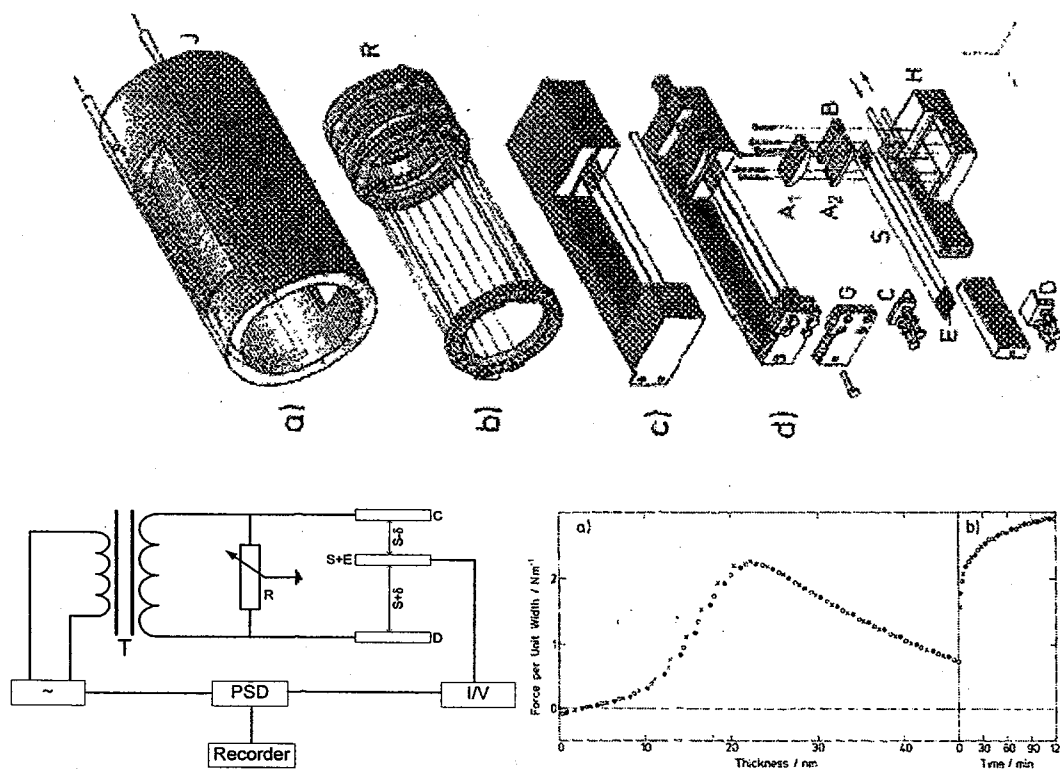


图 1-4. (上)三元电容法测量薄膜应力的装置组件图; (下左) 三元电容法的差分电容测量电路;(下右) 三元电容法薄膜应力系统应用在 Ag 沉积过程中获得的 3 次重复实验过程

图 1-4 (上)是其组件图，包括：1. 悬臂梁单元，由水冷基底夹具、悬臂梁和悬臂梁上的电容器(d)和热屏蔽罩(c); 2. 环绕在悬臂梁单元周围的水冷不锈钢屏蔽罩(a)和辐射加热器(b)。其中核心部件(d)悬臂梁单元组成包括：悬臂梁基底 S，使用 $80 \times 10 \times (0.1 \sim 0.5)$ mm 的石英基片，被金属薄片 A1 和 A2 夹持在夹具 H 上。使用双金属片的目的是减少石英基底由于夹持力或热膨胀导致的破裂。在石英基底的自由端的背部，事先镀制好约 100nm 的金膜，并被放置在静止的金属平板 C 和 D 之间，C 和 D 与夹具 G 和 H 使用陶瓷垫圈绝缘。当平板之间的距离大于 2mm 的时候，测量的电信号可以在很大的范围内与悬臂梁自由端的偏移量保持线性比例关系。通过调节夹具 G 的位置，可以使得自由端电极位于 C 和 D 的中心。通过金属平板 B，一条直径 0.1mm 的金丝通过石英基底的背部连接到电极 E。电极 B 和 A2 之间，使用云母片绝缘。整个应力测量装置安装在 150mm 直径的法兰上，所有支撑组件由不锈钢制成，因此与超高真空系统完全兼容。

为了使基底获得预期的温度，整个悬臂梁单元被固定在不锈钢屏蔽罩 J 中，屏蔽罩 J 和夹具 H 的温度通过水冷保持稳定。如果是做室温实验，J 使用液氮冷却。辐射加热器 R 由钨丝环绕而成，可以实现对悬臂梁加热和温度控制。

悬臂梁自由端偏移量的测量使用差分电容方法，如图 1-4 (下左)是电路简图。自由端作为移动电极与上下两个固定电极组成了三元电容器，电路中的电流由式 (1.13) 决定，

$$I_E \approx (8\epsilon_0 A U_0 \omega \cos(\omega t) / s^2) \delta, \quad U = U_0 \sin(\omega t) \quad (1.13)$$

其中 ϵ_0 是自由空间的介电系数，A 和 s 是静态电极的面积和距离， U_0 和 ω 分别是所加电压的振幅和频率， δ 是悬臂梁自由端电极离开中心位置的偏移量。

Koch 首先在石英悬臂梁基底上镀制了 7nm MgF_2 缓冲层，然后运用该系统对 Ag 膜在的缓冲层上的沉积过程做了三次重复实验。结果如图 1-4 (下右)，其重复性优于 5%。通过精确的控制，该套系统获得了很高的信噪比，可以获得自由端 1nm 的移动量，对应的薄膜力为 $5 \times 10^{-4} N/m$ 。据作者称，这个灵敏度足够检测原子冲击基底的时的动量传递。该套系统的缺点是系统复杂。

1.3.3.2 光干涉法

相干光干涉方法是近代精密测量的基础，在离线测量系统中，有大量的激光干涉仪用于做高精度、大口径系统的基底面形测量。

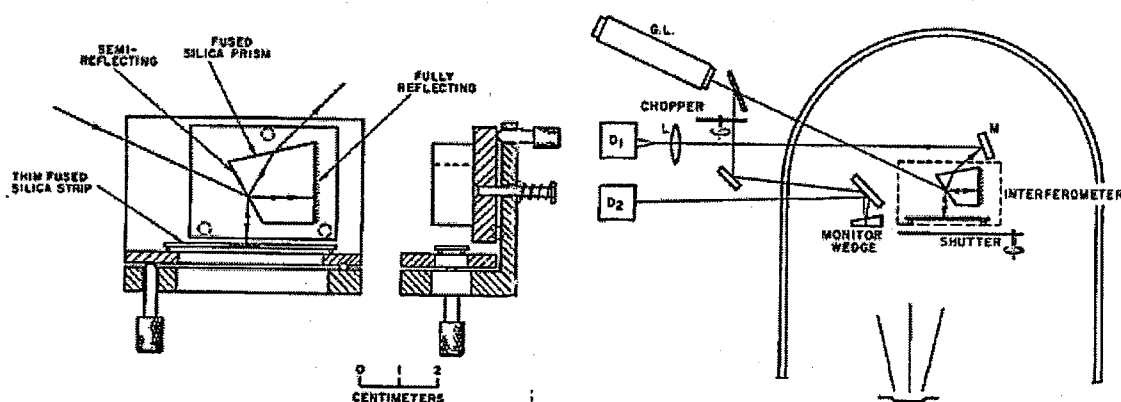


图 1-5. (左)薄膜应力干涉仪；(右)光学薄膜生长过程中薄膜应力的连续测量

图 1-5(左)是 Ennos^[14]设计的薄膜应力干涉测量系统，使用被薄膜力弯曲的超薄基底的背面作为迈克尔逊干涉仪的一个反射镜（长度 L、厚度 d 和杨氏模量 E）。当该基底纵向形变为 $\lambda/2$ 时，探测器 D_1 获得的干涉条纹将移动一个周期。入射的 He-Ne 激光在第一个面上经过分束，一束水平射入标准反射镜，另一束竖直向下，垂直入射到镀膜基底上。这两束光反射回分束面，并发生干涉。该套系统中，没有使用通常的悬臂梁，而是使用搁置在水平 3 点上的矩形基底，以避免在悬臂梁方法中存在的由于一端固定而导致的角向倾斜，即避免了由于角度倾斜引起的干涉条纹的移动。图 1-5(右)所示为其干涉测量系统与薄膜沉积系统的结合，He-Ne 激光经过真空室罩进入干涉系统， D_1 被用于干涉条纹的观察， D_2 用于监控片的膜厚测量。当基底上薄膜厚度为 t 时，发生纵向形变 δ ，则薄膜应力可以表示为：

$$S = \frac{4\delta d^2 E}{3L^2 t(1-\nu)} \quad (1.14)$$

干涉测量具有灵敏度高的特点，但对环境温度和机械振动相当敏感，因此，

Ennos 的实验是在常温下开展的。其研究结果将在后面讨论。

1.3.3.3 光束偏转法

A. J. Schell-Sorokin^[20]描述了运用光束偏转法的实验系统，如图 1-6，实现了单原子层生长过程中的应力测量。

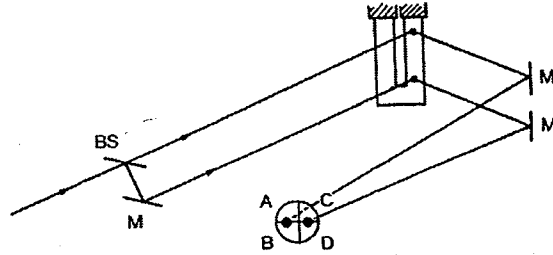


图 1-6.双束悬臂梁弯曲测量实验装置简图。M 全反镜，BS，分束镜，ABCD，四象限光电二极管

He-Ne 激光束被调制器调制后通过分束镜 BS 和反射镜 M 转变为平行光，间距 8.4mm，分别入射到 U 型 Si 片的固定端和自由端，分别作为为参考光和信号光。光束经过 Si 片反射后，照射在距离 Si 片 135cm 远处四象限光电二极管。参考光作用在 AB 象限，信号光作用在 CD 象限，运用锁相放大技术获取信号位置差 $[(C-D)-(A-B)]$ 。如果由于薄膜应力导致 Si 片弯曲，将改变(C-D)而不改变(A-B)。如果有噪声信号，如真空系统的振动，将导致(C-D)和(A-B)发生同等改变。因此，通过取信号之差 $[(C-D)-(A-B)]$ ，可以获得非常高的信噪比。为了减小机械振动，真空室和整个光学系统被放置在气垫隔震光学平台上。通过精细的系统设计，Schell-Sorokin 获得了 $1\mu\text{rad}$ 的弯曲探测灵敏度。

Schell-Sorokin 使用 BN 坩埚蒸发 Ge，在极清洁的 Si 片表面实现了单原子层的生长。首先在坩埚挡板打开之前，没有观察到 Si 片的变形；当挡板打开后，Si 片曲率迅速的变化，并在大约 6 个单原子层的时候，达到饱和。当挡板关闭后，在几分钟内，观察到小幅度的反方向弛豫。

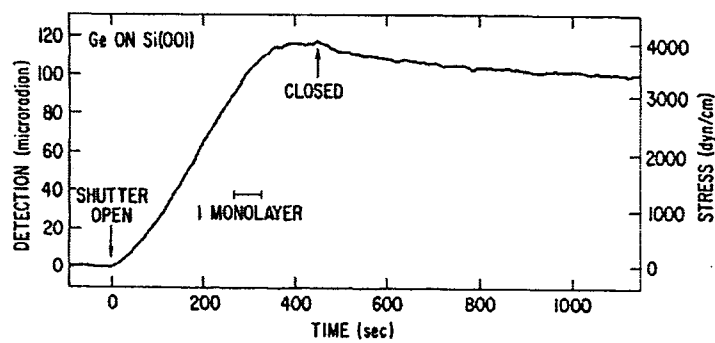


图 1-7.Ge 薄膜在 500°C 的 Si(001)基底上的生长导致基底的弯曲信号，长度标尺表示沉积 1 单分子层 Ge 在基底上时所需的时间

C. A. Volkert^[21]也利用光束偏转扫描法获得了 Si 片在离子植入过程中的应力演化过程。其实验装置如图 1-8:

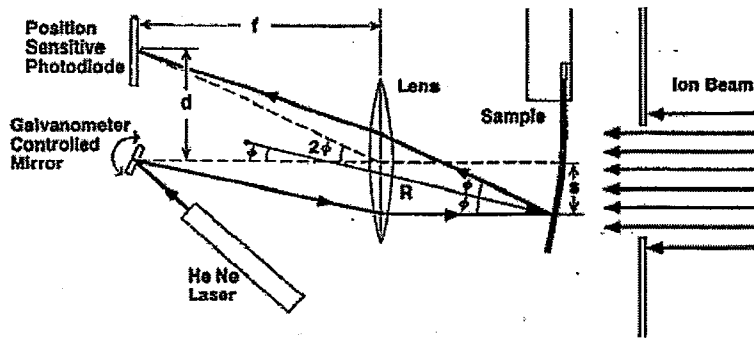


图 1-8.离子轰击室中的基底曲率测量装置

选择 $4 \times 25 \times (0.075 \sim 0.2)$ mm 双面抛光未掺杂 Si(100)片为样品，一端固定在离子束真空室中温度可调的铜块上，另一端作为自由端。随着 2MeV 的 Xe 离子进入 Si 片，被植入区的残余应力的改变导致 Si 弯曲。样品曲率的变化使用扫描激光反射技术进行测量，如图 1-8，在样品正面受到离子轰击时，HeNe 光上下反复地扫描样品的背面，曲率半径由样品表面的弯曲方向决定，这个方向可以从激光束的反射角度。为了测量整个样品上未植入的区域和发生离子植入的区域的曲率，激光束被精确放置在焦距为 1m 的凸透镜的焦平面上的使用检流计控制的反射镜反射到整个样品表面，因此，可以保证激光平行透镜光轴入射到样品表面。激光依次通过透镜、离子植入室窗口镜后，被 Si 片反射再次通过窗口镜和透镜，作用在位置敏感光电二极管上。这个光电二极管产生一个电流信号，这个电流信号可以线性的转换为激光光斑的空间位置。光电二极管也被精确地置于透镜焦平面上。如果样品是平整的，由于系统的对称性，激光束光斑将会在扫描过程中静止在 PSD 的表面。当激光束在样品背面扫描过程中经过的任何一个时刻对应于一个点，激光光斑在 PSD 上的位移 d ，正比于样品该点表面法线与光轴的夹角 ϕ 。假定 ϕ 非常小，可以得到 $d = f \tan(2\phi) \approx 2f\phi$ 。其中 f 是透镜的焦距。当扫描点移动 s ，导致 PSD 上光斑移动

d 。我们可以得到 $\Delta d / \Delta s = 2f \Delta \phi / \Delta s = 2f / R$ ，其中 R 是被扫描点 s 处的曲率半径。

检流计的位置、激光束在 PSD 上的位置与强度由计算机控制与记录。完成一次典型的扫描过程需要 0.3s，此过程中获得 40 个数据。系统可以探测达到 10^{-7} rad。

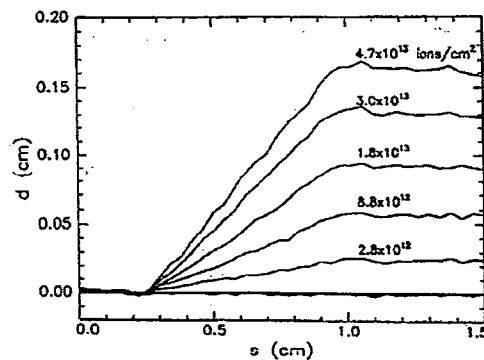


图 1-9.激光束对不同强度下离子轰击的基底的弯曲测量结果

图 1-9 是对不同密度的 Xe 离子流轰击 Si 片进行的 5 次典型扫描过程的结果。可以看到, 随着轰击密度的上升, 曲线的斜率增大, 意味着 Si 的曲率半径越小。

胡志敏^[17]报道了采用光学和电子学相结合的办法, 使用标准具将激光束分束后, 照射在样品上, 其反射光一部分在 CCD 上成像, 另一束用 Si 光电探测器接收。然后利用 Stoney 方程和光的干涉理论分别分析光点图像位移信息和光强振荡数据, 即可得到薄膜表面多个点的应力、薄膜的厚度和生长速率等参量。使用这种方法, 该装置厚度测量精度优于 2nm, 应力的灵敏度优于 5MPa, 可以应用于半导体集成电路生产线的薄膜生长过程检测。

1.3.3.4 其他方法

当样品平面外扰度远小于基底厚度时, 也就是说变形在几何上处于线性范围时, 上述方法对基底曲率的实时测量是非常方便的。但是, 对于测量平面外扰度大于基底厚度的大晶片和平板的全场非均匀曲率演化来说, 光栅方法^[19]就是一种特别有用且简单的方法。但在此不做介绍。

1.3.4 应力演化研究综述与进展

薄膜应力的实时测量使得观察过程中薄膜应力的演化成为可能, 为探究复杂物理过程中薄膜应力的变化趋势, 特别是薄膜生长过程中的应力的起源提供了强有力的手段。应力演化研究工作主要集中在外延生长的薄膜、光电子薄膜、MEMS 系统和当薄膜较薄时(通常在 100nm 以下)应力的起源等方面, 如被运用到 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ^[22], 金属硅化物^[23], Cu 和 Ag^[24]及 Si 的热氧化过程^[25]等薄膜物理过程中。

在本节中, 我们将对与本论文工作联系较直接的一些薄膜应力演化研究工作做综述讨论。

1.3.4.1 薄膜生长过程中的应力演化研究

薄膜的生长过程是一个非常复杂的过程, 控制生长薄膜结构的重要因素是沉积速率和基底温度。沉积单层薄膜材料所需的时间与生长表面上吸附原子和其他随机扩散的吸附原子相遇的时间间隔的比率对薄膜结构有着重大影响。基底温度与薄膜材料熔点温度的比值, 即同系温度, 是决定了吸附原子能够寻找最小能量位置和晶界能够容纳最小能量形态的程度^[26]。

对于大多数薄膜-基底材料的结合来说, 薄膜按照 Volmer-Weber 方式生长, 这导致多晶体显微结构。对于微观结构演变阶段中的应力演化还没有完全清楚, 不过, 应用实时的应力测量技术能够识别行为的某些一般趋势。

超高真空条件下, 在有 SiO_2 表面层的 Si 基底上生长 Ag(0.24), Al(0.32), Ti(0.15), p-Si(0.46)。其生长同系温度标在材料后面的括号中表示。通过对它们获得薄膜总力与薄膜厚度的关系的总结^[27], 获得如图 1-10 所示一些普遍特征:

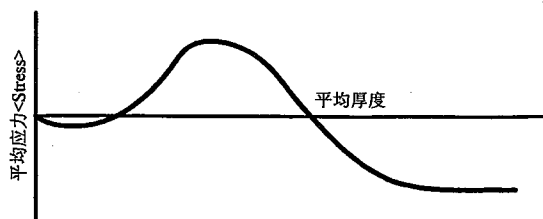


图 1-10.在具有稳定沉积流的生长中, 体平均薄膜应力与薄膜厚度关系的示意图, 最初为压应力, 接着是张应力, 然后又变成具有平台值的压应力, 这个特点对很大范围的薄膜材料都是共同的

第一个压应力过程, 可以解释为岛合并前的压缩应力:

$$\sigma = -\frac{2f}{R} \tag{1.15}$$

其中 R 为岛半径, f 是作用于晶体球状表面的各向同性表面应力。随后产生的拉应力是由于岛接触引起的。

$$\sigma = \frac{E_f}{1-\nu_f} \frac{\delta_{gap}}{d_{gr}} \tag{1.16}$$

代表当岛接触出现合并时产生的拉伸应变导致的拉应力。 δ_{gap} 是合并前的岛间距, d_{gr} 代表合并后的晶粒间距。

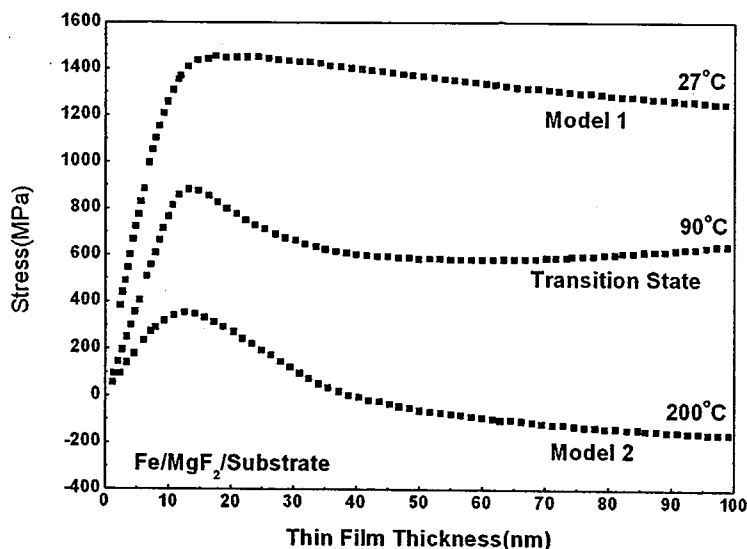


图 1-11.在 MgF_2 基底上气相沉积 Fe 膜时, 对平均薄膜应力与薄膜厚度关系的实验观察, $T_s=27^\circ C$ 、 $90^\circ C$ 和 $200^\circ C$

当薄膜厚度达到一定程度后即进入第三个阶段, 薄膜连续生长过程, 在这个过程中通常展现出压应力, 并在最终达到一个稳定状态。该应力的产生第一种解释是蒸汽流的存在使得薄膜表面的化学势较薄膜结构内部晶界高, 因此, 有过量的原子挤入晶界中, 产生压应力。但是这种解释, 需要得到蒸发停止后压应力衰减的证实。

通过对大量的实验统计，研究者总结出两种类型的材料，如图 1-11。类型 1 对应的材料通过在薄膜-基底界面处形核的晶粒顶部均匀外延生长，随着厚度增加，产生了很大的拉应力。而类型 2 对应的材料具有较高的表面扩散率将促进较大的应力弛豫。这些情况下，通常拉应力将得到释放，而当膜变厚时，拉应力将消失，最终甚至可能产生压应力。当基底温度 T_s 升高时，可以出现类型 1 到类型 2 的转变^[28]。

1.3.4.2 界面应力

界面应力在多层复合结构薄膜应力研究中有着重要的意义。但界面应力研究通常滞后于对单种材料的应力特性研究，且多局限在结构可控性较高的金属材料。

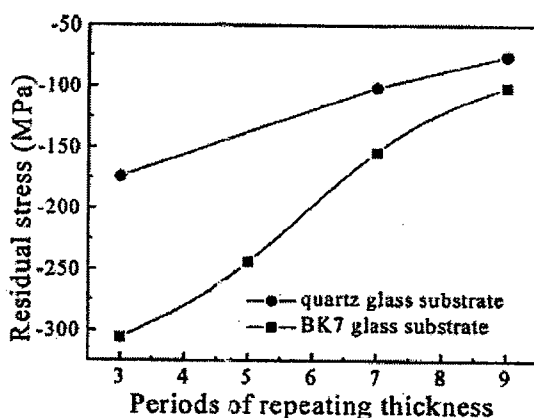


图 1-12. ZrO_2/SiO_2 薄膜的残余应力随着周期数的变化关系

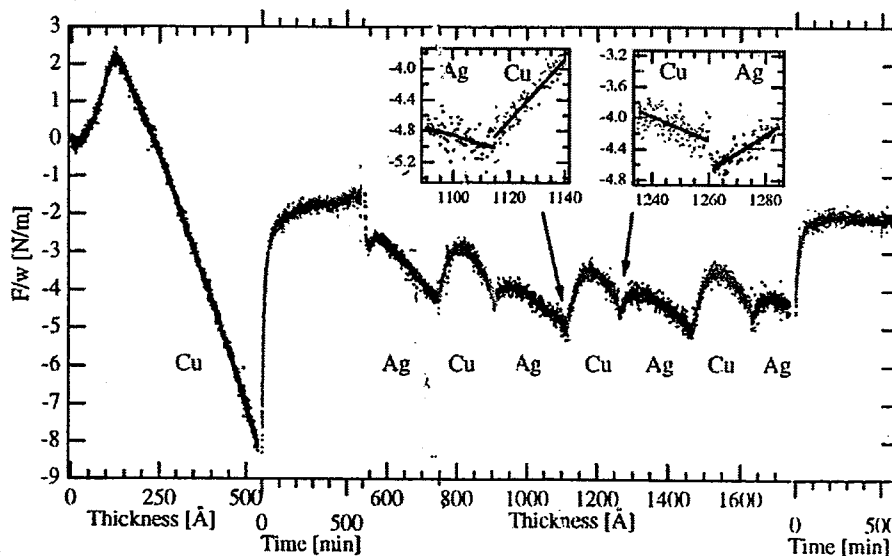


图 1-13. Ag/Cu 多层膜的实时应力演化曲线，插图为生长期界面导致演化曲线的跳跃现象

国内外在介质类多层复合薄膜界面应力研究方面只有少量的报道。上海光机所^[29]对在 BK7 和石英基底上沉积的 ZrO_2/SiO_2 多周期膜的残余应力做测量后发现，随着周期数的增加，压应力减小。在结合薄膜结构的 XRD 检测之后，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。他们认为这主要是因为多层膜界面应力引起的。但是，这些研究只使用了离线测量技术获得薄膜的残余应力，没有对界面应力做独立的观察。

Shull^[24]运用应力实时测量系统对 Ag 和 Cu 的生长过程、界面应力和多层膜应力模型进行了研究，通过对曲线的阶跃特性研究，获得了 Ag/Cu 界面的平均有效界面力数据 $f_{Ag/Cu} = -0.21 \pm 0.10 \text{ N/m}$ 。

1.3.4.3 停镀过程

停止薄膜沉积后，薄膜的结构并没有立刻停止演化，特别是当存在较高的温度或在特定的气氛环境中时，还存在晶粒生长、生长表面吸附原子吸附与解附平衡等等过程。这些过程的都将显著改变薄膜的微观结构，导致薄膜应力状态的变化。

E Chason^[30]在玻璃基底上沉积 Ag 膜，观察到 Ag 膜生长过程中的 3 个阶段，包括压应力、张应力和压应力。当停止镀膜时，产生了较大的压应力释放过程，薄膜应力向张应力发展，如图 1-14 中所示，其中的虚线为对时间的 e 指数拟合。

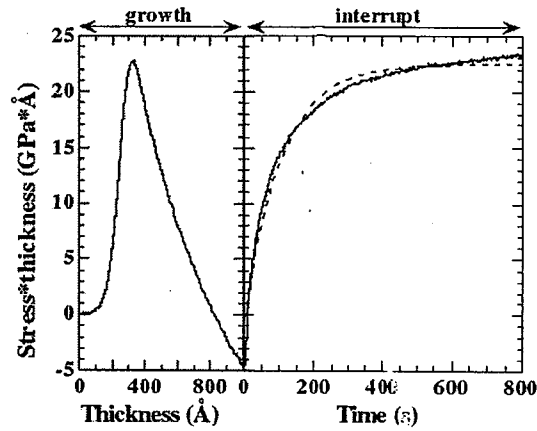


图 1-14. 室温下在玻璃基底上沉积的 Ag 膜在生长过程与停镀过程中展现出的薄膜总力演化曲线

他们认为在沉积的过程中所产生的第三个阶段的压应力是薄膜表面在生长过程中处于非平衡态的结果，如图 1-15。当蒸汽流存在时，薄膜表面的化学势将高于没有蒸汽流存在的情况。上升的化学势将驱动原子流进入晶界。当晶界有过量的原子时，将产生压应力。

在这个框架下，当薄膜沉积停止时，蒸汽流消失，同时化学势差将发生反转，导致晶界间的过量原子溢出，压应力下降。

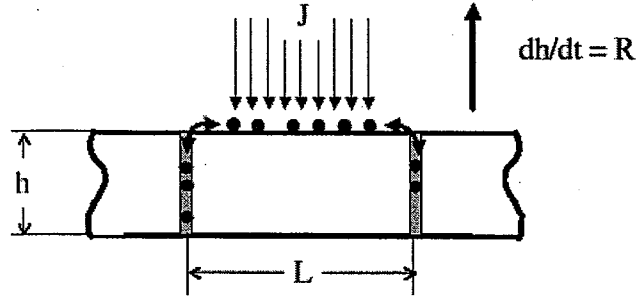


图 1-15. 蒸汽流在柱状结构薄膜表面与晶界之间的流动平衡

化学势定义为：

$$\mu_s = \mu_s^0 + \delta\mu_s \quad (1.17)$$

其中 μ_s^0 为平衡态下的化学势， $\delta\mu_s$ 是由于蒸发流的引入导致的化学势的上升。

而晶界上的化学势为：

$$\mu_{gb} = \mu_{gb}^0 - \sigma\Omega \quad (1.18)$$

其中 σ 为作用在晶界上的应力， Ω 是原子体积。则

$$\Delta\mu = \mu_s - \mu_{gb} = \mu_s^0 - \mu_{gb}^0 + \sigma\Omega + \delta\mu_s = \Delta\mu^0 + \sigma\Omega + \delta\mu_s \quad (1.19)$$

$\Delta\mu^0$ 是无蒸汽流情况下薄膜表面与薄膜晶界间的化学势差。该变量通常比较小。

由于 $\Delta\mu$ 包含了 $\delta\mu_s$ 项而与生长条件和薄膜应力有关。如果 $\Delta\mu$ 是正，原子将从薄膜

表面流进晶界。定义 N_{gb} 为流入晶界的超量原子， N_{gb} 与 $\Delta\mu$ 的关系表示为：

$$\frac{\partial N_{gb}}{\partial t} = 2C_s\Gamma \left[1 - e^{-\frac{\Delta\mu}{kT}} \right] = 2C_s\Gamma \left[\frac{\Delta\mu}{kT} \right] \quad (1.20)$$

最后总压力演化为：

$$\sigma = \sigma_i - \sigma_0 N_{gb} \left(\frac{a}{h} \right) \quad (1.21)$$

在这里 $\sigma_0 = E\alpha a/L$ 代表超量原子时的压应力产生。E 是弹性模量， α 是几何形状因子。

这种应力演化在 Cu 膜中也观察到^[24]。不过，同样存在很多与时间有关的应力弛豫过程，如晶界面积减少，织构演变和空位湮灭^[31]，因此，对停镀过程的应力变化的观察有助于深入研究生长应力。

1.3.4.4 极性分子与薄膜的作用

为了对水致应力与薄膜结构参数的关系进行分析^[32], Hirsch^[33]建立了基于柱状单元的半径为 R 薄膜的柱状生长结构的水吸附模型。他认为被吸附的水分子偶极矩排列在柱状气孔壁上, 排列的轴垂直于表面, 且分别具有向内及向外作用的电荷符号。因此存在如图 1-16 的偶极子相互作用。

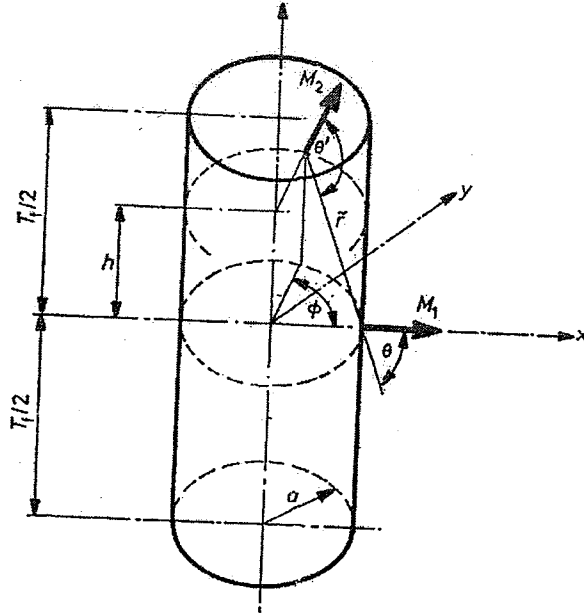


图 1-16. 圆柱状气孔中的两个相互作用的偶极子

进而获得偶极子作用力引起薄膜压应力的力分量, 并通过全范围积分得到由气孔吸附水分子而引起的压应力可以表示为:

$$\sigma = \frac{F_{total}}{T_s} = \frac{6\beta^2 I(a, d_0)}{10\pi\epsilon a^2} \quad (1.22)$$

由式(1.22)可以看出, 水致压应力与气孔尺寸平方成反比。因此, 疏松度较大的薄膜由吸水引发的应力很小。但不能由此推断小尺寸气孔就会引起大的水致薄膜应力。因为前面的分析是建立在这样一种前提下: 假定吸附物的厚度小于气孔半径, 对于气孔尺寸非常精细的情况不适用。在这种状况下, 薄膜微孔结构所吸附的水分子数量, 不但取决于吸收动态平衡, 还受限于微孔体积所能容纳的吸附物数量上限。

因此, 过大或过小的气孔都不会引起明显的水致应力, 尺寸在 10~100Å 的气孔对水致应力的产生有明显的贡献。

1.3.4.5 化学反应

对于真空蒸镀的大部分介质薄膜, 都存在由上述物理机制引起的水致应力。但对于 SiO₂ 薄膜, 还存在着另一种特定的水致应力诱发机制, 即 SiO₂ 吸水后发生的水合作用。

