

文章编号: 0253-2239(2009)06-1734-06

## HfO<sub>2</sub> 薄膜生长应力演化研究

方 明<sup>1,2</sup>, 邵淑英<sup>1</sup> 沈雪峰<sup>1</sup> 范正修<sup>1</sup> 邵建达<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800; <sup>2</sup> 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要** 薄膜应力的存在是薄膜材料的本征特性,对过程中薄膜应力的测量与精确控制具有重要意义。搭建了基于双光束偏转基底曲率测量装置,再结合薄膜厚度的实时监控,实现了对薄膜应力演化过程的观测。对 HfO<sub>2</sub> 薄膜的生长过程做了实时研究。结果显示,在所研究条件下,HfO<sub>2</sub> 薄膜的生长应力随厚度的增加,在 360~660 MPa 范围内变化;沉积温度越高,沉积真空度越高,张应力越大;在真空度较高的沉积条件下,薄膜应力强烈地受到基底表面的影响,随着薄膜厚度的增加,应力也趋于稳定。

**关键词** 薄膜; 应力实时测量; HfO<sub>2</sub> 薄膜; 生长应力

中图分类号 O484.1 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20092906.1734

### Evolution of Growth Stress of HfO<sub>2</sub> Thin Film

Fang Ming<sup>1,2</sup> Shao Shuying<sup>1</sup> Shen Xuefeng<sup>1</sup> Fan Zhengxiu<sup>1</sup> Shao Jianda<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)  
(<sup>2</sup> Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract** Stress is a property of thin film material. It's important to develop in-process observation and control it accurately. An instrument for real-time stress measurement based on optical deflection of two parallel light beams was presented. Combined with the crystal monitor, we can observe the evolution of thin film stress in process. This instrument was applied to observe the process of deposition of HfO<sub>2</sub> film. The results show that HfO<sub>2</sub> films have a stable tensile stress of 360~660 MPa for the given deposition conditions. The tensile stress becomes larger when the vacuum or the temperature of substrate is higher. The stress was affected intensively by the substrate surface, and was stable with the increment of thin film thickness in high vacuum conditions.

**Key words** thin film; real-time stress measurement; HfO<sub>2</sub> thin film; growth stress

## 1 引 言

任何沉积在基底上的薄膜都在其厚度尺寸范围内承受着残余应力<sup>[1]</sup>,它的存在将导致基底形变,甚至是薄膜自内部或与基底结合处破裂。在精密光学系统中,应力引起的基底变形属于低频相位调制,将影响焦斑主瓣的能量分布<sup>[2]</sup>;激光系统中,光学薄膜元件中初始应力场的存在,将与激光作用产生的应力场叠加,加强薄膜的热力耦合作用,使其成为薄膜元件激光破坏的敏感因素之一<sup>[3]</sup>。已有许多工作对薄膜应力的起源<sup>[4]</sup>、热应力<sup>[5]</sup>、应力与结构<sup>[6]</sup>及沉积

工艺<sup>[7~9]</sup>和薄膜厚度的关系<sup>[10]</sup>做了深入的探索。Ennos<sup>[11]</sup>从应力实时演化的角度,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在常温下获得,对现在的工作指导意义较少。

HfO<sub>2</sub> 因具有从近紫外到中红外波段的低消光系数和高的化学稳定性而倍受关注,广泛地应用于激光薄膜元件领域。现有工作集中研究了 HfO<sub>2</sub> 的最终应力状态与工艺或环境的关系<sup>[8]</sup>,为实际制备应力匹配的激光薄膜元件奠定了基础。但是,薄膜

收稿日期: 2008-10-23; 收到修改稿日期: 2008-11-20

基金项目: 国家自然科学基金(10704078)资助课题。

作者简介: 方 明(1981-),男,博士研究生,主要从事薄膜工艺方面的研究。E-mail: fm@siom.ac.cn

导师简介: 邵建达(1964-),男,研究员,博士生导师,主要从事高功率激光薄膜方面的研究。

E-mail: jdshao@apfilm.com

应力通常包括生长应力、热应力、水吸附应力等分量,这些研究工作并没有对各分量做更精确的分类研究。随着激光系统对元件面形提出了越来越精密的要求<sup>[2]</sup>,对相关材料应力特性及多种材料的力学相互作用过程的理解也有待提升到更高的层次。

