

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 激光薄膜应力的测量与控制

专 业 材料学

研究生姓名 申雁鸣

导师姓名 邵建达研究员、范正修研究员

研究生入学时间 2003 年 9 月

2008 年 5 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：申雁鸣

签字日期：2008年 6 月 12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：申雁鸣

签字日期：2008年 6 月 12日

指导教师签名：

签字日期：08年 6 月 12日

学位论文作者毕业去向：公司

工作单位：霍尼韦尔(中国)有限公司 电话：_____

通信地址：_____ 邮编：_____

电子邮件地址：ymshen1980@hotmail.com

激光薄膜应力的测量与控制

申雁鸣

导师：邵建达研究员 范正修研究员

摘 要

薄膜应力会导致薄膜剥落、破裂或者起皱，从而影响薄膜-基底系统的可靠性和功能，因此必须严格控制薄膜中的应力。

首先研究了 HfO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 等常用光学薄膜应力随工艺条件的变化规律，并从微观结构的角度对应力的产生机理进行了分析。结果发现工艺条件对薄膜应力有很大影响，这主要是工艺条件决定了薄膜结构，而薄膜应力和结构相互联系。堆积密度、氧化、晶相转变、晶粒生长、基底性质等多种因素决定了最终的薄膜应力值。

在单层膜实验研究的基础上，通过调节 HfO_2 和 SiO_2 两种材料的厚度组合比和 SiO_2 沉积氧分压有效地调节了 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜应力值，这表明选择合适的膜系结构或者改变多层膜材料的沉积参数可以获得低应力的多层膜。退火也能有效地改变薄膜应力，应力值随着退火温度的升高向张应力增大的方向发展，退火引起的结构变化是应力改变的主要原因。

利用 ANSYS 有限元分析软件，分析了基底自重变形、温度非均匀性导致的热变形、薄膜应力导致的变形及薄膜-基底系统的热变形。分析结果为优化工艺提供了科学的理论指导。

采用光杠杆原理搭建了薄膜应力在线测量装置，并对一些薄膜在沉积过程中的应力演变作了初步研究。

关键词：残余应力，薄膜，形成机理，有限元分析，在线测量

Measure and control of the residual stress in laser films

Yanming Shen

Directed by: Prof. Jianda Shao, Prof. Zhengxiu Fan

Abstract

Residual stress in thin films limit the reliability and function of thin films-based structures due to peeling, cracking and curling. So the control of the residual stress is very crucial in almost all coatings.

Firstly, the residual stresses in HfO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 films prepared at different deposition parameters were studied, and the relationship between the residual stress and the structure was also discussed. The results showed that deposition parameters had large influences on residual stress. This was because the structure of films was determined by deposition parameters, and the residual stress were correlative with the structure. The value of residual stress was determined by multifactors such as packing density, oxidation, growth of crystal grain, transformation of crystal phase, characters of substrate.

By altering the thickness ratio of two materials and deposition pressure of SiO_2 , respectively, the total stress in $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ multilayers were adjusted effectively. The annealing could also alter the stress in multilayers, the value of residual stress in $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ multilayer films increased with the increase of annealing temperature.

By finite element analysis, the substrates' deformations caused by gravity, non-uniform temperature in the vacuum chamber were analyzed; the deformation and the residual stress in the film-substrate system with SiO_2 film and BK7 glass substrate were also calculated when the temperature decreased from deposition temperature to environmental temperature. The results provided theoretical

instructions for optimizing preparation process.

The residual stress real-time measurement system were designed and set up. Using this system, the evolutions of residual stresses in some types of films during deposition process were studied.

Key words: Residual stress, Thin film, Origin mechanism, Finite element analysis, Real-time measurement

目 录

1 薄膜应力研究综述	1
1.1 薄膜应力研究的背景和意义	1
1.2 薄膜应力的分类	2
1.2.1 按作用方向分类	2
1.2.2 按形成机理分	3
1.3 薄膜应力研究进展	5
1.3.1 薄膜应力研究进程	5
1.3.2 薄膜应力产生机制	7
1.3.3 薄膜应力测量方法	12
1.3.4 薄膜应力释放机制	21
1.3.5 薄膜应力的调控方法	21
1.3.6 本文研究的目的和内容	24
2 实验方法与测试方法	26
2.1 样品制备	26
2.2 薄膜光学性质的测量与计算	27
2.3 薄膜残余应力的测试	27
2.4 X 射线衍射分析技术	28
2.5 吸收测试技术	29
2.6 本章小结	29
3 单层薄膜残余应力的实验研究	30
3.1 引言	30
3.2 沉积温度对 HfO_2 薄膜残余应力的影响	30
3.2.1 样品制备	30
3.2.2 沉积温度对 HfO_2 薄膜残余应力的影响	30
3.2.3 沉积温度对 HfO_2 薄膜结构的影响	32
3.2.4 沉积温度对 BK7 玻璃基底 HfO_2 薄膜光性和堆积密度的影响	33
3.2.5 分析与讨论	34
3.3 薄膜厚度对 HfO_2 薄膜残余应力的影响	34
3.3.1 样品制备	34
3.3.2 实验结果与讨论	34
3.4 氧分压对 ZrO_2 薄膜结构和相关性能的影响	37
3.4.1 样品制备	37
3.4.2 氧分压对 ZrO_2 薄膜光学性能的影响	37

3.4.3 氧分压对 ZrO_2 薄膜吸收性能的影响	38
3.4.4 氧分压对 ZrO_2 薄膜结构的影响	38
3.4.5 氧分压对 ZrO_2 薄膜残余应力的影响	41
3.4.6 分析与讨论	41
3.5 氧分压对 SiO_2 薄膜残余应力的影响	42
3.5.1 样品制备	42
3.5.2 实验结果与分析	43
3.6 氧分压对 Al_2O_3 薄膜残余应力的影响	44
3.6.1 样品制备	44
3.6.2 实验结果与分析	44
3.7 退火对 HfO_2 薄膜残余应力的影响	46
3.7.1 样品制备	46
3.7.2 实验结果与分析	46
3.8 退火对 SiO_2 薄膜残余应力的影响	49
3.8.1 样品制备	49
3.8.2 实验结果与分析	50
3.9 氧分压对 TiO_2 薄膜性能的影响	51
3.9.1 样品制备	51
3.9.2 氧分压对 TiO_2 薄膜光学性能的影响	52
3.9.3 氧分压对 TiO_2 薄膜残余应力的影响	54
3.9.4 氧分压对 TiO_2 薄膜结构的影响	54
3.9.5 分析与讨论	54
3.10 退火对 TiO_2 薄膜性能的影响	56
3.10.1 样品制备	56
3.10.2 退火对 TiO_2 薄膜光学性质的影响	56
3.10.3 退火对 TiO_2 薄膜残余应力的影响	56
3.10.4 退火对 TiO_2 薄膜结构的影响	57
3.10.5 分析与讨论	58
3.11 本章小结	59
4 多层膜应力的实验研究	61
4.1 引言	61
4.2 材料厚度比率对 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜应力的影响	61
4.2.1 样品制备	61
4.2.2 实验结果与分析	62
4.3 SiO_2 沉积氧分压对 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜应力的影响	64
4.3.1 样品制备	64
4.3.2 实验结果与分析	65

4.4 退火对 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜残余应力的影响.....	67
4.4.1 样品制备	67
4.4.2 实验结果与分析	67
4.5 本章小结.....	71
5 薄膜元件力学问题的理论分析.....	73
5.1 引言.....	73
5.1.1 有限元法简介	73
5.1.2 有限元分析工具软件 ANSYS	74
5.1.3 有限元法在薄膜元件力学分析中的应用	77
5.2 不同装夹方式下基底的自重变形.....	78
5.3 孔洞对基底自重变形的影响.....	79
5.4 不同形状基片的热变形分析.....	81
5.5 薄膜-基底系统热应力分析.....	84
5.6 薄膜应力和热应力的耦合	87
5.7 本章小结.....	90
6 薄膜应力在线测量装置.....	91
6.1 引言.....	91
6.2 单光束薄膜应力在线测量装置.....	92
6.2.1 测量原理	92
6.2.2 装置搭建	94
6.2.3 测量步骤及一些测量结果	98
6.3 薄膜应力测量装置.....	101
6.4 双光束薄膜应力在线测量装置.....	103
6.4.1 测量原理	104
6.4.2 装置搭建	105
6.4.3 测量步骤及测量结果	108
6.5 本章小结.....	110
7 全文工作总结.....	111
7.1 论文总结.....	111
7.2 创新点.....	113
7.3 后续工作的建议.....	114
参考文献	115
申雁鸣攻读博士学位期间发表论文目录	122
申雁鸣个人简历	124

致 谢	125
-----------	-----

1 薄膜应力研究综述

本章叙述了薄膜应力背景与意义,介绍了薄膜应力的分类、研究进程、产生机制、测量方法及释放机制,总结了薄膜应力的调控方法。

1.1 薄膜应力研究的背景和意义

随着传统光学、信息光学、光通讯应用的不断扩展,以及计算机技术、真空技术、光电子技术、微电子技术的飞速发展,薄膜光学器件以及薄膜电子器件得到了日益广泛的应用,薄膜在现代科学技术中的重要性与日俱增,可以毫不夸张地说,各种科学技术都离不开薄膜,而且也没有一种技术可以取代薄膜。但是薄膜应力的存在直接影响薄膜元器件的成品率、稳定性和可靠性,因此,薄膜的应力问题变得愈来愈突出和重要。

薄膜元件一般由薄膜和它所附着的基底组成,薄膜的结构和性能受到基底材料的重要影响,因此,薄膜与基底之间构成相互联系、相互作用的统一体。这种作用宏观上以两种形式表现出来,一是表征薄膜与基底接触界面间结合强度的附着力;另一个就是反映薄膜单位截面所承受的来自基底约束的作用力,也就是薄膜应力。很多实验事实表明,薄膜应力是薄膜生产、制备中的普遍现象^[1],无论利用物理气相沉积还是化学气相沉积方法或其它方法制备薄膜,膜料为金属、陶瓷、半导体还是有机物,薄膜都处于某种应力状态之中。在光学应用中,若薄膜应力较大而基底刚度较小,则基底就会产生一定程度的宏观弯曲变形,从而使通过薄膜组件传输的光电信息发生畸变,影响传输特性,如对于 DWDM 滤光片,由于应力产生的基底弯曲变形,使监控的中心波长漂移,使成品率降低,而且将导致光谱特性的变化,对生产和应用及其不利^[2];如果薄膜在基底上附着不牢,应力的存在将使薄膜脱落。这对各种微电子电路、薄膜电子元器件、薄膜光学元器件及薄膜磁介质的成品率、稳定性和可靠性有着极其不利的影响。更重要的是强激光薄膜在激光辐照下,由于预应力的存在,加速了薄膜的热力耦合作用,使其成为薄膜破坏的敏感因素^[3]。通过对薄膜应力的研究,可以了解薄膜破坏机理,从而达到改善薄膜抗损伤性能的目的。

1.2 薄膜应力的分类

薄膜残余应力可以按照作用方向和产生机理两种方法进行分类。

1.2.1 按作用方向分类

应力在作用方向上有张应力和压应力之分。若薄膜具有沿膜面膨胀的趋势则基底对薄膜产生压应力,如图 1-1(a) 所示;相反,薄膜沿膜面的收缩趋势造成张应力,如图 1-1(b)所示。一般定义张应力为正值薄膜应力,压应力为负值。过大的张应力或压应力都会导致薄膜失效。图 1-2 给出了应力作用下薄膜的失效形式^[4]。当基底薄膜界面附着不是很牢固时,张应力过大会使薄膜分层(如图 1-2(a)),而当基底与薄膜界面附着牢固时,张应力过大则会使薄膜产生微裂纹(图 1-2(b));在过大的压应力作用下,薄膜会皱褶甚至脱落(如图 1-2(c))。