水合反应来源于 SiO₂ 薄膜的化学不稳定性。H.Leplan^[34]采用弹性反冲探测分析（简称 ERDA）研究了 SiO₂ 薄膜化学成分的变化，发现在存放于外界环境的过程中，薄膜中的 H⁺ 浓度在逐渐增大。同时，IR 频谱分析发现，Si-OH 化学键的浓度在增大，如图 1-17 所示：

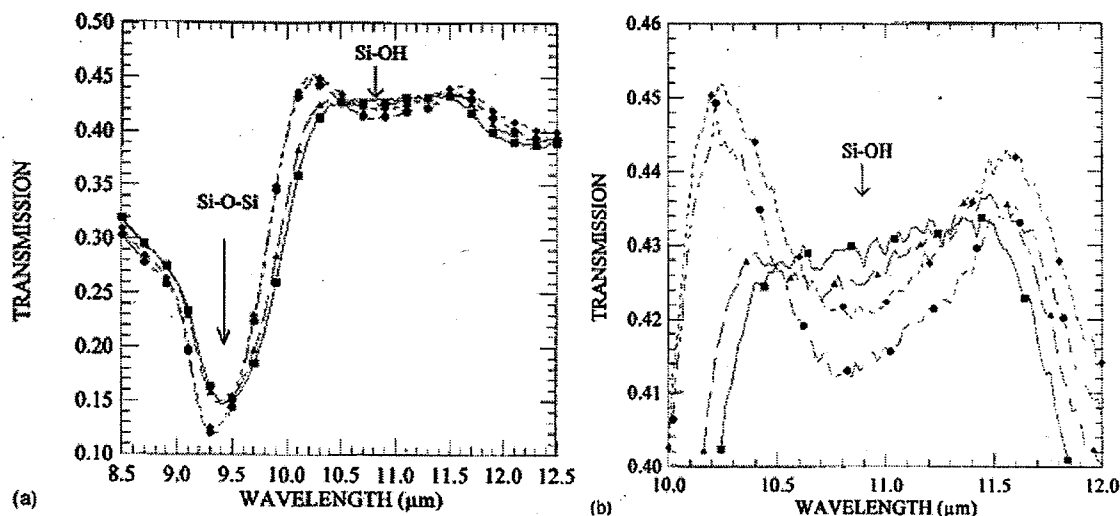


图 1-17. (a) SiO₂ 薄膜存放时间分别为 15 分钟、3 小时、3 天、4 天时 IR 光谱曲线； (b) 10~12um 波段 IR 光谱曲线，对应 Si-OH 键

该测试结果证实，随着存放时间的推进，SiO₂ 和被其吸附的水分子发生了化学反应，转化为硅酸，如 Si(OH)₄ 或 H₈Si₄O₁₂，它们的化学结构如下所示：

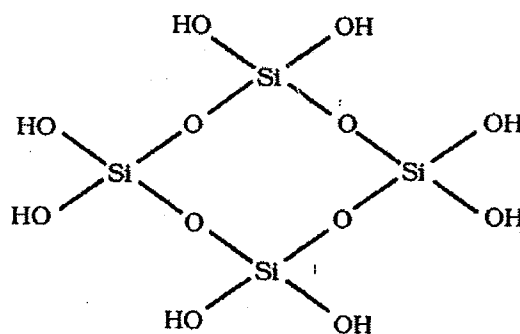
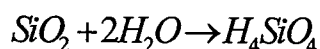


图 1-18. 硅酸分子结构

化合生成单硅酸 Si(OH)₄ 的化学反应式为：



(1.23)

由于水合作用，SiO₂ 的点阵发生收缩，使薄膜产生收缩趋势而产生张应力。同时，随着水合作用的进行，所形成的硅酸中的 HO-Si-OH 基团产生永久电偶极矩，偶极子之间的静电相互作用力将导致张应力。因此，水合作用对 SiO₂ 薄膜的残余应力的影响是：压应力逐渐减小，并向张应力变迁。这是一个不可逆的过程。

通过化学反应过程分析，H.Leplan 建立了模型，用于分析水合作用下薄膜应力的变迁规律，最终得到结论为：

$$q_a = \frac{k_1}{k_2} \ln(k_2 K_1 p S_0 t + 1)$$

(1.24)

式(1.24)表示了经 SiO₂ 表面吸附, 并在水合作用中消耗的水分子数量与时间的关系。因此, 该式也可以用来代表水合作用进行的程度。由此可得, 水合作用进行的程度与存放时间呈对数关系增长, 随存放时间的延长, 水合作用的速率呈指数衰减。同时, 水合作用的推进速率与存放环境的水蒸汽气压呈正比, 这表明在干燥的环境下, 水合作用的进行比较慢; 在潮湿的环境, 水合作用会以较快的速度推进。

当光学薄膜元件在放气过程中开始接触大气环境时, 水分子就会沿着外层 SiO₂ 或 HfO₂ 薄膜中的气孔逐层向内部渗透, 并与 SiO₂ 发生水合作用, 使多层膜的应力表现出复杂的演化趋势。

1.3.5 光学薄膜的应力演化

1.3.5.1 光学薄膜应力演化研究的重要性

如上节所述, 薄膜应力是一个极端结构敏感和过程敏感的性质^[35], 而光学薄膜一般为多晶或非晶态膜, 且通常是以多层复合结构形式存在, 其应力的行为将更加复杂。已有许多工作对其应力的起源^[36]、热应力^[37]、应力与结构^[38]及沉积工艺^[39,40,41]和薄膜厚度的关系^[42]做了深入的探索。通过这些工作获得了制备满足一定面形要求的光学薄膜元件的工艺过程。但是, 随着样品口径的增加、超高精度面形控制要求及对不同膜系结构的应力控制的普遍性要求的提出, 他们所采用的离线应力测量技术, 已无法满足要求。

其原因是光学薄膜结构和工艺过程复杂, 制备过程中需要做精确控制的变量比较多。而离线应力测量技术实质是将整个薄膜元件制备过程看做一个黑箱来研究, 需要通过很高的实验技巧, 才可能真正地实现各因素独立研究。因此, 离线方法通常是低效和复杂, 精度也很难进一步提高。当我们在制备全过程中连续观察薄膜应力的发展, 并通过合理的过程设计, 将不同的应力源作用时间分离, 实现独立研究, 这是有助于深入理解应力发展过程和实现精确控制的。

1.3.5.2 光学薄膜制备过程分解与应力作用机制的时间分离

光学薄膜元件的制备涉及真空、热、薄膜沉积等很多物理过程, 根据其物理意义和是否易于在试验中独立出来, 我们可以将制备过程做出分解。但是, 虽然做了细分, 在每个过程中仍有可能同时存在多种机理的应力耦合作用。图 1-19 所示为我们拟采用的过程分解方法, 及分解后的子过程所对应的主要应力类型。

表 1-1 是对图 1-19 的进一步细化。我们暂时只关心由于薄膜存在而导致的的面形影响, 因此, 表中主要取出与薄膜应力相关的部分, 而暂时忽略其它效应, 如基底的应力效应。

通过恰当的实验手段, 我们将它们合理地分离出来, 为多层复合结构薄膜体系

的力学特性的深入理解和精确控制奠定基础。

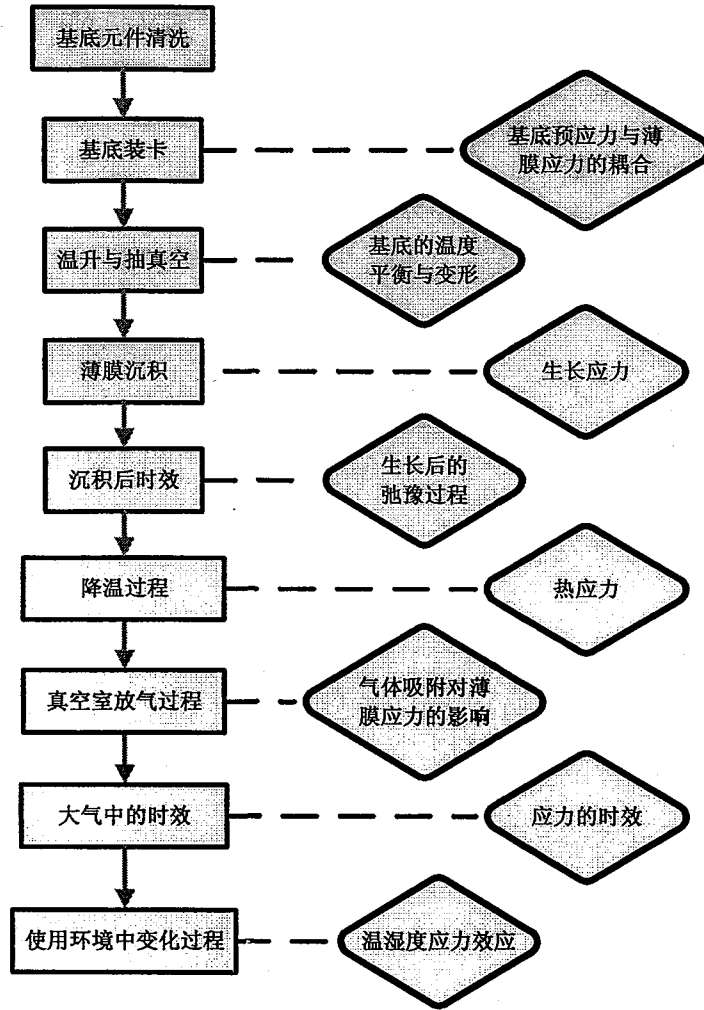


图 1-19. 光学薄膜制备过程分解及其过程中的主要应力类型

表 1-1. 光学薄膜元件制备过程的分解和应力分解

过程分解		应力类型	
a.	薄膜沉积	σ_g	薄膜生长应力
b.	停止沉积	σ_{ga}	生长应力的时效
c.	降温	σ_f	界面应力
d.	充气	σ_t	热应力
e.	使用环境中的暴露与时效	σ_{gas}	气体与薄膜的相互作用
		σ_{age}	薄膜应力时效

1.3.5.3 一些研究结果

Ennos^[14]利用激光干涉方法首次对光学薄膜体系实现了应力演化测量，研究了早期常用光学薄膜材料的演化过程，初步将薄膜应力的各个分量做了分解研究。但该工作的缺点是薄膜是在常温下获得，且局限在薄膜沉积过程。他分别给出室温下

其单层薄膜及由 ZnS-ThOF₂ 和 PbF₂-Na₃AlF₆ 组成的多层薄膜的成膜应力演化典型特征。并据此提出了多层膜的应力模型，也分析了薄膜应力导致的光学元件的变形。其薄膜沉积条件是：室温下，石英基底，在薄膜沉积前使用离子束轰击基底表面。使用液氮冷却的扩散泵获得真空 $6.7 \times 10^{-3} \sim 10^{-4}$ Pa。在此选择了 ZnS、MgF₂、Al 和 Cr 做介绍。

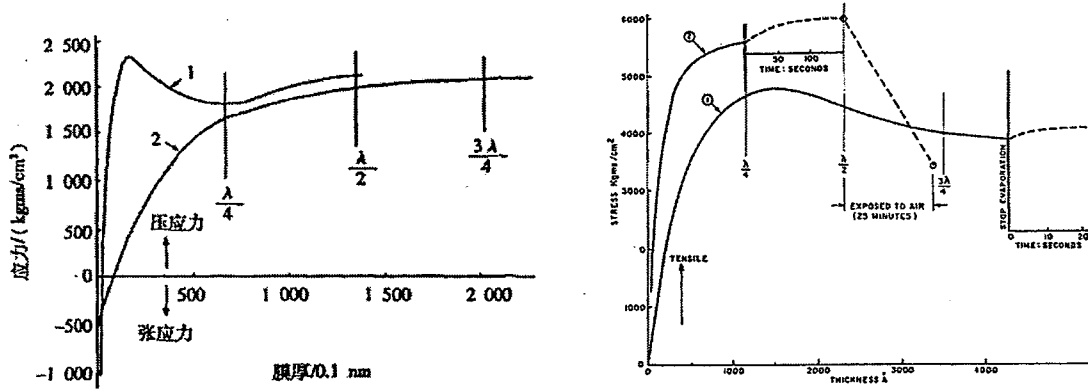


图 1-20. ZnS (左) 薄膜生长应力的演化, 曲线 1:0.25nm/s 曲线 2: 2.20nm/s ;MgF₂ (右) 曲线 1:Mo 直接加热 4.2nm/s 曲线 2: 间接加热 1.2nm/s

使用钨舟加热 ZnS 粉末, 获得的 ZnS 薄膜呈现压应力。如图 1-20(左)中所示, 刚开始沉积的时候, 表现出张应力, 在 5~10nm 后, 转变为压应力, 不论是以 0.25nm/s 还是 2.2nm/s 的速度沉积, 都在大约一个 $\lambda/4$ 厚度处达到一个相近的稳定值。最大应力 200MPa, 这个数值较其它研究者的结果大。Ennos 认为原因是基底温度为室温导致的。沉积完成后, 没有观察到弛豫现象。MgF₂ 在直接和间接加热两种情况中, 都产生了很大的张应力, 在第一个 $\lambda/4$ 处, 该值达到约 500Mpa。在沉积完成之后, 张应力出现小幅度上升。而暴露到空气中, 张应力大幅度减小, 最终为 340MPa。

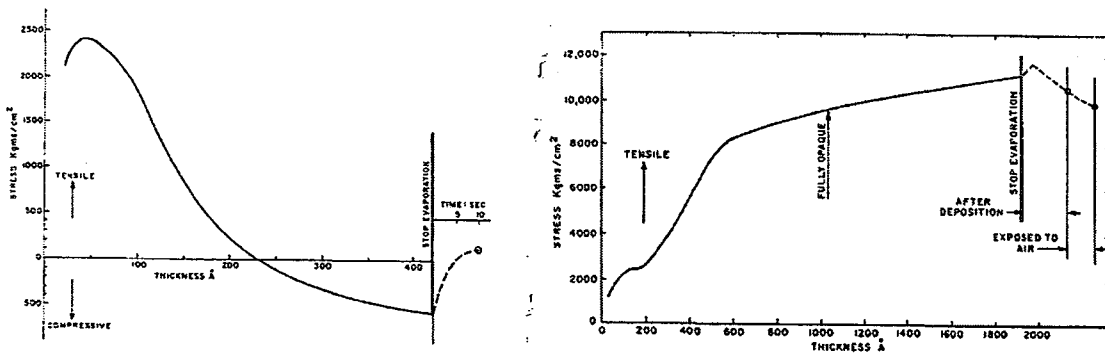


图 1-21. Al 膜 (左) 生长应力的演化, 沉积速率 1.8nm/s ;Cr 膜 (右) 沉积速率 1nm/s

Al 开始表现出明显的张应力, 到达顶峰后, 张应力不断减小, 最后甚至转化为小的压应力。而停止沉积过程之后, 表现出较明显的弛豫过程, 张应力又不断上升(图 1-21左)。而 Cr 膜的在 100nm 时, 表现出 1GPa 的张应力。沉积后和暴露到空气中, 都导致张应力的减小(图 1-21右)。

Ennos 根据实验结果, 对光学薄膜的室温沉积过程中薄膜应力发展过程作出了

初步结论: a. 在光学薄膜生长的初期, 薄膜还是非连续膜, 厚度大约 3~5nm 时, 就已经可以观察到相当大的应力。b. 多数光学薄膜材料呈现张应力态。其解释是气相到固相的转变存在热收缩效应。而部分呈现压应力状态的薄膜, Ennos 解释为晶体生长过程的异常或残余气体分子的吸附。c. 有些薄膜(例如 ZnS 和 MgF₂ 等)在生产开始后不久就形成了一个常数应力。即在薄膜中建立了稳定的平衡应力。d. 而另一些薄膜(Na₃AlF₆、PbF₂ 等)中的应力是随着膜厚而显著变化, 可能是因为生长结构的不一致性。以上研究虽然给出了应力的不同发展过程, 但对于应力之所以这样发展只给出了定性的分析, 没有对其根本原因进行更为深入的研究。随着光学薄膜技术所使用材料的拓展和沉积技术的发展。

Hirsch^[33]使用光束偏转观察自由端形变法详尽的研究了在多孔薄膜中由于对极性分子的吸附而产生的应力机制。

P. J. Martin^[43]利用与 Ennos 相同的实时应力测量方法观察了离子辅助 电子束蒸发的 MgF₂ 和 SiO_x 薄膜的应力演化特征。并通过调节离子辅助参数, 实现了薄膜应力的控制。

1.3.5.4 应力对面形的影响

薄膜应力将导致基底弯曲, 对面形的低频特性造成重大影响。设薄膜应力 σ , 薄膜总厚度 t 。当基底直径为 D , 厚度为 d , 则

$$PV = \frac{3(1-\nu)D^2\sigma t}{4Ed^2} \propto \sigma t = F \quad (1.25)$$

在这里 ν 和 E 分别是基底的泊松比和杨氏模量。 $F=\sigma t$ 是薄膜总力(N/m)。

从(1.25)我们可以看出, 首先弯曲变形量与 $(D/d)^2$, 即基底径厚比的平方成正比; 其次, 弯曲量与薄膜总力(薄膜应力乘以薄膜总厚度)成正比。

1.4 薄膜厚度分布与元件面形

薄膜厚度分布不一致性导致的面形变化, 特别是对中高频段面形参数的影响的研究还很少。但是由于实际工艺过程中, 既存在多种影响薄膜厚度分布的变量, 也有大量的随机因素造成影响。前者如电子枪的放置位置, 后者如开挡板瞬间的基底上各点的位置的不一致性。因此, 厚度在空间分布既不是完全的均一, 也不是完全的随机, 这就导致厚度分布具有一定的空间调制性, 将对光束产生对应的干扰。J. B. Oliver^[44]的工作已证实光学薄膜的厚度分布出现调制的情况, 如图 1-22。但是这种调制对薄膜光学元件面形的影响还不明确。

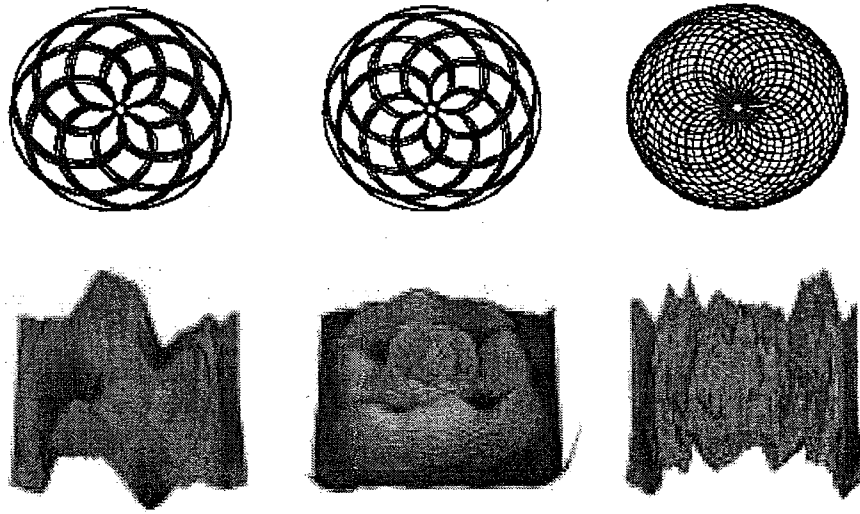


图 1-22. 不同的行星夹具的自转公转转速比导致薄膜厚度分布的调制

1.5 本论文工作主要的研究任务与目标

本论文工作研究目标是：深入研究薄膜生长和工艺对光学薄膜元件面形的影响，包括 a.深入了解光学薄膜应力演化过程，实现应力的精确控制；b.探索薄膜厚度分布对元件面形的影响。

研究内容：建立薄膜应力演化过程的实时测量装置，研究 SiO_2 和 HfO_2 薄膜结构与应力演化过程的关系，并研究了与沉积条件的关系。研究多层膜的应力演化及界面应力对多层膜的影响。研究薄膜厚度分布对元件面形指标的影响，并实现有效控制。

具体分为以下章节深入讨论：

第三章，搭建了薄膜应力实时测量装置，研究了薄膜应力实时测量与应力分析方法。

第四章，运用应力实时测量技术，研究了 SiO_2 和 HfO_2 在整个制备过程中的应力演化特征，并研究了这些特征与沉积条件的关系。目的是为多层膜特性的研究奠定基础。

第五章，实时测量并对比研究了 $(\text{H}_2\text{L})^6$ 、 $(\text{H}_2\text{L})^5\text{H}$ 和 $(\text{HL})^7$ 这三个常用多层膜系在整个薄膜制备过程中总力与应力演化的细节。讨论了 SiO_2 和 HfO_2 组合而成多层膜组合应力的特征和控制。最后也初步讨论了界面应力的影响。

第六章，建立了行星夹具薄膜沉积厚度分布模型和修正挡板的停留概率修正法，最终获得了优于 0.6% 的均匀性。通过对不同工艺条件下的厚度分布模拟，分析了面形指标与薄膜厚度控制的关系。最后，通过实验研究厚度分布对面形的影响。

第七章，针对高精度面形控制工程中的面形失控问题，尝试了在常规膜系中引入 Sc_2O_3 牺牲层的方法，用于在元件面形失控后恢复到基底镀膜前状态。本文工作初步证明该方法的有效性。

2 样品制备及测试方法

2.1 薄膜样品的制备

在本系统，采用电子束蒸发技术在高真空条件下进行薄膜沉积。真空的获得使用油扩散泵系统。样品加热方式为样品背部电阻丝加热。厚度控制、沉积速率的反馈控制是基于石英晶体振荡控制器，型号为 MDC360 (Maxtek Inc)。厚度和速率计算方法考虑了实际样品上的薄膜厚度与晶控显示厚度比例关系。

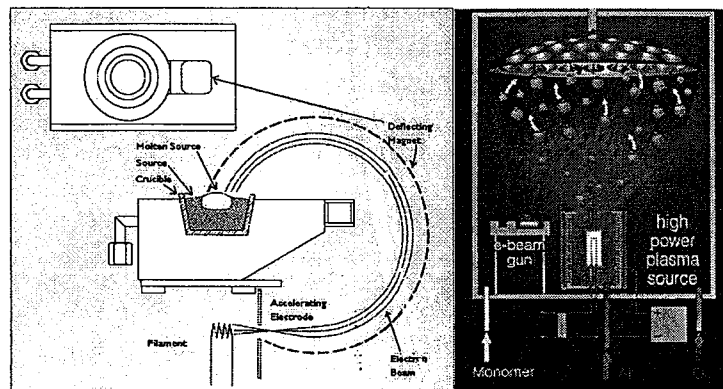


图 2-1. (左)电子束蒸发的原理示意图, (右)电子束蒸发薄膜沉积体系[资料来源 Leybold Inc.]

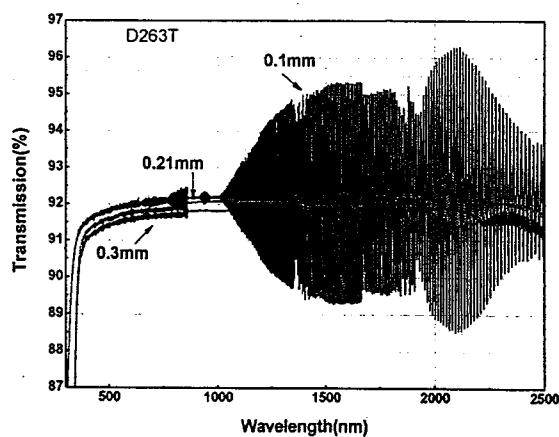


图 2-2. 实验体系中所使用的 D263T 玻璃的光谱曲线

薄膜沉积基底通常采用长条状的基底，是希望获得显著的一维弯曲量和较好的

薄膜厚度均匀性。基底材质通常为硼硅酸盐玻璃 D263T (长 50 mm×宽 10 mm×厚 (0.1~0.3)mm), 水平放置在距离电子枪为 1100mm 的位置, 沉积粒子入射角度为 37°。镀膜前先将基底依次放置在丙酮、石油醚和去离子水中进行超声波清洗, 并烘干。

HfO₂ 薄膜运用电子束蒸发 Hf 的氧化物获得。本底真空度优于 3×10⁻³Pa, 通过充入氧(纯度 99.99%), 实现沉积真空度范围: 3×10⁻³~3×10⁻²Pa。沉积速率范围: 0.1~0.3 nm/s, 基底温度: 50°C~200°C。

SiO₂ 薄膜运用电子束蒸发 SiO₂ 块体获得。本底真空度优于 3×10⁻³Pa, 通过充入氧(纯度 99.99%)获得沉积真空度范围: 3×10⁻³~3×10⁻²Pa。沉积速率控制范围: 0.1~0.7 nm/s, 基底温度: 50°C~200°C。

停镀过程是薄膜沉积过程的延续, 但将电子束蒸发源电子束束流切断, 真空室气压通过充氧保持在 2×10⁻²Pa, 其它条件, 如样品温度都保持不变。降温过程是薄膜停镀过程的延续, 将加热器关闭, 实现自然冷却降温。真空室充气过程是通过对真空室壁上的放气阀控制实现。放气阀开放的孔径将直接决定放气的速率。放入的气体通常为环境大气, 也可以根据工艺要求使用干燥的氮气或氧气。放气完成后, 样品暴露在一个大气压的环境下, 进行薄膜应力大气时效过程。

Sc₂O₃ 牺牲层方法中所需的样品用 ZSZ550 型箱式真空镀膜机中由电子束蒸发沉积而获得, 基片为 Φ30 mm×3 mm 的 BK7 玻璃片, 基片加热至 300°C, 保温两个小时, 本底真空度为 1.5×10⁻³ Pa, 充氧后镀膜真空度为 1.0×10⁻² Pa。采用如下膜系: SL(HL)⁶ 和 HL(HL)⁶; S 代表 Sc₂O₃, H 代表 HfO₂, L 代表 SiO₂。S, H, L 分别为 λ/4 光学厚度, 采用光电极值法对薄膜厚度进行控制, 控制波长 λ 为 530nm, Sc₂O₃ 平均沉积速率为 0.35nm/s。

2.2 水膜等效厚度分析

本论文工作中主要使用环境气体为普通大气、干燥高纯氮气和高纯氧气。在这些组分中, 除了 H₂O 外, 其余均为非极性分子, 薄膜对非极性分子的吸附能力远弱于对极性分子的吸附^[33]。因此, 主要考虑 H₂O 的吸附与解附过程。对薄膜水含量的判断, 人们通常采用水吸收峰强度判断, 但要采用此方法实时且精确地跟踪该吸附与解附过程有相当的难度。石英晶体振荡测量系统可以用于薄膜质量的测量, 且可以有效地在瞬间完成该过程。因此, 可用于测量薄膜沉积完成后, 晶控片上薄膜的质量变化, 并假定该质量变化全部由水吸附引起。但其误差在于: 晶控片上的薄膜结构与玻璃基底上沉积的薄膜结构存在一定的差异; 其次, 晶控片上的薄膜应力改变或其它状态的变化, 也可能引起石英晶体振荡频率测量的误差。如在停止沉积后的高真空状态稳定过程中, 会出现读数的小幅度减小。但总体而言, 做为一种实时测量多孔结构薄膜对水的吸附的手段, 它是有参考价值的。

根据晶控系统提供的资料:

$$\Delta f = -\frac{N}{d_0^2} \Delta \frac{1}{2} d_0 \quad (2.1)$$

上式的物理意义是, 若厚度为 d_0 的石英晶体增加厚度 Δd_0 , 则晶体的振动频率变化了 Δf , 式中的负号表示晶体的频率随着膜厚的增加而降低。然而在实际镀膜时, 淀积的是各种各样的膜料, 而不都是石英晶体材料。所以我们需要把石英晶体厚度

增量 Δd_0 通过质量变换表示成为膜层厚度增量 Δd_m 。即：
$$\Delta d_{HorL} = \frac{\rho_0 \Delta d_0}{\rho_{HorL}}。$$

再进一步假定镀膜完成后的质量变化均由水分子的吸附和解附引起，则上式可转化为水膜厚度：

$$\Delta d_{H_2O} = \frac{\rho_{HorL} \Delta d_{HorL}}{\rho_{H_2O}} \quad (2.2)$$

由此，推得该薄膜在单位面积上吸附水汽量可以组成厚度为 Δd_{H_2O} 的水膜。部分参数为： $\rho_L = \rho_{SiO_2} = 2.46g/cm^3$ ， $\rho_H = \rho_{HfO_2} = 9.7g/cm^3$ ， $\rho_{H_2O} = 1.0g/cm^3$ 。

2.3 面形测量与薄膜应力的离线测量方法

元件表面形貌数据通常使用 ZYGO 干涉仪测量获得。图 2-3 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。该干涉仪的测量精度优于 $\lambda/50$ 。

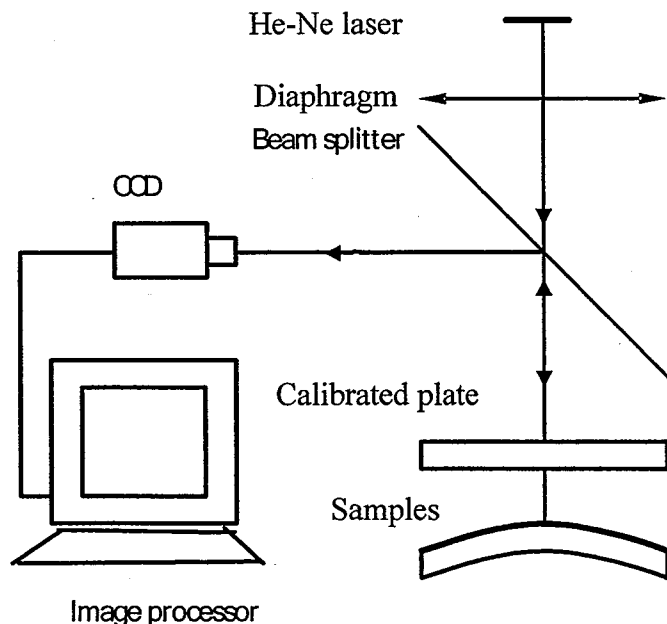


图 2-3. ZYGO MarkIII-GPI 数字波面干涉仪光路图

$PV = h_{max} - h_{min}$ 。其中， h_{max} 和 h_{min} 分别为波前的最大波峰值和最大波谷值。

Power 值可用来表征元件表面的宏观形变量，是根据波前形状选定一个最佳拟合参考球面波来表征元件表面的弯曲程度，Power 的数值对应于该球波面的矢高，且有正负之分，正值代表元件表面凹陷，负值表示表面凸起。

PSD 的实际检测中，考虑到 CCD 的分辨率及光学系统的传递函数 OTF 对结果产生的影响，必须对检测结果进行校正。因为波前 PSD 和光学系统的传递函数 OTF 之间有如下关系：

$$OTF = \sqrt{PSD_m / PSD_e} \quad (2.3)$$

PSD_m , PSD_e 分别是 PSD 的测量值和理论值。所以可以通过台阶标定法或正弦位相光栅法来标定 OTF, 然后根据式 (2.3) 可以得到校正后的结果:

$$PSD_m = OTF^2 \times PSD_e \quad (2.4)$$

GRMS、RMS 数据根据表面形貌数据进行相应的数据处理获得。

薄膜应力的离线计算方式如下。通常薄膜应力造成的基底弯曲很小, 因此, 矢高 $Power$ 和曲率半径 R 的关系近似为:

$$Power = \frac{D_s}{8} \frac{1}{R} \quad (2.5)$$

其中, D_s 为圆形基底的直径。

可以进一步得到:

$$\left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right) = \frac{8}{D_s} (Power_2 - Power_1) = \frac{8}{D_s} \Delta Power \quad (2.6)$$

在此定义 $\Delta Power$ 为镀膜前后面形 $Power$ 量的差值。面形的变化量与薄膜应力的关系为:

$$\sigma = \frac{4E_s t_s^2}{3(1-\nu_s) D_s^2 t_f} \Delta Power \quad (2.7)$$

t_f 为膜层厚度由 NKD7000 光学常数测试仪测得或根据光谱曲线拟合得到。

2.4 表面粗糙度测量

更精确的 RMS 的测量由 WykoNT1100 轮廓仪完成, 其基本原理是光学相移和白光干涉方法, 可以实现三维非接触式的表面形貌分析。垂直分辨率由于 0.1nm, RMS 测量重复性为 0.01nm。

2.5 光谱曲线

薄膜的透过率曲线由 Perkin-Elmer 公司生产的双光束分光光度仪(UV-VIS-NIR Lambda 900)测量完成, 它的可测量波长范围为 200~3000nm, 精度为 0.08%。薄膜厚度和折射率利用样品透射率曲线反演得到薄膜的光学常数。

2.6 成分测试

材料成分分析方法中使用了安装在 SEM(JEOL JSM-6360LV)上的能量色散谱(EDS)检测了薄膜样品的元素的分布。

2.7 阈值测试方法

图 2-4 是光学薄膜抗激光损伤测试系统框图。YAG 激光系统输出 $1.064 \mu\text{m}$ 激光，用 KDP 晶体倍频，获得 532nm 的二倍频激光，脉宽为 12ns ，用刀口扫描法测得焦斑直径 $d(1/e^2)$ 为 $330 \mu\text{m}$ ，重复频率为 5Hz ，测试态为 45° ，所有样品均在 1-on-1 模式下进行。测试结果采用 0% 几率损伤阈值^[45]，即薄膜能承受的最大峰值能量密度。