本工作建立了适用于光学薄膜制备过程应力实时研究的双光束偏转法基底曲率实时测量平台,结合晶控系统,研究了  $\text{HfO}_2$  薄膜的生长应力的演化过程,并分析了沉积温度和真空度对应力演化的影响。初步建立薄膜堆积密度与生长应力的关系。

## 2 测量原理与实验装置

### 2.1 双光束偏转基底曲率实时测量平台及薄膜应力计算

基底弯曲的实时测量已被广泛应用于研究薄膜应力<sup>[12]</sup>。本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。如图 1 所示,在时刻  $t$ ,将间距为  $D_0$  的两束平行光以角度  $\alpha$  入射在厚度为  $T_s$  和曲率半径为  $R$  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  $D_t$  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  $\theta$

$$\theta \approx \tan \theta = \frac{D_t - D_0}{L},$$

而在基底所在的圆内,光束在基底上的两个人射点之间的区间对应的圆心角也近似为  $\theta$ ,且

$$\theta \approx \tan \theta = \frac{D_0}{R \cos \alpha}.$$

综合两式得到的基底曲率

$$\frac{1}{R_t} = \frac{D_t - D_0}{D_0} \frac{\cos \alpha}{L}.$$

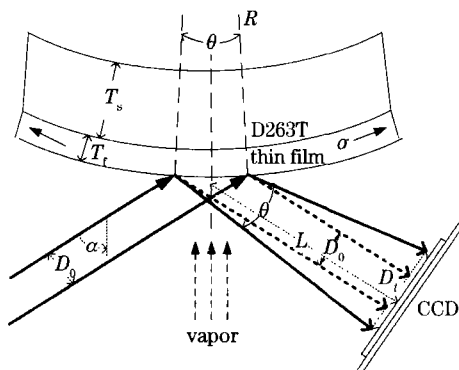


图 1 双光束偏转基底曲率测量原理

Fig. 1 Schematic diagram of substrate curvature measurement based on optical deflection of two parallel light beams

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

$$\sigma = \frac{M_s T_s^2}{6 T_f} \left( \frac{1}{R_t} - \frac{1}{R_0} \right),$$

可以得到

$$F = \sigma T_f = \frac{D_t - D_0}{D_0} \frac{M_s T_s^2 \cos \alpha}{12 L},$$

$$\sigma = \frac{D_t - D_0}{D_0} \frac{M_s T_s^2 \cos \alpha}{12 L T_f},$$

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

当薄膜均匀分布在基底表面时,薄膜对基底施加的力将为轴对称分布。因此,可以选择圆柱形或条状基底。运用双光束是为了减少单束光基片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。

对于上述系统和方法,通过连续快速地测量  $D_t$  和  $t_f$ , 就可以获得基底曲率  $R$  和应力的实时演化图像。为方便统一,研究中将张应力和张力设定为正,压应力和压力设定为负。

### 2.2 基底、沉积条件及光性测试

#### 2.2.1 实验装置

如图 2 所示,使用 100 mW, 650 nm 半导体准直激光器作为光源,经过分束镜形成  $D_0 = 15.0$  mm 的一对平行光,平行光经过镀膜机窗口以  $40^\circ$  入射到基底上,反射路径  $L = 2935$  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  $\mu 3719D$ ,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 60 mm,晶控系统为 MDC360 (Maxtek Inc) 整套装置搭建在

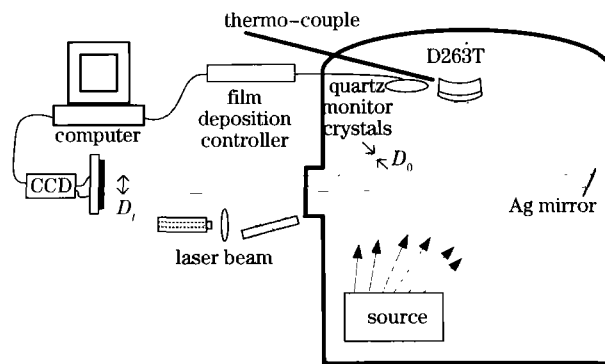


图 2 光学薄膜应力实时测量装置

Fig. 2 Sketch of real-time stress measurement for optical coatings

北京仪器厂生产的 ZZSX-1100 镀膜机上。

### 2.2.2 基底

采用长条状的基底,是希望获得显著的一维弯曲量。基底为硼酸盐玻璃 D263T(长度 50 mm,宽度 10 mm,厚度根据实验条件选择了 0.1 mm, 0.21 mm, 0.3 mm 三种规格),水平放置在距离电子枪为 1100 mm 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,烘干。