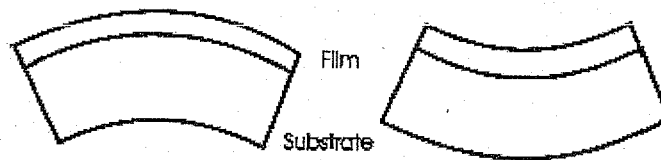


图 1-1 薄膜中的压应力与张应力示意图

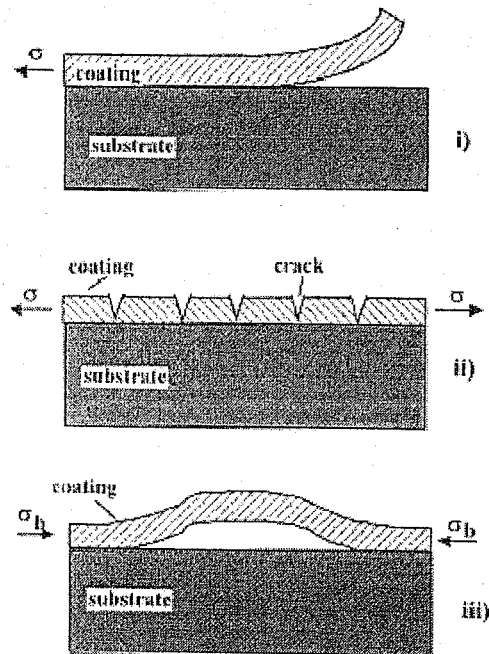


图 1-2 残余应力作用下薄膜的失效形式

1.2.2 按形成机理分

一般来说,薄膜应力起源于薄膜生长过程中的某种结构不完整性(如杂质、空位、晶粒边界、位错和层错等)、表面能态的存在以及薄膜与基片界面间的晶格错配。这种由薄膜本身结构和缺陷所决定的应力称为内应力;薄膜中的总应力是内应力与热应力之和。若薄膜与基片的热膨胀系数不同,成膜时基片的温度又不同于应力测量时的温度,就会由此产生热应变,从而导致热应力的产生。另外成膜过程中,由于基片温度的不均匀分布也会导致热应力^[5]。

1.2.2.1 热应力

在薄膜沉积过程中,由于沉积原子的动能传递、凝聚热的释放、等离子体的辐射以及工作气体原子的喷丸效应等原因使基片产生温升^[6],若薄膜与基片间的热膨胀系数不同或温度在基片中不均匀分布,基片将产生附加变形,这种与温度相关的变形驱动力即为热应力,图 1-3 给出了热应力使基底-薄膜复合体产生变形的力学过程。对于真空蒸镀薄膜,由于蒸发源的热辐射等原因,往往使基片有高的温升,因而在作动态应力测量时,热应力对总应力有较大贡献^[7]。但对于利用磁控溅射技术沉积薄膜的情况,由于靶面漏磁场的水平分量有效的约束了二次电子集中到靶面附近,使基片基本不受二次电子的轰击,因此基片的温升与蒸镀的情形相比一般要低的多,这就有效的削弱了热应力的贡献^[8]。

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

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

式中 E_f 、 ν_f 分别为薄膜的杨氏模量和泊松比, α_s 、 α_f 分别为基底和薄膜的热膨胀系数。

利用式(1-1)计算应力时,其中 E_f 、 ν_f 、 α_s 、 α_f 等参量可从有关物理数据表查得,因为这些参量一般与沉积条件之间没有十分敏感的关系。

对于室温下沉积薄膜的情形,尽管在沉积过程中基片有一定温升而产生热应力,但当沉积完成后基片的温度铸件下降至室温时,根据式(1-1),热应力逐渐减小直至消失,这在温升不大的范围内(没有产生应力松弛)是符合实际情况的。

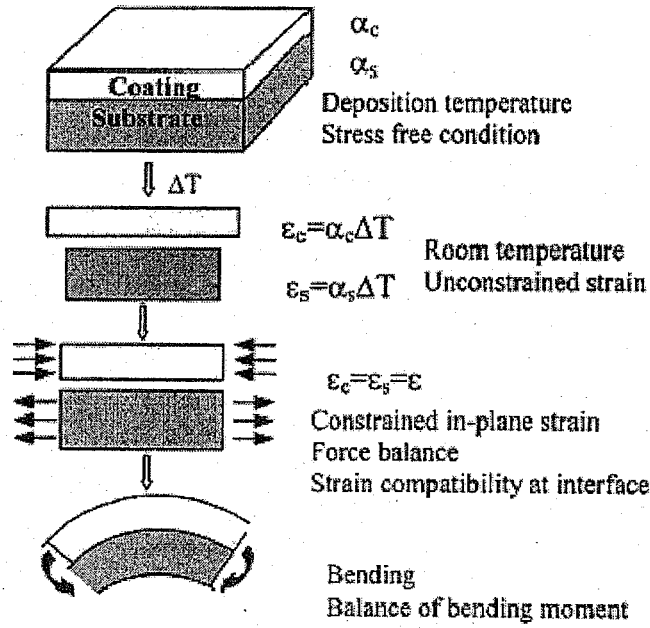


图 1-3 薄膜中热应力使基底薄膜复合体产生变形示意图
另外, 当基片在厚度方向上存在温度梯度时 ΔT_2 , 也会产生热应力^[9]

$$\sigma_{\Delta T_2} = -\{E_s / [6(1 - \nu_s)]\} \alpha_s \Delta T_2 \quad (1-2)$$

式中 E_s 、 ν_s 分别为基底的杨氏模量和泊松比。

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

$$\sigma_{\Delta T_3} = -\{E_t / [6(1 - \nu_t)]\} (\alpha_f - \alpha_s) \Delta T_3 \quad (1-3)$$

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

$$\tau' = \frac{4\rho c l^2}{k\pi^2} \quad (1-4)$$

式中 l 为基片长度。对于 $l=40$ mm 的玻璃基片, $\tau' = 20$ min。实际上由于对流等热交换条件的存在, 使达到平衡的弛豫时间比以上的计算值要短, 但远长于

沿基片厚度方向的温度梯度消失的弛豫时间,由于长度方向的温差而引起的热应力一般来说是比较难以计算的,因为温差难以计算而且随时间而变化很难确定,但通常情况下,长度方向的热应力小于通常意义上的热应力值。

1.2.2.2 内应力

相对于热应力来说,内应力的成因比较复杂,它与源材料及沉积过程的工艺参数密切相关,每一种材料与沉积过程的组合都需要进行细致的研究,虽然许多人对内应力进行了大量的研究,提出了各种理论模型,但普遍性的结论不多。内应力的来源主要有^[12]:

- 1) 原子间的结合。比如残留气体的存在或化学反应等。
- 2) 镀膜和基体间点阵间距的不同。
- 3) 原子间距(点阵常数)随微晶粒大小的变化。
- 4) 再结晶过程。
- 5) 微观空穴和位错的特殊排列。
- 6) 相变过程。

1.3 薄膜应力研究进展

1.3.1 薄膜应力研究进程

薄膜应力的早期研究可追溯到十九世纪中叶^[13, 14],1858年英国化学家Gore发现了镀层从阴极脱落并发生卷曲的现象,这大概是存在薄膜应力这一事实的最早实验观察。到了1877年,Mills首先对电镀薄膜的应力进行了定量测定研究。他把薄膜镀制到水银温度计的水银球表面上,发现扣除了温度的影响后,应力的存在造成了水银球的体积变化,从而水银柱的高度也相应发生变化,水银柱的上升或下降反映了应力的性质。通过静水压力与水银柱高度的定量关系,就可以确定应力的存在。30年后,约1909年,Stoney将长方形金属薄片(基片)做成一段固定的悬臂梁,通过测量镀膜后基片曲率半径的变化,进而计算出应力。他的实验方法和计算公式至今仍被广泛应用。从此以后,薄膜应力的定量研究进展到一个新阶段。四十年代以前,研究的范围基本集中在电镀薄膜上,并力求发现各种影响应力的因素。另外也研究氧化过程以及杂质吸收过程所产生的应力变化,对应力的产生机理也进行了初步探讨。到了五十年代,真空物理学及真空工艺学的蓬勃发展为薄膜的大量生产制备提供了新的重要途径,并逐渐形成薄膜物理学这一新学科。薄膜应力在薄膜基础理论研究和应用研究中所起的重要作用日益为人们所

认识,并吸引了众多研究者。对于真空蒸镀薄膜的应力研究为数最多。近年来,对薄膜内应力的测定又有了新进展^[15, 16, 17, 18, 19], Hoffman研究了磁控溅射铬镀膜中沉积速率,气体压力和气体(氩、氮)性质对薄膜内应力的影响,指出在溅射过程中,如采取低压和缓慢沉积时,铬薄膜具有较高的压应力。提高沉积速率和工作压力,将使薄膜的压应力减小。并认为镀膜的压应力是由于被加速的高能离子或原子在沉积成膜时,由它们的撞击而产生。Pan Green在钢基体上溅射沉积TrC镀膜中也得到了类似的结果。Kuwahara等人测定了在玻璃基体上由平面磁控溅射生成的氧化铝、碳化钛和铜膜的内应力随膜厚和沉积速率变化的规律,得到氧化铝和碳化钛具有压应力而铜膜具有张应力。Shinzato等研究了两种不同溅射(一般溅射和磁控溅射)在高速钢、硬质合金及玻璃基体上形成 Al_2O_3 镀膜内应力随膜厚和基体初始温度的变化; Kingbara和Bara在 70°C 到 430°C 的温度范围内,对真空蒸发在石英单芯片上的TiC薄膜的内应力和杨氏模量进行了测量,结果表明,内应力是张应力,并随沉积温度的增加应力稍有减小,其应力值在 $7.8 \times 10^8 \text{ Pa/cm}^2$ 和 $5.5 \times 10^8 \text{ Pa/cm}^2$ 之间,杨氏模量的值为 $20 \times 10^{10} \text{ Pa/cm}^2$ 。在偏压溅射中, Cuomo等人 and Knoll等分别对金属膜和非金属膜在溅射中改变偏压参数引起的膜的微观结构和应力的关系做了研究。Knoll还用透射电镜研究了 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 膜的微观结构和应力的关系,发现随负偏压的增加,膜的应力由张应力变为压应力,且不断增加。总的应力值在未加负偏压时为 $6 \times 10^8 \text{ Pa}$,负偏压为 -200 V 时则为 $1.7 \times 10^8 \text{ Pa}$,另外,当负偏压值增加时,膜的形态由疏松的柱状变为致密,它的变形和压应力的增加时相一致的。Hoffman和Kukla^[20]用袖珍电容定位探头测定了溅射沉积钼膜中的本征应力,发现由探头得到的信息和膜的厚度改变成线性关系,并且在多次沉积后依然如此。Y. Pauleau^[21]分别用Hoffman的GBR(the grain boundary relaxation)模型、Davis模型以及Windischmann模型对PVD薄膜的本征应力起源作了解释,并讨论了磁控溅射和热蒸发沉积薄膜的应力实验数据。在国内范玉殿、周志烽等总结了薄膜本征应力的产生机制并分析了Co-Cr和Gd-Fe合金膜的应力演变机理^[22]。范瑞瑛、范正修³对薄膜应力在强激光薄膜应用中的重要性进行了论述,分析了应力的形成原因及沉积参数、老化条件与薄膜应力的关系。王若楠、刘继峰^[23]等通过对 CoSi_2 薄膜中本征应力的分析,证明了基体与薄膜的原子表面电子密度差是薄膜本征应力的来源。通过离子注入和退火实验,发现薄膜中的应力随 C^+ 注入剂量的增加而减小。邵淑英、范正修^[24,25]等对电子束蒸发方法制备的 ZrO_2 、 SiO_2 薄膜中的残余应力进行了研究,讨论了沉积温度、沉积速率、氧分压等工艺参数对薄膜残余应力的影响。研究表明,随着沉积温度和沉积速率的提高, ZrO_2 薄膜中的残余应力由张应力变为压应力,且压应力随着沉积温度的升高而增大;随着沉积温度的升高, SiO_2 薄膜的残余压应力逐渐增大,随着氧分压的增大, SiO_2 薄膜的残余压应力逐渐减小并最终发展为张应力。薄膜中的残余应力主要来源于薄膜沉积过程中微结构的复杂变化,选择合适的沉积参数可以控制薄膜中应力的变化。