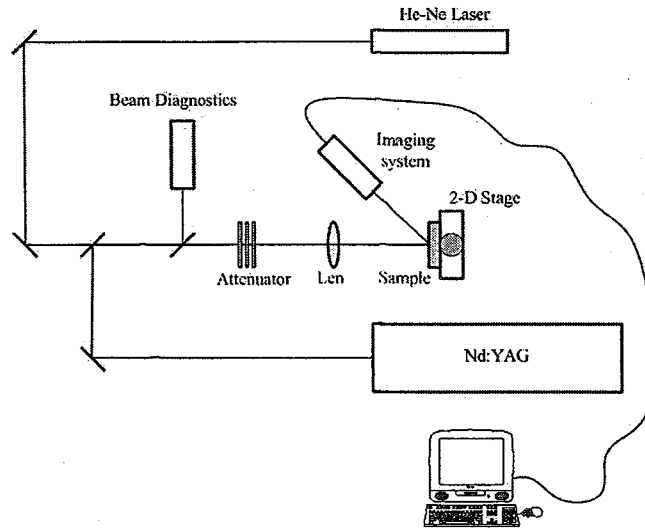


图 2-4. 532nm 激光损伤测试装置^[45]

3 双光束偏转应力实时测量原理与装置

3.1 测量原理

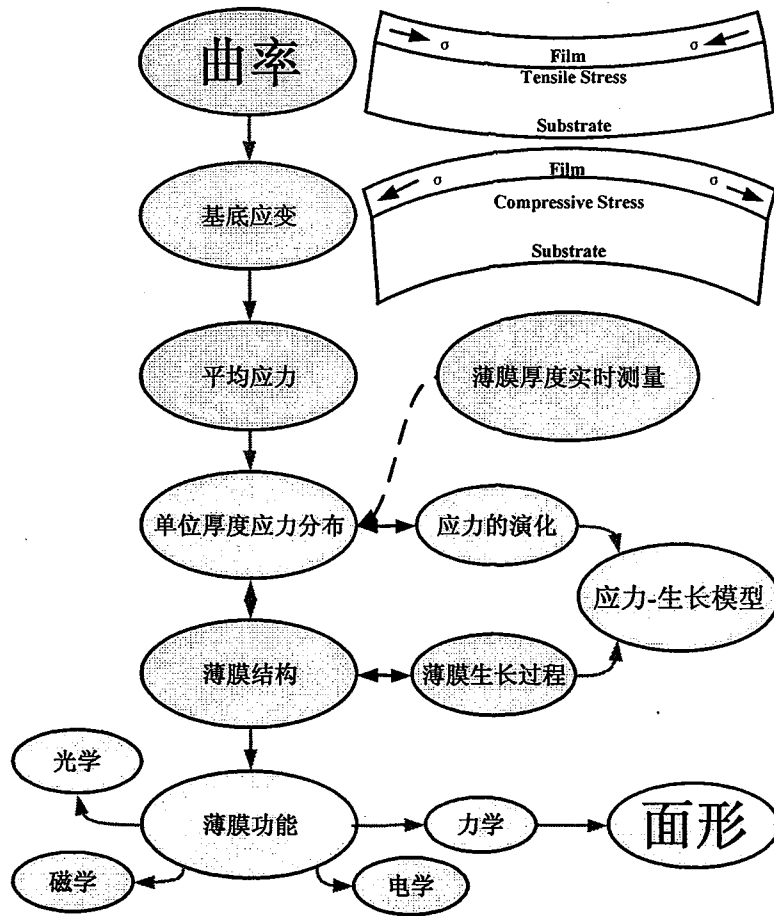


图 3-1. 基底曲率测量与薄膜应力之间的关联

基底弯曲的实时测量已被广泛应用于研究薄膜应力^[13]。本论文工作中采用光束偏转法实现光学薄膜制备过程基底弯曲的测量，结合晶体膜厚控制仪，实现了薄膜生长应力的实时测量。图 3-1为使用基底曲率弯曲法实现薄膜应力实时测量的信息传递图。

图 3-2所示为测量原理图。在时刻 t ，将间距为 D_0 的两束平行光以角度 α 入射在厚度为 t_s 、曲率半径为 R 的基底上，反射光束将在距离基底中心 L 的平面上垂直投影，得到间距为 D_1 的两个光斑。在 $R \gg D_0$ 和 $L \gg D_0$ 的情况下，两束光的相对偏

转角度为 θ :

$$\theta \approx \tan \theta = \frac{D_t - D_0}{L} \quad (3.1)$$

而在基底所在的圆内, 光束在基底上的两个入射点之间的区间对应的圆心角也近似为 θ , 且:

$$\theta \approx \tan \theta = \frac{D_0}{R \cos \alpha} \quad (3.2)$$

综合两式得到的基底曲率:

$$\frac{1}{R_t} = \frac{D_t - D_0}{D_0} \frac{\cos \alpha}{L} \quad (3.3)$$

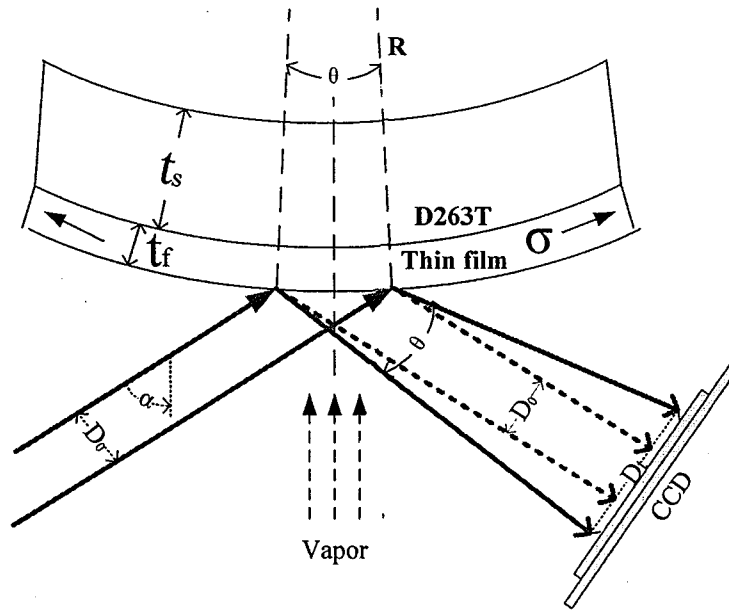


图 3-2. 双光束偏转基底曲率测量原理

当满足 $T_s \gg T_f$, 且薄膜厚度均匀分布时, 根据 Stoney 公式:

$$\sigma = \frac{M_s t_s^2}{6 t_f} \left(\frac{1}{R_t} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (3.4)$$

可以得到薄膜总力 F (Force per Unit Width, 单位 N/m) 和薄膜应力 σ (Stress, 单位: MPa) 的计算方法:

$$F = \sigma t_f = \frac{D_t - D_0}{D_0} \frac{M_s t_s^2 \cos \alpha}{12 L} \quad (3.5)$$

$$\sigma = \frac{D_t - D_0}{D_0} \frac{M_s t_s^2 \cos \alpha}{12 L t_f} \quad (3.6)$$

其中 $M_s = E_s / (1 - \nu_s)$, E_s 、 ν_s 分别为基底杨氏模量和泊松比, $R_0 = \infty$ 。

实际测量中, 总是先获得薄膜总力的数值, 再根据薄膜厚度得到应力值。因此, 在后面的讨论中, 以薄膜总力为中心讨论测量精度与量程。

3.2 实验装置

如图 3-3所示, 使用 100mW 650nm 半导体准直激光器作为光源, 经过分束镜形成 $D_0=15.0\text{mm}$ 的一对平行光, 平行光经过镀膜机窗口以 40° 入射到基底上, 反射路径 $L=2800\text{mm}$, 高反射镜为 Ag 镜, 通过防护装置, 可以防止在镀膜过程中被镀上膜。CCD 采用 NEC 的 $\mu 3719\text{D}$, 像元尺寸为 $7\mu\text{m}$ 。晶控探头水平放置, 与基底同高, 距离基底 60mm, 整套装置搭建在北京仪器厂生产的 ZZSX-1100 镀膜机上。

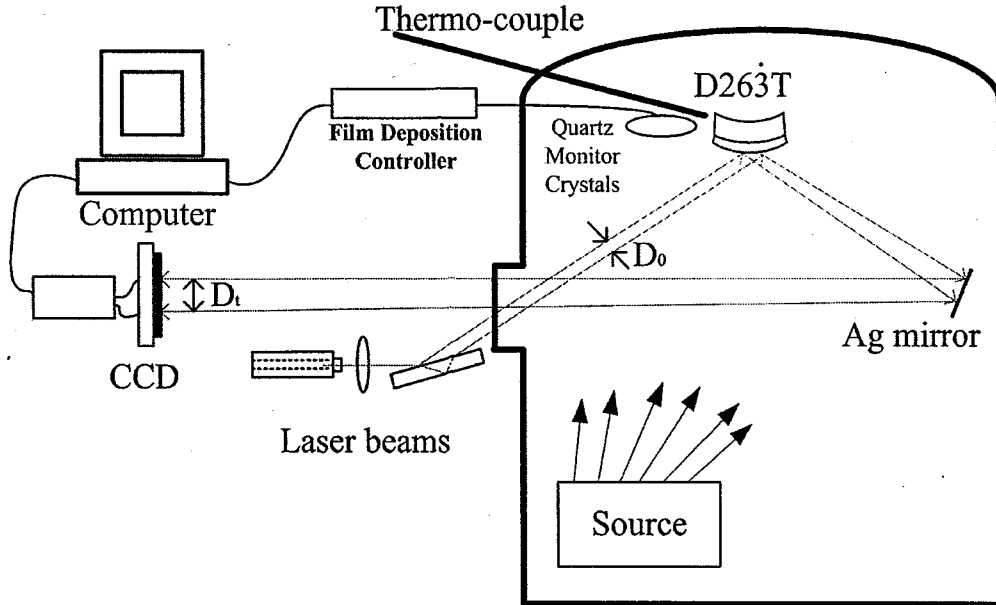


图 3-3. 光学薄膜应力实时测量装置

下图是实际测量过程中获得光束能量分布图:

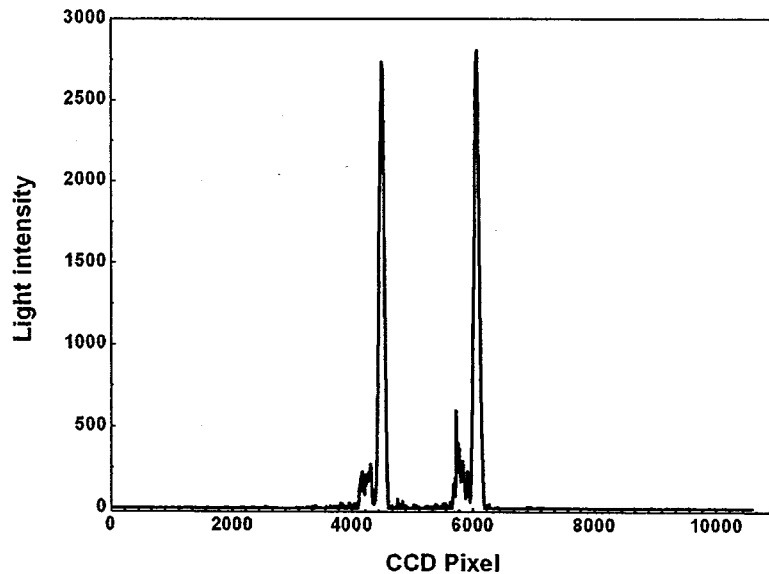


图 3-4. 实测光斑能量分布图

3.3 薄膜总力与应力测量精度分析

运用双光束是为了减少单束光基片偏转测量方法中存在的基底振动带来的噪声信号。对称入射的双光束将在投影屏上产生对称双光斑。两个光斑对称移动分量为曲率变化信号，同向运动分量为噪声信号。

但是由于光学薄膜镀膜机的强烈震动、震动传递的延迟、光斑的重心取值误差该套应力实时测量系统的精度受到了一定的限制。正常情况下，光斑间距的取值有一定的起伏，如图 3-5 为所示，浮动为 $\delta d = \pm 0.1\text{mm}$ ，该值远大于 CCD 的像素间距。

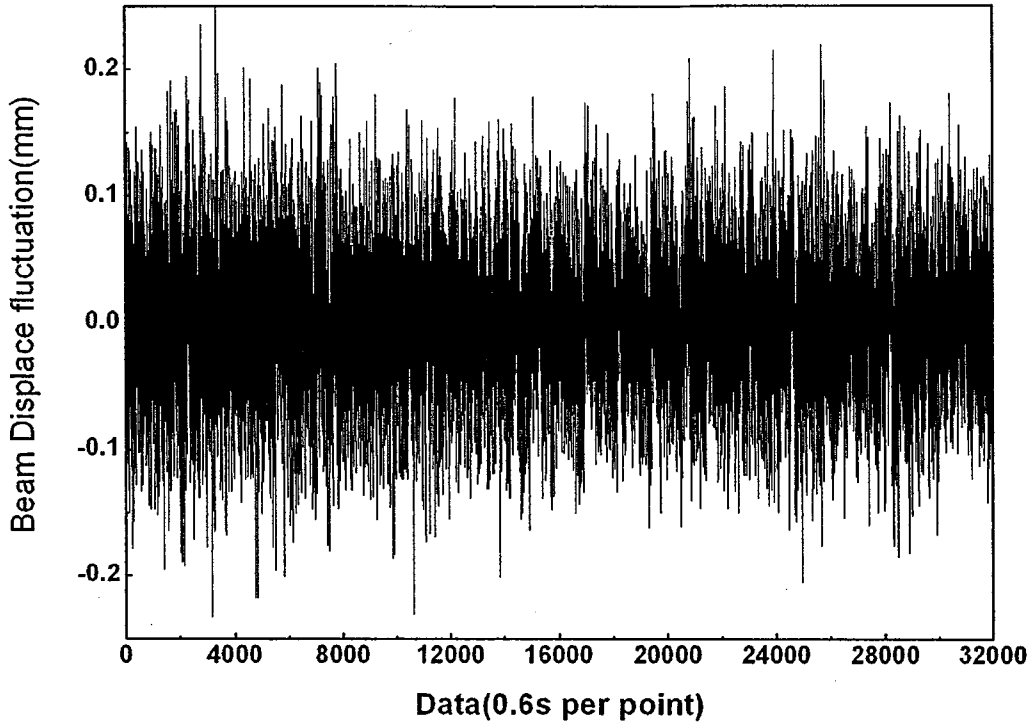


图 3-5. 长时间的两光束距离读数起伏

由式(3.5)可知，当光斑有 δd 的起伏时，

$$\delta F = \frac{\delta d M_s t_s^2 \cos \alpha}{D_0 12L} \tag{3.7}$$

对于最常用的情况： $L=2800\text{mm}$ ， $D_0=15.0\text{mm}$ ， $M_s=92\text{GPa}$ ， $\alpha=40^\circ$ ，两光束的距离读数具有 $\pm 0.1\text{mm}$ 的偏差，其测量误差列在表 3-1 中。

表 3-1. 光束距离测量误差导致的总力测量误差和基底厚度对总力测量量程的影响(假定沉积前光束距离为 15.0mm)

基底厚度(mm)	δF (N/m) @ $\delta d = \pm 0.1\text{mm}$	压力量程(N/m)	张力量程(N/m)
0.1	± 0.14	-62.9	15.0
0.21	± 0.62	-277.5	67.8
0.3	± 1.26	-566.3	138

该误差将进一步导致应力测量结果产生随机偏差。特别是在薄膜厚度较小时。这是因为 $\sigma = F/t$ ，当薄膜厚度较小时 F 测量中小幅度起伏将导致 σ 的巨大起伏。图

3-6为应力计算值的正偏差与薄膜厚度的关系,也列出了不同厚度的基底对计算误差的影响。表 3-2列出了一些具体的数据,这些误差数据将为后面的分析提供参考。

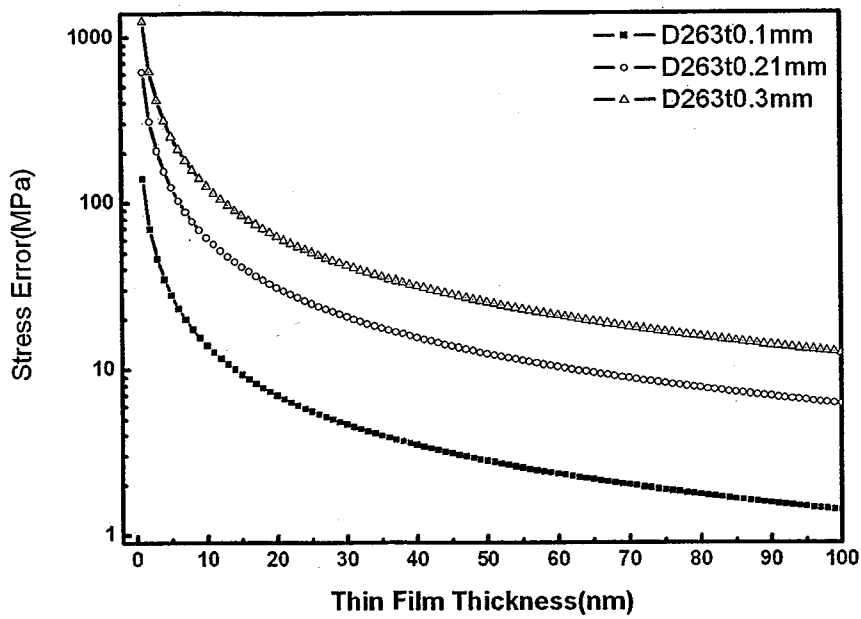


图 3-6. 由于薄膜总力测量误差引起的薄膜应力计算误差与薄膜厚度的关系(图中只绘制了正值部分)

表 3-2. 不同基底和薄膜厚度情况下,厚度的薄膜应力计算误差

膜厚 (nm)	应力计算误差(MPa)		
	0.1mm	0.21mm	0.3mm
0	无穷大	无穷大	无穷大
10	±14.0	±62.0	±126.0
20	±7.0	±31.0	±63.0
30	±4.7	±20.7	±42.0
40	±3.5	±15.5	±31.5
50	±2.8	±12.4	±25.2
60	±2.3	±10.3	±21.0
70	±2.0	±8.9	±18.0
80	±1.8	±7.8	±15.8
90	±1.6	±6.9	±14.0
100	±1.4	±6.2	±12.6
150	±0.9	±4.1	±8.4
200	±0.7	±3.1	±6.3
300	±0.5	±2.1	±4.2

该误差将导致薄膜应力演化曲线中,在膜厚较薄的区域出现较大的起伏。

3.4 薄膜总力测量量程分析

由于抽真空和放气过程中真空室的整体变形及 $R \gg D_0$ 和 $L \gg D_0$ 的近轴近似, 系统对光束的偏转有着较强的限制, 导致系统对薄膜总力的测量有一定的量程限制。

对于最常用的情况: $L=2800\text{mm}$, $D_0=15.0\text{mm}$, $M_s=92\text{GPa}$, $\alpha=40^\circ$, 通过选择 0.1mm 、 0.21mm 和 0.3mm 的 D263T 作为基底, 我们可以获得的量程列在表 3-1。

张力量程与压力量程存在差异的原因是: 通常薄膜沉积前光束距离为 15.0mm , 两个光斑位于 CCD 的中心区域, 张力作用下, 基底将收缩, 导致光束汇聚, 汇聚到一定程度, 将出现光斑重合的过程, 导致系统测量失效。而在压应力作用下, 光束可以展开的范围大且仅仅受限于光学系统的工作口径。

由于光学薄膜常具有较大的薄膜总力, 因此, 需要根据薄膜结构和工艺, 平衡总力测量的量程和应力测量的误差。如对多层膜系, 常使用 0.3mm 的基底; 而界面应力的测量, 选用 0.1mm 厚的基底。

3.5 本章小结

通过对薄膜制备过程的应力计算方法的研究, 确定了薄膜应力实时测量中的信息流程, 并以此为框架搭建了基于基底曲率测量和厚度实时测量的双光束偏转应力实时测量系统。分析了该套系统的对薄膜总力和应力的测量误差和量程⁴⁶。

该部分工作为或许薄膜应力实时测量工作奠定了基础。

4 单层膜的应力演化

4.1 引言

在本章工作中，利用上一章所展示的研究系统，探索 HfO_2 ^[47]和 SiO_2 ^[48]单层膜的应力演化特征，应力演化与工艺条件、工艺过程及使用环境之间的关系。

4.2 HfO_2 薄膜的应力演化

HfO_2 因具有从近紫外到中红外波段低消光系数和高化学稳定性^[49]，同时其具有优良的介电特性^[50]。因此，在激光薄膜元件制备和半导体器件领域有着广泛的应用。由于激光体系通常对光学薄膜元件的面形提出了要求，因此，已经有大量的工作对 HfO_2 的最终应力状态与工艺或环境的关系^[42]做了深入研究，为实际制备应力匹配的激光薄膜元件奠定了基础。

在本小节工作中，我们运用实时应力测量方法对 HfO_2 在整个镀膜过程中的应力演化做了系统的研究。描述了制备全过程中典型的应力演化曲线；考察了沉积温度、真空度对薄膜生长过程应力的演化；考察了生长应力的平台值与薄膜结构之间的关系。

4.2.1 HfO_2 薄膜应力和总力演化特征

图 4-1 是 HfO_2 薄膜应力演化与薄膜总力演化曲线。图 4-1 (上) 生长应力总体展现出较大的张应力。在生长初期，薄膜与基底表面发生相互作用，张应力迅速上升，在 13 nm 厚度时达到 $\sigma_g=700\pm 47.7$ MPa。在达到最大张应力后，总的应力小幅度下降。最终在 91.2 nm 处具有平均应力 $\sigma_g=594\pm 6.8$ MPa。停止薄膜沉积过程 b 中， HfO_2 薄膜的张应力得到释放，减小到 $\sigma=563\pm 6.8$ MPa，对应的停止生长应力时效为 $\sigma_{ga}=31$ MPa；降温过程 c， HfO_2 薄膜的张应力进一步减小，显示出薄膜的热膨胀系数小于 D263T 的膨胀系数 $7.2\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ (20~300°C)。真空室充气过程中， HfO_2 薄膜的张应力显著减小，这是由于极性分子的吸收³³。放气完成后，仍然有水汽的吸附，因此导致张应力的进一步减小，并慢慢趋于平衡。

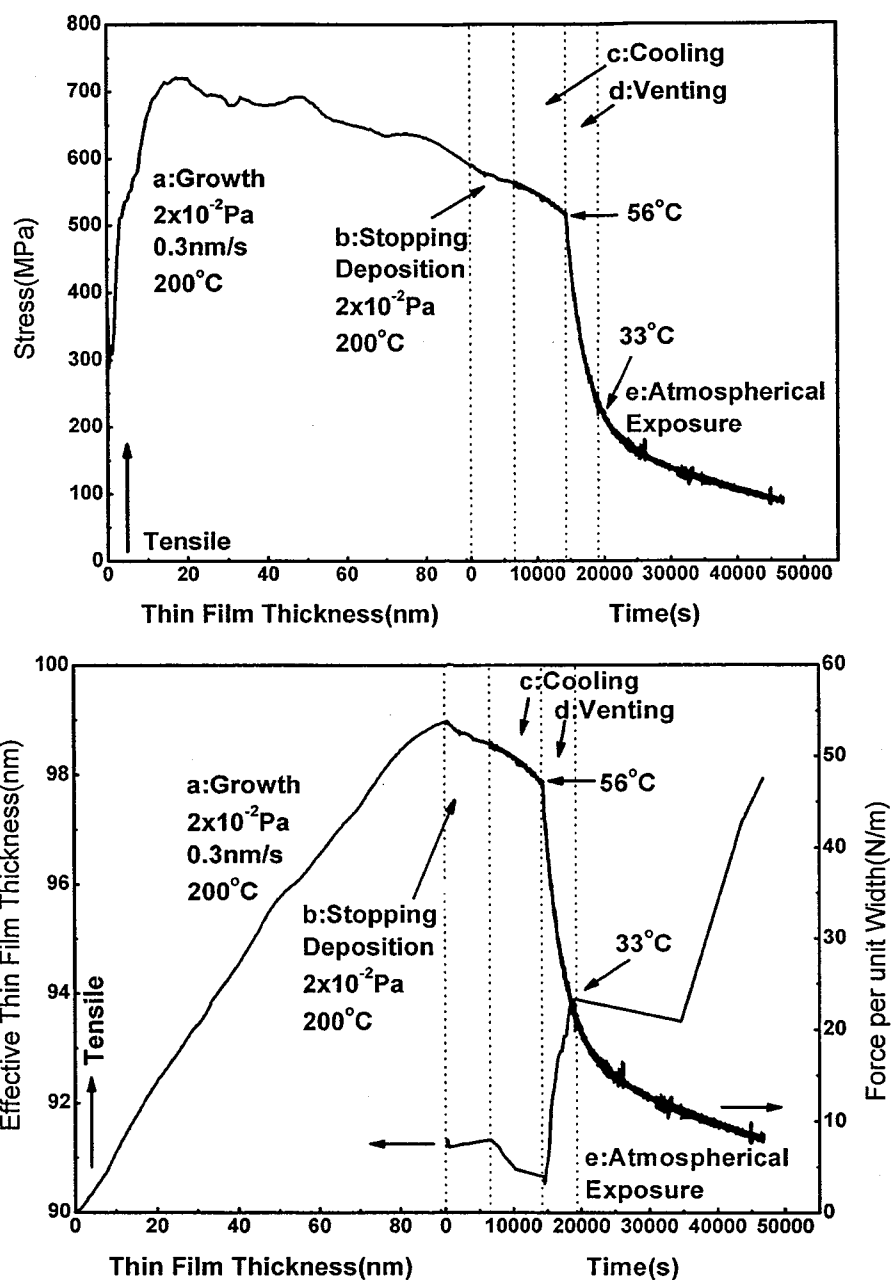


图 4-1. HfO_2 薄膜的薄膜应力(上图)与薄膜总力和膜厚变化(下图), 随薄膜厚度和随时间的演化曲线。其中 a. 为生长过程中, b.c.d.e 分别为镀膜完成之后的停镀、降温、放气和大气暴露过程

4.2.2 HfO_2 薄膜的生长过程

4.2.2.1 沉积真空度对生长应力演化的影响

图 4-2 是在 0.1 nm/s 、 200°C 条件下, 通过改变充氧量使得沉积真空度分别为 $0.3 \sim 3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$, 获得的 HfO_2 薄膜生长过程中应力演化曲线。薄膜总厚度为 350 nm , 基底

上的薄膜厚度均匀性优于 $\pm 1\%$ ，满足 $T_f \ll T_s$ 。在本论文工作研究的沉积条件下， HfO_2 的应力具有如下特征：

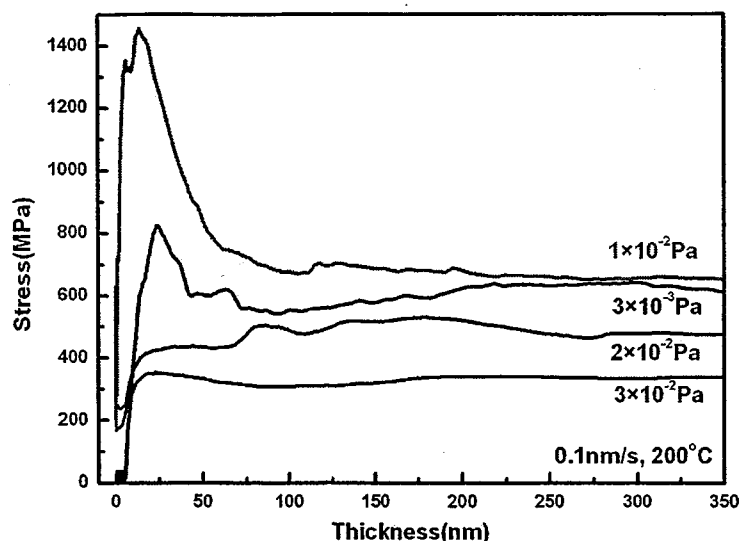


图 4-2. 不同沉积真空度下薄膜应力随生长过程的演化

首先，在整个薄膜生长过程中，薄膜应力表现为张应力状态。这可能是由于晶界面积减小而引起张应力^[6]。薄膜生长过程中，由于晶界的消失可以降低体系能量，因此会出现晶粒长大的过程，同时晶格常数变大，体系呈现张应力，界面能转化为弹性能。 HfO_2 的生长也有着某种程度的晶粒生长过程，表现出显著的张应力。且随着结晶状态的稳定，最终形成稳定的应力态。

其次，薄膜沉积初期，张应力较小，随着薄膜的变厚，张应力迅速变大。

当沉积真空度较高时，在生长初期出现了明显的张应力极大值。在 3×10^{-3} 和 1×10^{-2} Pa 真空度条件下，平均应力极大值 823 ± 50 MPa 和 1450 ± 60 MPa。而在 2×10^{-2} 和 3×10^{-2} Pa，无明显峰值。这可能是由于薄膜生长的界面效应引起。当薄膜晶态与基片结构差别较大，或者在界面处有较高的缺陷密度或杂质密度时，会引起严重的界面失配及界面处的生长结构差异^[51]。而随着生长结构的稳定，应力也将随之稳定。当界面态生长应力为较大的张应力，而稳定后的应力为较小的张应力时，即出现了应力随膜厚的增大先迅速上升然后缓慢减小到稳定态的过程^[52]。根据张应力最大值的转折点位置，可以认为该结构渐变层厚度大约为 $10 \sim 20$ nm。

最后，当厚度为 50 nm 左右时，已基本达到相对稳定的应力状态。此时对应的测量误差为 ± 12.4 MPa。

厚度进一步增加时，张应力表现为平台值，随着沉积真空度的升高，薄膜具有更大的张力和张应力。这是因为真空度及残气组分对薄膜的生长过程有着极大的影响^[53]。当真空度较低时，生长表面的吸附原子，与其他随机自由扩散的吸附原子相遇的典型的时间间隔之比下降，所获得的柱状薄膜结构将存在更多的缺陷而更疏松，其薄膜内部的作用力也较小，总力和应力也较小。

对于达到应力较稳定的状态后的平台值与真空度的关系如下图：

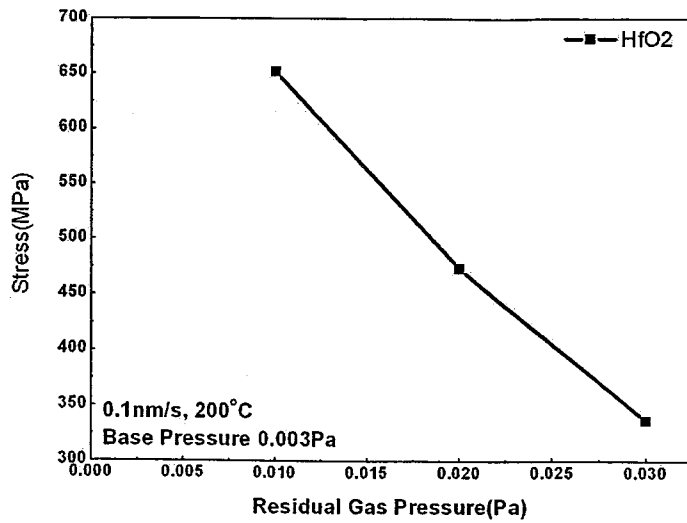


图 4-3. HfO₂ 薄膜生长应力的平台值与沉积真空度的关系

总的来说,该生长过程特征与图 1-11中总结的类型 1 的生长应力发展模式相同,即低迁移率情况下,以张应力为主的生长模式。

4.2.2.2 沉积温度对生长应力演化的影响

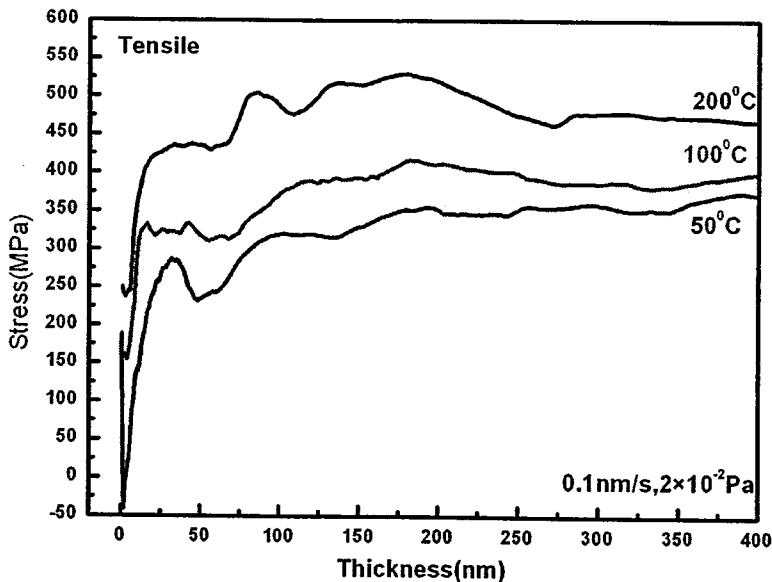


图 4-4. 不同沉积温度下 HfO₂ 薄膜的生长应力随生长过程的演化

图 4-4是在 0.1nm/s 的沉积速率和充氧到 2×10^{-2} Pa 条件下,改变基底温度,获得的薄膜生长应力演化关系。通过图 4-4可以看出,与图 4-2类似,所有的薄膜为张应力状态。在生长初期,由于测量误差较大,出现向下或向上两种可能,不过我们可以发现总体是向着张应力方向迅速上升。随着沉积温度的升高,在同样的物理厚度时,薄膜具有更大的张应力。如图 4-5是应力平台值与沉积温度的关系。这是因为当沉积温度上升,吸附在薄膜生长表面上的 HfO₂ 的分子有着更大的迁移率,获得了更致密的结构。其薄膜内部的作用力也较大,应力也较大。