### 2.2.3 薄膜沉积

HfO<sub>2</sub> 薄膜运用电子束蒸发 Hf 的氧化物获得;本底真空度为  $3 \times 10^{-3}$  Pa,通过充入氧(纯度 99.99%),实现沉积真空度: $3 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2}$  Pa,沉积速率:0.1 nm/s,基底温度:50~200 °C。

### 2.2.4 光性及其他

单层膜的透射率曲线由 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda900 分光光度计测量,薄膜厚度和折射率利用样品透射率曲线拟合计算得到。

## 3 结果与讨论

### 3.1 HfO<sub>2</sub> 薄膜生长应力及总力演化过程

生长应力的演化曲线反映的是生长过程中,作用在基底上的总力(N/m)在薄膜厚度上的平均。图 3 是蒸发真空度  $1 \times 10^{-2}$  Pa,沉积速率 0.1 nm/s 和基底温度 200 °C 条件下,电子束蒸发 HfO<sub>2</sub> 薄膜在生长过程中展现的薄膜总力和应力的演化曲线。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  $T_f \ll T_s$ 。

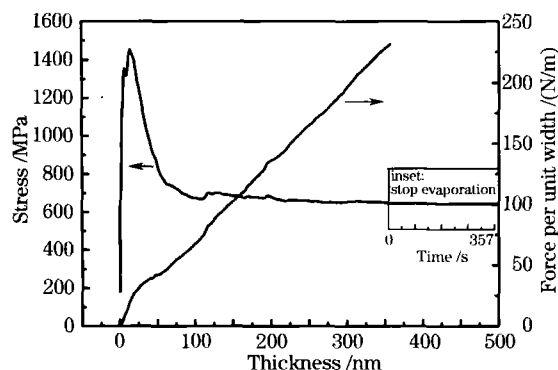


图 3 HfO<sub>2</sub> 生长应力和薄膜总力演化曲线,插图为停镀后 357 s 内的应力变化

Fig. 3 Evolution of growth stress and force per unit width, (inset) stress change in 357 s after evaporation

在本研究的沉积条件下,HfO<sub>2</sub> 的应力具有如下特征:

1) 在整个薄膜生长过程中表现为张应力状态,稳定后应力为 647 MPa;

2) 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;

3) 当厚度为 50 nm 左右时,已基本达到相对稳定的应力状态;

4) 当薄膜总厚度小于某厚度时,有明显的张应力极大值;

5) 停止蒸发后 357 s 内,应力出现小幅度下降,从 647 MPa 降到 642.5 MPa。

人们对薄膜生长应力的起源提出了多种解释,如热收缩效应、相转移效应、晶格缺陷消除、界面失配、杂质效应、原子和离子钉扎效应、各向异性生长模型等<sup>[13]</sup>。P. Chaudhari<sup>[11]</sup> 提出晶界面积减小将引起张应力。该模型认为,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,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。

当薄膜总厚度小于某一特征厚度时,平均应力出现明显的张应力极大值 1450 MPa。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<sup>[15]</sup>。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<sup>[16]</sup>。根据张应力最大值的转折点位置为 10~20 nm。

### 3.2 沉积真空度对演化过程的影响

图 4 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  $(0.3 \sim 3) \times 10^{-2}$  Pa,获得的 HfO<sub>2</sub> 薄膜生长过程薄膜对基底的弯曲总力[图 4(a)]和应力演化曲线[图 4(b)]。

通过图 4 可以看出,随着沉积真空度的升高,在同样的物理厚度时,薄膜具有更大的张力,使得基底发生更大的弯曲。同样,稳定后的应力也随着真空度的升高而升高。当真空度较低时,残余气体分子较多,蒸发粒子的运动平均自由程更短。同时,将有更多的残气分子占据在薄膜的生长表面,导致 HfO<sub>2</sub> 结晶的可能性降低。因此,形成了更疏松的结构,其薄膜内部的作用力也较小,总力和应力也较小。