关于薄膜应力的研究已取得了大量的科研成果和丰富的实验数据。但许多研

究主要集中在单层薄膜的应力研究,对于以多层薄膜为主的光学薄膜应力的研究还比较少。因为多层膜中膜层与膜层之间的复杂作用,多层膜的应力要远比单层膜复杂,至今还没有较完美的理论分析方法,最早人们想把多层膜的应力与单层膜的应力发生联系,Anthony E. Ennos^[26]在这方面作了大量工作,根据实验结果他发现直接从单层膜中的应力预期多层膜中的应力是不可行的,原因可能是多层膜结构所致,膜层之间的界面比膜层与基底间的界面要粗糙的多,这导致它们的作用不同并导致了許多未知的因素;并指出软膜料薄膜的不相符性要大于硬膜料薄膜,这可能是软膜料膜层之间的相互作用大于硬膜料膜层的原因。他的解释后来被J.A. Ruud^[27]、D.L. Windt^[28]、Bain^[29]等进一步验证。J.A. Ruud等考虑了界面之间的相互作用。邵淑英等在考虑界面应力的同时,把单层膜本征应力和热应力分别引入多层膜应力模型,发现理论推导结果和实验结果较为一致。但目前一系列的模型都是针对特定的膜层结构,还没有较普遍的解决方法,且计算结果和用Stoney公式的测量值还有一定的偏差。

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

1.3.2 薄膜应力产生机制

人们通过各种薄膜应力和微观结构的广泛研究,提出了不少关于应力起源的理论模型,但是因为薄膜制备工艺的多样性及结构的复杂性,但是没有哪一种模型能够对薄膜中所有的压应力及张应力状态做出解释^[30]。目前对内应力的成因有下面一些结论。

1) 热收缩效应

热收缩产生应力的模型最早是由Wilman和Murbach提出来的^[31],这个模型是以蒸发沉积时,薄膜最上层温度会达到相当高为前提的。在薄膜形成过程中,沉积到基体上的蒸发气相原子具有较高的动能,从蒸发源产生的热辐射等使薄膜温度上升。当沉积过程结束,薄膜冷却到周围环境温度过程中,原子逐渐地变成不能移动状态。薄膜内部的原子是否能移动的临界标准是再结晶温度。在再结晶温度以下的热收缩就是产生应力的原因。

2) 静电效应模型

在薄膜沉积过程中,由于电子或离子等带电粒子的存在使微晶粒带有静电荷而增加自由能,导致点阵畸变。另外,带电晶粒或小岛间的库仑电荷相互作用也会产生应力。应力的方向和大小与晶粒所带电荷及相互间距有关^[32]。这一模型一般只适用于具有岛状结构的薄膜。

3) 表面层模型

膜面氧化对应力有显著影响^[33], 一般来说, 金属膜氧化后产生压应力, 因为金属氧化物的原子体积大, 会对邻近原子产生挤压作用。氧化过程除在表面进行外, 还包括沿晶粒边界向膜内扩散。应力基本集中在氧化层及其界面内。

4) 位错排列模型

在一个位错周围存在一个确定的应力场^[34]。因此, 位错以某种方式排列便形成相应的应力分布。按照这种设想, 有可能对薄膜中的应力从微观结构的角度进行理论分析、计算。有人已对单晶薄膜作了初步尝试。

5) 相转移效应

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

由相转移而产生应力的模型首先是由掘越等人在 Sb 薄膜中发现的^[35]。在常温下蒸发的 Sb 薄膜, 当膜厚在某一临界厚度之前它是非晶态的, 而且内应力也非常小。可是, 当膜厚增加而发生结晶时, 内应力就会急剧地增大。另一个明显的例子就是 Cunther 和 Buclet 等人对 Ga 薄膜进行的试验。Ga 从液相转为固相时, 它的相变温度约为 30℃, 而且相变时它的体积发生了膨胀。他们从 Ga 薄膜的内应力变为压应力来说明内应力是由液相向固相转移而引起的。

6) 晶格缺陷消除

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

由晶格缺陷消除而产生应力是由 Story 和 Hoffman 提出来的^[36]。这是在薄膜的形成过程中由于晶格缺陷消灭而引起了体积的收缩, 从而产生了内应力。现已知道薄膜中含有很多缺陷, 特别是空穴。他们先把薄膜进行了热处理, 然后同时测量了它的内应力及其电阻, 结果发现两者的变化形式对应得很好。因为电阻值随热处理的变化能很好地反映出空穴浓度的变化, 所以, 内应力与空穴消灭有关的看法被认为是正确的。但是, 为了能够说明实测的内应力值, 就必须假定薄膜中含有多达百分之几的缺陷浓度(要比热平衡状态下的缺陷浓度大几个数量级), 这种模型的缺点是只能说明张应力。

7) 表面张力和晶粒间界弛豫

为了说明 Fe 膜内应力的复杂状态, Finegan 和 Hoffman 提出了表面张力与晶界弛豫模型^[37]。他们考虑了与薄膜形成过程各阶段相对应的模型, 即在薄膜形成的最初期核生成和其成长阶段, 由于小岛中的原子和小岛本身是容易移动

的,故不能产生内应力。当岛增大时,它和基片之间的结合增强了,这时不但原子或小岛的运动受到抑制,而且由于表面张力,岛的结晶也受到了抑制,从而产生了压应力。当小岛再进一步增大时,岛与岛之间的距离变近从而引力增大,故产生了张应力。当岛与岛接近形成了晶界时,张应力达到最大。之后,如果晶界状态不变,那么,应力就保持一定。以上过程就是 Finegan 和 Hoffman 提出的产生内应力的表面张力和晶界模型的梗概。但是,在说明压应力时,还存在某些难点。另外,还存在在实验中常常不一定能够看到有压应力存在的缺点。总之,这也预示了在岛与岛合并时会有大的张力发生。

8) 晶粒边界消除模型

Kinosita 等提出小岛联合模型。当薄膜为岛状结构时,由于小岛联合后的表面体积小于联合前各小岛表面积之和,因而小岛联合是表面自由能减小的自发过程,其结果是产生张应力。

对于连续薄膜,Chaudhari 提出晶粒生长模型^[38],这是关于晶粒产生合并时的应力机制。晶粒边界一般具有疏松的结构,而晶粒间的合并消除了晶粒边界。因此产生薄膜体积的横向收缩而导致张应力。从能量的角度来看,这是一个晶粒边界能转化成应变能的过程,也是一个热激活过程,当然这里没有考虑在晶界聚集、合并过程中由于原子重排而可能产生的应力松弛。由此得到的应力表达式为:

$$\sigma = \frac{E_f}{1-\nu_f} \alpha a \left(\frac{1}{d_0} - \frac{1}{d} \right) \quad (1-5)$$

式中 E_f 、 ν_f 分别是薄膜的杨氏弹性模量和泊松比, a 是正常位置的相邻原子间距, α 是一标准化距离参数,由此表示晶粒边界的宽度为 $(1+\alpha)a$,晶粒边界消除引起的横向长度收缩量为 αa , d_0 和 d 分别是膜厚为 f_0 和 f 时的平均晶粒直径。由此可见,应力随晶粒直径的增大而增大。

9) 界面失配

当与基体晶格结构有较大差异的薄膜材料在这种基体上形成薄膜时,若两者之间相互作用较强,薄膜的晶格结构会变的接近基体的晶格结构,于是薄膜内部产生大的畸变而形成内应力。若失配程度比较小,会产生均匀的弹性变形;相反,如失配程度较大,则会产生界面位错以松弛薄膜中的大部分应变。这一模型一般用来解释单晶薄膜外延生长过程中应力的产生^[39, 40]。

10) 杂质效应

在薄膜形成过程中,环境气氛中的氧气、水蒸气、氮气等气体的存在会引起

薄膜结构的变化^[41],如杂质气体原子的吸附或残留的膜中形成间隙原子,造成点阵畸变。另外还可能在薄膜内扩散、迁移甚至发生晶界氧化等化学反应。残留气体作为一种杂质在薄膜中掺入愈多则愈易形成大的压应力。另外由于晶粒间界扩散作用,即使在低温下也能产生杂质扩散从而形成压应力。

11) 原子、离子钉轧效应

在薄膜溅射沉积过程中,最显着的特点是存在着工作气体原子的作用,而且溅射原子的能量相对较高,在低的工组气压或负偏压条件下,一般得到处于压应力状态的薄膜,这一结论很有的普遍性^[42]。对此,Hoffman和Thornton等提出了原子钉轧效应模型^[43],这种压应力一般是溅射薄膜中固有的应力。在阴极溅射过程中入射到薄膜上的溅射离子都具有一定的能量,它比真空蒸发时的能量大约大1-2个数量级。因此,在薄膜形成时可能形成空位或填隙原子等缺陷,使薄膜体积增大。另外,在溅射过程中的加速离子或加速中性原子常以很高的能量冲击薄膜。他们除了作为杂质被薄膜捕获之外,薄膜表面原子也向内部移动导致薄膜体积增大,在薄膜中形成了压应力。

12) 各向异性生长模型

当沉积原子斜入射到基体表面时,由于自屏蔽效应,晶粒沿入射方向择优生长,这种各项异性生长造成了各项异性应力。当入射角为45°时蒸镀金属膜的应力差异可达20%。

13) TFD(Thomas-Fermi-Dirac)理论模型

最近,一种基于改进TFD理论的新机制被用于解释薄膜中内应力的产生^[44]。这一解释认为,薄膜材料和基底材料表面电子密度的差异是内应力的起因,在薄膜与基底的界面处,表面电子密度必须保持连续,即原子表面电子密度相等。要使得表面电子密度相等,原子的状态就要改变,原子间发生电子转移,从而导致原子间的内应力。自由态表面电子密度大的一侧材料内部形成压应力,而自由态表面电子密度小的一侧材料内部形成张应力。这一理论揭示了控制和减小薄膜内应力的一些途径:在材料筛选上,选择合适的薄膜材料可以一定程度地防止高应力的产生;在工艺上,如果采取能够减小薄膜和基底之间表面电子密度差的技术,可以有效地减小薄膜中的内应力。最近已经有研究者利用离子注入的方法,调整材料的表面电子密度,相关的实验结果证实,这确实能够很大程度减小薄膜内的残余应力^[23]。表 1-1归纳了以上各种应力模型的机制及应用范围。