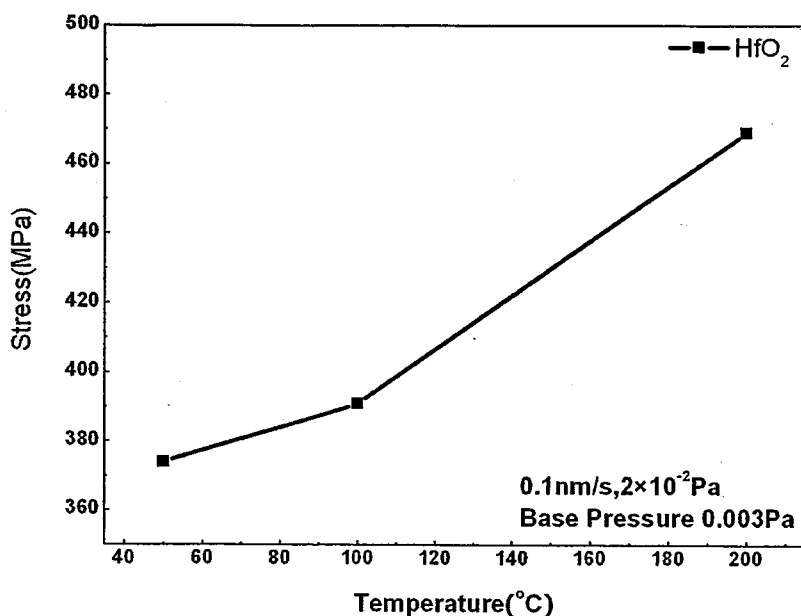


图 4-5. HfO₂ 薄膜生长应力的平台值与沉积温度的关系

不过，应力发展方向与图 1-11 所示的 Fe 膜生长过程受温度影响存在方向上的差别。这可能是由于 HfO₂ 薄膜作为氧化物介质材料，其结构复杂，对温度的依赖差别。

4.2.2.3 应力与折射率和堆积密度的关系

薄膜应力稳定后的应力平台值，及沉积工艺条件对平台值的影响是光学薄膜应力研究的核心问题。为解释实验结果，我们进一步测量了薄膜透过率曲线，如图 4-6，并根据透过率曲线拟合了薄膜的厚度和折射率。表 4-1 是拟合结果及应力演化过程的一些特征数据，包括稳定后应力平台值及应力在小于稳定态厚度时的极值。

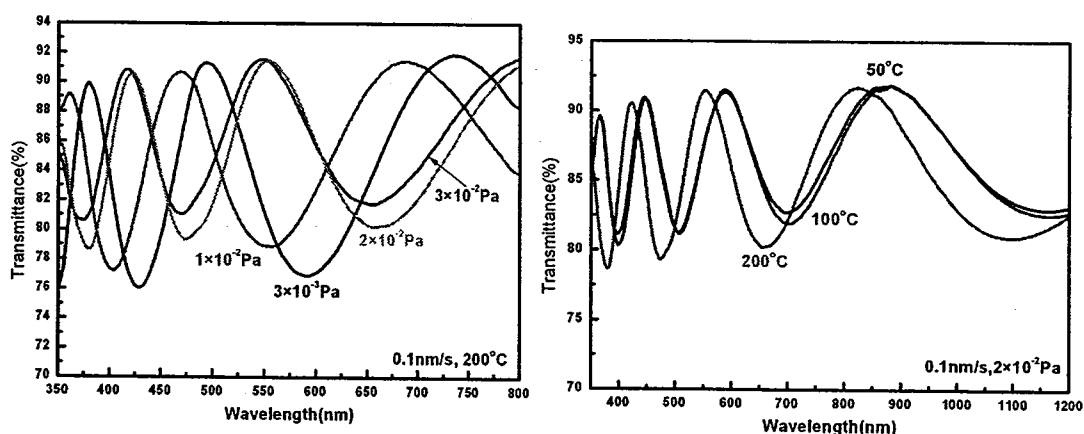


图 4-6. 大气下样品的透光率曲线：随真空度变化（左），随沉积温度变化（右）

表 4-1. 不同沉积真空条件下薄膜的折射率与平均应力特征

Deposition condition	$3 \times 10^{-3} \text{Pa}$	$1 \times 10^{-2} \text{Pa}$	$2 \times 10^{-2} \text{Pa}$	$3 \times 10^{-2} \text{Pa}$	50°C	100°C	200°C
Film thickness(nm)	369.7	474.5	430.3	441.6	477	474.5	430.3
Refractive index@650nm	2.01	1.94	1.91	1.86	1.83	1.85	1.91
Packing density	0.883	0.792	0.753	0.688	0.649	0.675	0.753
Stable stress(MPa)	600	660	487	330	361	387	487

一般而言，同种材料堆积密度越大，其折射率也相应越高，所以薄膜折射率的变化可以反映其堆积密度的变化。在已知薄膜和体材料折射率时，由经验关系式： $n_f = \rho n_b + n_v(1 - \rho)$ ，可以计算得到薄膜的堆积密度^[54]。式中 $n_v = 1.33$, $n_b = 2.10@650\text{nm}$ 分别为体材料、空气和薄膜的折射率， ρ 为堆积密度。

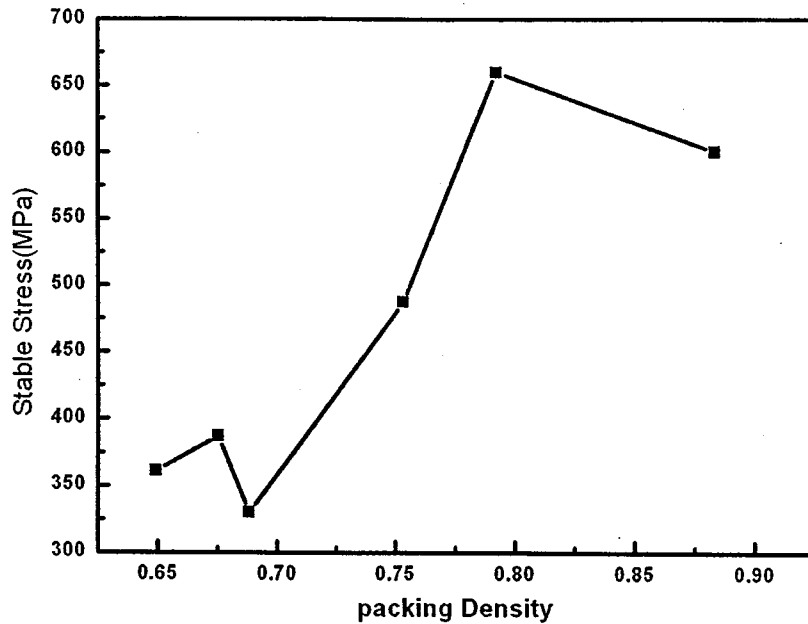


图 4-7. 堆积密度与稳定后应力平台值的关系

不同沉积条件下，获得的薄膜堆积密度有相对可比性。因此，将所有的稳态张应力值与堆积密度关系放在图 4-7中。我们发现，随着薄膜堆积密度的变大，稳态后张应力也变大。随着沉积真空度或温度的降低，粒子初始动能较小，且在基底表面迁移率也较小，系统的初始总能量更小，获得的薄膜结构疏松。松散的结构最终导致系统对应的稳态应力也更小。这种应力随着堆积密度升高而升高的趋势与粒子间作用力在疏松结构下呈现出的随着粒子间距离减小而升高的趋势是一致的。

4.2.3 停镀过程和降温过程

这两个过程在表示图 4-1在 b 和 c 部分，对于 91.2nm 的 HfO_2 薄膜由生长结束时的生长应力 $\sigma_g = 589\text{MPa}$ ，通过停镀过程，应力发展到 562MPa，即生长应力时效

变化 $\sigma_{ga} = -27\text{MPa}$ 。当温度由 200°C 下降到 56°C ，应力发展到 515.7MPa ，对应的 $\sigma_t = -46.3\text{MPa}$ 。与薄膜总体应力水平比较，这两个过程中，导致的应力变化较小。

4.2.4 放气过程与大气中暴露时效过程

在这两个过程中，我们观察到连续地张应力减小，该连续增长的压应力是由于疏松的 HfO_2 薄膜大量吸收极性分子，主要是水引起的。根据 Hirsch 给出了极性分子吸收导致的压应力模型^[33] (1.22)，我们可以推断在一定的水分子吸附量下，由于吸附引起的压应力将单调增加。在试验中，我们观察到应力在放气过程，张应力下降到 $232 \pm 7.8\text{MPa}$ ，再经过 27600s 后，进一步下降到 $88.3 \pm 7.8\text{MPa}$ ，这两个变化量对应于薄膜与气体杂质的相互作用力和薄膜大气应力时效两个部分。

4.3 SiO_2 薄膜的应力演化

SiO_2 薄膜被广泛的使用于半导体器件、MEMS、保护介质层或在光学薄膜领域用作低折射率和激光材料。它的应力特征也是这些应用中主要研究内容。Leplan^[55] 和 Pauleau^[56] 对蒸发获得的 SiO_2 薄膜的应力进行了系统的研究，将 SiO_2 的应力规律归结为：a. 当薄膜从真空室中取出，暴露到环境大气中时，水分子的吸收导致压应力的增长，b. 长时间在大气中的暴露后，由于 SiO_2 的水化反应，产生了一定的压应力释放。该张应力随着时间的对数线性增加。

在本节的工作中，我们运用应力实时测量系统，连续地观察了 SiO_2 薄膜应力的演化过程，这个工作的目的是，通过研究 SiO_2 在各个子过程中的演化行为，实现对尽可能多的应力分量的控制，为最终获得零应力的 SiO_2 薄膜，或者在含 SiO_2 的多层膜体系中，为平衡其它材料的应力而实现 SiO_2 薄膜的应力控制。

4.3.1 SiO_2 薄膜应力演化特征

为研究整个过程中的应力演化，本实验中选择了沉积条件为 $3 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ ， 200°C 和 0.5 nm/s 的 SiO_2 膜并实现了从沉积开始到样品取下工件架之前的连续地观察。沉积完成后，样品被保持在 $3 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ ， 200°C 条件下稳定了 3000 s ，然后样品在 $3 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 条件下 5000 s 实现温度从 200°C 降至 68°C 。快速放气之后 SiO_2 薄膜被暴露在温度 27°C ，相对湿度 60% 的大气中，总暴露时间为 4000 s 。

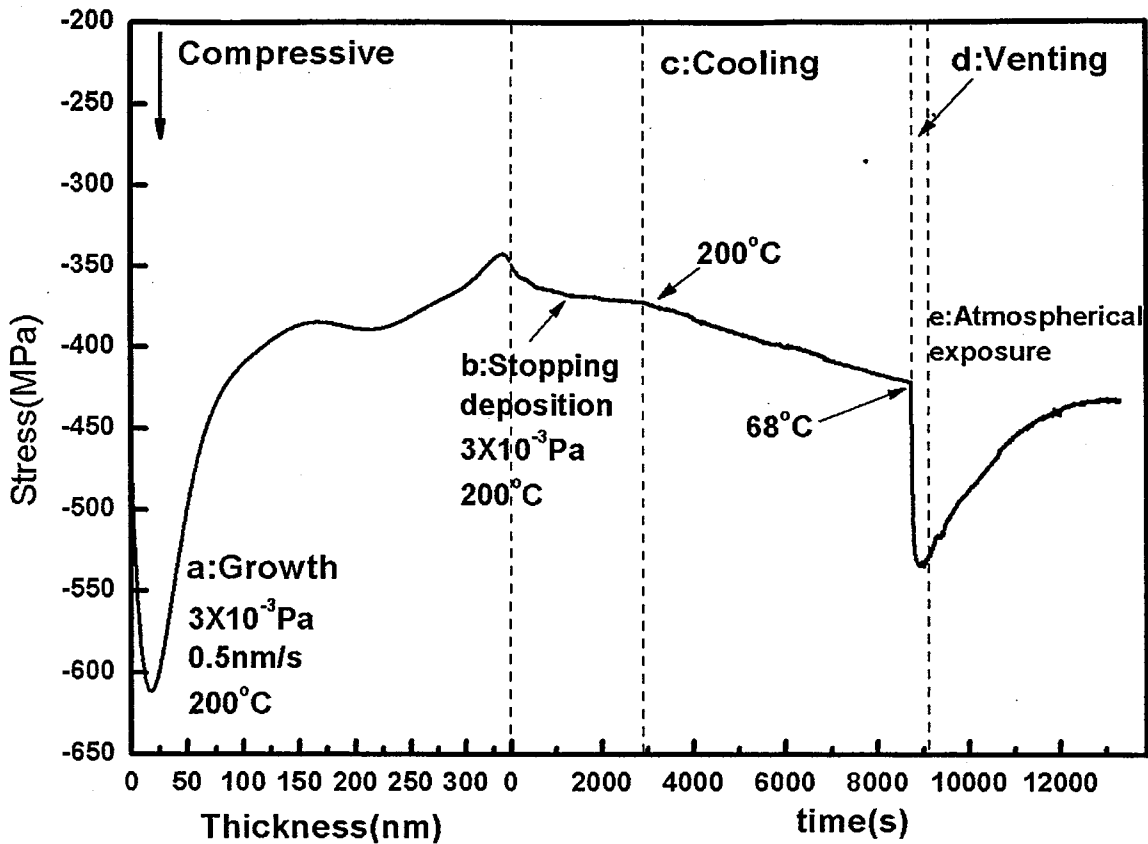


图 4-8. SiO₂ 薄膜的典型应力演化曲线。横坐标为厚度或时间，并被分为(a)薄膜沉积, (b)停止沉积, (c)降温, (d)充气和(e)大气环境的暴露

图 4-8是对 340 nm 厚的 SiO₂ 薄膜的制备全过程实现的应力实时演化跟踪。首先, 在生长过程中, 薄膜展现出压应力, 并在厚度 100nm 开始接近稳定态应力平台值约为 $\sigma_g = -340 \pm 6.2$ MPa, 这个数值与他人工作中使用离线应力测量方法获得的数据接近^[12]。

镀膜过程中, 压应力在 3000s 内由 -349 MPa 增加到 -372 MPa, $\sigma_{ga} = -23$ MPa。降温过程中, 样品温度由 200°C 下降到 68°C, 观察到 $\sigma_t = -44$ MPa 的压应力增加, 显示 SiO₂ 的热膨胀系数小于 D263T 的膨胀系数 $7.2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (20~300°C)。

快速的真空室充气的过程中, 在 340 nm 的薄膜内引入了 -100MPa 的压应力, 使得总压应力达到了 -540 MPa。在其后的大气暴露与时效过程中, 薄膜的压应力慢慢减小, 并趋于稳定。

4.3.2 SiO₂ 薄膜的生长过程

为系统研究 SiO₂ 膜的生长应力演化规律, 本实验中在大范围内选择了薄膜沉积条件, 其中沉积速率为 0.3nm/s 到 0.7nm/s. 残余气体压强从本底真空变化到 3×10^{-2} Pa. 基底温度从 50°C 变化到 200°C. 薄膜物理厚度控制在 340nm 左右, 对应的应力计算误差为 ± 2.1 MPa (0.21mm D263T)。

4.3.2.1 沉积真空度对生长应力演化的影响

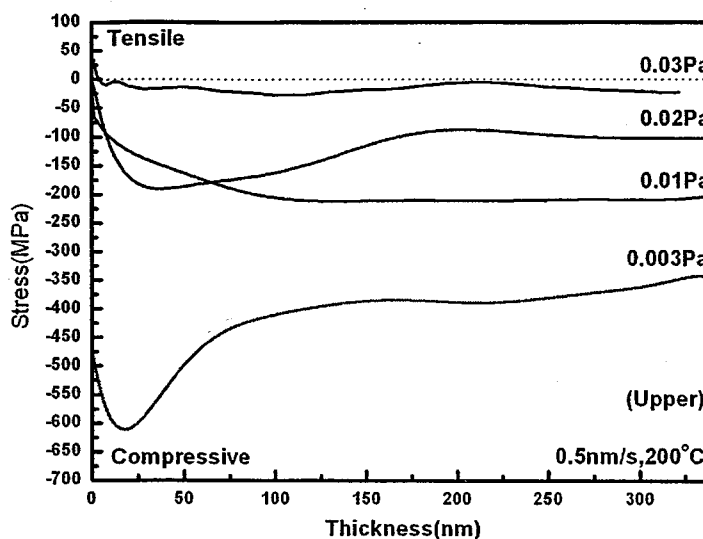


图 4-9. SiO₂ 薄膜生长应力演化与沉积真空度的关系 (沉积条件:0.5nm/s, 200° C)

如同 HfO₂ 薄膜的生长过程展现出的工艺条件依赖性, SiO₂ 也强烈地受到工艺条件, 特别是沉积真空度的影响。图 4-9所示为在 0.5nm/s, 200° C 条件下, 通过改变充氧量和沉积真空度获得生长应力 σ_g 演化图。其中图上方的点划线代表张应力与压应力的分界线。

较高的真空度条件下, 薄膜生长初期, 出现了压应力峰。这个现象在本章前半部分的 HfO₂ 的生长过程中也观察到了。当薄膜进一步生长, 应力的改变将通常不再非常剧烈, 这个分界点对应着大约 100nm 的薄膜厚度, 对应的应力测量误差为 ± 6.2 MPa。这个厚度对于研究界面应力和应力对结构的依赖性有着非常重要的意义。而在所有的工艺条件下, σ_g 展现为压应力态, 且随着沉积真空度的提高, 表现出更高的压应力。图 4-10为应力平台值与沉积真空度的关系。根据此图, 我们可以拟合出对应真空度范围内的, 玻璃基底上生长的 SiO₂ 薄膜应力平台值。如在 0.005Pa 下沉积, 对应于-300MPa。

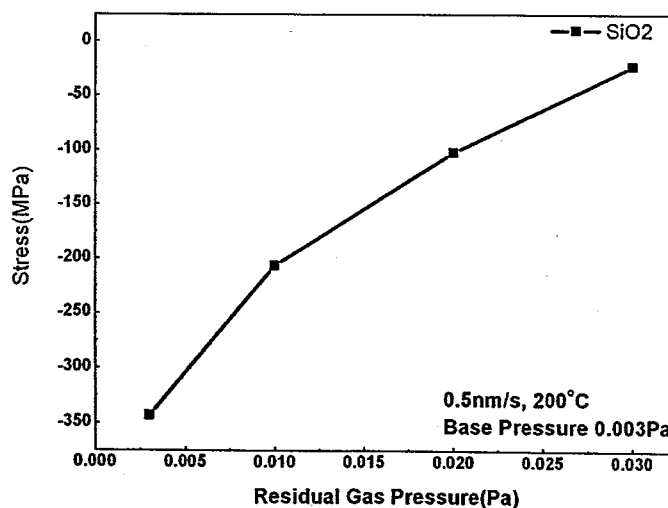
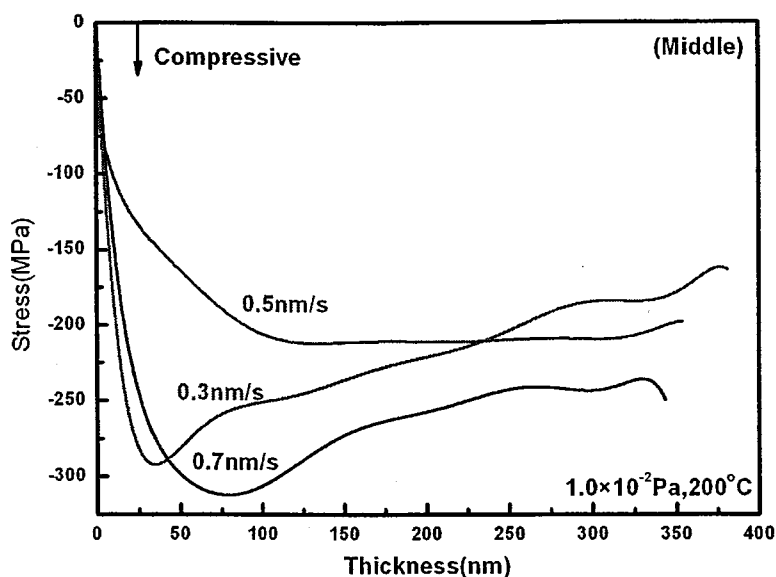
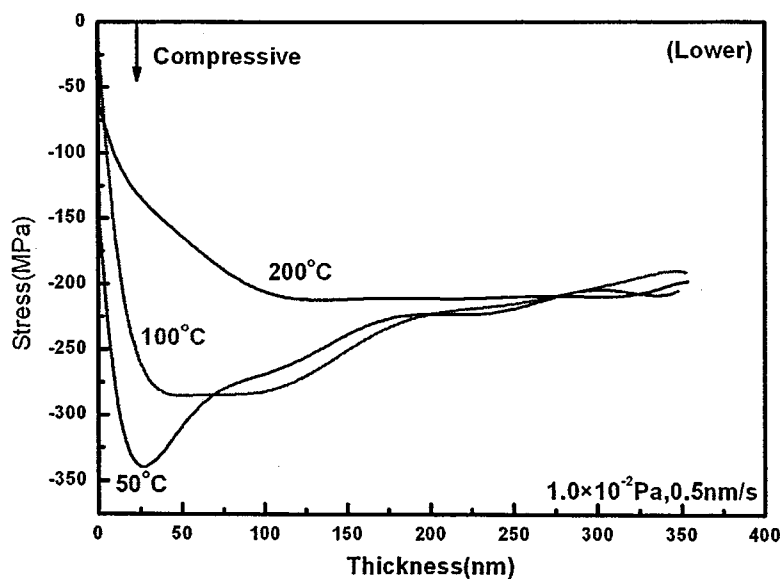


图 4-10. SiO₂ 薄膜生长应力的平台值与沉积真空度的关系

4.3.2.2 沉积速率和温度对生长应力演化的影响

图 4-11. SiO₂ 薄膜生长应力演化与沉积速率的关系 (沉积条件: 1×10^{-2} Pa, 200°C)图 4-12. SiO₂ 薄膜生长应力演化与环境温度的关系 (沉积条件: 1×10^{-2} Pa, 0.5nm/s)

沉积速率和环境温度对 σ_g 的影响分别如图4-11和图4-12所示。我们可以注意到,这两个工艺条件对 σ_g 的影响更多的是在薄膜厚度较小时,尤其是对于环境温度。低的沉积温度,在生长初期展现出更大的压应力。这可以归咎于,常温下沉积,不利于基底表面吸附物质在镀膜前的释放,因此,导致了更大的压应力。但是当薄膜生长到一定的厚度后,这种影响渐渐消失,应力也发展出一定的平台值。

4.3.3 停镀过程

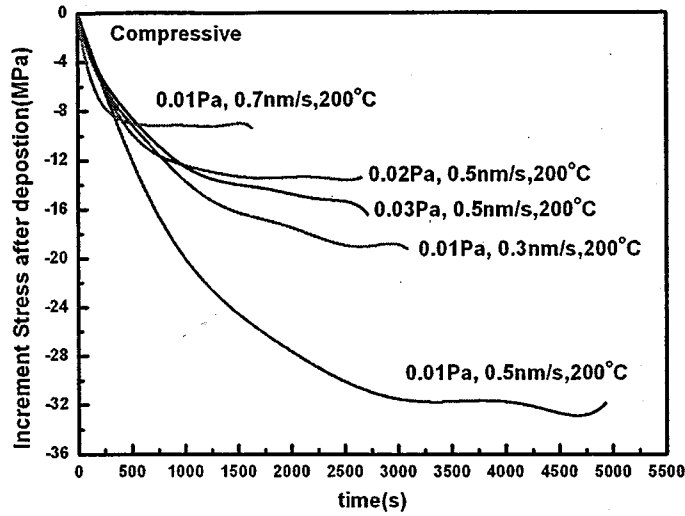


图 4-13. 不同工艺条件下 SiO₂ 薄膜在停止沉积后的应力演化曲线

薄膜停止沉积之后，SiO₂ 薄膜的生长应力时效性 σ_{ga} 在图 4-13 中。各种条件下， σ_{ga} 都展现出压应力增加，即停止沉积后 SiO₂ 薄膜应力将向压应力更大的方向发展。340nm 左右的 SiO₂ 薄膜，通常展现出 $\sigma_{ga} = -10 \sim -35$ MPa 的压应力增量。

4.3.4 降温过程

冷却过程中的应力演化如图 4-8 中的(c)区间。应力与环境温度之间的关系如图 4-14。这个过程中测量获得的应力变化量为 $\sigma_t = -44$ MPa。

离线应力分析方法中，我们常使用(1.9)式计算热应力。在较小的温度范围内，通常对假定 $E_f, \nu_f, \alpha_s, \alpha_f$ 与薄膜沉积过程无关，来估算热应力的大小。

冷却环节，样品温度从 200°C 降至 68°C。基底与薄膜的相关参数取值如下^[12]： $E_f = 73$ GPa, $\nu_f = 0.162$, $\alpha_s = 0.7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $\alpha_f = 7.2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (20~300°C)；由此可以得到理论计算的热应力为 $\sigma_{th} = -72.5$ MPa。实测数据与理论值之间的差异，可能是由于沉积后的时效引起。

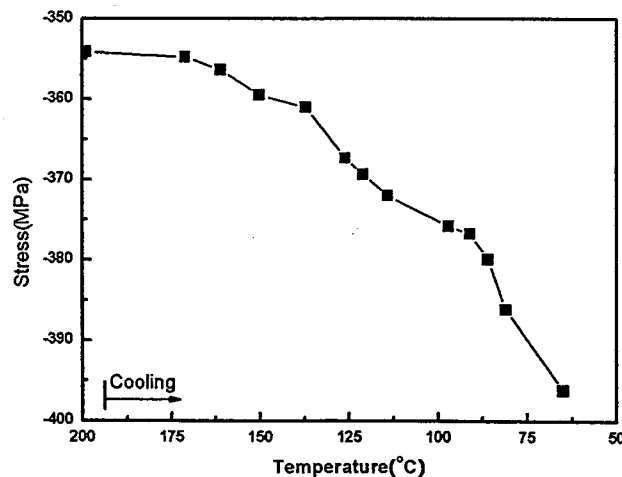


图 4-14. 样品冷却过程中应力演化值域环境温度的关系

4.3.5 放气过程与大气中暴露时效过程

为细致研究放气和暴露大气过程，通过对放气系统的控制，我们实现了远远慢于常规放气流程的慢放气过程，整个放气过程长达3小时。并在此过程中使用晶控对放气过程进行了观察。SiO₂薄膜的沉积条件为 2×10^{-2} Pa, 200° C和0.5nm/s。晶控片的初始寿命为94%，开始放气时样品温度为36° C，这个温度与石英晶体振荡器中，石英晶体的冷却水温度接近。这两个子过程开始计时时间为关闭真空系统的高真空阀门。在第一个2000 s(参见的图4-15第一段点划线)，真空室通过自漏实现充气。然后将放气阀开了一个极小的通道，使得真空度从在580s内从2 Pa降到1000 Pa。然后适当开大放气阀，并最终在第11000s内完成放气。放气之后，样品在大气环境下(27° C, 相对湿度60%)暴露了8.3小时。

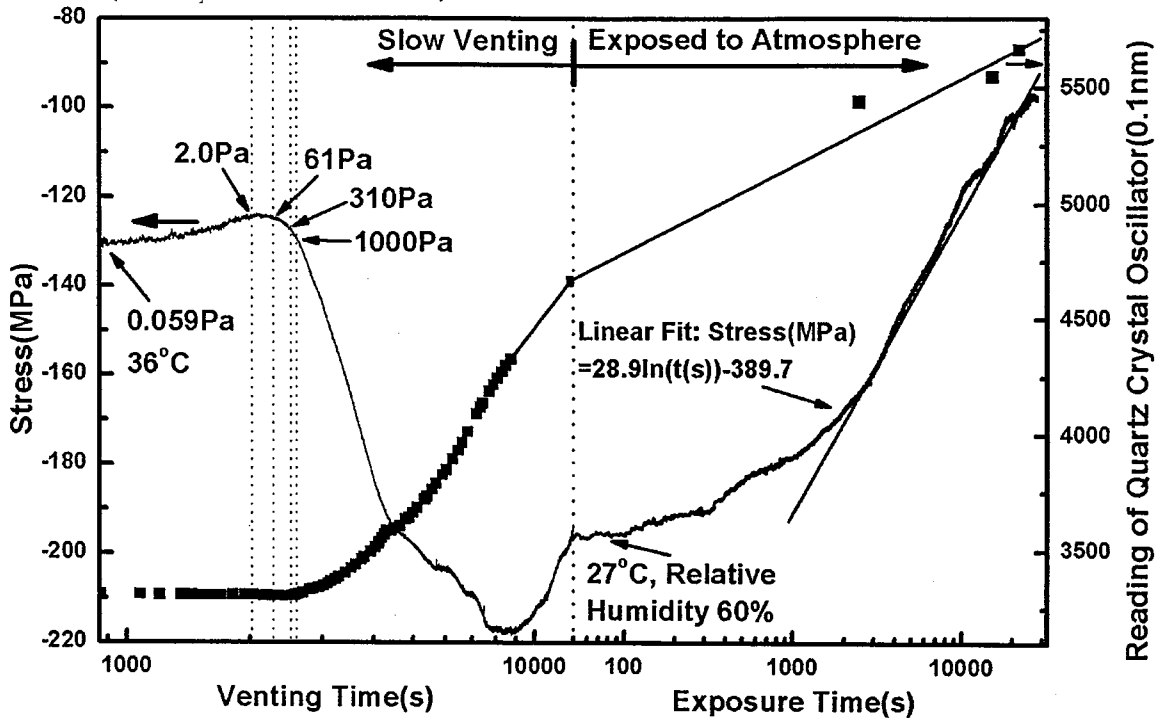


图 4-15. 慢放气过程与大气暴露过程中，薄膜应力演化(实线，左轴)和晶控读数(方块线，右轴)与对数时间的关系图

图 4-15是整个 SiO₂ 样品开始接触大气过程中应力演化过程。在整个暴露大气的过程中，石英晶体振荡薄膜厚度控制仪的读数从 3308 Å 连续上升至 5665 Å。综合分析显示，在真空度降到 2Pa 以后，打开放气阀，薄膜的压应力迅速上升，而晶控的读数在真空度达到 310Pa 后，才出现显著的快速上升。在放气完成之前，观察到 -216 MPa 的压应力最高峰，然后压应力开始减小，一直到此次试验结束，最终的应力状态为压应力，大小为 -98 ± 2.1 MPa。

4.3.6 对 SiO₂ 薄膜应力的讨论

在本论文工作中的薄膜应力做如下讨论：

- 1) 残余气体压力可以有效地影响凝聚粒子的动能，进而影响薄膜结构和应力特征。比如，在 1600° C 下蒸发 SiO₂，源与基底的距离为 700mm，当氧气

分压从 3×10^{-5} mbar 升高到 2×10^{-4} mbar 时, 入射粒子动能从 200 meV 降低到 25 meV^[55];

- 2) 沉积速率从 0.3nm/s 变化到 0.7nm/s 不能显著地改变沉积粒子的动能, 或从 50°C 到 200°C 都具有较低的同系温度 (沉积温度与蒸发材料的熔点之比), 都不能显著改变对薄膜生长过程的热能供给;
- 3) 当入射粒子动能显著下降, 并导致薄膜结构聚集度很低时, 观察到的非常低的-20 MPa 应力, 但是依然表现为压应力;
- 4) 在大气暴露过程中, 快速增加的薄膜质量说明了充入真空室中的空气进入了疏松的薄膜, 改变了薄膜的结构。然而, 当气体进入薄膜导致的压应力达到饱和之后, 应力的发展方向转变到相反方向, 这暗示着大气暴露过程是一个非常复杂的过程, 下面用包含两个相互作用的因素的模型有助于解释这个演化过程:

第一个方面, 连续增长的压应力是由于疏松的 SiO₂ 薄膜大量吸收极性分子 (如水) 引起的。Hirsch 给出了极性分子吸收导致的压应力模型^[33]。

第二个方面, 当薄膜吸收的水分子量足够多之后, 将导致 SiO₂ 与 H₂O 的化合反应, 应力方面表现为张应力方向的增加。

Leplan 对这个过程做了深入的分析^[34]。他的数据显示, 当蒸发 SiO₂ 薄膜在大气环境下暴露时间从 0.2 h 延续到 8 h 时, 其残余应力可以从 -240 MPa 变化到 -120 MPa, 大气时效应力 $\sigma_{\text{age}}=120\text{MPa}$ 。在本实验的结果显示, SiO₂ 薄膜暴露到大气的 前 8.3 h 内, 薄膜应力由 -196 ± 2.1 MPa 减小到 -98 ± 2.1 MPa, $\sigma_{\text{age}}=98\text{MPa}$ 。我们也可以从 0.6h 开始, 使用 Leplan 提出的模型线性拟合获得:

$$\sigma = 28.9 \ln(t) - 389.7$$

(4.1)