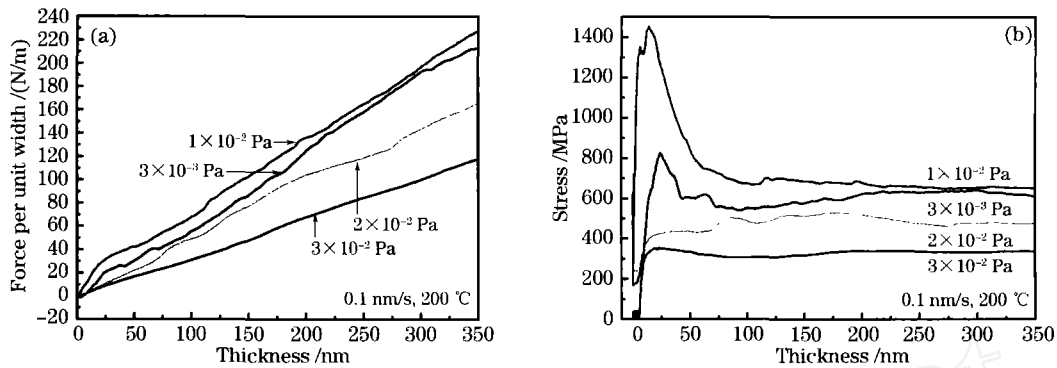


图 4 不同沉积真空度下的薄膜总力(a)和生长应力(b)随生长过程的演化

Fig. 4 Evolution of force per unit width of films (a) and growth stress (b) in the deposition process with vacuum of  $(0.3\sim 3)\times 10^{-2}$  Pa

另外,在  $3\times 10^{-3}$  Pa 和  $1\times 10^{-2}$  Pa 真空度条件下,平均应力出现明显的张应力极大值 823 MPa 和 1450 MPa。而在  $2\times 10^{-2}$  Pa 和  $3\times 10^{-2}$  Pa,无明显高峰。可能是由于低真空度情况下,疏松的结构抵消了界面效应所引起的。

### 3.3 沉积温度对演化过程的影响

图 5 是在 0.1 nm/s 的沉积速率和充氧到  $2\times 10^{-2}$  Pa 条件下,改变基底温度,获得的薄膜生长总

力与生长平均应力演化关系。

通过图 5 可以看出,随着沉积温度的升高,在同样的物理厚度时,薄膜具有更大的张力,使得基底发生更大的弯曲。转化为应力,稳定后的应力随着温度的升高而升高。当沉积温度上升,吸附在薄膜生长表面上的  $\text{HfO}_2$  的分子有着更大的迁移率,获得了更致密的结构。相对致密的结构,其薄膜内部的作用力也较大,应力也较大。

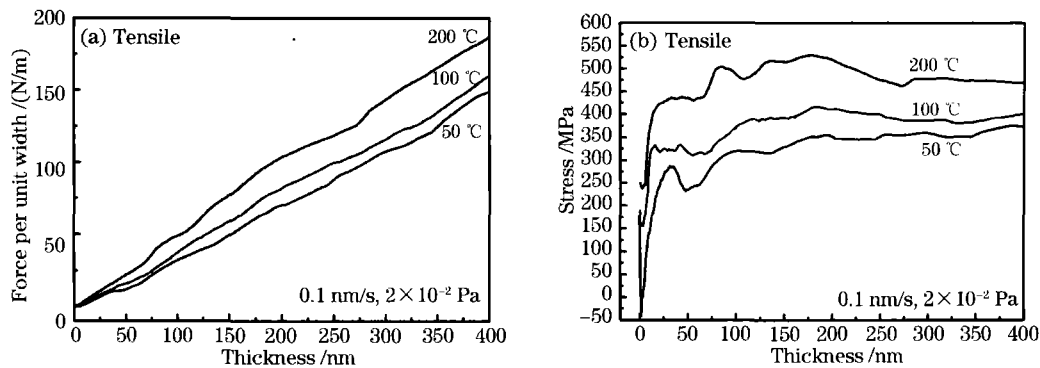


图 5 不同沉积温度下的薄膜总力(a)和生长应力(b)随生长过程的演化

Fig. 5 Evolution of force per unit width of films (a) and growth stress (b) in film deposition process with substrate temperature of 50~200 °C