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

用的结果。随着对薄膜结构分析的不断深化,对薄膜内应力的产生机制将有进一步的认识,并趋向于量化。

表 1-1 各种应力起源模型的机制及应用范围

应力模型	机制	应用范围
热收缩效应	沉积过程中膜面温度远高于基体温度产生热效应	一般薄膜, 定性
静电效应	晶粒带有正电荷电致点阵畸变, 带电晶粒间的库仑相互作用	岛状结构薄膜, 定量
表面层	表面产生氧化以及氧向膜内扩散	金属或半导体薄膜氧化过程应力及其变化, 定性
位错排列	位错周围存在应力场	单晶薄膜, 定量
相转移	相变产生原子体积的变化	一般薄膜, 特别是金属薄膜的张应力, 定性
晶格缺陷消除	晶格缺陷(如空位)的消除引起体积收缩	金属薄膜的张应力, 定性
表面张力	膜面和界面的表面张力的共同作用	岛状结构薄膜, 定量
晶界弛豫	晶粒间通过边界的势能相互作用	多晶薄膜(特别是金属)生长过程的张应力, 定量
晶界消除	晶粒合并而消除边界, 产生体积收缩	多晶薄膜生长过程中的张应力, 定量
界面失配	薄膜/基体间的点阵错配	外延生长单晶薄膜, 定量
杂质效应	杂质原子在膜内残留或反应	一般薄膜在某一气氛下沉积时的压应力, 定性
原子、离子钉轧效应	溅射原子和反弹工作气体原子对生长膜面的轰击	溅射薄膜的压应力, 定性
各向异性生长	斜入射造成各向异性成核、生长	斜入射薄膜的各向异性, 定性
TFD 模型	膜和基底表面电子密度的差异	一般薄膜, 定量

1.3.3 薄膜应力测量方法

薄膜应力的测量方法有很多,大体可分为两类:一类是直接测量法;另一类是间接测量法。前者通过测量由应力引起的应变,然后计算出应力的 σ 大小和状态。后者通过由应力引起某些物理性能的改变来计算应力的 σ 大小。就直接法而言又可分为两类:一类是测量镀膜基体的变形;一为 x 射线衍射法,测量镀膜点阵常数的变化。由于晶界和微晶粒的应力分布对上面两类测量技术上的影响不同,因此由这两类方法所测得的应力值并不完全一致。出于对薄膜生长过程中应力演变研究的需要,出现了许多薄膜应力在线测量方法。这里只对具有代表性一些测量方法作一介绍^[45, 46]。

1) 悬臂法:

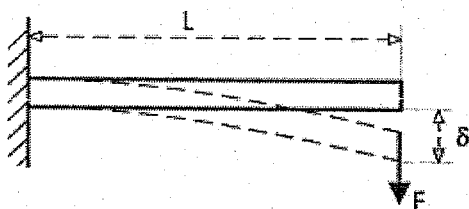


图 1-4 悬臂法测量应力的示意图

图 1-1 所示为悬臂法测量应力的示意图。它是用一个很薄的玻璃长条作为基板,一端固定,另一端可自由弯曲,形成悬臂。测出因薄膜应力引起的自由端位移 δ , 就可以算出应力 σ , 计算公式为:

$$\sigma = \frac{Eb^2}{3(1-\nu)l^2d} \delta \quad (1-6)$$

式中, E 为基片的杨氏模量, b 为基片厚度, ν 为基片的泊松比, d 为薄膜的厚度, l 为基片长度。悬臂梁法的关键在于测定悬臂梁自由端的位移, 各种悬臂梁法的分析灵敏度, 依赖于所使用的观察悬臂梁弯曲的探测系统。位移 δ 的测量方法主要有直观法、电容量法和光杠杆法等。

悬臂梁法也可用来实现动态监测, 即在薄膜沉积过程中连续测量梁的挠度, 计算应力, 因而可以获得有关应力深度分布的信息, 但不易研究薄膜表面的局部应力。

2) 圆盘法

此法是通过观察沉积膜一面的圆盘中心位移来测量镀膜的残余应力。如图 1-5 所示, 当镀膜处于张应力状态时, 基片向上凸起, 镀层处于压应力状态时,

基片向下凹。如何测量圆盘的形变是这种方法的关键，最常用的干涉条纹法，用干涉仪测出基片的变形，从而得出基片曲率半径的变化。除了光学干涉法之外，还有其它一些测量圆盘变形的办法，比如使用轮廓仪、读数显微镜或激光束扫描等。由圆盘镀膜前后曲率半径变化，我们就可以根据 Stoney 公式计算出薄膜的残余应力值。

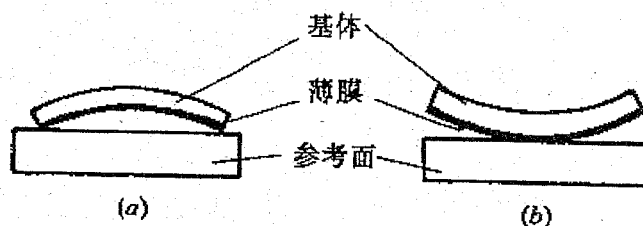


图 1-5 圆盘法测量应力示意图

由圆盘的曲率半径变化计算薄膜残余应力的 Stoney 公式为：

$$\sigma = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{t_s^2}{t_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (1-7)$$

式中 t_s 和 t_f 分别为基底和薄膜的厚度， E_s 和 ν_s 分别为基底的弹性模量和泊松比， R_0 、 R 分别为镀膜前后基片的曲率半径。当应力值为负时，薄膜受到压应力；当应力值为正时，薄膜受到张应力。

3) x 射线衍射法

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

$$\sigma = \frac{E}{2\nu} \frac{d_0 - d}{d_0} \quad (1-8)$$

式中， E ， ν 分别是薄膜的杨氏模量和泊松比。因为式中的 d 是用 X 射线和电子衍射线的位置决定的，所以又称此法为衍射法。图 1-6 所示是 x 射线法测量系统的原理图。

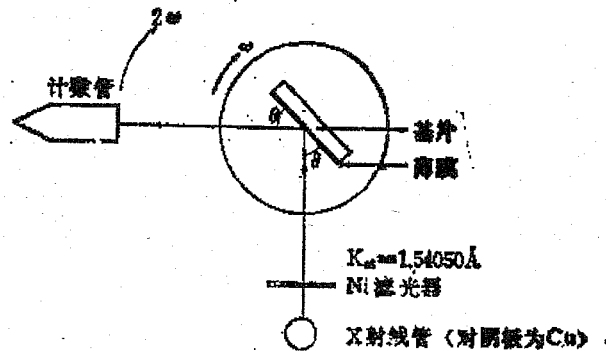


图 1-6 x 射线衍射法测量应力的装置

x 射线应力分析作为一种重要的测试手段和评估材料性能的方法已为大家所熟知，并在材料科学研究中发挥了重要作用，然而，当其应用于那些小于几十纳米薄膜应力测定时就遇到了很大困难，其主要原因是受衍射强度偏低、衍射峰畸变、宽化等因素的限制。因此就有人通过真空光阑、内标校正的途径来提供测量精度^[47]，图 1-7 为掠射 x 射线衍射仪示意图。采用这种测量方法的主要好处是：低角掠射（ $\alpha = 1^\circ \sim 1.5^\circ$ ），以减小 X 射线穿透深度 t ；通过真空光阑有效地提高衍射强度和衍射峰的分辨率；采用单色器以提高信噪比 S/N ；采用旋转试样架减小了薄膜织构的影响。

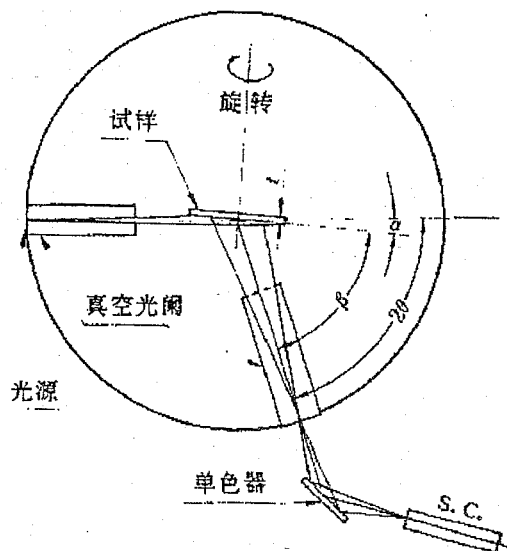


图 1-7 掠射 x 射线衍射仪示意图

$\sin^2 \psi$ 法是常用的 x 射线测定应力方法之一，它是测量不同方位相同指数晶面的衍射线，由其 θ 角的变化，计算出晶面间距 d 的变化，然后根据 (1-9)

式计算出应力值。

$$\sigma = -\frac{E}{1-\nu} \operatorname{ctg} \theta_0 \left(\frac{\partial(2\theta_\psi)}{\partial(\sin^2 \psi)} \right) \quad (1-9)$$

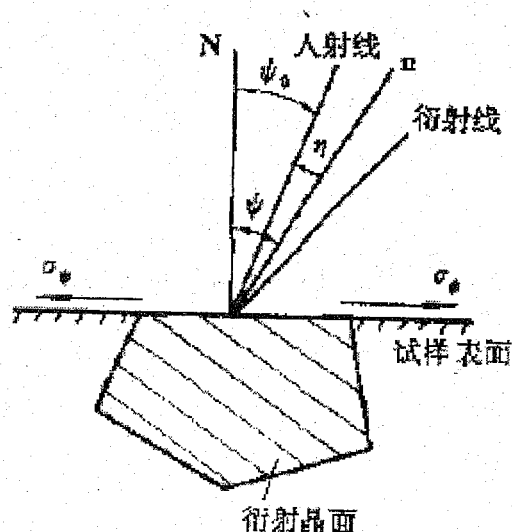


图 1-8 ψ_0 和 ψ 的意义示意图

利用 x 射线测量方法只能测量晶态薄膜的残余应力，而不适用于非晶态或结晶不好的薄膜。

4) 拉曼光谱法

表面增强激光拉曼光谱技术的最新应用表明^[48]，该项技术可用于薄膜内微区应力分布的测量。该方法测试简单，易于实现高温下的原位测量，特别是激光束斑直径小（可达 $1\mu\text{m}$ ），对薄膜透射深度浅，在测量薄膜内微区应力及应力分布时有着极大的优越性^[49]。该方法的原理是，单色光照射固体时，光子与物质分子相互碰撞引起光的散射，其中发生非弹性散射的光束经分光后形成拉曼谱。拉曼散射光谱与固体分子的振动有关，并且只有当分子的振动伴有极化率变化时才能与激光相互作用，产生拉曼散射。如果物体存在应力，某些对应力敏感的谱带会产生移动和变形。其中拉曼峰频率偏移的改变与所受应力成正比，即 $\Delta\gamma = k\sigma$ 或 $\sigma = \alpha\Delta\gamma$ 。 γ 为频移（frequency shift, 单位 cm^{-1} ）， k 和 α 为应力因子。 $\Delta\gamma$ 为被测试样和无应力标准试样上对应力敏感的相同谱峰的频移差， α 的确定要进行标定。

需要说明的一点是：当固体受压应力作用时，分子键长通常要缩短，依据

力常数和键长的关系, 力常数就有增加, 从而振动频率增加, 谱带向高频方向移动。相反地, 当固体受张应力作用时, 谱带向低频方向移动。

5) 光杠杆在线测量法

光杠杆法根据所用光束的不同又可分为单光束、双光束和多光束法。图 1-9 所示为单光束测量基片偏移的装置^[50], 该测量系统在悬臂法的基础上, 利用了基片变形前后反射激光束位置的变化, 引起位敏二极管 (PSD) 输出电信号的改变, 通过 A/D 数据转换器将这种变化输入电脑, 进行相应处理后就可以得到基片偏移量的数值, 从而算出应力的数值。