如图 4-15 中所示的曲线拟合。因此, 使用实时应力测量手段, 我们可以分辨出 SiO₂ 薄膜应力演化的这两个过程及其饱和状态。

沉积后的稳定过程中, 我们观察到的应力演化在时间尺度上与报道的多晶 Cu 膜的沉积后时效过程相类似^[24]。然而, SiO₂ 薄膜与 Cu 膜的时效方向是相反的, 应力增量的大小也远远小于 Cu 膜中观察到的结果。

在冷却过程中, 观察到的应力值 σ_t 小于理论值 σ_{th} , 这可能是由于降温过程中同时耦合了其他过程, 如时效过程引起的。

4.4 本章小结

本章中对 HfO₂ 和 SiO₂ 薄膜进行了系统的研究, 分别对两个材料在生长、停镀过程、降温、放气和大气环境下时效过程中进行了在线观察。得到如下结论:

对于 HfO₂:

- 1) 薄膜生长过程呈现为张应力, 停镀、降温、放气和大气暴露过程中张应力减小;
- 2) 在本试验条件中, 生长应力展现出 330~660MPa 的张应力;
- 3) 在 0.01Pa 以上真空度中沉积时, 在与玻璃基底接触界面产生了较大的应力峰值;
- 4) 沉积真空度和基底温度的上升将获得更高的张应力。

对于 SiO_2 :

- 1) 薄膜生长过程表现为压应力，停镀、降温 and 放气过程中压应力进一步增大。而大气暴露过程中由于 SiO_2 的水化过程，压应力明显减小；
- 2) 在本试验条件中，生长应力展现出-350~-20MPa 的压应力；
- 3) 沉积真空度的上升将获得更高的压应力。而沉积速率和基底温度的改变对最终应力的平台值影响不大。

5 多层膜的应力与总力演化

5.1 引言

多层膜应力是我们关心的最终体系,因此在上一章基础上,我们对常用的(HL)^x膜系和(H2L)^x膜系进行了应力演化的实时观察。

在本章,我们选择了(H2L)⁶、(H2L)⁵H、(HL)⁷这三个结构,观察它们在整个薄膜制备过程中总力与应力演化的细节,其目的是:

- 1) 研究(H2L)⁶和(H2L)⁵H结构中,前面完全相同部分的生长过程的重复性
- 2) 研究(H2L)⁶和(H2L)⁵H结构差异,即最外层材料差别所带来的影响
- 3) 分析多层膜结构中L层总厚度的比例和薄膜总厚度,对应力演化的影响

我们首先给出了这三次试验的相关结果、统计及初步分析,然后综合在一起,对各个子过程做进一步分析讨论,并讨论了多层膜与单层膜结果之间的联系与差别。

本章中所有的H代表HfO₂层,L代表SiO₂层,H或L的下标i代表从基底侧开始计算的第i个H或L层。

由于多层膜的厚度定义较单层膜复杂,同时为了加强与面形的联系,本章中在表达多层膜与基底的力学相互作用时,更多地使用薄膜总力与厚度或时间的关系,而对薄膜生长过程中各个H或L单层的分析中使用应力与厚度的关系。

实验过程:使用与单层膜相同的沉积体系中,即相同的镀膜机和控制系统、材料体系和D263T玻璃。不过由于光学薄膜薄膜总力的变化范围较大,因此,需要使用量程更大的实验手段,所以我们采用了0.3mm的D263T玻璃。

5.2 (H2L)⁶结构

薄膜周期厚度为H: 85.1nm, 2L: 233.5nm。

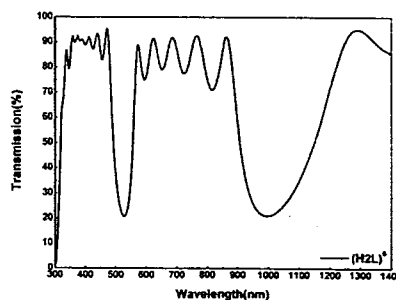


图 5-1. (H2L)⁶样品透过率光谱曲线

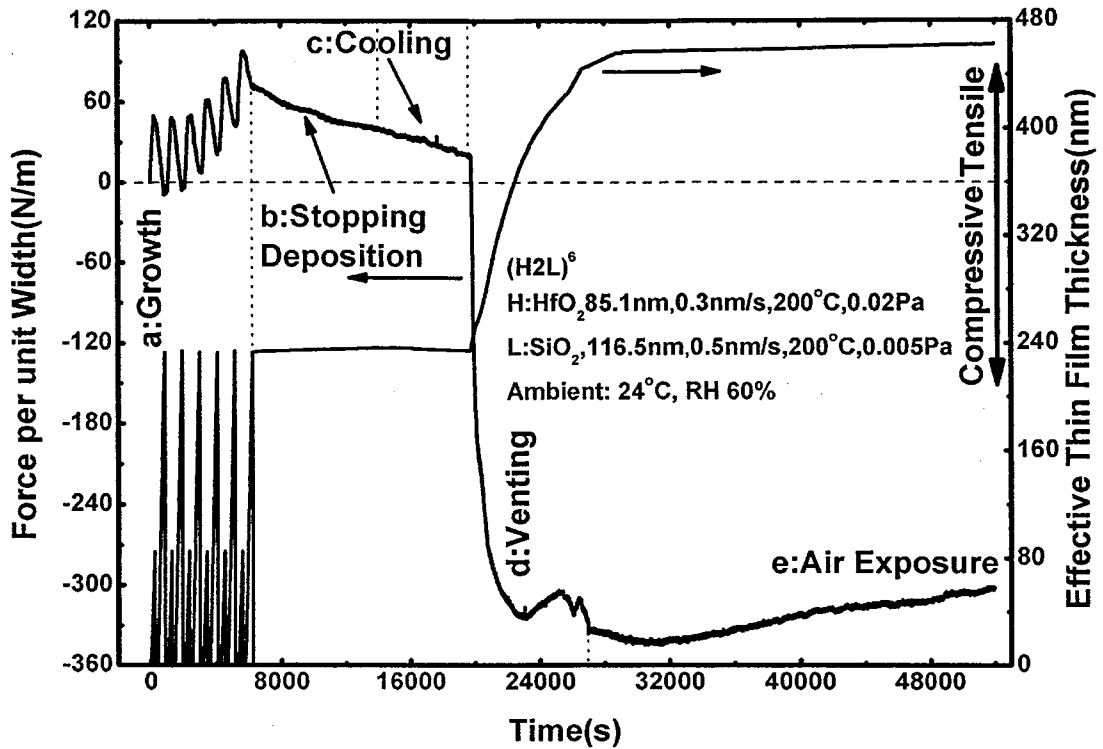


图 5-2. 薄膜总力与使用晶控获得的有效厚度数据在整个膜系制备过程中的演化

图 5-2为是该膜系薄膜总力与晶控记录的有效厚度数据在整个膜系制备过程中的变化。与单层膜应力属性相同， HfO_2 展现出张力， SiO_2 展现出压力。在薄膜沉积完成后，总体表现为张力 $F_g=72.4\text{N/m}$ 。

对整个制备过程统计分析结果如下：

表 5-1. 生长过程信息统计结果

过程名称	耗时(s)	真空度 (Pa)	温度 (°C)	薄膜厚度 (nm)	薄膜总力 (N/m)	应力 (MPa)
H1	241.7	0.02	200	85.2	49.7	583.5
H2	241.7	0.02	200	85.2	51.8	608.1
H3	236	0.02	200	85.2	51.4	603.6
H4	237.8	0.02	200	85.1	50.9	598.5
H5	241.7	0.02	200	85.2	51.3	602.5
H6	240.9	0.02	200	85.2	50.9	597.9
L1	435.8	0.005	200	233	-51.4	-220.6
L2	448	0.005	200	234	-49.5	-211.5
L3	459	0.005	200	233.3	-40.5	-173.8
L4	447.3	0.005	200	233	-38.2	-164
L5	454.2	0.005	200	233.9	-32.8	-140.2
L6	458	0.005	200	233.3	-24.4	-104.4

表 5-2. 生长后的过程中的信息统计

过程名称	耗时(s)	真空度(Pa)	温度(°C)	等效水膜厚度增量(nm)	多层膜总力改变量(N/m)	多层膜平均应力改变(MPa)
b:停镀过程	7838.4	0.02	200	7.5	-31.5	-16.5
c:降温过程	5551.4	0.02	200~67	-4.5	-19.7	-10.3
d:放气过程	7375.0	0.02~1atm	67~38	521.2	-352.7	-184.5
e:大气暴露	24989.1	1atm	38~24	39.4	30.3	15.9

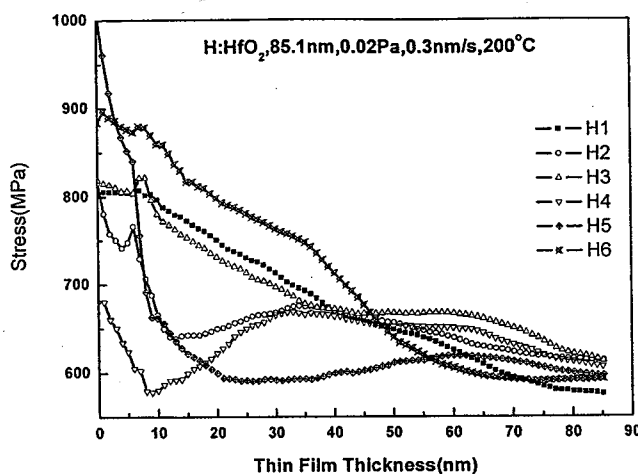


图 5-3. 6 层 H 的生长应力演化曲线

图 5-3为 H_i 层 (HfO_2 , $i=1\sim 6$) 的应力演化图谱。当薄膜生长到 50nm 后(对应的误差为 $\pm 25.2MPa$)，这 6 个 H 的 HfO_2 层的应力发展趋势和数值保持了一致性。均呈现出张应力缓慢下降，并最终稳定在 $\sigma_g=583\sim 608MPa$ (厚度 85.2nm, 误差 $\pm 14.9MPa$) 范围内。且与单层膜生长条件下获得的 $\sigma_g=594 MPa$ (厚度 91.2nm)吻合。这显示出 HfO_2 薄膜生长的稳定性。

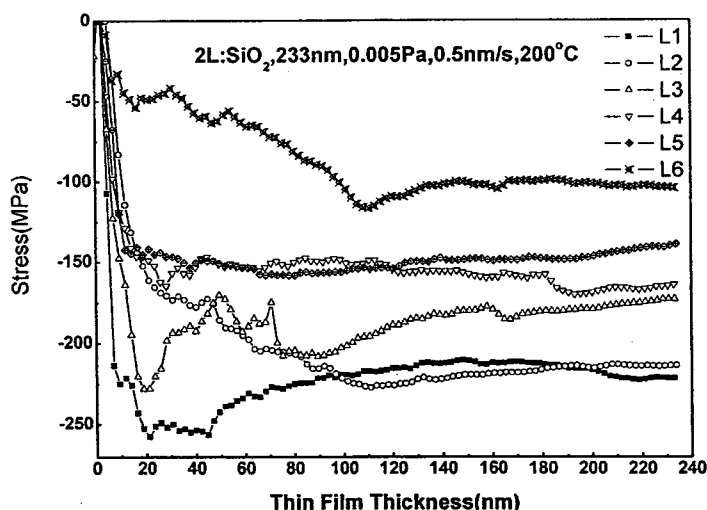


图 5-4. 6 层 L 的生长应力演化曲线

SiO₂ 薄膜的生长, 却展示出与 HfO₂ 非常大的差异。图 5-4 是 L_i 层(i=1~6)的应力发展曲线。对于所有的 SiO₂ 层, 在 30nm 附近已经形成了应力的平台值。根据图 4-10, 0.005Pa 真空度条件下沉积在玻璃基底上的单层膜对应于-300MPa。而本多层膜结构中, SiO₂ 层压应力下降到-240~-100MPa 之间。对其排序后还发现, i 值越大, 在沉积第 L_i 层时所展现出的压应力倾向于减小。因此, HfO₂ 层上生长的 SiO₂ 层, 具有比玻璃基底上生长的 SiO₂ 层更小的应力, 且随着薄膜总层数的增加而进一步下降。

5.3 (H2L)⁵ H 结构

将上一次实验的结构减少一个 2L, 即结构为(H2L)⁵H。薄膜周期厚度为 H: 85.1nm, 2L: 233.5nm, 得到下面结果:

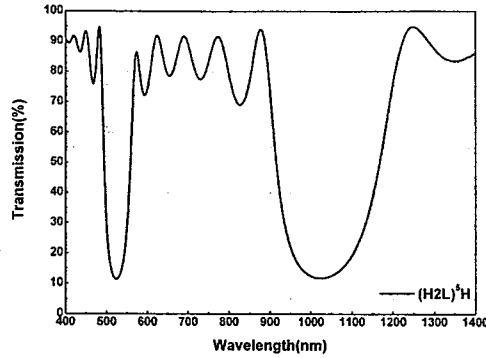


图 5-5. (H2L)⁵H 样品透过率光谱曲线

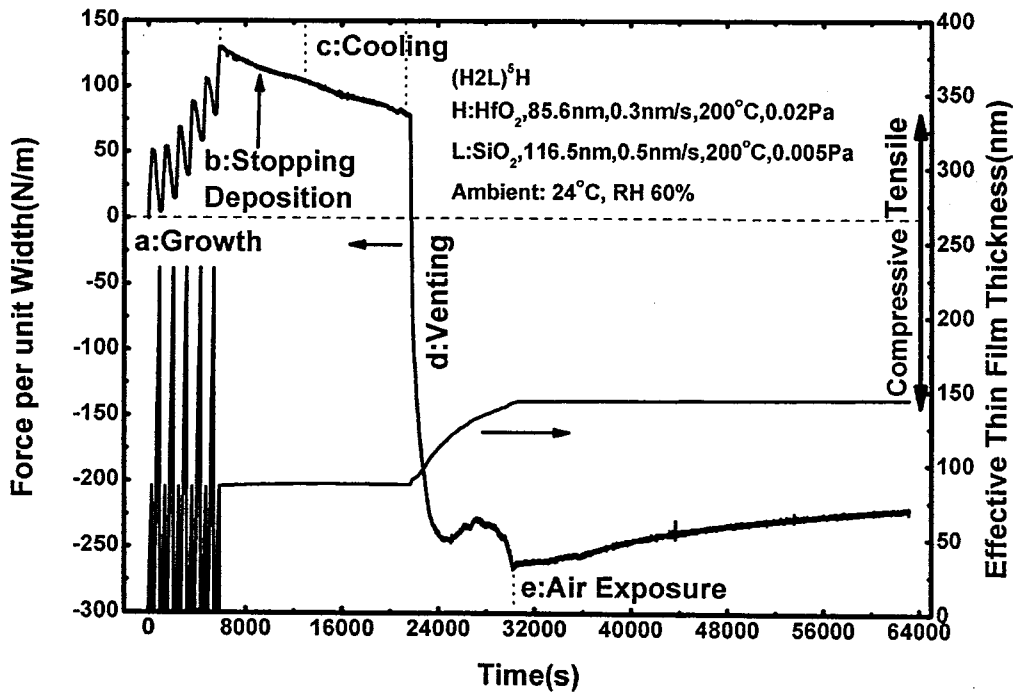


图 5-6. (H2L)⁵H 结构多层膜的薄膜总力演化与等效薄膜厚度与时间的关系过程统计如下:

表 5-3. 生长过程中的信息统计

过程名称	耗时(s)	真空度 (Pa)	温度 (°C)	薄膜厚度 (nm)	薄膜总力 (N/m)	应力 (MPa)
H1	266.0	0.02	200	85.4	50.4	589.4
H2	248.5	0.02	200	84.9	44.9	528.4
H3	237.1	0.02	200	85.1	51.9	610.6
H4	267.5	0.02	200	84.6	54.2	640.4
H5	239.3	0.02	200	84.3	44.2	524.3
H6	254.6	0.02	200	85.2	47.6	559.1
L1	452.0	0.005	200	232.7	-44.3	-190.4
L2	475.6	0.005	200	232.1	-36.6	-157.7
L3	466.5	0.005	200	231.8	-32.2	-139.0
L4	462.7	0.005	200	231.3	-27.1	-117.1
L5	471.8	0.005	200	230.7	-24.3	-105.3

表 5-4. 生长后过程的信息统计

过程名称	耗时(s)	真空度 (Pa)	温度 (°C)	等效水膜厚度增量 (nm)	多层膜总力改变量 (N/m)	多层膜平均应力改变 (MPa)
b:停镀过程	7263.3	0.02	200	17.0	-24.7	-14.8
c:降温过程	8325.1	0.02	200~49	-4.9	-25.4	-14.9
d:放气过程	9165.1	0.02~1atm	49~29	546.3	-341.9	-205.0
e:大气暴露	32546.7	1atm	29~24	18.2	42.6	25.0

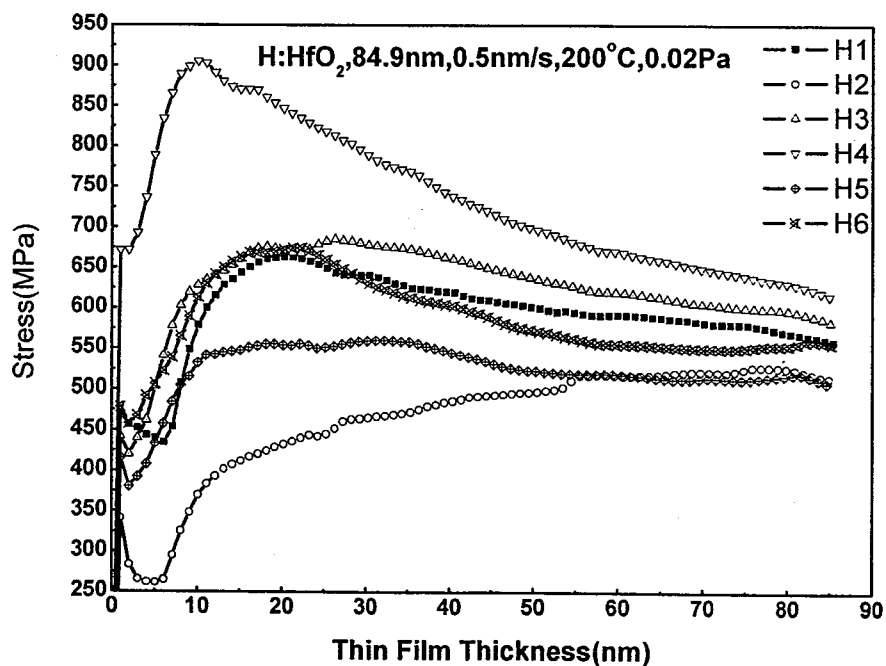


图 5-7. 6 层 H 的生长应力演化曲线

图 5-7为 H_i层的应力演化图谱。当薄膜生长到 50nm 后, HfO₂层的应力发展趋势和数值保持较稳定的张应力状态, 平台值变化范围为 500~620MPa (厚度 85.2nm, 误差±14.9MPa)。

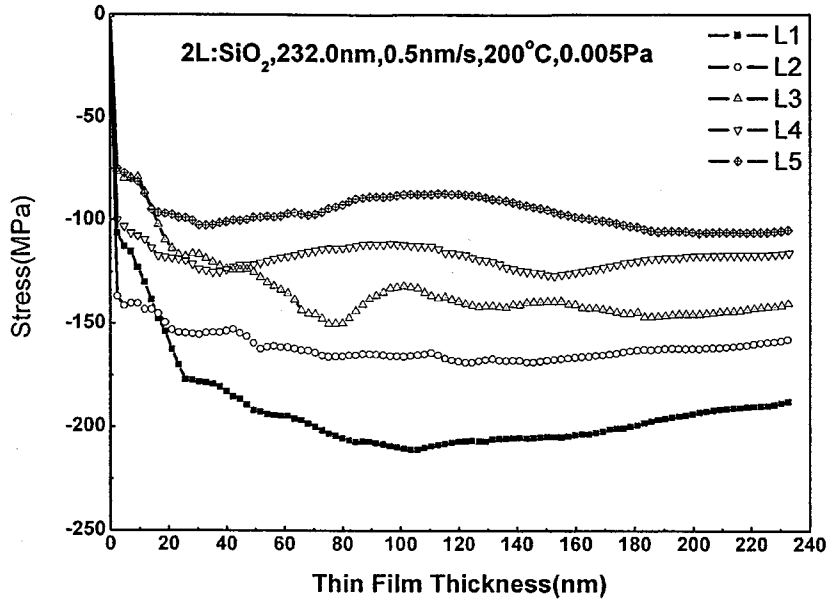


图 5-8. 5 层 L 的生长应力演化曲线

图 5-8是 SiO₂ 单层的生长过程中的应力演化曲线。对于所有的 SiO₂ 层, 在 30nm 附近已经形成了较稳定的应力状态, 一直到薄膜生长结束。与在玻璃基底上生长的单层膜相比, 也与上一次的实验结果有着非常类似的现象。对其排序后同样发现, i 值越大, 在沉积第 L_i 层时所展现出的压应力倾向于减小。在此次重复试验过程中, SiO₂ 薄膜在 HfO₂ 表面的生长, 表现出相同的变化趋势, 而绝对值上有 40MPa 的应力值差异, 参见图 5-13。

5.4 (HL)⁷ 结构

将 SiO₂ 的沉积真空度升高到 0.002~0.003Pa, 而不改变 HfO₂ 的条件, 对(HL)⁷ 膜系做了研究, 作为与前两次试验的对比。厚度周期变为 H: 85.1 nm, L: 119.1 nm。结果如下:

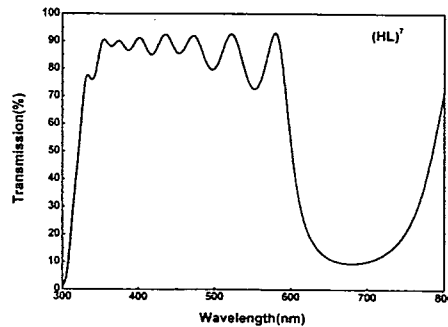


图 5-9. (HL)⁷ 样品透过率光谱曲线

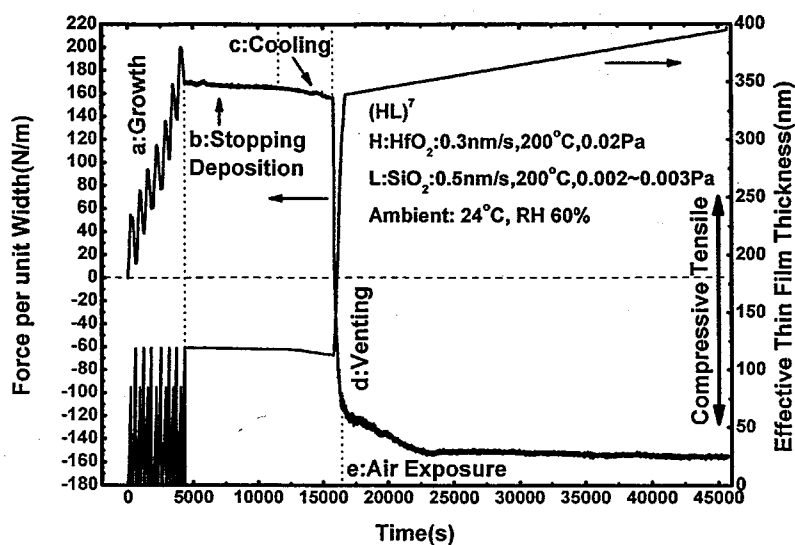


图 5-10. (HL)⁷ 膜系的薄膜总力演化过程和厚度数据

表 5-5. 生长过程中的信息统计过程统计

过程名称	耗时(s)	真空度 (Pa)	温度 (°C)	薄膜厚度 (nm)	薄膜总力 (N/m)	应力 (MPa)
H1	225.7	0.02	200	85.1	53.0	622.9
H2	558.9	0.02	200	85.1	55.5	652.4
H3	239.2	0.02	200	85.1	50.7	595.2
H4	239.2	0.02	200	85.1	52.4	616.2
H5	244.5	0.02	200	85.1	56.8	667.0
H6	233.2	0.02	200	85.1	62.1	729.6
H7	234.7	0.02	200	85.1	59.3	697.0
L1	236.2	0.003	200	118.5	-38.0	-321.0
L2	229.4	0.003	200	119.1	-32.9	-276.5
L3	221.9	0.0026	200	119.1	-30.6	-257.1
L4	235.4	0.0025	200	119.1	-33.0	-277.3
L5	223.4	0.002	200	119.1	-30.1	-252.6
L6	230.2	0.002	200	118.7	-26.2	-220.5
L7	229.4	0.002	200	118.7	-29.0	-244.1

表 5-6. 生长后过程的信息统计

过程名称	耗时(s)	真空度 (Pa)	温度 (°C)	等效水膜厚度增量(nm)	多层膜总力改变量(N/m)	多层膜平均应力改变(MPa)
b:停镀过程	7250.7	0.02	200	-2.3	-4.9	-3.4
c:降温过程	4190.7	0.02	200~76	-13.6	-10.6	-7.4
d:放气过程	668.7	0.02~1atm	76~29	462.1	-257.1	-180.1
e:大气暴露	29252.7	1atm	29~24	238.1	-52.4	-36.7

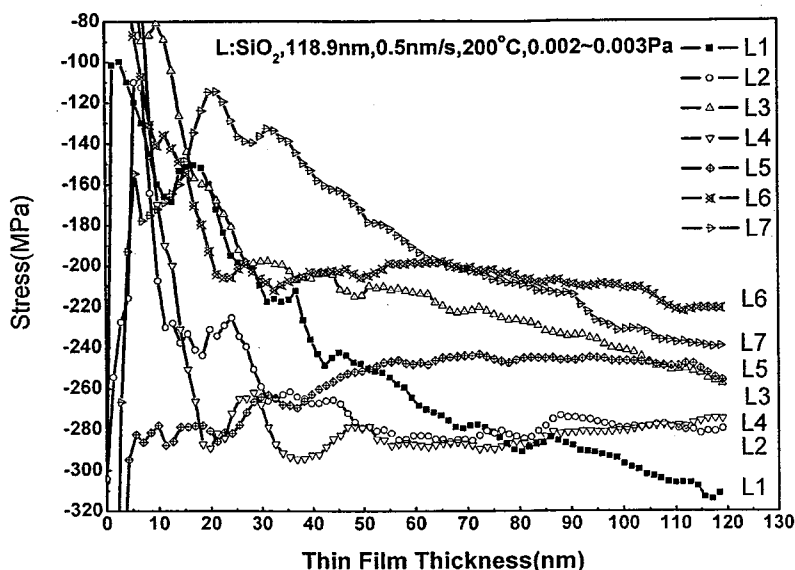


图 5-11. 7 层 SiO₂ 在生长过程中的演化曲线

图 5-11 是 L_i 层 (i=1~7) 的应力发展曲线。对于所有的 SiO₂ 层, 在 30nm 附近已经形成了较稳定的应力状态, 一直到薄膜生长结束。与前两次实验相比, 我们可以通过提高沉积真空度, 有效控制 SiO₂ 的压应力。而对其排序后发现, 与前两次规律依然相同, i 值越大, 在沉积第 L_i 层时所展现出的压应力倾向于减小。但整体的是低于玻璃基底上的压应力值 -350MPa (参见图 4-10)。

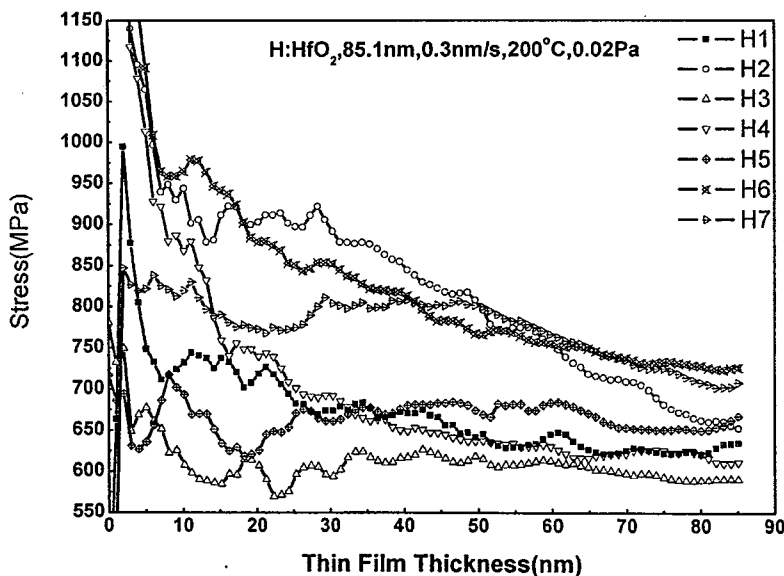


图 5-12. 7 层 HfO₂ 的生长应力演化曲线

图 5-12 为 H_i 层 (HfO₂, i=1~7) 的应力演化图谱。当薄膜生长到 30nm 后, 这 7 个 H 的 HfO₂ 层的应力发展趋势和数值保持了相当的一致性, 均呈现出张应力缓慢下降, 并最终稳定在 $\sigma_g=580\sim708\text{MPa}$ (厚度 85.2nm, 误差 $\pm 14.9\text{MPa}$) 范围内。该数值与单层膜生长条件下获得的 $\sigma_g=594\text{MPa}$ (厚度 91.2nm) 有一定变大, 且与前两次实验相比, HfO₂ 层张应力有所放大。这显示虽然 HfO₂ 的沉积条件没有改变, 厚度也相

同，但是随着其附着的 SiO₂ 层的压应力的升高，其张应力也升高。

5.5 综合分析

5.5.1 薄膜生长过程

将薄膜生长过程中涉及 SiO₂ 层与 HfO₂ 层生长停止时的单层膜平均应力，综合在图 5-13 中。

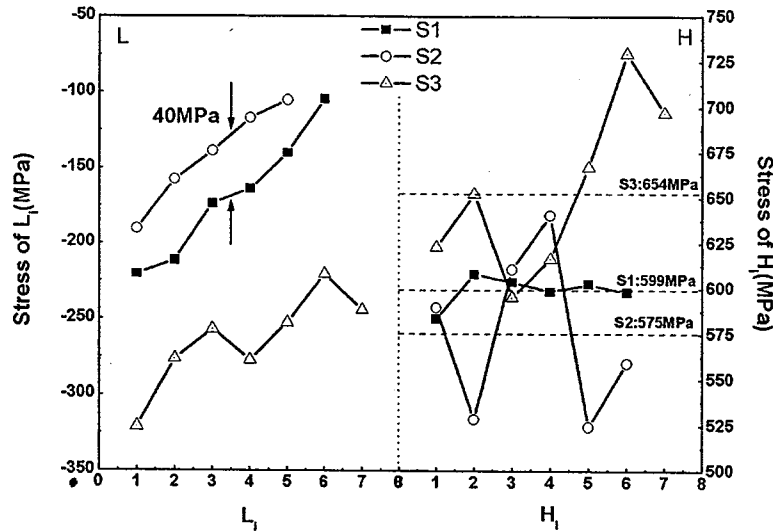


图 5-13. 三次试验中薄膜沉积完成时 L 层 (左轴) 与 H 层 (右轴) 随着层序数 i 的变化统计。每次实验中所有 H 层的平均应力值用水平虚线标出。S1:(H2L)⁶, S2:(H2L)⁵H, S3:(HL)⁷

综合三次试验结果，存在下列特征：

- SiO₂ 薄膜展现出随着已镀膜层总厚度增加而压应力减小的规律。
- 在 HfO₂ 层上生长的 SiO₂ 压应力明显小于在玻璃基底上生长的 SiO₂ 层压应力。
- (H2L)⁶ 和 (H2L)⁵H 的重复过程中，SiO₂ 压应力差异为 40±6MPa (厚度 233nm)
- 通过调节沉积气氛，依然可以起到调节 SiO₂ 层应力的作用。
- HfO₂ 的生长过程具有较好的稳定性，两次重复过程中，多层 HfO₂ 的平均应力为 599MPa 和 575MPa。
- SiO₂ 层的压应力均值与 HfO₂ 层的张应力平均值存在正相关性。

对于以上特征，我们尝试从整个薄膜的生长结构和多层膜相互作用中解释：首先，SiO₂ 层的生长结构与 HfO₂ 层的生长结构存在相互影响，且与在玻璃基底上的生长结构有差异。其次，由于薄膜结构需要一定的时间实现稳定，导致在 SiO₂ 层应力和 HfO₂ 层应力出现了趋势性变化或一定的波动。

对于这些现象的解释，在本论文工作中还无法精确完成。但可以肯定的是，由于层与层之间的相互作用及其渐变特性，多层结构中，不同位置的单层膜表现出不

同的应力状态。而通常的多层膜应力模型中假定认为同一种单层膜应力值是不变的。本小节的结果将有利于建立更实际的多层膜应力分析模型。

5.5.2 沉积后稳定与降温过程

在停镀稳定与降温过程中，单层膜条件下， SiO_2 和 HfO_2 的应力状态均表现出向压应力方向发展的趋势。因此，可以预期由两者组成的多层膜，也很可能具备相同的特征，即压应力增大或在薄膜总力上表现为压力。实际测量结果肯定了这一预期。在上述三次试验中，这两个过程中，均表现出压应力增大的行为。