### 3.4 应力与折射率和堆积密度的关系

图 6 为多种工艺条件下薄膜透过率曲线。表 1 是根据透过率曲线拟合的薄膜的厚度、折射率、堆积密度及应力演化过程的一些特征数据。其中的薄膜堆积密度由经验关系式:  $n_f = n_o \rho + n_v (1 - \rho)$  [17] 计算得到。式中  $n_o = 1.33$ ,  $n_v = 2.10$  分别为体材料、空气和薄膜在波长为 650 nm 时的折射率;  $\rho$  为堆积密度。

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 7 中。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,呈现出随着粒子间距离接近而升高的趋势是一致的。

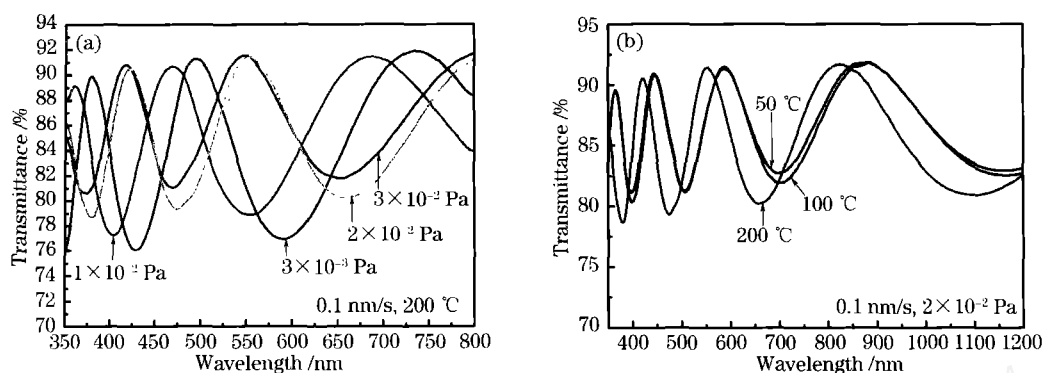


图 6 大气下样品的透光率曲线。(a)真空度变化；(b)沉积温度变化

Fig. 6 Transmittance of sample with vacuum temperature (a) and deposition temperature (b) prepared in all conditions

表 1 不同沉积真空条件下薄膜的折射率与平均应力特征

Table 1 Refractive index, packing density and the stable stress evolution in different deposition conditions

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

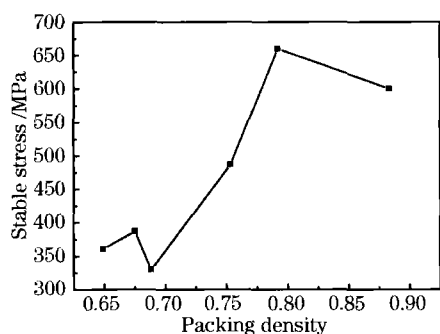


图 7 堆积密度与稳定后应力的关系

Fig. 7 Relationship between stable stress and packing density

## 4 结 论

在本研究中,建立起可以和常规光学镀膜机相协调的基底曲率测量系统,并结合薄膜厚度的晶体控制系统实现了光学薄膜应力实时测量系统。利用该系统,首先对  $\text{HfO}_2$  薄膜的生长演化过程进行了初步的探索,在所选沉积条件下观察到张应力;生长初期的应力由于界面效应,展现出剧烈的变化;当厚度达到一定程度后,生长应力趋于稳定;停止镀膜后,在相同环境下保持了 357 s,观察到很小幅度的张应力下降。通过改变沉积真空度和温度,发现随