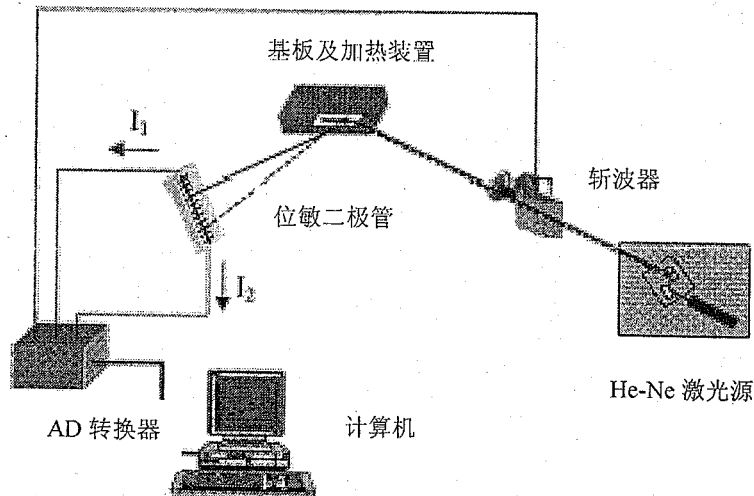


图 1-9 单光束在线测量应力装置

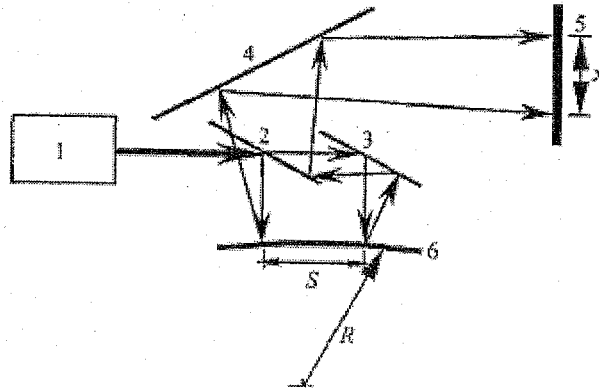


图 1-10 双光束在线检测应力装置

图 1-10 为双光束在线检测薄膜应力装置示意图^[51], 可以通过观察屏处两束反射光间距的变化来知道基片曲率的变化, 从而根据 Stoney 公式计算出薄膜应力。光束间距可以通过光电位敏探测器或者 CCD 探测。因为振动过程中所有光束同步振动, 这种外部干扰没有对测量曲率引入任何变化, 提高了测量的稳定性。

图 1-11 为多光束在线检测薄膜应力示意图^[52]，其原理与双光束在线测量原理相同，多光束可以取两两光束组合间距变化来计算薄膜应力，然后再求其平均值，减小了测量误差。也可以考察及基片变形的均匀性。

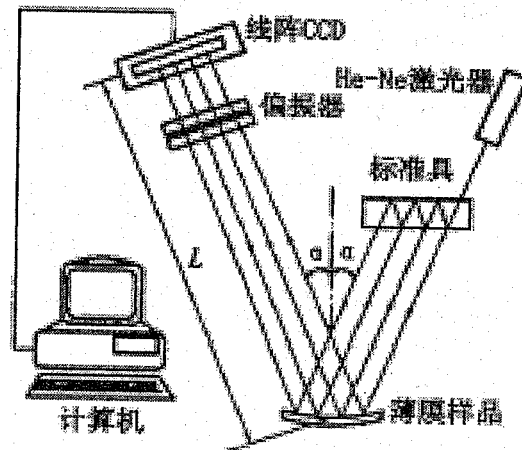


图 1-11 多光束在线检测薄膜应力示意图

光杠杆法在线测量薄膜应力装置的具体实现方法很多，但其本质原理都是一样的，都是测量基片曲率的变化，用 Stoney 公式计算薄膜应力。

6) 激光干涉在线测量法

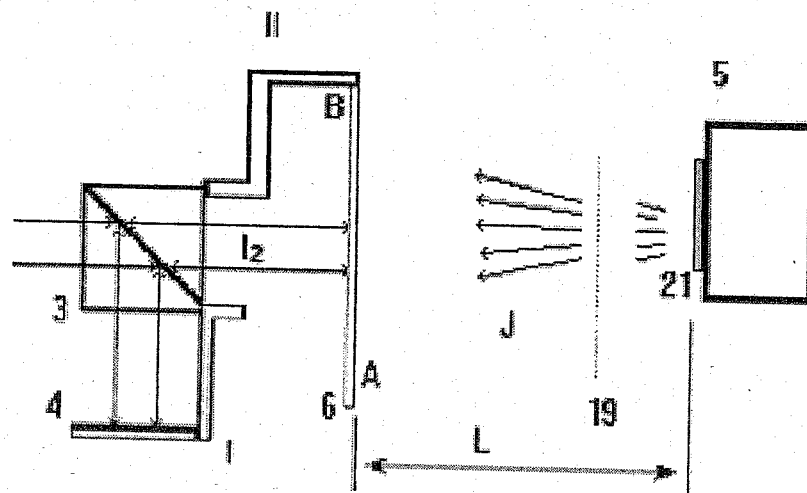


图 1-12 激光干涉法对薄膜应力实时测量的原理图

图 1-12 所示为利用激光干涉法测量基片偏移的应力实时测量原理图^[53]。这一系统被成功的用于离子与晶体硅相互作用的研究中，并用来监控薄膜的沉积。如图所示，试样的一端被固定于 B 点，而另一端 A 保持不受约束。测量是在试样的背面，也就是沉积膜面的另一面。因此离子辐射对薄膜带来的影响可

以忽略。测量激光束首先通过分束镜 3 分为两束，其中一束照在试样上，经试样反射后与入射激光束经分光后的另一束光发生干涉。通过参考镜 4 可以看到当试样因应力产生偏移时两束光干涉条纹的移动。激光干涉法对系统的稳定性要求较高。

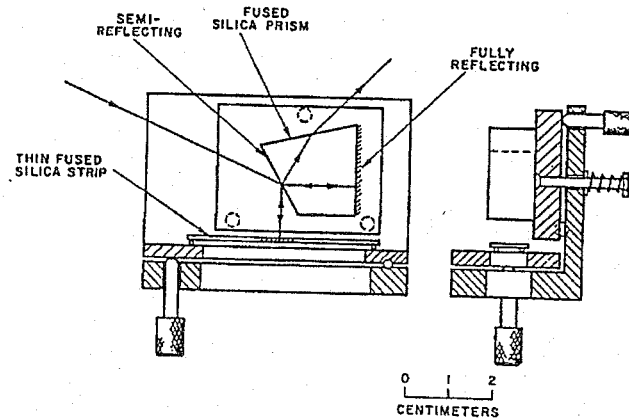


图 1-13 薄膜应力干涉仪

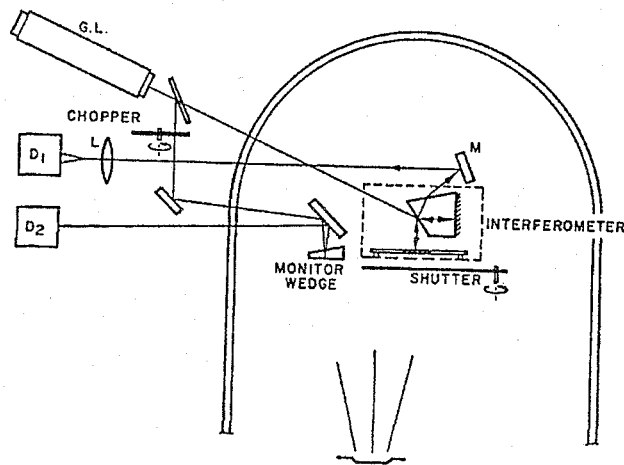


图 1-14 干涉实时测量薄膜应力装置的分布

图 1-13 和图 1-14 分别是 Anthony E. Ennos 所用的干涉法在线测量薄膜应力装置详图和分布图。他利用这套装置研究了物理气相沉积的 ZnS 、 MgF_2 、 ThOF_2 、 CaF_2 、 PbCl_2 、 Al 、 Cr 等单层膜的残余应力演变曲线，并观察了 $\text{ZnS}/\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 、 ZnS/ThOF_2 等多层膜沉积过程中薄膜残余应力变化情况，获得了许多有意义的结果。

7) 光栅反射在线测量法

光栅反射法是一种简单的光学方法^[54]，这种方法的工作原理如图 1-15，一

个包含周期图案或光栅的平表面被放置于距晶片或有沉积薄膜的基底反射表面一定距离的地方, 正交光栅面对着晶片的表面, 适当地照亮正交光栅以便在晶片上获得最好的图像质量。CCD相机通过光栅平面的孔在基底上成网格反射的像。因为在薄膜应力影响下基底弯曲, CCD捕获的反射光栅变得扭曲, 在薄膜沉积过程中, 分析光栅图案的连续变化提供了整个基底表面曲率径向变化的原位和实时记录。

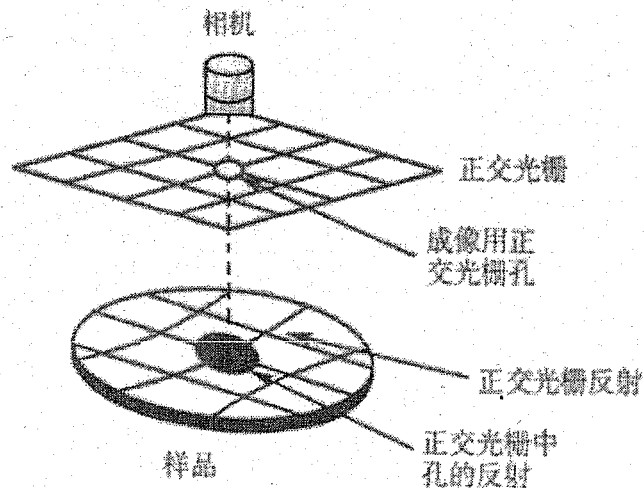


图 1-15 光栅反射法在线测量示意图

8) 电容在线测量法

电容法也是以悬臂量法为基础, 通过自由端组成电容的变化来实时感测悬臂量自由端位移, 从而由 Stoney 公式计算出实时的薄膜应力。图 1-16 为 Koch^[55]设计的电容法薄膜应力在线测量装置图, 图 1-16 (d) 为核心部件悬臂量单元, 悬臂量基底 S 被金属薄片 A₁ 和 A₂ 夹持在夹具 H 上。在悬臂梁基底自由端 E 的背部镀有约 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。为了获得所需的基底温度, 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。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。

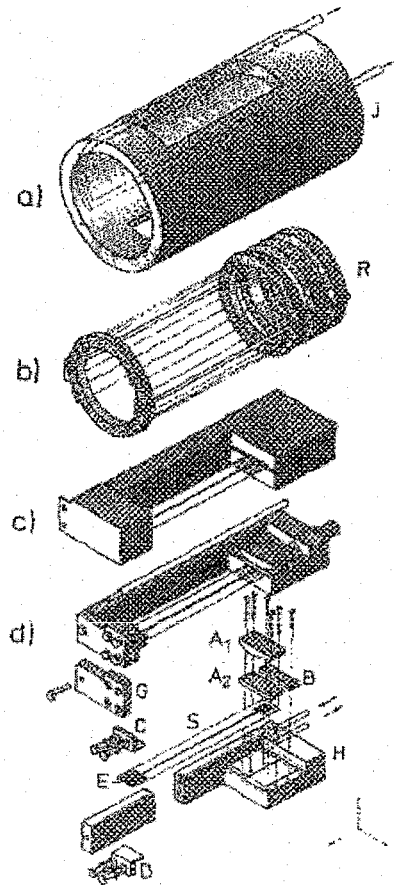


图 1-16 电容法测量装置图

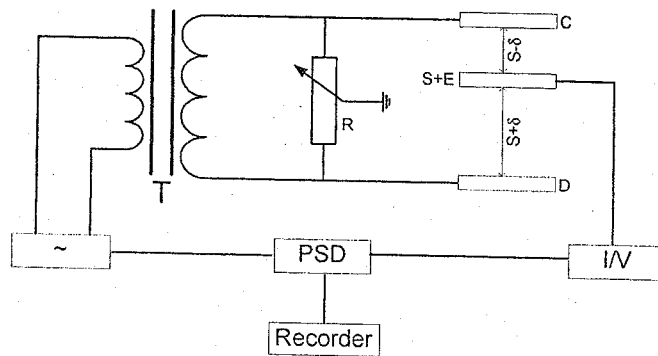


图 1-17 差分电容测量电路

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

应力测量的重复性并非容易的事情。因此,薄膜应力测量属精密测量,需要做大量细致、繁琐的实验工作。

1.3.4 薄膜应力释放机制

薄膜中最终存在的应力水平是部分应力释放后取得平衡时的应力。薄膜应力的释放机制主要包括 1) 薄膜塑性变形; 2) 基底塑性变形; 3) 薄膜开裂、起皱或脱落; 4) 基底破裂。Bull S J^[56]在对气相沉积薄膜中残余应力蠕变机制进行的研究中指出,薄膜的应力释放包括膜层蠕变、基底蠕变、膜层破裂、基底破裂、基底弯曲、膜层弯曲等过程。研究发现通过蠕变释放的应力大小与膜层和基底的厚度,暴露时间的长短及暴露环境的温度有密切关系。随着膜层厚度增加和基底厚度减小,膜层破裂的倾向性减小。另外,还有人^[57]对多晶硅薄膜中的应力采取了快速热退火的方法来促进其中应力的释放,结果表明随着退火时间的延长和退火温度的升高,最初的应力值逐渐减小,而且由于快速热退火,没有发现晶粒生长。X 射线衍射光谱表明,退火改变了薄膜的结构,从而引起应力的变化。