由于这两个过程中，不表现为最重要的变化过程，因此，在本论文工作中暂不做重点讨论。

5.5.3 真空室放气与样品大气暴露过程

首先，对这两个过程做出如下统计：

表 5-7. 三个膜系在放气过程的数据统计

	(H2L) ⁶	(H2L) ⁵ H	(HL) ⁷
薄膜总厚(nm)	1911.6	1668.3	1428
L层厚(nm)	1400	1158.7	832.3
L层厚占总厚比	0.732	0.695	0.583
最外层	SiO_2	HfO_2	SiO_2
水膜总厚度(nm)	563.7	576.6	684.3
水膜厚度与总厚度之比	0.2949	0.3456	0.4792
水膜厚度与 SiO_2 厚度比	0.4026	0.4976	0.8222
放气过程每nm总厚度引入的应力(MPa/nm)	-0.0965	-0.122	-0.1517

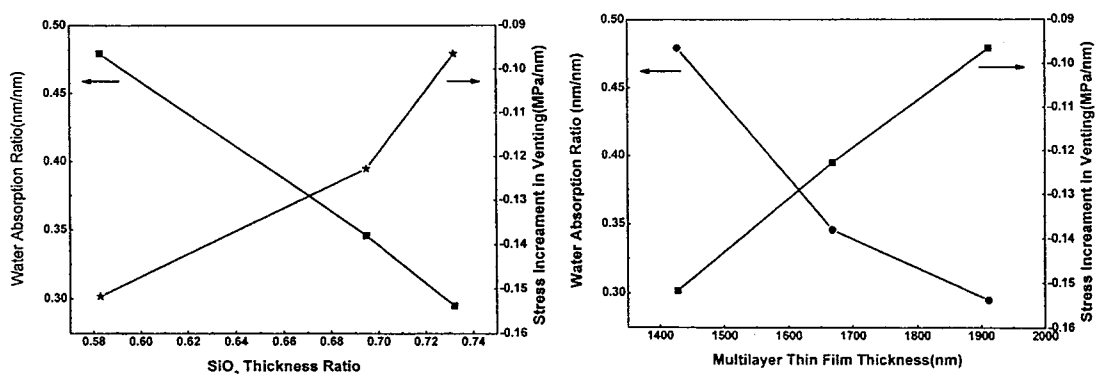


图 5-14. 每纳米膜厚吸附的水膜厚度比值(左轴)及放气过程中单位薄膜厚度导致的应力变化量(右轴)与 SiO_2 层厚度占总厚度的比例(左图)和多层膜总厚度(右图)的关联性

通过分析比较，我们发现 SiO_2 层厚度占薄膜总厚度的比例和多层膜总厚度对水膜吸收量和应力增加量有着明显的关系。如图 5-14。

当放气完成之后，光学薄膜会在大气环境中进一步进行水的吸附与解附和时效

过程。图 5-15 是过程图。

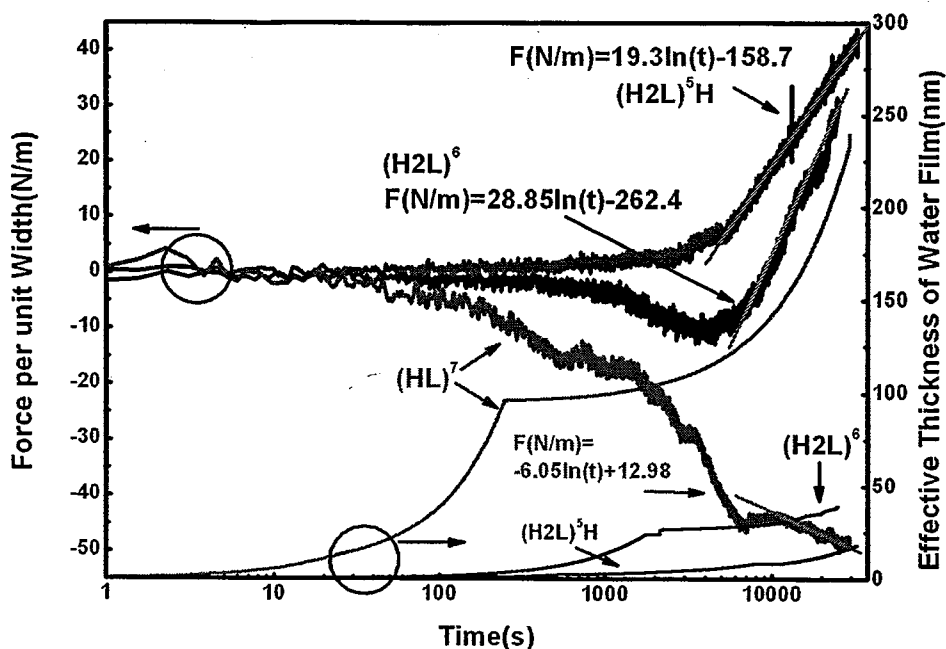


图 5-15. 大气暴露过程中，薄膜总力演化曲线(左轴)及有效水膜厚度(右轴)与时间对数的关系。图中右部的 3 条拟合直线，分别是对三次试验获得的薄膜总力与时间对数的关系的拟合

表 5-8. 三次试验在大气暴露过程特征统计

	(H2L) ⁶	(H2L) ⁵ H	(HL) ⁷
总厚度(nm)	1911.6	1668.3	1428
放气时间(s)	7375	9165.1	668.7
放气时引入水膜等效厚度 (nm)	521.2	546.3	462.1
大气暴露(s)	24989.1	32546.7	29252.7
大气时引入水膜等效厚度 (nm)	39.4	18.2	238.1
放气过程的水汽吸收比	92.90%	96.70%	66.00%
稳定后对时间对数的线性拟合 $F(N/m) = a \ln(t(s)) + b$	a=28.85 b=-262.4	a=19.3 b=-158.7	a=-6.05 b=12.98
F除上总厚度转化为应力 $\sigma(MPa) = c \ln(t(s)) + d$	c=15.09 d=-137.27	c=11.57 d=-95.2	c=-4.24 d=9.09

我们认为，这两个过程有如下特征值得关注：

- 1) 对于柱状结构薄膜，放气过程或大气暴露过程中引入的水汽吸附将引入很大的薄膜压应力。
- 2) (HL)⁷ 快放气过程(668.7s 完成)，在完全暴露到大气后，还消耗了 6600s 才进入比较稳定的水吸附与解附平衡。在这段过程中，晶控的厚度读数也在迅速变化。而对于慢放气过程，水汽的吸收基本在放气过程中完成。如在 (H2L)⁶ 和 (H2L)⁵H 分别使用 7375s 和 9165.1s 完成慢放气过程，其对应的放气过程的水汽吸收比分别达到 92.9% 和 96.7%。

- 3) 与 SiO_2 单层膜在大气中的时效过程类似, 此三次试验, 特别是慢放气过程的试验, 薄膜总力可以对时间对数做出较好的线性拟合。由于这个过程中薄膜厚度不变化, 因此, 薄膜应力也可以实现时间对数的线性拟合。拟合直线标示在图 5-15 中, 拟合结果标示在表 5-8 中。这说明, 多层膜结构的大气应力时效可能与 SiO_2 层的应力时效最为相关。
- 4) 在所观察的时间尺度上, 大气时效过程中, H2L 结构的演化方向是张应力方向, 而 HL 结构的演化方向为压应力方向。
- 5) 通过对时间对数的线性拟合结果分析, (H2L)⁵H 结构的拟合系数 $c=11.57$ 小于 (H2L)⁶ 结构的 $c=15.09$ 。我们认为这是由于最外层材料在水汽吸附解附或水分子消耗能力上的差别引起的。(H2L)⁶ 结构最外层为 SiO_2 , 展现出更快的水化过程, 导致更快的张应力生长, 这是由于水分子可以直接从大气中吸附到 SiO_2 层。而 (H2L)⁵H 结构中, 水分子需要通过 HfO_2 层扩散才能达到 SiO_2 层。

5.5.4 界面应力

界面应力可以通过实时应力测量系统, 在新界面的生长过程中的信号跳跃实现测量^[24]。但是在我们的所作的界面过程中, 不论是沉积 HfO_2 还是 SiO_2 都没有观察到界面应力, 都没有观察到大于系统误差的跳跃信号。而且, 由于多层膜在过程中展现的总力非常大, 我们可以认为在本论文工作的光学薄膜多层膜结构中, 界面应力是可以忽略的。

5.6 本章小结

运用应力实时测量技术, 我们观察了 3 种常用膜系结构的薄膜应力与薄膜总力演化过程及水吸附于吸收过程过程。综合来看, 具有如下规律:

- 1) HfO_2 (H) 层生长应力与 SiO_2 (L) 层的生长应力相互影响, 根源是薄膜生长对生长界面的依赖性。
- 2) HfO_2 层上生长的 SiO_2 层生长应力较玻璃基底上直接生长的压应力要小, 且表现出随多层膜总厚度增加而递减趋势
- 3) 未观察到可以与其它应力源相比拟的界面应力。
- 4) 停止沉积过程和冷却过程都是张应力减小, 压应力上升。
- 5) 当多层膜 L 的厚度比例越高, 或多层膜总厚度越大, 放气过程中的单位薄膜厚度吸附的水逐渐减少, 但每纳米水膜产生的压应力也越大。
- 6) 由于 H 和 L 对水的吸附解附及化学反应特征的差异, 最外层是 H 还是 L 将造成多层膜应力时效的过程差异。
- 7) 大气暴露条件下, L 层厚度与多层膜总厚度比为 0.6 时, 可以获得较稳定的长期时效稳定性, 即 H 的压应力时效与 L 的张应力时效平衡。

6 薄膜厚度分布、均匀性修正与面形控制

6.1 引言

假定薄膜制备在无限厚且表面无限平整的基底上，厚度分布也将影响元件面形。因此，在本章，基于真空蒸发过程粒子输运模型，尝试建立行星夹具上薄膜沉积厚度分析模型，并以此模型为基础，发展相应镀膜机结构的薄膜厚度修正控制方法。然后，通过对沉积厚度的模拟，研究了沉积过程对元件面形的影响。最后，对相关实验研究做了分析研究。

6.1.1 薄膜厚度分布、均匀性及其控制

使用物理气相沉积法制备光学薄膜时，薄膜物理厚度（简称膜厚）分布的均匀性直接影响薄膜的光学均匀性和元件面形。膜厚均匀性是指膜厚随基片表面位置的二维分布，其产生的根源是基片上不同点的空间运动轨迹的不一致性，与真空室的几何配置和蒸发源的蒸汽发射特性等因素有关。我们总是在一定的空间区域上实现光学薄膜沉积，以获得有实际意义的光学薄膜和规模化生产能力，因此，我们必然会遇到薄膜厚度均匀性问题。

已有很多工作研究了厚度分布与均匀性控制问题，可分为以下四个层次：

1) 源特性对厚度分布的影响

- 点源是向各个方向均匀地发射蒸汽分子的蒸发源
- 面源是指蒸汽密度按照所设定方向与表面法线间的夹角呈余弦分布，即遵守余弦分布律 $\cos \phi$ 的蒸发源

- 材料蒸发特性与工艺参数的关系

2) 源与基底的空间布置对厚度分布的影响^[57]

- 基底的形状特征
- 基底的位置特征
- 蒸发源的位置

3) 基底转动轨迹自平均过程

- 静止夹具
- 单轴转动夹具
- 二维行星式转动夹具⁵⁸
- 三维转动和罗斯泵式转动夹具^[59];

4) 修正挡板的运用

- 基底阴影控制式：多用于电子束方法中。优点在于易于修正，可以是移动

式或静止式，可以实现多修正挡板的组合等等^[606]。

- 源控制式：主要用于磁控溅射系统中

通过上述层次的相互结合，已经可以将 1m 口径的样品控制在 PV 正负 0.5% 的水平^[44]。

6.1.2 厚度分布对光学元件面形的影响

薄膜厚度分布的非均匀性是其必然属性，因此，关注膜厚分布对元件面形的影响有着重要意义。在完全排除基底影响的条件下，薄膜的厚度分布非均匀性对元件整体面形的影响主要包括以下几个方面：

- 对 PV 的影响

以 57° 下倾斜使用 1060nm 偏振膜（总的物理厚度约为 6650nm）为例，当薄膜具有 1% 的非均匀性时，将在元件表面产生的 PV 量为 66nm，对应于 $\lambda/5$ 的反射波前畸变量。而 5% 的非均匀性将产生一个 λ 的畸变，这通常是无法接受的畸变量。

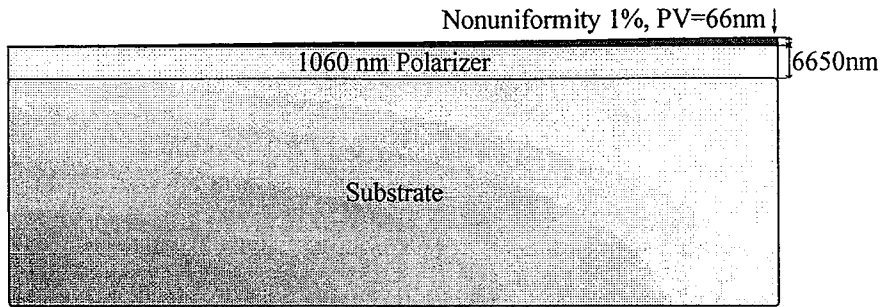


图 6-1. 薄膜厚度非均匀性造成对面形 PV 结果的影响

- 对应力分布的影响

薄膜总力是连接薄膜应力和面形的力学量，而薄膜总力与薄膜厚度有着紧密的关系，当薄膜厚度存在不均匀分布时，也将产生总力分布的不均匀，导致基底非规则变形，增加面形的控制难度。

- 对面形测量的干扰

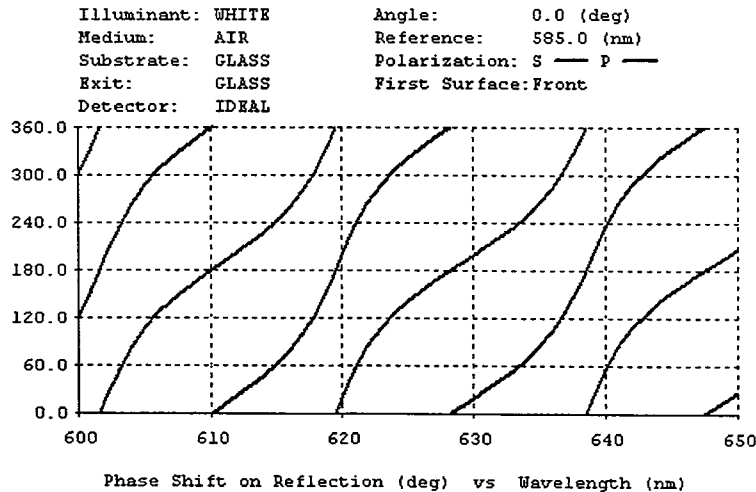


图 6-2. H3LH3L (2H2L)¹³2H4L 膜系在 632.8nm 附近的位相分布图

面形的干涉测量方法是基于对波长为 λ 的光的透、反射位相的测量。我们测量的前提是假定样品表面各区域对该 λ 的反射位相一致。但是，当元件表面的薄膜对光波产生反射位相存在空间分布的不均匀性时，将引入新的测量偏差。

如对于膜系 H3LH3L (2H2L)¹³2H4L，参考波长 585nm，获得的位相谱如图 6-2 所示：如果在该膜系在制备过程中，有 1% 的非均匀性时，在 632.8nm 处 P 分量或 S 分量的移动可以达到 120° 变化到 300°。该变化值将在测量过程中引入条纹的变形。

● 对 PSD 的影响

均匀性分析的基本方法是在基底相对于源做了无限多次的运动平均后实现的理想分布，但是在实际工艺过程中，每一层薄膜镀制的时间通常只有几分钟，在此过程中，基底的公转速度通常在 20~50Hz，这将导致薄膜厚度分布在角向产生随机差异。而运动轨迹的周期性与修正挡板的相互作用，也将引起厚度分布在角向产生系统差异。这种差异通常在 5% 以下。但是，随机差异与系统差异的普遍性及叠加，将可能导致元件 PSD 谱的变化。

6.2 光学薄膜厚度分布与均匀性控制

基于下面三个假定，可以对薄膜沉积过程进行厚度分布的模拟^[62]：

- 蒸发分子与蒸发分子、蒸发分子与残余气体分子之间碰撞可以忽略；
- 蒸发分子到达基底表面后全部沉积成折射率和密度均匀恒定的薄膜；
- 蒸发源的蒸汽发射特性不随时间变化。

设 p 点为我们所研究的基底表面上的一点； \bar{r} 是由源指向 p 的矢量； θ 是 p 点处蒸汽入射角； ϕ 为 p 点的蒸发角。考察点 p 在单位时间内接受的膜料可以表示为：

$$t_p = \frac{m \cos^N \phi \cos \theta}{\mu \pi r^2} = C \frac{\cos^N \phi \cos \theta}{r^2} \quad (6.1)$$

其中 C 为常数，m 是蒸发材料的总质量， μ 是膜层的密度， $\cos^N \phi$ 描述源实用蒸汽发射特性^[62]。

6.2.1 平面行星夹具薄膜沉积无量纲模型

大口径激光系统中大量需要各种口径的光学元件。稳定地完成此类口径的元件制备需要有合理设计的薄膜沉积系统。由于实际的蒸发源为面源，如果采用与样品同等口径的单轴旋转系统，会导致修正时的不规则阴影效应，最终将需要相当大的真空室高度才可能满足条件。而增加基底运动轨迹的复杂性是提高均匀性控制能力的有效方法。因此，对大口径镀膜系统，通常采用行星夹具。行星夹具系统，即有公转和自转两套转动系统。这两套转动可以是相互关联的，也可以使完全独立的。为降低成本，通常采用联动系统，通过自转与公转的转速比 k 描述该特征。行星夹

图 6-4描述平面行星夹具的转动过程，基底不仅绕夹具的主轴公转，也绕行星副轴转动。在 $t=0$ 时刻 XOZ 面与夹具盘面的交线为典型径向，其他径向与之成角 $Q_1 \in (0, 2\pi)$ 。 $t=t_1$ 时刻，所有的径向都绕副轴转过 $K\omega t_1$ 。通过对夹具上任意非轴点的运动轨迹分析表明， K 不能为整数。还发现主要由 K 决定的运行轨迹周期 T 必须远大于 2π ，并且对(5.1)式的积分长度远大于 T 时，才可以认为夹具上同一圆上不同 $Q_1 \in (0, 2\pi)$ 各点膜厚差异可忽略。以公转角度 ωt 为积分变量，对(5.1)式在一个轨迹周期内的积分，得到典型径向的膜厚分布表达式：

$$\langle t_p \rangle = \int_0^T t_p d(\omega t) = \int_0^T C \frac{\cos^N \phi \cos \theta}{r^2} d(\omega t) \quad (6.2)$$

其中 ϕ 、 θ 和 r 是时间 t 的函数，而 N 假定是在整个过程中使恒定的。另一个常用的膜厚分布函数 Y 表示典型径向上任意点膜厚与标准点膜厚 $\langle t_{p_0} \rangle$ 的相对膜厚差：

$$Y(S/H) = \frac{\langle t_p \rangle - \langle t_{p_0} \rangle}{\langle t_{p_0} \rangle} = \frac{\int_0^T C \frac{\cos^N \phi \cos \theta}{r^2} d(\omega t)}{\int_0^T C \frac{\cos^N \phi_0 \cos \theta_0}{r_0^2} d(\omega t)} - 1 \quad (6.3)$$

对于图 6-3和图 6-4所示的平面行星夹具几何配置，可以推导出任意时刻的 $p(x, y, z)$ 的位置，并进而获得以下几何关系式：

$$\begin{aligned} r^2 = & 1 + (L/H)^2 + (P/H)^2 + (S/H)^2 + 2(SL/H^2) \cos(K\omega t + Q_1) \cos A \cos(\omega t) + 2(SL/H^2) \sin(K\omega t + Q_1) \sin(\omega t) \\ & + 2(SP/H^2) \cos(K\omega t + Q_1) \cos A - 2(S/H) \cos(K\omega t + Q_1) \sin A - 2(PL/H^2) \cos(\omega t) \end{aligned} \quad (6.4)$$

$$\cos \theta = \left[\frac{P}{H} - \frac{L}{H} \cos \omega t \right] \sin A + \cos A / r \quad (6.5)$$

$$\cos \phi = 1 - \frac{S}{H} \cos(K\omega t + Q_1) \sin A / r \quad (6.6)$$

将(6.4)、(6.5)和(6.6)代入(6.3)，就可以获得任意几何配置和蒸发特性时膜面任意径向上的膜厚分布。

6.2.2 基底运动轨迹规律分析与停留概率的引入

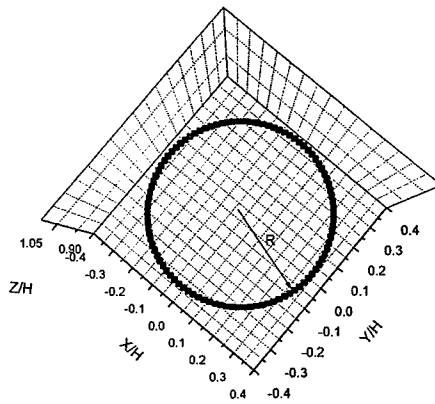


图 6-5. p_0 点的运动轨迹图

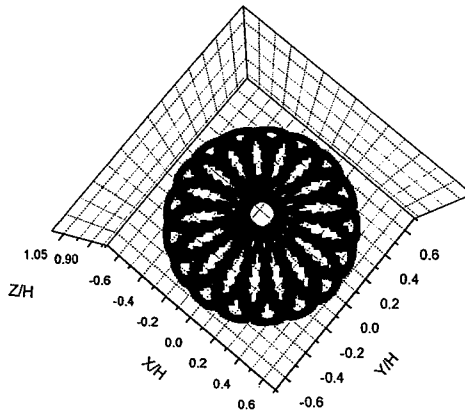


图 6-6. $S/H=0.2491$ 点的运动轨迹图

图 6-5和图 6-6分别是最有代表性的夹具中心点和最边缘点的运动轨迹俯视图。图中清晰地表现了基底运动轨迹的复杂性：除了副轴正对的基准点，基底上的其他点的出现域将不再象单轴夹具固定在一个圆上，而且瞬时速度也是时间函数。在 dt 时间内，主轴转过 $d(\omega t)$ ， p 以 \bar{v} 走过弧长 ds 。则在此 $d\bar{r}$ 范围内有

$$\frac{ds}{|\bar{v}|dt} = \frac{ds/dt}{d\bar{r}/dt} = \frac{ds}{d\bar{r}} \quad (6.7)$$

我们定义 $\left| \frac{ds}{d\bar{r}} \right|$ 为 p 在空间元中的停留概率 $\rho(\bar{r}, S)$ ，并考虑到轨迹 $p(x, y, z)$ 中只

有两个变量是独立的，将上式投影到 xoy 平面，并令

$$R = \Pr j_{xoy} \bar{r} = |\bar{r}| \cos A \quad (6.8)$$

$$s_{xoy} = \Pr j_{xoy} s = s \cos A \quad (6.9)$$

$$\rho(\bar{r}, S) = \left| \frac{ds}{d|\bar{r}|} \right| = \left| \frac{ds \cos A}{d|\bar{r}| \cos A} \right| = \left| \frac{ds_{xoy}}{dR} \right| = \left| \frac{ds_{xoy}/d\theta}{dR/d\theta} \right| = \left| \frac{\sqrt{1+(R')^2}}{R'} \right| = \sqrt{1+(R')^2} = \rho(R, S) \quad (6.10)$$

$P(R, S)$ 即距离夹具中心点距离 S/H 的点在距离主轴 R/H 圆环内停留概率。

图 6-7 是不同 p 点的停留概率图。

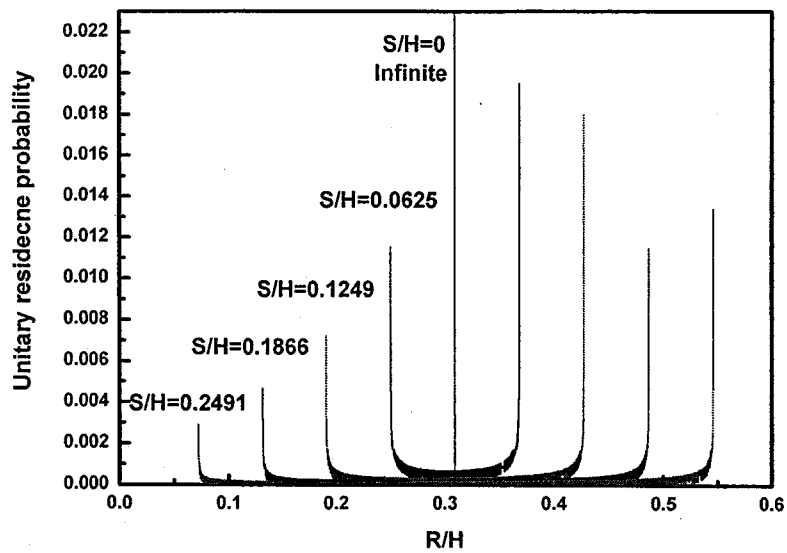


图 6-7. 基底不同位置在 XOY 平面不同位置的停留概率

显然， p 越靠近 p_0 ，其运动轨迹越集中。另一方面， p 在其对应的最大和最小 R 值处，其停留概率明显大于中间区域。

6.2.3 挡板阴影效应及停留概率修正法

单轴旋转夹具修正方法通常假定在轨迹圆上的接收膜料的速度相等，然后通过试验逼近的方法实现修正。但该假定过于简单，因此，常常导致效率较低。在此，我们不做此假定，而直接在薄膜沉积无量纲模型中引入挡板阴影。

对挡板建模，在 XOY 平面对应的 (R, Q) 极坐标系中使用：

$$Q_{\text{Shadowmask}} = \text{Shm}(R) \quad (6.11)$$

表示任意修正阴影形状，并通过变化这个参数，获得好的均匀性。其自变量 $R \in [R_{\min}, R_{\max}]$ 。

实际过程中, 根据(6.1), 在(6.11)决定的阴影区, 沉积速率仍然为:

$$D_{\text{deposit}} = D(R, Q, S) = C \frac{\cos^N \phi \cos \theta}{r^2} \quad (6.12)$$

那么在转动圈数无穷大的镀膜过程中, 该修正挡板对 p 点的修正效果为每公转 2π , 产生阴影量:

$$\text{Shadow}(S) = \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} \text{Shm}(R) D(R, Q, S) \rho(R, S) dR \quad (6.13)$$

在(6.2)式的积分中, ωt 每增加 2π , 就要减去一个 $\text{Shadow}(S)$, 所以(6.2)演化为:

$$\langle t_p \rangle = \int_0^T t_p d(\omega t) - \frac{T}{2\pi} \text{Shadow}(S) \quad (6.14)$$

6.2.4 试验设计

第一轮试验检验无量纲沉积模型的有效性, 以 ZZSX-1800 平面行星夹具镀膜机, 其几何参数为: $A=15^\circ$ 、 $L=630\text{mm}$ 、 $P=416\text{mm}$ 、 $H=1345\text{mm}$ 、 $S/H=[0, 0.2491]$ 、 $K=-4.253$ 。工艺参数为: 本底真空 $3 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 工作真空 $1 \times 10^{-2}\text{Pa}$, 基底温度 250°C 。

第二轮试验使用停留概率修正法改善该镀膜机。通过数值计算方法, 结合理论自然膜厚分布曲线, 我们转换到直角坐标系中, 设计了一个边缘为对称抛物线的挡板, 使用抛物线高度 h 和跨度 S_{\max} 为两个设计变量, $h=0.2$, $S_{\max}=0.264$ 。放置在距电子枪 108 度的角度上, 并根据经验取 $N=2.7$, $T=125\pi$ 。制作了不锈钢修正挡板, 并按照理论模拟过程的要求装在镀膜机上。在与前面相同的试验条件下, 使用修正挡板分别获得了 HfO_2 单层膜 (厚度约 500nm) 以及由 HfO_2 和 SiO_2 为材料的增透膜和偏振膜的均匀性曲线 (使用离中心 55mm 的基底处为定标点)。

6.2.5 修正结果

第一轮试验结果显示: 该镀膜机自然均匀性为 $\Phi 560\text{mm}$ 范围内 $3\% \sim 4\%$: 其中系统均匀性 3.5% ; 均匀性随机偏差与膜系相关: 偏振膜为 0.3% , 反射膜和单层膜为 0.38% , 增透膜为 0.6% 。取 $N \in [2, 3]$, $T=100\pi$ 。得到理论分布, 与试验结果相吻合。如图 6-8。

第二轮试验理论与实际修正结果如图 6-9。均匀性曲线呈现锯齿状分布; 在 $\Phi 560\text{mm}$ 范围内, HfO_2 单层膜为 1.0% , 但是获得的 HfO_2 和 SiO_2 多层膜却只有小于 0.6% 的不均匀性, 而且发展趋势不同。通过理论分析认为, 多层膜的厚度分布可以近似看作几种材料单层厚度分布的折中, 这种匹配的差异也必然导致光性中对材料匹配要求较高的部分会有明显的变化。

以上实验结果显示, 我们所建立的模型和修正方法是符合实际情况的, 对实际工作和理论计算都有着重要的意义。

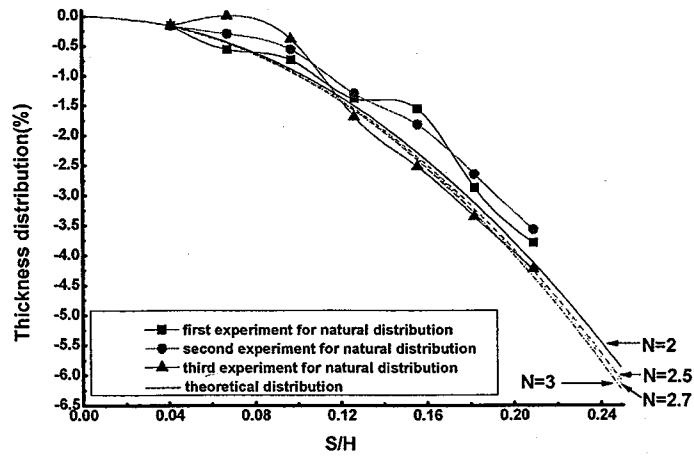


图 6-8. 镀膜机的理论与实际膜厚分布

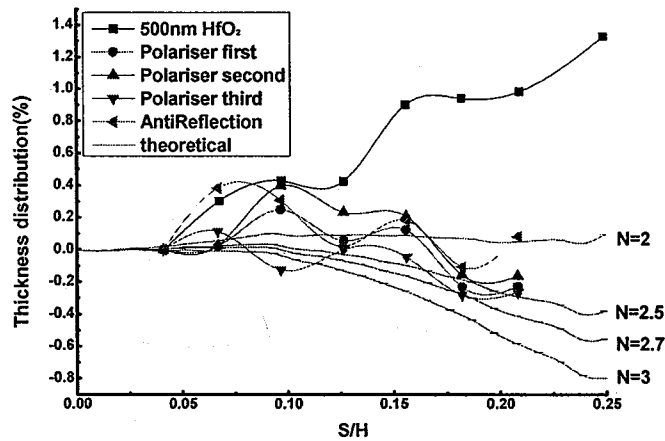


图 6-9. 理论与实际修正结果

6.3 光学薄膜厚度分布与元件面形控制

在本小节，我们将以本章前部分做理论与实验分析的 ZZSX-1800 镀膜机为例，对 120mm×88mm 样品及 400mm×400mm 样品的厚度分布对元件最终 PV，GRMS 和 PSD 的影响进行了理论计算和实验研究。计算点点距离为 0.1mm，实现样品表面的二维矩阵分布的厚度计算。对于使用修正挡板情况，修正结果优于 0.5%，在此基础上再做面厚度分布计算和面形分析。

薄膜厚度计算的一些标准参数如下：公转圈数 250π 、 $A=15^\circ$ 、 $L=630\text{mm}$ 、 $P=416\text{mm}$ 、 $H=1345\text{mm}$ 和 $K=-4.253$ 。

样品大小与放置的中心点所在夹具盘的半径 R 由试验决定。变量条件在以下每一个小节中指出。PV、GRMS、PSD 的计算方法参见(1.1)、(1.5)和(1.6)。

6.3.1 样品放置位置对面形的影响

首先对自然均匀性和修正后均匀性条件下，将样品放置在不同夹具半径上时做了薄膜厚度分布计算和面形参数的计算。计算条件和结果如表 6-1:

表 6-1. 对放置在不同夹具半径上的样品所做的计算条件和结果

Case	R (mm)	样品 (mm)	修正挡板	Thickness (nm)	Uniformity (%)	PV (nm)	GRMS (nm ⁻¹)
1	0	120×88	无	423.7	0.31	1.30	1.107E-04
2	74			421.9	1.19	5.00	2.232E-04
3	223			411.7	3.7	15.24	2.344E-04
4	0	400×400		415.1	4.46	18.50	4.000E-04
6	0	120×88	修正后	354.7	0.28	0.98	1.606E-03
7	74			354.9	0.37	1.31	1.580E-03
8	223			355.7	0.48	1.70	1.630E-03