着真空度和沉积温度的升高,稳定后的张应力也随之升高;利用薄膜折射率估计薄膜的堆积密度后发现,稳定态张应力与堆积密度呈现正相关。

下一步工作,将进一步研究  $\text{HfO}_2$  薄膜在停止沉积后、变温过程中及放气过程中的应力演化。

致谢 感谢 Schott 公司提供的 D263T 基底。

## 参 考 文 献

- 1 Freund L. B., S. Suresh. *Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2003
- 2 Chen Yuanhua, Zheng Wanguo, Chen Wenjing *et al.*. Surface evaluating parameters of the optical components for high power solid-state laser system [J]. *Optics & Optoelectronic Technology*, 2005, **3**(3): 58~61  
陈源画,郑万国,陈文静等. 高功率固体激光器光学元件面形评价参数[J]. *光学与光电技术*, 2005, **3**(3): 58~61
- 3 Fan Ruiyin, Fan Zhengxiu. Analysis and measurement of thin film stress[J]. *Optical Instrument*, 2001, **23**(5~6): 84~91  
范瑞瑛,范正修. 薄膜应力分析及一些测量结果[J]. *光学仪器*, 2001, **23**(5~6): 84~91
- 4 S. Tamulevicius. Stress and strain in the vacuum deposited thin films[J]. *Vacuum*, 1998, **51**(2): 127~139
- 5 J. A. Thornton. Substrate heating in cylindrical magnetron sputtering sources[J]. *Thin Solid Films*, 1978, **54**(1): 23~31
- 6 Shuying Shao, Jianda Shao, Hongbo He *et al.*. Stress analysis of  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  multilayers deposited on different substrates with different thickness periods [J]. *Opt. Lett.*, 2005, **30** (16):

- 2119~2121
- 7 Ying Wang, Yueguang Zhang, Weilan Chen *et al.*. Optical properties and residual stress of YbF<sub>3</sub> thin film deposited at different temperatures[J]. *Appl. Opt.*, 2008, **47**(13): 319~323
- 8 Xiao Qiling, He Hongbo, Shao Shuying *et al.*. Influence of deposition temperature on residual stress of Tttria-stabilized Zirconia thin film[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(5): 1007~1011  
肖祁陵,贺洪波,邵淑英等. 沉积温度对氧化钪稳定氧化锆薄膜残余应力的影响[J]. *光学学报*, 2008, **28**(5): 1007~1011
- 9 Xiao Qiling, Shao Shuying, Shao Jianda *et al.*. Influences of oxygen pressure and deposition rate on residual stress of yttria-stabilized zirconia thin film[J]. *Chinese J. Laser*, 2009, **36**(5): 1195~1199  
肖祁陵,邵淑英,邵建达等. 氧分压和沉积速度对YSZ薄膜残余应力的影响[J]. *中国激光*, 2009, **36**(5): 1195~1199
- 10 Shen Yanming, He Hongbo, Shao Shuying *et al.*. Influences of the film thickness of residual stress of the HfO<sub>2</sub> thin films[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, **36**: 412~415  
申雁鸣,贺洪波,邵淑英等. 薄膜厚度对HfO<sub>2</sub>薄膜残余应力的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, **36**: 412~415
- 11 Anthony E. Ennos. Stresses developed in optical film coatings [J]. *Appl. Opt.*, 1966, **5**(1): 51~61
- 12 Koch R., Leonhard H. *et al.*. A UHV-compatible thin-film stress-measuring apparatus based on the cantilever beam principle [J]. *Rev. Sci. Instruments*, 1990, **61**(12): 3859~3862
- 13 Shao Shuying. Study of the origin mechanism and controlling method of stress in thin films[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, 2004. 18~21  
邵淑英. 薄膜应力的来源机理和控制方法研究[D]. 上海: 中国科学院上海光学精密机械研究所, 2004. 18~21
- 14 P. Chaudhari. Grain growth and stress relief in thin films[J]. *The J. Vacuum Science and Technology*, 1972, **9**(1): 520~522
- 15 T. J. Vink, W. Walrave, J. L. C. Daams *et al.*. On the homogeneity of sputter-deposited ITO films part I. Stress and microstructure[J]. *Thin Solid Films*, 1995, **266**(2): 145~151
- 16 Yang Xuhua, Sun Qing. Thin film stress of SiO<sub>2</sub> prepared by PECVD[J]. *Research & Progress of Solid State Electronics*, 1989, **9**(2): 186  
杨绪华,孙青. PECVD SiO<sub>2</sub>薄膜应力特性的研究[J]. *固体电子学研究进展*, 1989, **9**(2): 186
- 17 H. A. Macleod. *Thin-Film Optical Filters* [M]. London: Institute of Physics Publishing, 1986