薄膜中的应力如果不能通过基片或薄膜的塑性变形得以释放,当积累到一定值时,薄膜就会发生开裂、起皱甚至脱落。在实际过程中经常会观察到剥落薄膜发生卷曲或氧化膜发生微区局部剥落,表明薄膜内存在微区应力集中,薄膜边缘、缺陷、晶界及杂质等脆弱部位很容易由于微区应力集中而成为薄膜破坏的源头。因此,为了深刻了解薄膜的破坏机理,有必要对微区应力集中及微区应力集中造成的裂纹扩展、脱层进行深入研究。薄膜中的应力如果不能通过薄膜和基底的塑性变形得以释放,薄膜强度较大且和基底结合比较牢固,当残余应力积累到一定值时,脆弱的基底会发生破裂。

1.3.5 薄膜应力的调控方法

薄膜应力是薄膜生长过程和存放环境条件共同作用的结果,其性质和大小与基底和薄膜材料、沉积技术、沉积条件以及后处理密切相关。搞清楚应力与这些元素的关系,建立相关的控制技术,就能控制薄膜应力的发展,从而减小薄膜元件的形变,提高元件的使用寿命。

1) 调节沉积参数

沉积过程中工艺参数的改变最终会影响薄膜残余应力,通过调整沉积温度,氧分压,沉积速率等工艺参数可以调控薄膜残余应力的大小,甚至会改变残余应力的性质。邵淑英等^[58]研究了不同沉积温度下 ZrO_2 薄膜残余应力变化规律(如图 1-18),结果发现在室温沉积的 ZrO_2 薄膜的残余应力约为 64MPa 的张应力,当沉积温度为 190℃ 时,薄膜残余应力接近零值,随着沉积温度的进一步升高,残余应力发展为压应力,且应力值随沉积温度的升高而增大。美国 Jung,

KeeBum 等在用 PECVD 法制备氮化硅薄膜时通过沉积温度在 375~525 摄氏度范围和氧分压在 2~15 Torr 范围的改变,实现了薄膜残余应力在大约-1.4Gpa(压应力)到大约+1.5Gpa(张应力)的调控。Livermore 实验室在制备 HfO_2 和 SiO_2 多层膜时也通过分别调整 HfO_2 和 SiO_2 的氧分压来调整它们的薄膜应力,最终制备了残余应力较小的 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜。

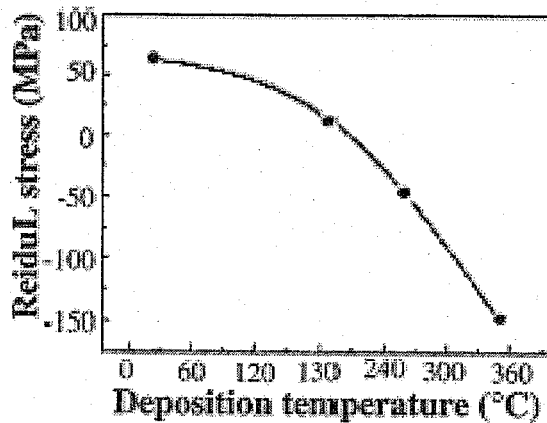


图 1-18 不同沉积温度 ZrO_2 的残余应力

2) 添加缓冲层

在基底和多层膜间加一缓冲层能够中和薄膜的应力和降低或消除基底变形。选用的缓冲层应该具有较大的与薄膜应力相反性质的应力,这样可以改变缓冲层的厚度来实现基底的变形调控,可以得到净应力值接近零的样品。例如在极紫外印刷中有特殊应用的 Mo-Si 多层反射膜,通常具有很大的残余应力(几百 Mpa 的压应力),但是在添加一缓冲层后,其应力可小于 100MPa。Richter 在研究镀制在硅激光反射镜上的 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 上的高反膜时^[59],发现调节沉积参数来有效补偿应力是不可能的,而使用较高张应力、较低密度的铬作为缓冲层,实验结果很好。

3) 膜层之间应力互相匹配

这种方法相对于添加缓冲层的方法优点在于不增加薄膜厚度,直接靠膜层之间应力互相匹配。这种低应力多层膜体系包含两种应力性质相反的膜料,且它们在设计波长有良好的光学性质。这对膜料有一定要求,两种膜料组合除了要满足设计的光学性能要求,还有具有相反性质的薄膜应力。

4) 双面镀膜

在基片的两面镀上相同性质应力的薄膜,可以使两面的薄膜应力引起的基底变形互相抵消,从而减小基底形变,增加薄膜元器件性能。例如双粒子束溅射薄膜一般具有较大的压应力,会引起较大的基底变形,靠改变沉积参数等措施很难有效调节。此时在基片背面镀制与原来薄膜残余应力性质相同、大小相

等的薄膜，可以有效减小基片变形。

5) 后处理技术

通过对薄膜的后处理也可以有效改变薄膜应力。后处理会引起薄膜结构发生变化，从而引起其残余应力的改变。例如对 Cheng-Chung Lee^[60]等对电子束蒸发制备的 TiO_2 薄膜进行退火处理后，薄膜的残余应力出现了如图 1.17 中曲线所示的变化，并指出出现这种变化的原因是退火导致 TiO_2 薄膜结构发生了变化。邵淑英^[61]等对电子束蒸发方法制备的 ZrO_2 薄膜进行退火处理后，发现薄膜残余应力由张应力发展为压应力，且应力值随退火温度升高而增大。Livermore 实验室在制备 MO-Si 多层反射膜时通过有效的热处理大大降低了薄膜应力，其最终应力值可低于 100Mpa。

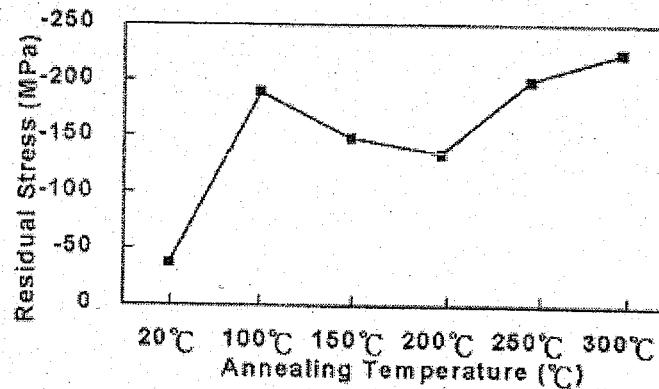


图 1-19 不同退火温度的 TiO_2 薄膜的残余应力

6) 离子束辅助技术

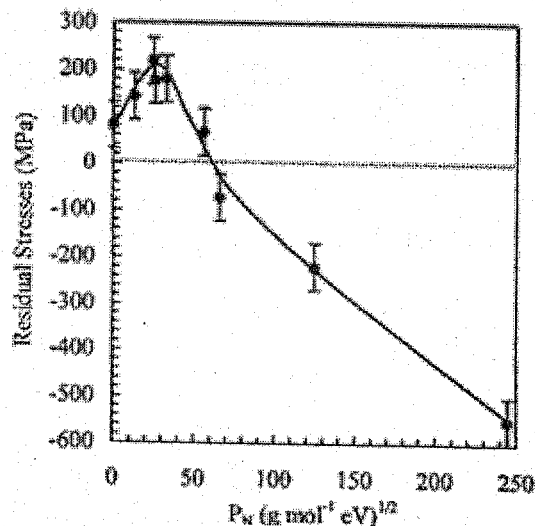


图 1-20 不同离子束能量辅助制备的 MgF_2 薄膜的残余应力

离子束辅助镀膜可表现为压应力,也可表现为张应力,这随沉积参数和离子束参数的不同而不同。离子束能量的改变可以使薄膜的结构和性能发生变化,随着能量的增加,薄膜可由疏松结构发展为比较密实的结构,而薄膜残余应力也可以发生相应变化,一般由张应力发展为压应力。其中离子的钉扎作用也有助于向压应力发展。L. Dumas 等用不同能量的离子束辅助制备了 MgF_2 薄膜^[62],其得到的薄膜残余应力如图 1-20。在离子束能量较小时, MgF_2 薄膜表现为张应力,随着离子束能量的增大,其应力值逐渐减小到零并发展为越来越大的压应力。

从以上论述可以看出,虽然对薄膜应力的产生机制、测量方法及控制方法等各个方面都曾开展过比较深入地研究,但具有普遍性的结论不多。薄膜应力、结构以及性能三者中存在着相互联系的对对应关系。首先,结构决定了性能,也决定了应力,而结构则是沉积条件控制的。但应力产生后又会对结构产生影响,可是这种影响机制往往是复杂的、难以确定的,应力只不过是多种影响结构、性能因素的其中一种。因此,尽管结构变化伴随着应力状态的变化,但不能把结构变化简单地归因于应力的作用,这样一来也就增加了应力作用研究的难度。一般的研究方法是设法使薄膜脱离基体,通过分析薄膜在脱离基体前后结构、性能的改变来说明应力对结构、性能的影响程度。另外,薄膜应力是在薄膜生长过程中产生的,它在薄膜的生长阶段就影响到原子扩散迁移及排列,从而对薄膜生长方式及结构也会产生作用。在薄膜沉积完成后,通过消除宏观应力的方法,并不意味着能消除生长过程中应力的作用。因此,以上研究方法也有一定的局限性。还有,通过施加外应力的方法也可以研究某些应力效应。利用微拉机进行薄膜拉伸实验并结合扫描电镜观察,可研究薄膜在外力作用下的弹性变形、蠕变过程、断裂方式及位错运动等。在应力和温度共同作用下(应力退火),可使结构发生改变而导致一些新的物理性能。但是外应力与内应力的作用不一定等同,一方面,膜层中的应力分布可能有所不同,另一方面,薄膜沉积完成后受到外力的作用,不能与薄膜形成过程中内应力的作用等价。总的说来,目前对应力作用的研究还处于探索阶段,许多问题有待解决。

从目前的研究现状看,今后的研究趋势有:(1)薄膜应力释放与薄膜显微结构、表面及界面形貌的关系。(2)薄膜内微区应力集中对薄膜初始裂纹形成的作用及薄膜内宏观应力对裂纹扩展的作用。(3)对薄膜应力产生机制,从分子动力学进行模拟。

1.3.6 本文研究的目的是内容

薄膜应力导致的激光薄膜元件变形对光束质量和激光诱导损伤阈值都有很大影响,必须严格控制薄膜中的应力。本文以研究应力演变规律及应力调控方法为目标,在实验分析、理论计算及在线测量三个方面开展了如下工作:

- (1) 研究了沉积工艺和退火工艺对几种单层薄膜残余应力的影响,从结构上

分析了应力演变的机理。并在单层膜研究的基础上采取措施调控多层膜的应力。

- (2) 利用 ANSYS 有限元分析软件, 分析了基底自重变形、温度非均匀性导致的热变形及薄膜-基底系统的热变形。
- (3) 分别搭建了单光束和双光束薄膜应力在线测量装置, 利用在线测量装置初步研究了一些薄膜沉积过程中的应力演变情况。

2 实验方法与测试方法

2.1 样品制备

本文的所有样品均是用物理气相沉积中的电子束蒸发方法制备的，电子束镀膜技术是热蒸发技术的一种，它利用经过高压加速并聚集的电子束加热蒸发源，使之蒸发并沉积在基片表面形成薄膜。

本文所用设备采用的为“e”形电子枪。它是由钨丝阴极、聚焦极、磁铁和无氧铜水冷坩埚组成。如图 2-1 所示，从阴极发射的热电子经阴极与阳极间的高压电场加速并聚集成束，由磁场使之偏转到达坩埚蒸发源材料表面，轰击并蒸发材料。由于蒸发源材料与阴极是分开的，并单独处于磁场中。坩埚与蒸发源材料发射的二次电子立即受到磁场的作用，再次发生偏转并被收集吸收，因此到达基片表面的二次电子数相比以前的直形枪大大地减少了。e 形枪能够有效抑制二次电子，而且通过加交变电场可使电子束在整个材料表面扫描，避免“挖坑”现象。由于电极间距较大，可有效地防止极间放电，因此功率可以做得很大。此外，阴极受到屏蔽，不受污染，工作寿命长。

样品制备过程中，将基片放在平面或者球面夹具上，夹具的旋转可有效的控制膜厚的均匀性。另外，膜厚控制方法采用 $1/4$ 波长光电极值控制法。

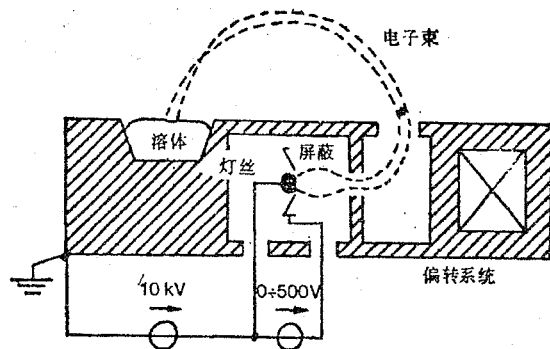


图 2-1 e 形电子枪结构图

由于电子束蒸发制备的薄膜结构不是很致密，空隙多，容易受存放环境的影响，其应力变化比较复杂多变。

2.2 薄膜光学性质的测量与计算

所有样品的透射率光谱曲线均由 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda900 光谱测试仪获得（仪器的透射率测量精度为 $\pm 0.08\%$ ，波长分辨率为 1nm），测量范围为 200nm~3000nm。

通过利用分光光度计测量介质薄膜的透过率和反射率，经过计算，我们就可以知道单层薄膜的光学常数^[63]；对于多层光学薄膜，我们就可以知道所制备的薄膜是否符合要求，分光光度计是一种常用而又必备的测量手段。

2.3 薄膜残余应力的测试

如果知道了基片镀膜前后的曲率半径，就可以根据 Stoney 公式计算出薄膜的残余应力。

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

式中 t_s 和 t_f 分别为基底和薄膜的厚度， E_s 和 ν_s 分别为基底的弹性模量和泊松比， R_1 、 R_2 分别为镀膜前后基片的曲率半径。

本文利用干涉仪测量基片镀膜前后的曲率半径，图 2-2 所示为本文样品测试所用的 ZYGO 公司生产的 MarkIII-GPI 数字波面干涉仪测量原理图，通过干涉条纹的移动，可以计算出样品曲率半径，从而根据镀膜前后基片的曲率半径变化计算出薄膜中的残余应力。该干涉仪的测量精度优于 $\lambda/50$ ($\lambda = 632.8nm$)。

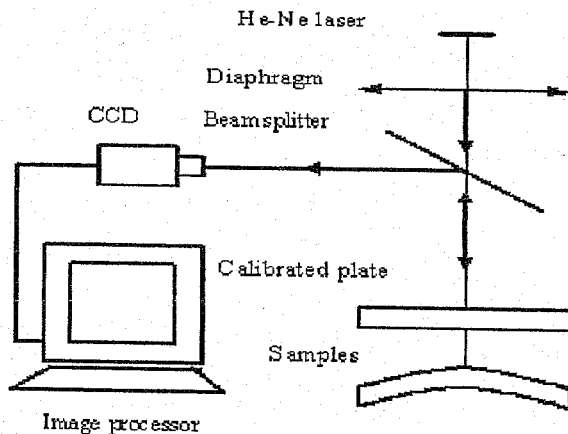


图 2-2 ZYGO MarkIII-GPI 数字波面干涉仪光路图

2.4 X 射线衍射分析技术

X 射线衍射技术是利用 X 射线在晶体非晶体中衍射与散射效应, 进行物相的定性及定量分析、结构类型和不完整性分析的技术。X 射线物相分析是多种物相分析方法中最重要的一种, 其鉴定物相的主要依据是物体的晶面距值, 通常晶面距值不易受实验条件影响, 所以 X 射线衍射物相分析在鉴定物相时相对比较可靠。X 射线物相分析的原理: 任何结晶物质都有其特定的化学组成和结构参数 (包括点阵类型、晶胞大小、晶胞中质点的数目及坐标等)。当 X 射线通过晶体时, 产生特定的衍射图谱, 对应一系列特定的面间距和相对强度值。其中晶面间距与晶胞形状及大小有关, 相对强度与质点种类及位置有关。所以, 任何一种结晶物质的晶面间距和相对强度是其晶体结构的必然反映。不同物质混在一起时, 各自的衍射数据将同时出现, 互不干扰的迭加在一起, 因此, 可根据各自的衍射数据来鉴定不同的物相^[64]。本文中所有样品的微结构测量均在日本理学电机株式会社生产的 Rigaku D/MAX-III C 全自动 X 射线衍射仪上完成的, 该衍射仪的 X 射线为 CuK α , 波长为 0.15406nm, 功率为 3KW, 测角精度为 0.01°。

本文中晶面间距和晶粒尺寸是描述薄膜性能差异的重要参数。当入射线与晶面之间的夹角 θ 满足 Bragg 方程 (2-2) 时, 衍射光束将得到干涉加强。

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

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

晶面间距可以根据 Bragg 方程计算得到。

假设晶体中没有不均匀应变等晶格缺陷存在, 那么衍射线宽化纯属是由于晶粒尺寸的大小引起的, 可以有如下关系:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2-3)$$

此公式称为 Scherrer (谢乐公式), 式中 D_{hkl} 是垂直于 (hkl) 晶面的晶粒尺寸,

λ 为 X 射线的波长, θ 为布拉格角, β 为由于晶粒细化引起的衍射峰 (hkl) 的宽化 (单位为 Rad), 而 $K=0.89$, 在本论文 X 射线的波长 $\lambda=0.15418\text{nm}$ 。

本文针对不同实验条件下, 膜料的相结构、衍射峰的位置及衍射峰相对强度的变化, 从微结构的角度对应力的变化进行了解释。

2.5 吸收测试技术

对于应用于激光系统的光学薄膜来说,其吸收的水平是一个非常重要的一个技术指标,吸收大小也体现了薄膜结构的变化。在测量薄膜微弱吸收时,利用光谱仪测量的方法,即通过 $1-R-T$ 得到的数据比较精确度不高,利用这种方法测量小于千分之几甚至精度更高的吸收是不可行的,为此,一些特殊的测量弱吸收的方法就出现了。常用的几种弱吸收测试方法有:激光量热法^[65,66]、光热偏转技术^[67]和表面热透镜技术。本文使用的是表面热透镜技术,具体测试原理和测试方法见田光磊博士毕业论文^[68]。

2.6 本章小结

本章首先介绍了本文中所用的样品制备方法及其特点。然后对本文中用到的光学性质、残余应力、结构及吸收等测试方法及其测试原理做了论述。

3 单层薄膜残余应力的实验研究

3.1 引言

HfO₂、ZrO₂、SiO₂、Al₂O₃、TiO₂等材料是常用的光学薄膜材料,沉积工艺因素和后处理条件对这些材料的残余应力及其它性能影响很大。本章通过改变沉积工艺和后处理条件来研究薄膜残余应力的变化规律,讨论了应力变化和结构演变之间的关系。

3.2 沉积温度对 HfO₂ 薄膜残余应力的影响

HfO₂薄膜因为具有较高的硬度、高的化学稳定性、优良的介电性能及在近紫外到中红外波段的良好透过性能而倍受关注,广泛地用于微电子薄膜、光学薄膜等领域^[69, 70]。以前对 HfO₂薄膜的研究多集中在光学和电学性质上,对于其结构和力学性能还未进行深入研究^[71]。由于不同基底的表面性质和热膨胀性能不一样,基底会对薄膜应力有不同的影响^[72]。本小节用电子束蒸发方法制备 HfO₂薄膜,考察了沉积温度对薄膜残余应力的影响,并对比了 BK7 玻璃和熔融石英玻璃两种基底薄膜的残余应力。

3.2.1 样品制备

HfO₂薄膜样品制备是在 ZZS550 型箱式真空镀膜机中由电子束蒸发沉积进行的,镀膜时用光电极值法对薄膜厚度进行监控,控制波长为 550nm,基底尺寸为 $\Phi 30\text{mm} \times 3\text{mm}$,沉积速率为 0.45-0.5nm/s,本底真空度为 $2.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$,充氧后镀膜真空度为 $1.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$,分别在 60℃、200℃、280℃、350℃的沉积温度下在 BK7 玻璃基底和熔融石英基底上沉积了 HfO₂薄膜,膜厚在 520~545nm 范围内。

3.2.2 沉积温度对 HfO₂ 薄膜残余应力的影响

当在不同温度沉积 HfO₂薄膜时, BK7 玻璃基底和熔融石英基底上的 HfO₂薄膜残余应力和沉积温度关系如图 3-1 所示:

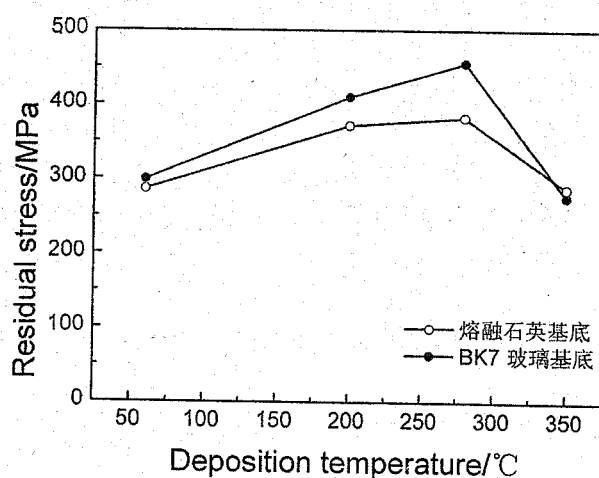


图 3-1 不同基底上的薄膜残余应力与沉积温度的关系

从图 3-1 可以看出 BK7 玻璃基底和熔融石英基底上的 HfO_2 薄膜残余应力均为张应力, BK7 玻璃基底的 HfO_2 薄膜在沉积温度为 60°C 时张应力值为 299MPa , 当沉积温度升高到 280°C 时应力值增大为 410MPa , 当沉积温度进一步升高到 350°C 时应力值下降至 276MPa 。由图 3-1 可以发现熔融石英基底上的 HfO_2 薄膜残余应力随温度的变化规律同 BK7 玻璃基底的 HfO_2 薄膜残余应力变化规律基本相同, 在沉积温度较低时熔融石英玻璃基底上的 HfO_2 薄膜残余应力值低于相同沉积温度下的 BK7 玻璃基底的 HfO_2 薄膜残余应力值, 在沉积温度升高到 350°C 时两者又趋于接近。