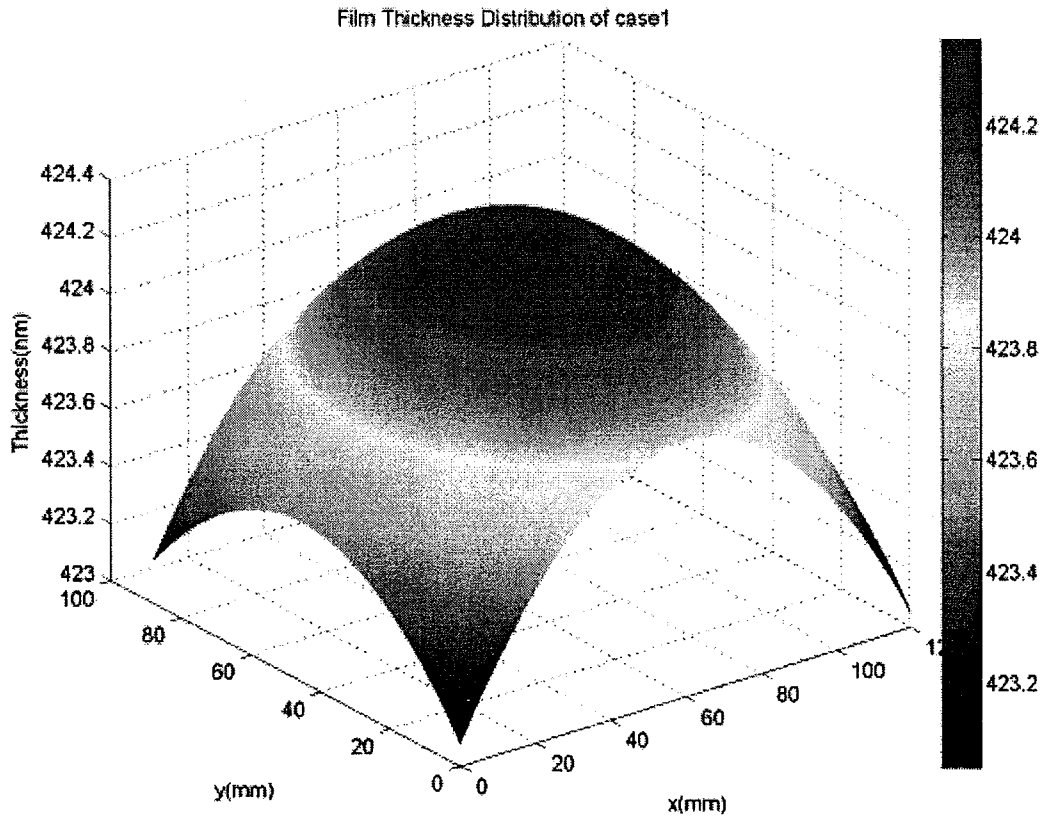


图 6-10. 自然均匀性条件下，居中放置的 120mm×88mm 样品的薄膜厚度分布图(Case1)

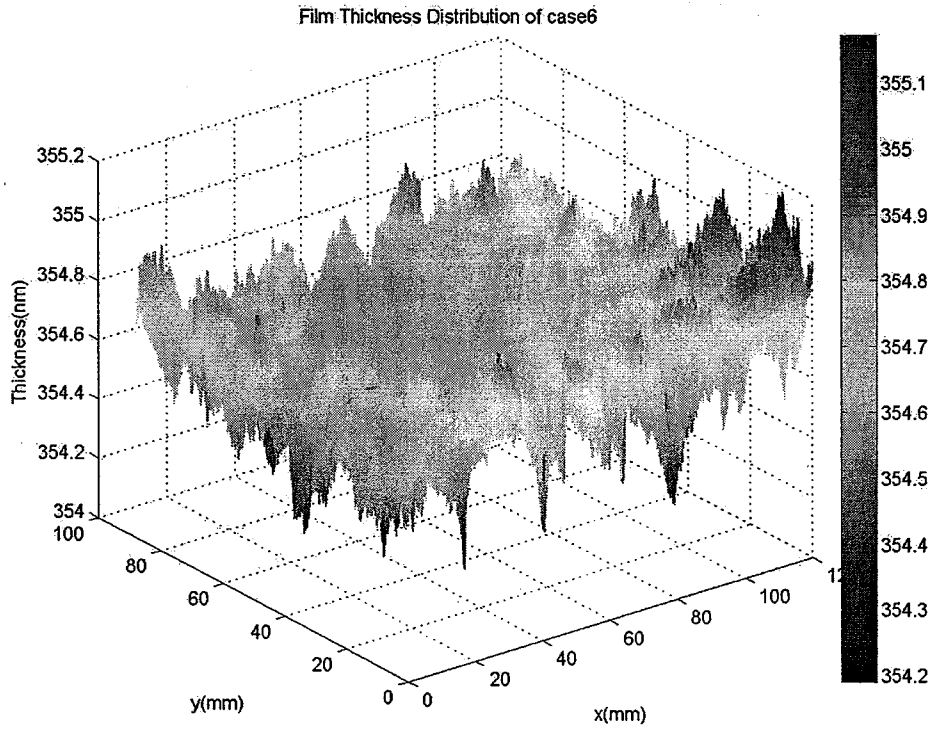


图 6-11.修正后条件下，居中放置的 120mm×88mm 样品的薄膜厚度分布图 (Case6)

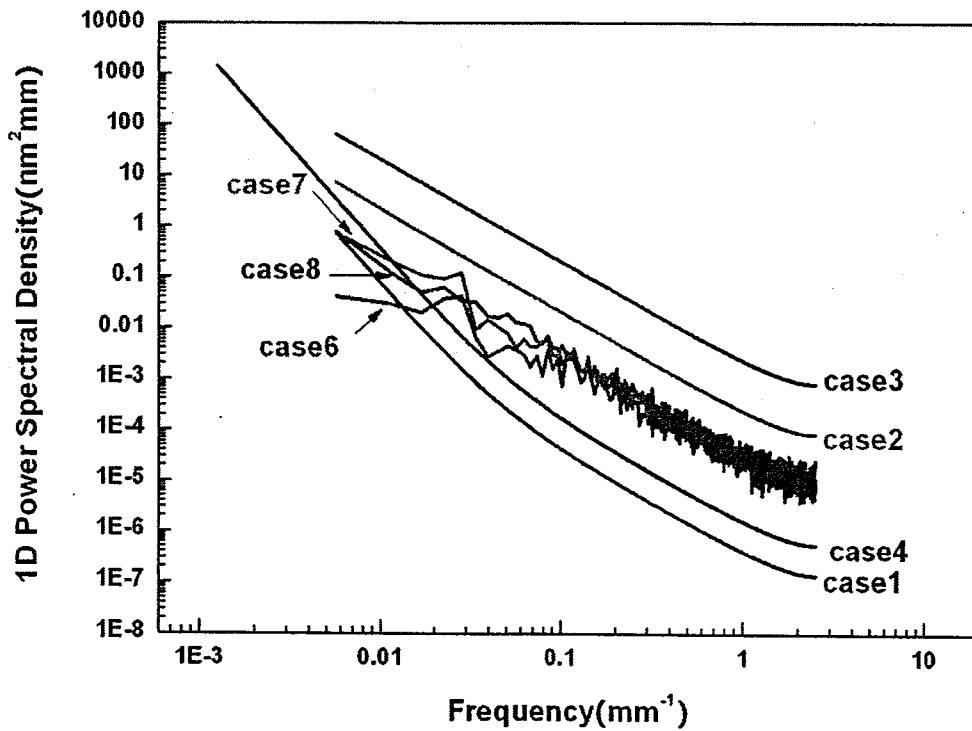


图 6-12. 自然均匀性条件(Case1~4)和修正条件下(Case6~7)条件下，放置在夹具不同半径上样品所获得 PSD 分布图。其中 case4 的口径为 400mm×400mm，其余为 120mm×88mm

图 6-10和图 6-11分别为放置在夹具盘中心的样品，在自然均匀性与修正后条件下，获得的薄膜厚度分布。表 6-1为各样品厚度分布对应的面形统计。当使用自然均匀性时(均匀性 0.31%)，样品厚度分布为中间厚，边上薄，且几乎看不到厚度在角向上的分布差异。而当引入修正挡板后，角向厚度分布出现了起伏，但是整体均匀性更优(均匀性 0.28%)。图 6-12 是对应的一维 PSD 谱图。

可以看出自然均匀性状态下，越往边缘放置(R 越大)，其 PSD 数值越高。这表明，中心位置有利于获得更好的 PSD。Case4 是一个包括了 Case1~3 的大样品，我们可以发现其 PSD 介于 Case1~3 的中间。自然均匀性条件下，GRMS 数值都很小。

而当修正完成之后，放置修正范围内后不再对 PSD 谱产生显著的影响。这说明修正挡板在较好的获得了整个夹具范围内的厚度分布的均一性时也带来了 PSD 分布的一致性。但是整体数值较自然均匀性条件的高，且出现了抖动峰。这表明修正后的，120mm×88mm 范围内，所取的 20 条 1 维分布，出现了一定的差异。而 GRMS 由于修正挡板的引入上升了一个数量级。

因此，修正挡板的影响包括：

- 1) 修正 PV 偏差，获得优良的低频特性；
- 2) 实现 PSD 分布的均一性；

但是，修正挡板也引入了更大的 PSD 和 GRMS。

6.3.2 自转公转转速比 k 对面形的影响

对于行星夹具系统，转动 T 周后，基底上任意一点回复初始位置，我们则称 T 为周期长度。当改变系统的自转与公转转速比 k，实际是改变 T。T 与 k 的关系是，T 是使 T×k 为整数的最小自然数。本小节中，我们在使用修正挡板的情况下，固定一次薄膜沉积过程中转动圈数 250π ，通过改变 k，研究了面形对 k 或 T 的依赖。

从图 6-13中可以看出，如果 T 较小，将数量级地提高薄膜厚度分布的调制性。导致均匀性大幅度变差。这将大大提高 PSD 分布和 PV 值，但对 GRMS 影响较小。

表 6-2. 行星夹具自转公转转速比 k 对转动轨迹周期的影响及相关面形结果

Case	k	T	Thickness(nm)	Uniformity(%)	PV(nm)	GRMS(cm^{-1})
9	-4.2531	10000	354.9	0.40	1.42	1.592E-03
10	-4.253	1000	354.9	0.37	1.31	1.580E-03
11	-4.25	4	356.8	1.94	6.93	2.062E-03
12	-4.2	5	355.2	2.19	7.79	3.678E-03
13	-4	1	345.3	5.39	18.60	1.100E-03
14	-1	1	388.2	18.75	72.79	1.220E-03

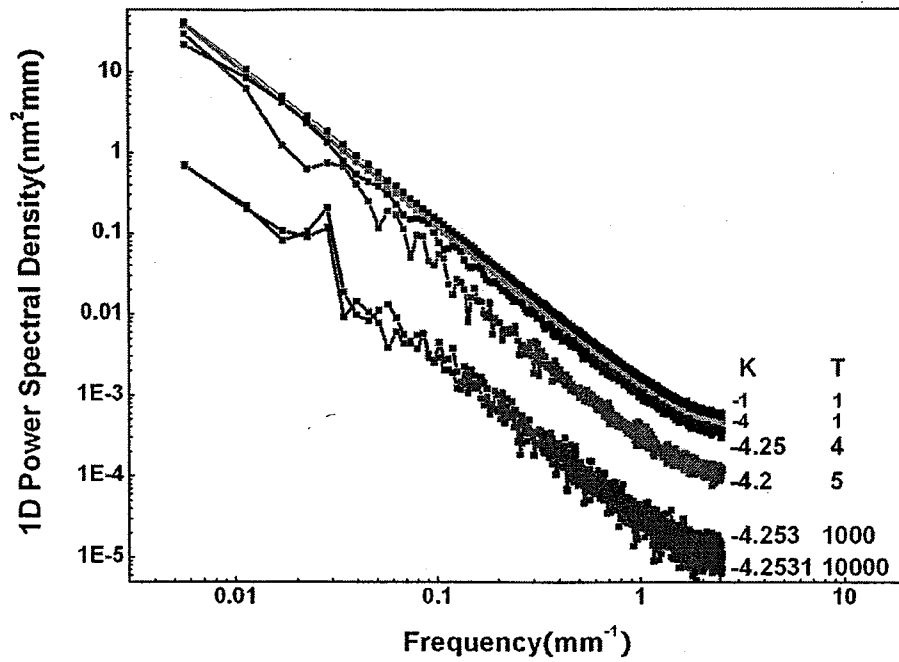


图 6-13. 通过改变 k 值, 改变转动轨迹复杂性, 导致对 PSD 分布的影响(彩色)

6.3.3 薄膜绝对厚度对面形的影响

实际薄膜制备过程中, 不同的膜系和参考波长将导致薄膜厚度的巨大差异, 如偏振膜可以达到 6000nm 以上, 而 0° 入射, 351nm 单点 AR 膜可以只有 110nm。因此, 有必要研究在较均匀分布情况下, 即 PV 较小的条件下不同薄膜厚度对面形的影响。

在本小节, 我们假定薄膜沉积速率稳定的情况下, 控制实际公转圈数, 得到了一组厚度变化的体系 Case 16~19, 其中 Case16 和 19 的厚度计算结果分别在图 6-14 和图 6-15。Case6 的厚度分布见图 6-11。从这些图中, 我们可以直观地发现, 与自然均匀性条件下获得薄膜厚度分布相比较, 修正挡板在薄膜厚度分布上引入了厚度调制。

表 6-3. 不同薄膜总厚度条件下获得的面形结果分析

Case	公转圈数	Thickness(nm)	Uniformity(%)	PV(nm)	GRMS(cm ⁻¹)
16	50 π	70.9	1.36	0.96	9.742E-04
17	100 π	141.9	0.80	1.13	1.179E-03
6	250 π	354.7	0.28	0.98	1.606E-03
18	500 π	709.8	0.23	1.60	2.139E-03
19	1000 π	1419.8	0.21	3.03	2.970E-03

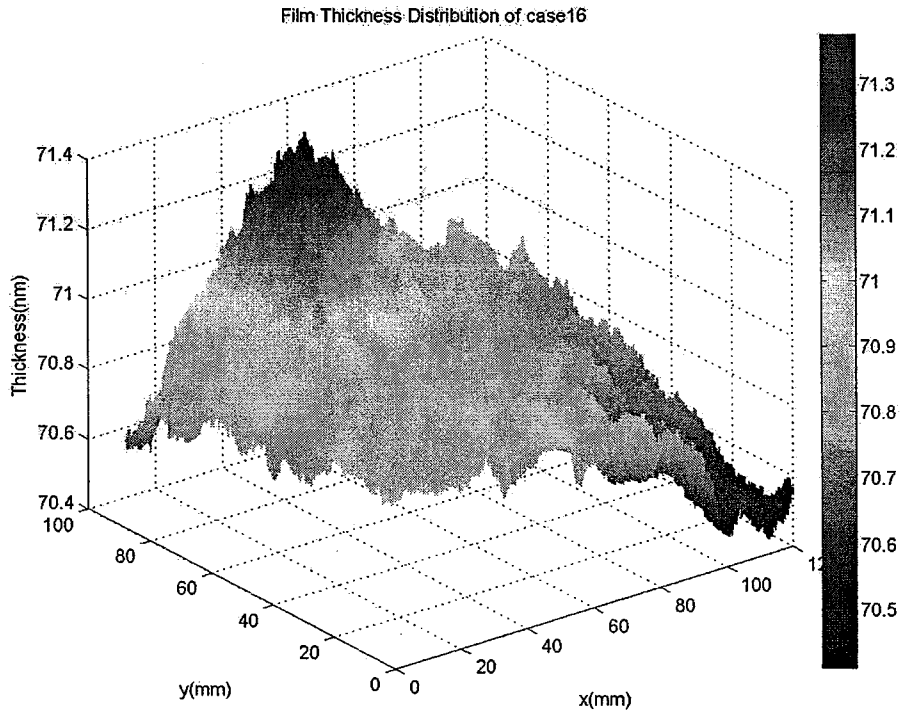


图 6-14. 修正后条件下，放置在 $R=74\text{mm}$ 位置的 $120\text{mm}\times 88\text{mm}$ 样品的薄膜厚度分布图，转动圈数为 50π (Case16)

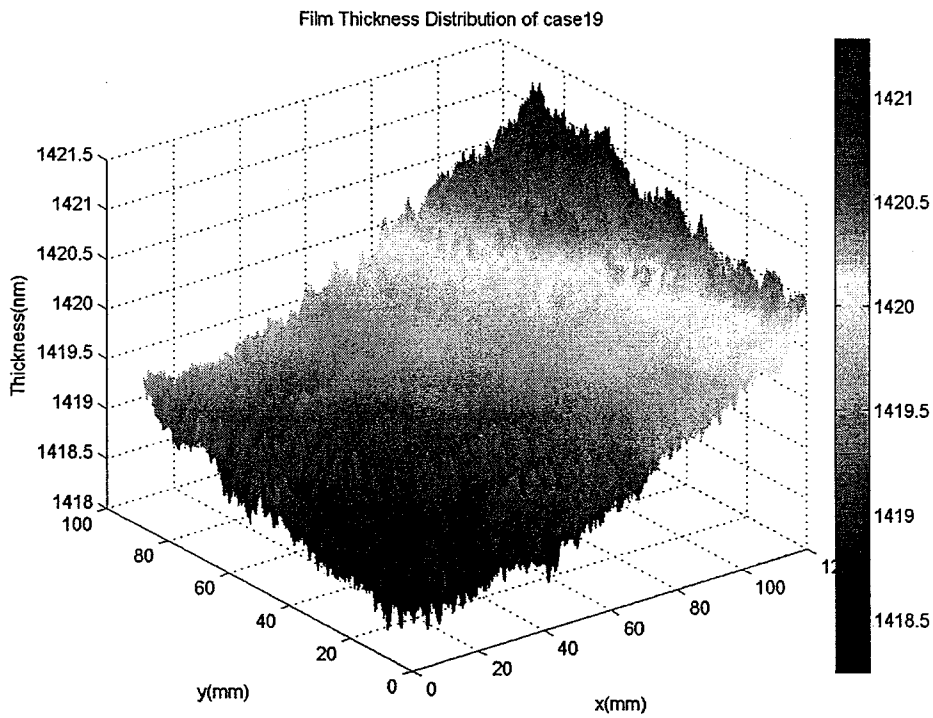


图 6-15. 修正后条件下，放置在 $R=74\text{mm}$ 位置的 $120\text{mm}\times 88\text{mm}$ 样品的薄膜厚度分布图，转动圈数为 1000π (Case19)

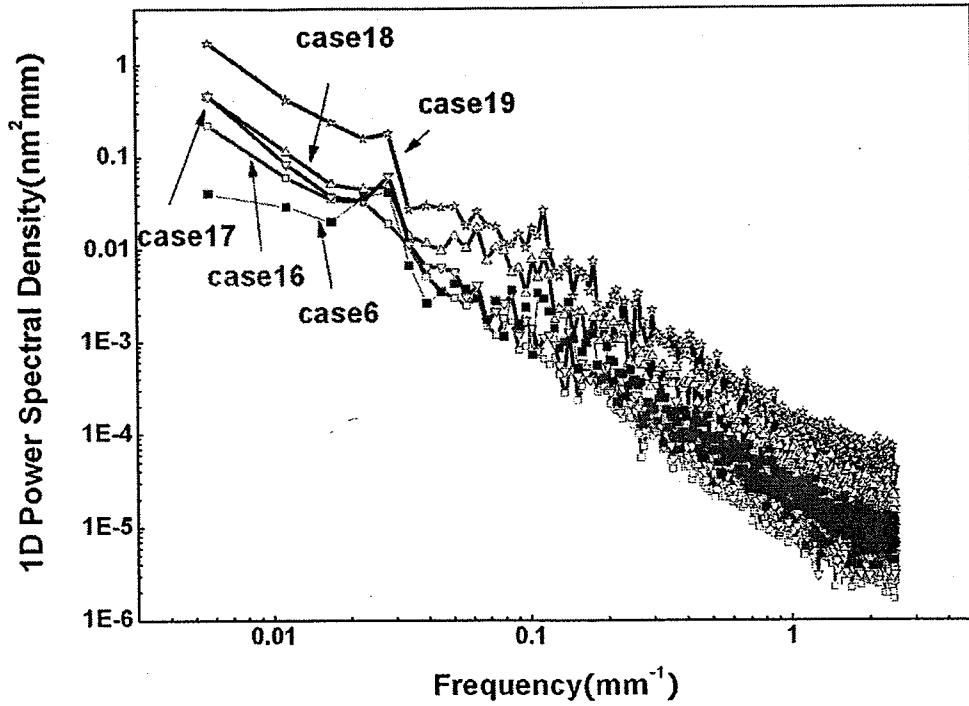


图 6-16. 不同薄膜的厚度条件下的 PSD 谱(Case16~19)

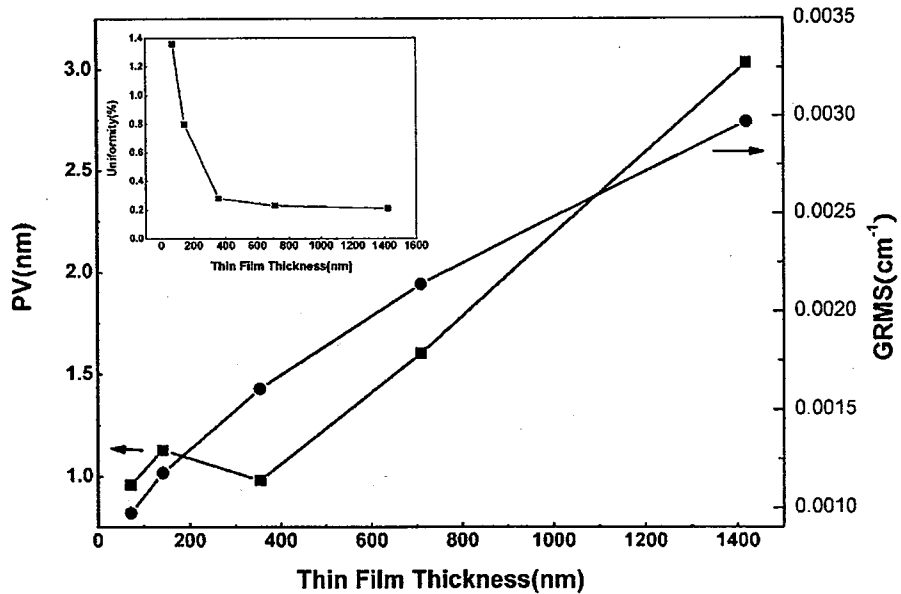


图 6-17. 薄膜厚度分布均匀性、PV、GRMS 与薄膜厚度的关系

表 6-3 薄膜沉积条件及相应的面形结果。图 6-16 为此轮实验对应的一维 PSD 图谱。图 6-17 为不同薄膜厚度情况下，面形的变化趋势分析。

当厚度从 70nm 依次增加到 1419nm 时，我们可以注意到随着厚度的增加，均匀性(PV/Thickness)控制是越来越好的。但是，PV、GRMS 和 PSD 随着薄膜厚度在增加，最大的曲线与最小曲线已经有 1 个数量级的差别。

6.3.4 大口径样品理论分析与实验

对 400mm×400mm 口径的样品，分别使用自然均匀性(Case4)，修正到最佳(Case20)，或对最佳修正挡板在空间转动 70 度后，再模拟(Case21)，得到以下结果：

表 6-4. 不修正、修正及修正后转动修正板三种情况下的面形信息

Case	修正挡板	Thickness(nm)	Uniformity(%)	PV(nm)	GRMS(cm^{-1})
4	无	415.1	4.46	18.50	4.000E-04
20	正常	355.3	0.67	2.37	1.600E-03
21	转动70度放置	385.1	2.75	10.60	1.500E-03

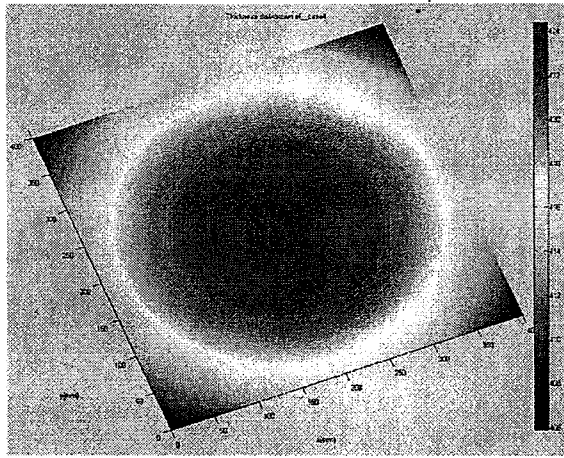


图 6-18. 自然均匀性条件下，放置夹具中心位置的的 400mm×400mm 样品的薄膜厚度分布图(Case4)

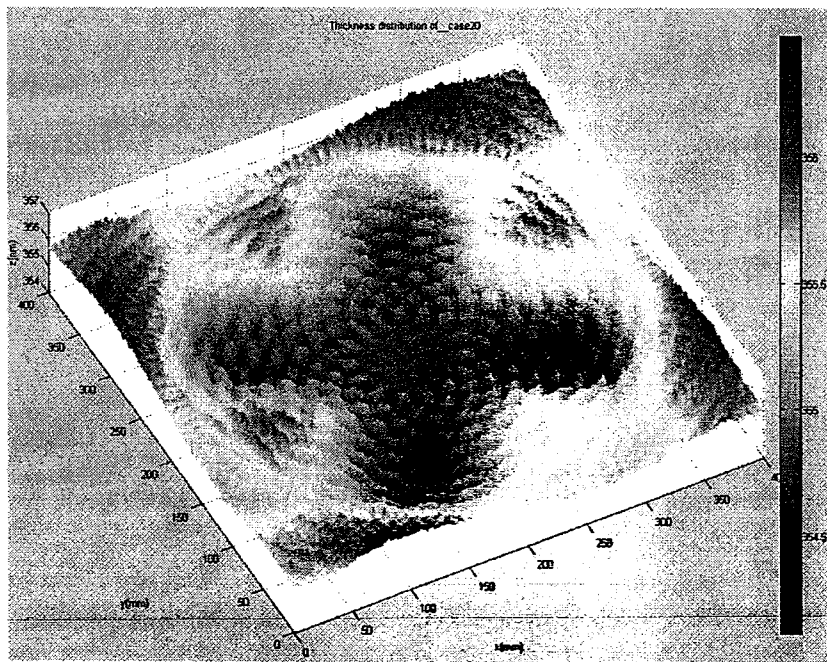


图 6-19. 修正条件下，放置夹具中心位置的的 400mm×400mm 样品的薄膜厚度分布图(Case20)

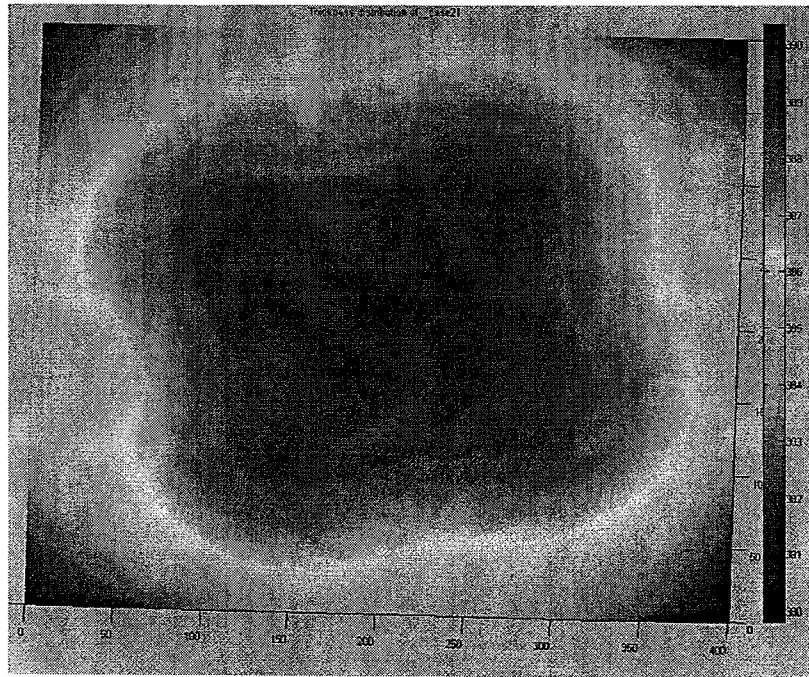


图 6-20. 将 Case20 中使用的修正挡板转动 70° 位置后, 放置夹具中心位置的 $400\text{mm}\times 400\text{mm}$ 样品的薄膜厚度分布图(Case21)

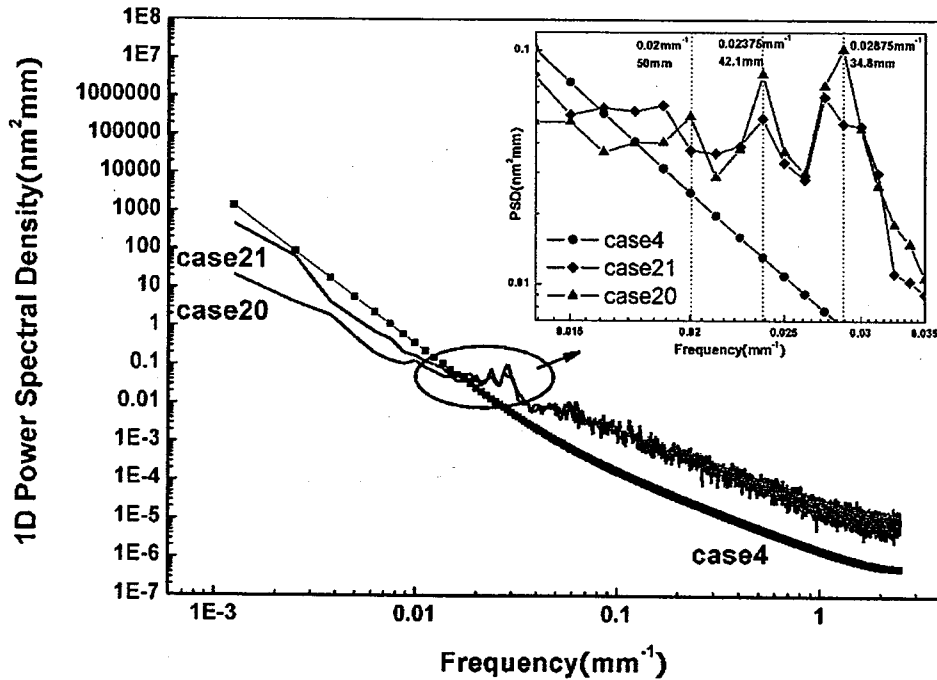


图 6-21. 不修正(Case4)、修正(Case20)及修正后不正确放置修正板(Case21)三种情况下 PSD 分布图谱, 其右上角的插图是对主图中椭圆标记区放大

综合以上结果, 我们可以再一次清晰地看到, 修正挡板对薄膜厚度分布的调制。而通过对一维 PSD 的分析, 我们在 0.200 mm^{-1} , 0.02375 mm^{-1} 和 0.02875 mm^{-1} 频率下, 观察到明显的峰分布, 如图 6-21。其对应的特征长度分别为 50mm 、 42.1mm 和 34.8mm 。在 Case21 中也观察到这些峰或小幅漂移, 而在 case4 中没有这些峰。

使用修正挡板，在 ZZSX-1800 镀膜机中实际完成的 410mm×410mm 口径的样品的，薄膜为反射膜。图 6-22是对该光学薄膜元件的面形使用 Zygo 做面形分析，对其中有明显厚度调制的区域使用 mask 标出厚度测试结果。图 6-23是取中频分布信息，图 6-24是对横穿调制区的一条取样直线取一维 PSD 数据的结果。我们可以发现，该实测的 PSD 图谱中在 $0.026\sim 0.045\text{mm}^{-1}$ 的范围里，存在明显的调制峰。该范围与理论计算的结果 $0.02\sim 0.02875\text{mm}^{-1}$ 有一定的重叠区间。这证实，在实际薄膜制备过程中，会由于转动系统特征和修正挡板特征，在 PSD 图谱中引入一定的调制峰。这是需要在大口径光学薄膜元件的设计与使用中注意的。

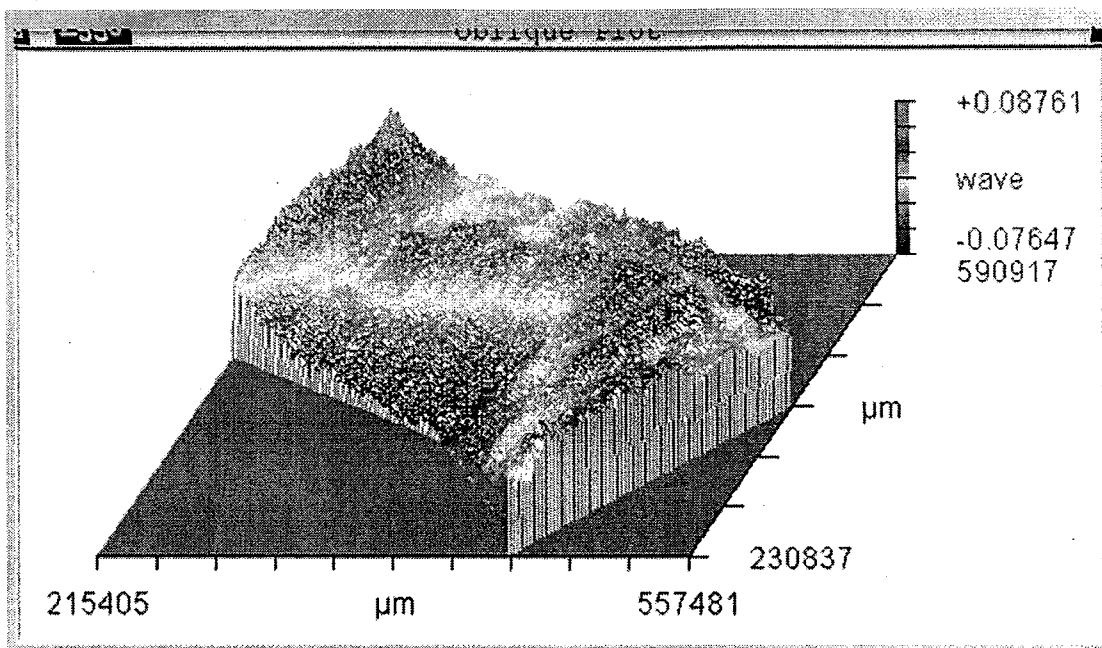


图 6-22. Zygo 分析的实验样品表面形貌，截取了其中有明显厚度调制的区域

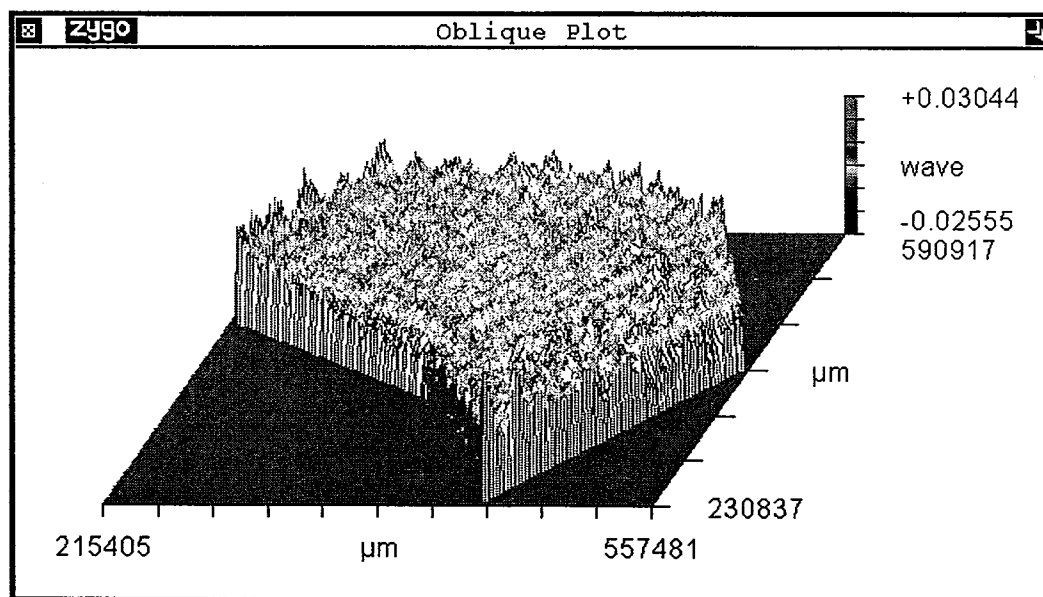


图 6-23. 对表面形貌数据取出的中频信号

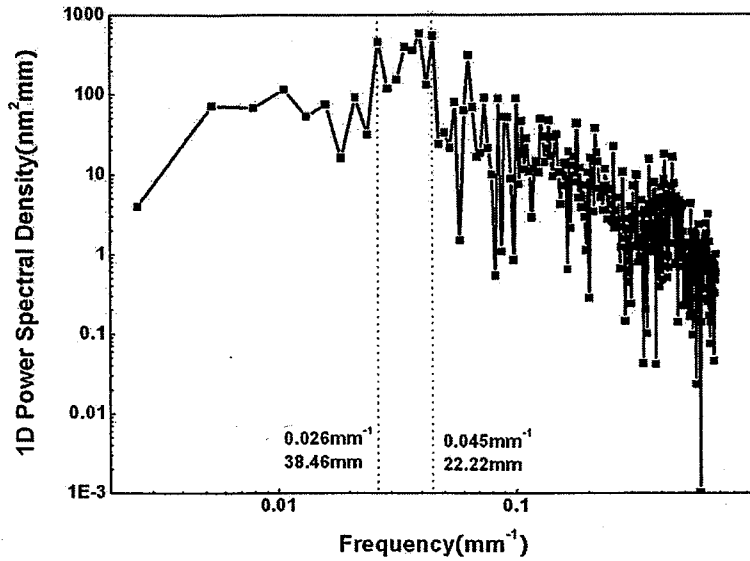


图 6-24. 对样品调制区域做一条直线后获得的一维 PSD 谱

6.4 本章小结

在本章工作中，通过对薄膜沉积过程建模，获得了与实际情况吻合的厚度分布模型；在此基础上实现了修正挡板的设计，并分析了厚度分布对光学薄膜元件面形的影响。具体而言如下：

- 建立平面行星夹具厚度分布模型

通过对薄膜沉积物理过程的简化，平面行星夹具运动特性和材料蒸发特性的研究，建立起平面行星夹具的薄膜厚度分布的无量纲模型。在该模型基础上，我们可以数值分析多种镀膜机结构条件下的薄膜厚度分布特性，不再拘泥于获得厚度分布的解析解。

- 修正挡板

通过在上述厚度分布模型的基础上，分析得到基底上各点运动特征，提出使用停留概率修正法精确地实现了二维转动夹具系统的理论均匀性修正，并在实际系统中，实现了优于 0.6% 的均匀性控制。这些工作为大口径系统的光学均匀性控制和面形控制奠定了坚实基础。

- PV

该指标对薄膜厚度分布敏感。对于大口径样品，需要保证良好的均匀性控制，才可能获得好的 PV 指标。

- GRMS

图 6-25 是本章中所有试验获得的 GRMS 和薄膜厚度的关系图。首先没有使用修正挡板的过程，获得的 GRMS 是集中位于图的下方。而当薄膜厚度分布出现强烈调制时，可能会导致 GRMS 的显著上升，如图中顶部的点为自转公转转速比不合理情况下的结果。而总的来看，修正之后的结果，满足 GRMS 与薄膜厚度呈现线性增加关系。

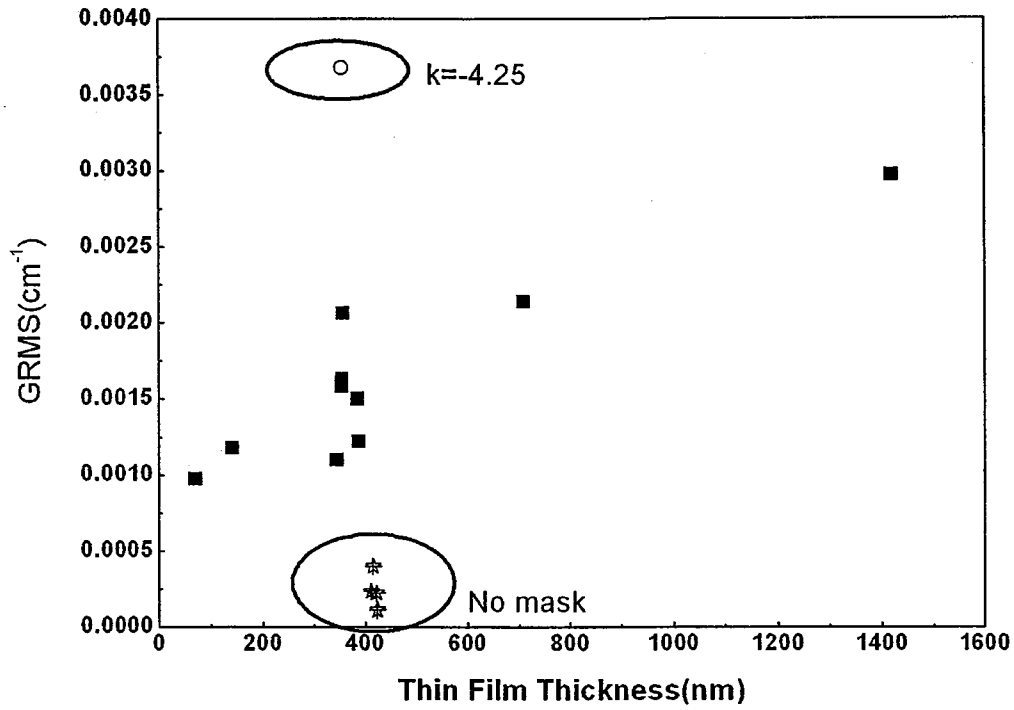


图 6-25. 全部试验中 GRMS 和厚度的关系图

● PSD

薄膜厚度分布的周期性特征是影响 PSD 的核心要素。在本论文工作中发现，由于转动设计或修正挡板的引入，会在样品表面形成具有调制的厚度分布区域，并最终在 PSD 谱上反映出特征峰。试验也进一步证实，这些特征峰的存在。

基于以上理论和实验分析，我们认为薄膜厚度控制和修正挡板合理设计对高精度控制元件面形有着重要意义，需在相关工作中引起重视，并进行深入研究。

7 Sc₂O₃ 牺牲层在高精度面形控制工程中的应用

7.1 引言

工程应用中的光学薄膜元件要求具有高光性精度、高阈值和高精度面形控制。实际工程中，前两个要求已经基本得到满足，但是高精度面形的控制，特别是光学薄膜环节对整个元件面形造成的指标不达标，是大幅度降低成品率的主要因素。

现有方法中，当出现由于面形指标不满足要求时，通常重新将基底进行高精度抛光，但过程长、成本高，且造成对基底加工环节的巨大压力。因此，本章我们将在前述面形控制工作的基础上，寻求合适的方法，在高精度面形控制工程中，将薄膜对整个元件面形影响的因素独立出来。

薄膜对整个元件面形的影响通常为可逆变化或完全由于薄膜自身引入影响。前者包括应力对基底造成的弹性形变，后者如薄膜表面的厚度调制等。因此，只想要将薄膜完全从基底上剥离下来，而不影响基底本身的结构，就可以实现薄膜因素的独立处理。

Sc₂O₃ 薄膜材料具有高折射率，高熔点以及很好的光学稳定性^[63]，并且该材料在盐酸等酸中具有良好的溶解性，且有好的抗激光损伤能力。因此，可以考虑将 Sc₂O₃ 作为可溶解的高折射率层。在薄膜失效时，可以通过用不腐蚀基底的酸溶解薄膜，实现薄膜从整个元件表面的剥离。

在本章，我们将实验验证 Sc₂O₃ 牺牲层方法在高精度面形控制工程中的应用。

7.2 实验过程

我们将 Sc₂O₃ 做为高折射率层，替代了最容易出现面形控制问题的高反射膜中最接近基底的那一层，通过使用激光损伤阈值测试、面形分析、材料成分分析、表面粗糙度分析，观察了 Sc₂O₃ 层做为牺牲层时，对薄膜光性、抗激光损伤阈值、面形及脱膜后对基底的影响。

7.3 结果与讨论

7.3.1 光谱分析

鉴定 Sc_2O_3 替代层的引入对 532nm 高反膜的影响，首先是考虑它对 HR 膜的光谱影响，由图 7-1可知 $\text{Sc}_2\text{O}_3(\text{S})$ 替代 $\text{HfO}_2(\text{H})$ 对 532nm 高反膜的反射光谱影响相当有限，不会影响其正常工作。

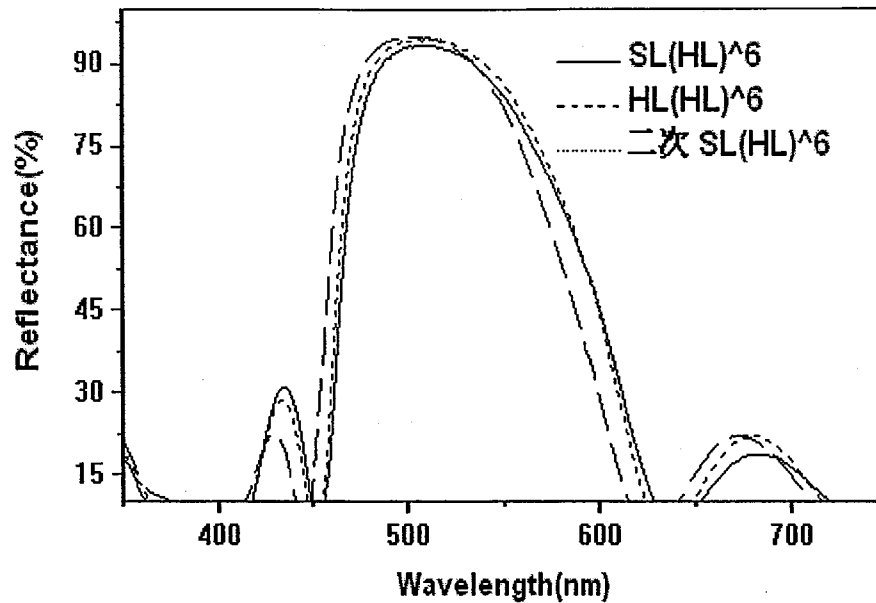


图 7-1. 三种 532nm 高反薄膜反射光谱

7.3.2 薄膜应力

表 7-1. 532nm HR 薄膜的应力结果

样品	应力(MPa)
1#-HL(HL) ⁶	67.5
2#-HL(HL) ⁶	12
3#-SL(HL) ⁶	54
4#-SL(HL) ⁶	75
5#-Recoated SL(HL) ⁶	23.3
6#-Recoated SL(HL) ⁶	15.9

利用 Zygo 面形测量系统，获得了所有样品的应力数据，结果如表 7-1所示。数据表明 Sc_2O_3 替代层的引入也没有使 532nm 高反膜的应力发生显著变化，且脱膜后的 BK7 基片再镀膜样片-二次 $\text{SL}(\text{HL})^6$ 高反膜应力状态良好。Anzellotti^[64]在研究

(HfO₂/SiO₂)ⁿ 多层膜的应力问题时也曾经引入过 Sc₂O₃ 替代层，并没有发现 Sc₂O₃ 的引入对该多层膜的应力有影响。

7.3.3 对基底的还原过程

对基底镀膜前后使用酸处理脱膜后的基底透过率曲线做测量，在图 7-2。由光谱曲线对比可知二者相差甚微。

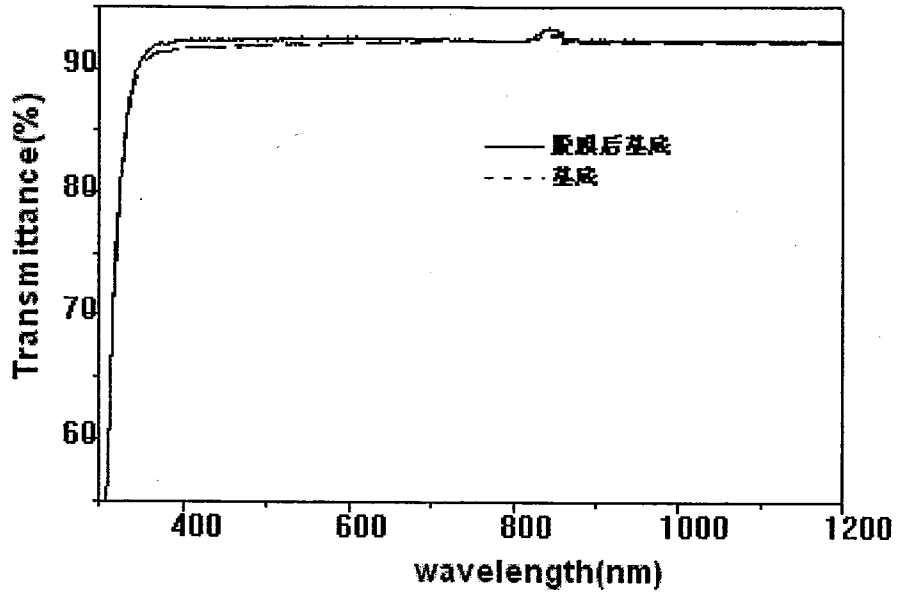


图 7-2. 脱膜前后 BK7 基片透射光谱

基片及薄膜的表面粗糙度对最终光学薄膜元件性能的影响颇大。因此，我们对脱膜后的基底进行了 RMS 测试，结果显示表面粗糙度为 2.47nm。

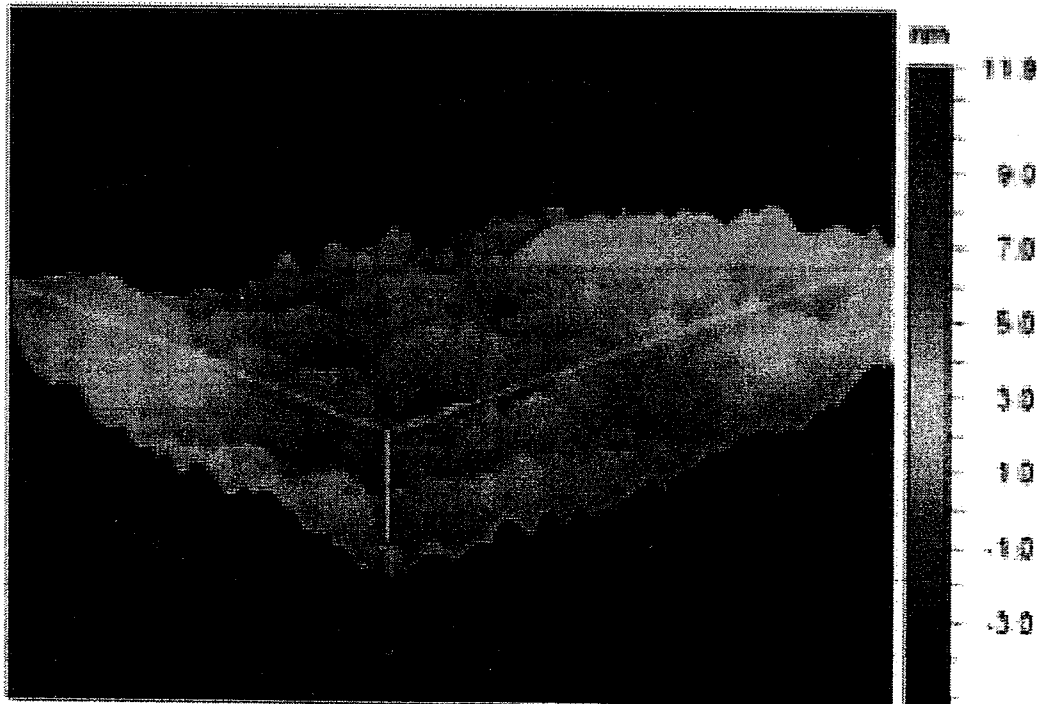


图 7-3. 脱膜后 BK7 基片-RMS=2.47nm

采用能量色散谱仪(EDS)检测了未镀膜和脱膜后的 BK7 基片表面元素含量, 脱膜后的 BK7 基底先进行超声波清洗, 检测结果如表 7-2和表 7-3所示。发现脱膜后的基片表面 Sc 元素含量为零, 只有微量(1.18%原子含量)的 Hf 元素残留在基片上。

表 7-2. 未镀膜基片表面元素分布

Element	KeV	Counts	At%	Error%
O	0.525	679.94	8.17	4.56
Na	1.041	674.29	4.23	5.15
Si	1.739	13761.66	72.33	3.03
K	3.312	2724.66	15.26	6.10
Total			100	

表 7-3. 脱膜后基片表面元素分布

Element	KeV	Counts	At%	Error%
O	0.525	673.4	8.26	4.19
Na	1.041	706.8	4.53	4.74
Si	1.739	13957.23	74.85	3.08
K	3.312	1958.19	11.19	5.62
Sc	0	0	0	0
Hf	1.644	445.67	1.18	5.41
Total			100	

7.3.4 激光损伤阈值

衡量光学薄膜元件在激光系统中应用的最直接的标准就是其抗激光损伤能力, 高反膜的激光损伤阈值(LIDT)与膜内电场强度-Electric Field Intensity (EFI)有直接的联系。我们用薄膜设计软件 TFCalc 模拟计算了 Sc_2O_3 牺牲层的引入对 HL(HL)⁶ 高反膜膜内电场的影响, 发现 Sc_2O_3 替代层的引入理论上并没有使膜系 SL(HL)⁶ 与膜系 HL(HL)⁶ 在膜内电场上产生明显差异。如图 7-4所示, 两膜系下的 EFI 几乎没有差别, 只是在空气与高反膜的界面的 EFI 略有不同(图 7-4右上角为箭头部分放大图), 因此抗激光损伤能力理论上也不会有明显变化。图 7-5所示 532nm 高反膜的 LIDT 测试结果与理论吻合的相当好, Sc_2O_3 的引入前后阈值在 $12J/cm^2$ 左右波动, 表明 Sc_2O_3 替代层的引入没有对 532nm 高反膜的抗激光损伤能力产生负面作用。

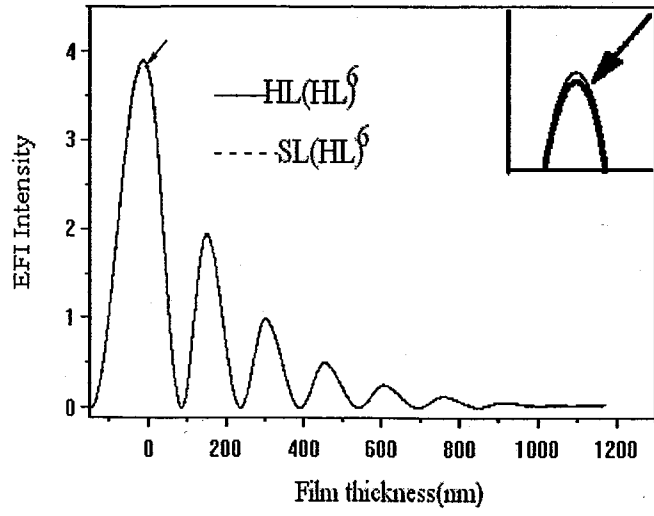


图 7-4. 两种高反膜内电场强度理论分布图

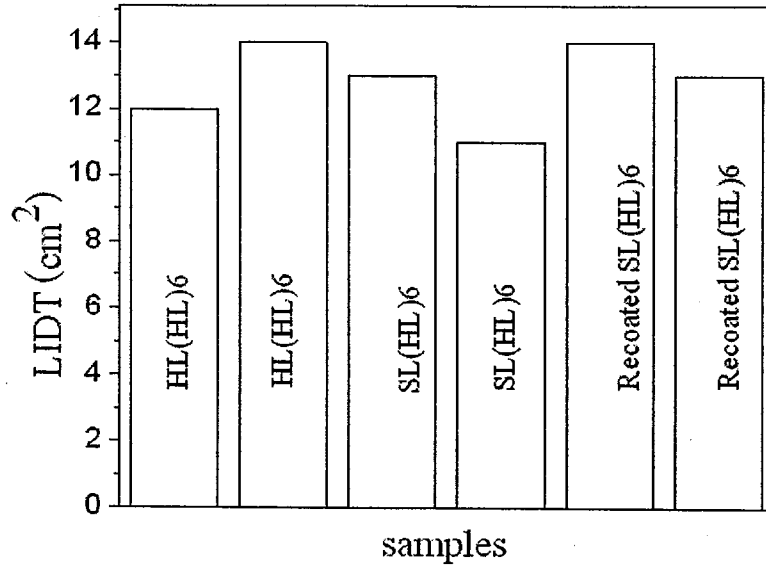
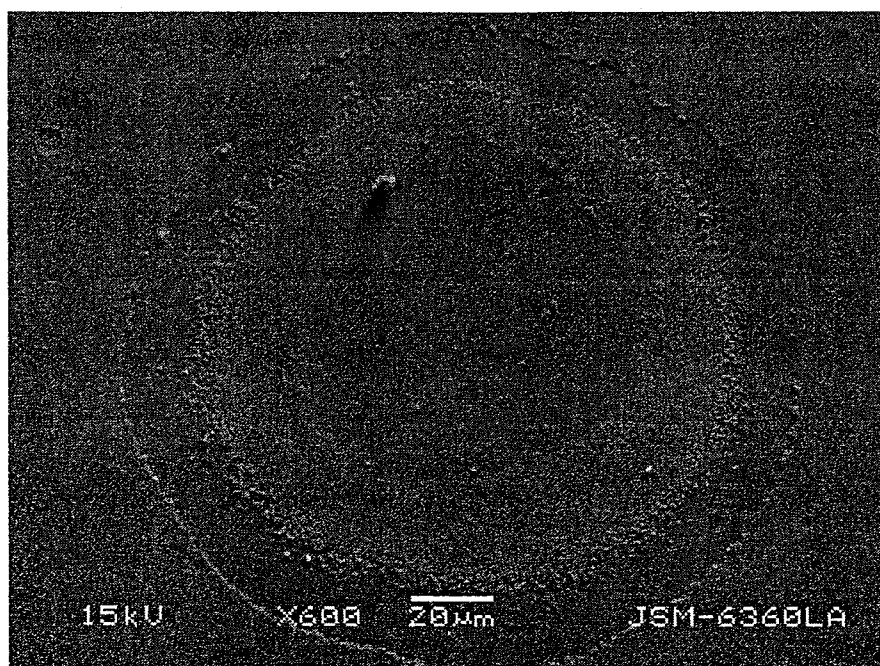


图 7-5. 45° 偏振态下薄膜样品 LIDT 测试结果

图 7-6. SL(HL)⁴ 结构在激光破坏后的薄膜破斑形貌表 7-4. SL(HL)⁴ 结构在激光破坏后的薄膜破斑深度统计

样品编号	1	2	3	4
破斑深度(nm)	105	160	85	80

图 7-6 为 532nm 高反膜经 532nm 激光作用后的破坏形貌，破坏从最外层开始，然后向内扩展，形成明显的环状分层结构^[65]。根据膜内温度场理论^[66]，高反膜在激光作用下膜层表面温度最高，最先被熔融掉，随着热量的传导内部几层膜料也被相继熔融剥离，直至膜内温度低于膜料的熔点，破坏停止。据表 7-4 的实测数据，薄膜破坏出现在前两层或三层，而 Sc₂O₃ 替代层的引入对 532nm 高反膜，处于膜层的最底部，说明 Sc₂O₃ 的引入对减弱该高反膜的抗激光诱导破坏的可能性很小。

7.4 本章小结

- 1) Sc₂O₃ 替代层的引入未对 532nm 高反膜系的光谱、抗激光损伤能力和应力产生不良影响；
- 2) Sc₂O₃ 替代层的腐蚀后，基底表面具有正常的粗糙度，没有 Sc 的残留和微量的 Hf 残留。

总之，试验工作初步证实 Sc₂O₃ 替代层的引入并不会影响到 532nm 高反膜的性能，并且在工作失效的情况下将其置于一定浓度的盐酸溶液中，简便易行地恢复空白玻璃重新镀膜，大大缩减了基片的抛光周期，降低了运行成本，有望应用于面形高精度控制工程中。

8 全文总结

8.1 主要研究成果

本文以光学薄膜元件面形的高精度控制为出发点,对 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 单层膜薄膜应力的演化及其组合的多层膜的力学特性做了应力演化的实时测量。对薄膜厚度分布的控制及其对元件面形的影响进行了分析。主要研究结论如下:

- 1) 光学薄膜应力实时测量系统——基于基底弯曲测量、Stoney 公式和薄膜厚度的实时测量,搭建了集成在光学薄膜镀膜机上的薄膜应力实时测量系统。通过对光束中心距离测量的误差分析,获得了薄膜总力的测量误差和薄膜应力的测量误差。通过对基底厚度的控制,实现了薄膜总力测量范围的控制,为最终实现光学薄膜的单层膜、多层膜和界面应力分析奠定了基础。
- 2) HfO_2 薄膜的应力演化特性研究——本论文工作实验条件下,生长应力始终表现为张应力,其稳定后的张应力平台值与沉积真空度、基底温度和薄膜堆积密度成正比。真空度较高的情况下,生长初期出现张应力峰值。停镀与降温过程中,张应力下降;放气与大气暴露过程中,张应力迅速下降。最终薄膜应力状态表现为张应力 $88.3 \pm 7.8 \text{MPa}$ 。
- 3) SiO_2 薄膜的应力演化特性研究——本论文工作实验条件下,生长应力始终表现为压应力,最小值在 0.03Pa 条件沉积获得了 -20MPa 。生长应力稳定后的压应力平台值与沉积真空度正相关,而基底温度和沉积速率对其影响集中在生长初期阶段;停镀与降温过程中,压应力上升;放气与大气暴露过程中,由于对水的吸附与与水化合导致首先是压应力迅速上升,达到饱和后,压应力与对数时间呈线性下降规律。最终薄膜应力状态表现为压应力 $-98 \pm 2.1 \text{MPa}$ 。
- 4) 多层膜应力演化特性研究——观察了 $(\text{H}2\text{L})^6$ 、 $(\text{H}2\text{L})^5\text{H}$ 和 $(\text{HL})^7$ 这三个结构在整个薄膜制备过程中总力与应力演化的细节。结果显示,首先,与沉积在玻璃基底上的 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 单层膜相比, SiO_2 上的 HfO_2 的多层平均张应力随着 SiO_2 的多层平均压应力的增加而增加;而 HfO_2 上的 SiO_2 的多层平均压应力小于在玻璃基底上获得的结果。其次,薄膜生长应力受到已镀膜层结构的影响,而对于这两种材料而言,这种影响又通过层与层之间的交替过程,导致了后生长的 SiO_2 的压应力平台值不断减小。然后,多层膜结构中 L 层的厚度比例和薄膜总厚度越大,柱状结构薄膜对水的吸附能力就越强,而每单位厚度水吸附产生的压应力也越大。还观察到多层膜最外层材料对薄膜在大气中的时效过程将产生时效速率的差别;而 L 层厚度比例甚至可能改变时效时应力改变是压应力方向还是张应力方向。最后,本论文工作中没有观察到可与其它应力来源相比拟的 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 界面应力。

- 5) 研究了平面行星夹具条件下薄膜厚度分布、控制及其对光学薄膜面形特性的影响——首先, 建立平面行星夹具的薄膜厚度分布数值模拟模型, 在此基础上, 发展了停留概率修正方法, 理论上获得了 0.1% 的修正结果, 而试验中获得了优于 0.6% 的多层膜修正结果。在这些厚度控制工作的基础上, 我们发现, 自然均匀性条件下, 光学薄膜面形参数中 PV 会过大、而 GRMS 较小, PSD 参数受到样品放置在夹具的位置的影响。当引入设计合理的修正挡板, 可以大大减小 PV 值, 但是会显著增加 GRMS, 而 PSD 也会变大, 但是, 不再对样品放置位置敏感。PV 和 GRMS 还对薄膜总厚度表现出线性关系(均匀性一致的条件下), 而 PSD 对薄膜的厚度调制敏感, 当行星夹具自转公转转速比设计不合理或使用修正挡板情况下, 将在薄膜厚度中引入显著的调制特征, 而这些特征最终反映到 PSD 谱中, 出现若干特征峰。试验结果也佐证了在理论计算观察到的特征峰。
- 6) Sc_2O_3 牺牲层在面形控制中的应用探索——对光学薄膜元件面形高精度控制工程中经常出现的, 由于薄膜应力或面形失控导致的元件失效, 提出了在光学薄膜膜系中增加 Sc_2O_3 牺牲层的方法, 并实验初步验证了该方法的有效性。

8.2 本文创新点

- 1) 采用薄膜应力实时测量技术, 研究了 HfO_2 和 SiO_2 薄膜应力和总力在薄膜生长、停镀、降温、放气和大气环境中的演化特征过程。 HfO_2 在生长过程中为张应力, 而在后续的工艺流程中张应力不断减小, 最终稳定在约 $88 \pm 7.8 \text{MPa}$ 。 SiO_2 在生长过程中为压应力, 在停镀到放气过程中压应力进一步增大, 但在大气暴露过程中, 应力随对数时间的线性下降, 最终稳定在约 $-98 \pm 2.1 \text{MPa}$ 。也讨论了沉积工艺条件对薄膜生长应力的影响。
- 2) 较系统研究了氧化物介质多层膜($\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$)的应力和总力在整个薄膜制备过程中的演化特征。发现 HfO_2 和 SiO_2 层应力相互影响的规律、应力渐变现象及与玻璃基底生长应力的差异。分析了由于膜系结构差异导致的 L 层的厚度比例和薄膜总厚度对水吸附压应力成分的影响。
- 3) 建立了无量纲平面行星夹具厚度分布模型, 提出了停留概率修正法, 以此实现了优于 0.6% 的实际均匀性($\Phi 560 \text{mm}$ 范围内)。进一步研究了薄膜厚度分布对光学薄膜元件面形的影响。修正挡板的引入会大幅度提高 GRMS 值, 且在均匀性一致的条件下, 对薄膜总厚度表现出线性关系。PSD 谱, 特征峰对薄膜的厚度分布周期性特征很敏感, 会在 PSD 谱中出现。

8.3 对今后工作的建议

通过对光学薄膜应力演化与元件面形控制的研究, 我们对元件面形的控制有了进一步的认识, 但是纵观全文, 也发现了工作中的不足之处, 为我们今后在该研究领域的进一步工作提出了如下建议:

- 1) 进一步改进薄膜应力实时测量系统, 提升其测量精度、测量量程范围和抗

干扰能力，增加该套系统在具有实际意义的光学薄膜元件制备过程中的应用潜力。

- 2) 实现对实际光学薄膜元件的应力实时测量与反馈控制。这是稳定地获得超低薄膜应力结构与控制工艺的可能途径。
- 3) 实现对薄膜生长过程中瞬时应力的精确观察，目的是深入研究薄膜应力起源及演化机理。