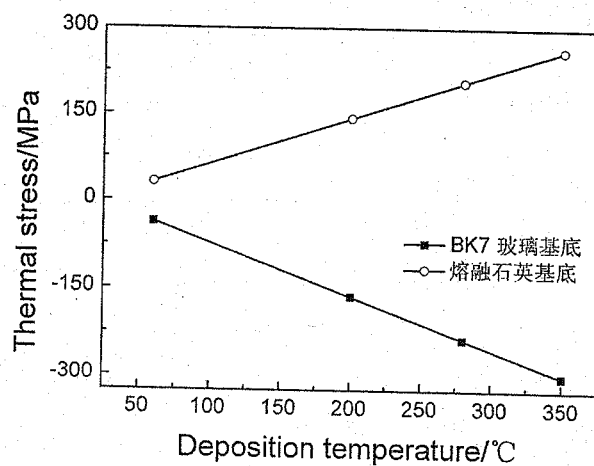


图 3-2 热应力与沉积温度的关系

样品测量是在室温下进行的 (20°C), 由公式 (1-1) 可以计算出不同沉积温度下制备的 HfO_2 薄膜的热应力, 由于 HfO_2 薄膜的热膨胀系数 $\alpha_f (3.6 \times 10^{-6}/\text{K})$ 比 BK7 玻璃基底的热膨胀系数 $\alpha_s (7.1 \times 10^{-6}/\text{K})$ 小, 比熔融石英基底的热膨胀系数 $\alpha_s (0.55 \times 10^{-6}/\text{K})$ 大, 且测量温度 (T_0) 比沉积温度 (T_1) 低, 所以 BK7

玻璃基底的 HfO_2 薄膜热应力为压应力, 熔融石英基底的 HfO_2 薄膜热应力为张应力。热应力与沉积温度的关系如图 3-2 所示。

由图 3-1、图 3-2 可以看出 BK7 玻璃基底的 HfO_2 薄膜的残余应力和热应力随沉积温度的变化趋势并不相同, 说明在沉积温度变化时热应力的变化对总的残余应力并不起决定作用, 起决定作用的应该是内应力。而熔融石英玻璃基底的 HfO_2 薄膜在沉积温度较低时热应力与总的残余应力变化趋势相同, 在温度进一步升高时向相反方向发展。

3.2.3 沉积温度对 HfO_2 薄膜结构的影响

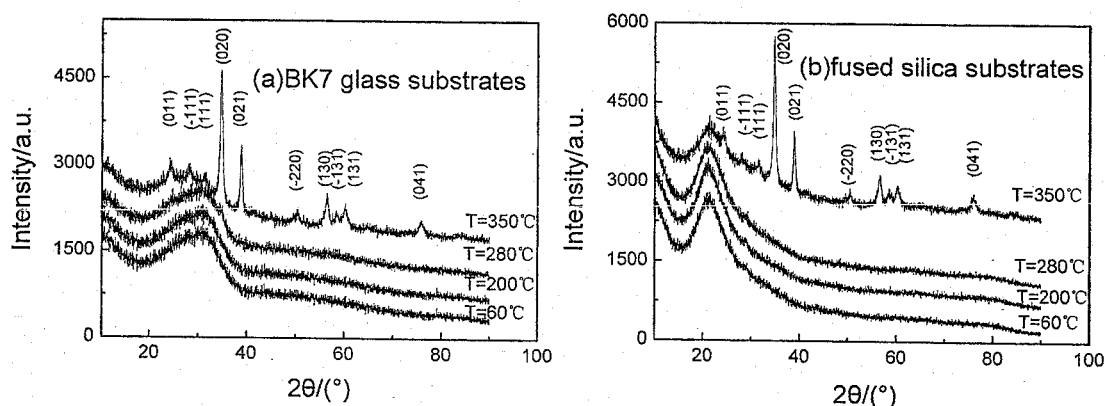


图 3-3 HfO_2 薄膜 XRD 衍射谱

表 3-1 薄膜 m(020)晶向的晶面间距与晶粒尺寸

Substrates	Diffraction angle	Interplanar distance / nm	Crystallite size/nm
BK7 glass substrate	34.762°	0.2581	16.18
Fused silica substrate	34.785°	0.2577	17.34
Standard sample	34.665°	0.2588	

由图 3-3 可以发现在较低温度下两种基底上的 HfO_2 薄膜均呈现非晶态, 只有 350°C 为晶态, 两种基底上的 HfO_2 薄膜结晶情况基本一致, 均为单斜晶态, 且沿 (020) 晶向择优生长。两种基底上的 HfO_2 薄膜残余应力均在非晶结构时随沉积温度的增加而增加, 在结晶以后残余应力有所下降, 这说明结构演变对残余应力的影响很大。

为了进一步研究薄膜的微结构, 我们计算了沉积温度为 350°C 的 HfO_2 薄膜 (020) 晶向的晶面间距和晶粒尺寸。由表 3-1 可以发现两种基底上薄膜结构相差不大, 两种基底 (020) 衍射峰相对标样均向右漂移, 晶面间距变小, HfO_2

薄膜表现张应力。

3.2.4 沉积温度对 BK7 玻璃基底 HfO_2 薄膜光性和堆积密度的影响

由图 3-1、图 3-2 结果可知对于 BK7 玻璃基底 HfO_2 薄膜的残余应力起决定作用的是内应力。为了研究 BK7 玻璃基底的 HfO_2 薄膜的内应力和结构的关系, 根据透射光谱计算拟合了薄膜在 800nm 波长处的折射率。BK7 玻璃基底 HfO_2 薄膜的透射光谱如图 3-4:

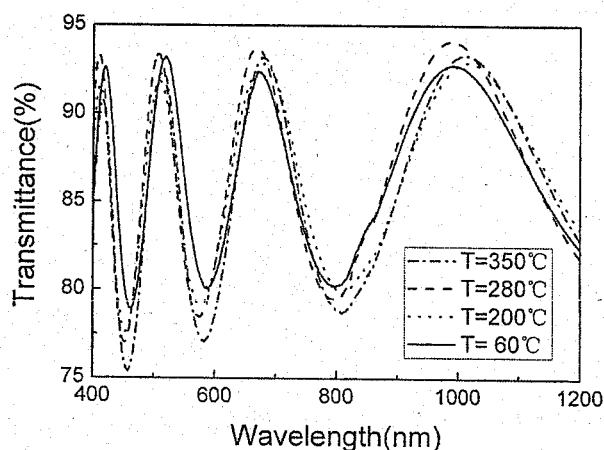


图 3-4 不同沉积温度下 BK7 玻璃基底 HfO_2 薄膜的透射光谱

表 3-2 不同沉积温度 HfO_2 薄膜的折射率与堆积密度

沉积温度	折射率($\lambda=800\text{nm}$)	堆积密度
60°C	1.906	0.824
200°C	1.916	0.833
280°C	1.934	0.849
350°C	1.950	0.864

一般同种材料堆积密度大折射率也相应的高, 所以薄膜折射率的变化可以反映其堆积密度的变化。由经验关系式 (3-1) 在已知薄膜和体材料折射率时可以计算得到薄膜的堆积密度^[73]。

$$n_f = n_s p + n_v (1 - p) \quad (3-1)$$

其中 n_s (2.10)、 n_v (1.0) 和 n_f 分别为体材料、空气和薄膜的折射率, p 为堆积密度。

由表 3-2 可以看出, 随着温度的升高, HfO_2 薄膜的折射率增大, 堆积密度增大。

3.2.5 分析与讨论

对于 BK7 玻璃基底 HfO_2 薄膜的残余应力起决定作用的是内应力, 很多研究表明填充密度与薄膜内应力的关系十分密切^[74]。由表 3-1 结果可知在 HfO_2 薄膜为非晶态时随着堆积密度的增加内应力增大, 对于结构致密的薄膜, 材料分子之间作用力较大, 表现出的应力也较大, 所以随着温度升高, 堆积密度增大, HfO_2 薄膜的应力增大, 随着温度的进一步升高, 涉及到由非晶态向晶态发展过程, 应力的主要产生机制有所变化, 可能是结晶使一些原子按照其固有结构有序排列造成其应变减小, 从而内应力有所降低。

对于熔融石英基底 HfO_2 薄膜的残余应力在沉积温度较低时起决定作用的是热应力, 随着温度升高, 热应力增大, 总得残余应力也相应增大, 但当温度进一步升高, 薄膜由非晶态发展为晶态, 应力的主要产生机制发生变化, 内应力开始起主导作用, 导致热应力和总的残余应力发展趋势不一致。

两种基底薄膜应力的产生的机制和演变规律有很大差别, 可能是由于 BK7 玻璃基底和熔融石英玻璃基底热膨胀系数不同, 这导致 HfO_2 薄膜热应力性质的不同, 这也会给薄膜的整个生长过程造成不同的影响, 沉积粒子在表面沉积生长的方式有所差别, 最终造成它们应力的主要产生机制不同。随着对薄膜结构分析的不断深化, 对薄膜残余应力的产生机制将会有进一步的认识。

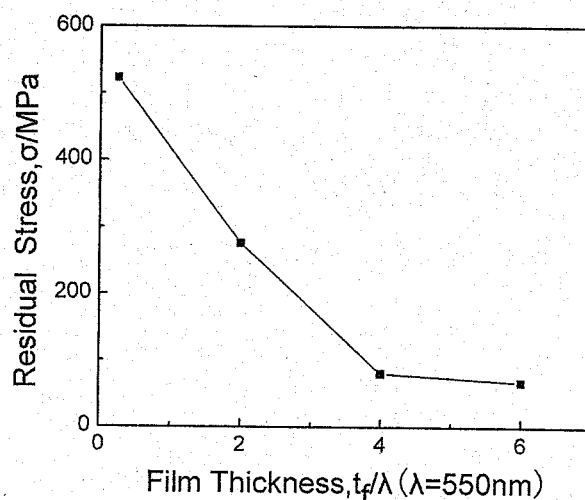
3.3 薄膜厚度对 HfO_2 薄膜残余应力的影响

3.3.1 样品制备

HfO_2 薄膜样品制备是在 ZZS550 型箱式真空镀膜机中由电子束蒸发沉积进行的, 基底为 $\Phi 30\text{mm} \times 3\text{mm}$ 的 BK7 玻璃片。镀膜时用光电极值法对薄膜厚度进行监控, 控制波长 $\lambda=550\text{nm}$, 沉积速率为 $0.45\text{ nm/s} \sim 0.5\text{ nm/s}$, 本底真空度为 $2.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 充氧后镀膜真空度为 $1.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$; 在 350°C 的沉积温度下沉积了光学厚度分别为 $\lambda/4$ 、 2λ 、 4λ 、 6λ 的 HfO_2 薄膜。

3.3.2 实验结果与讨论

对不同厚度的 HfO_2 薄膜残余应力的测量计算结果如图 3-5 所示, 从图 3-5 可以看出, 所考察的不同厚度的 HfO_2 薄膜残余应力均为张应力, 且随着薄膜厚度的增加薄膜的应力值逐渐减小。当膜层光学厚度仅为 $\lambda/4$ 时, HfO_2 薄膜的残余应力高达 522MPa , 膜层光学厚度增大到 4λ 时, 残余应力值减小到 80MPa , 当膜层光学厚度进一步增大到 6λ 时, 残余应力略有减小。

图 3-5 不同厚度 HfO_2 薄膜的残余应力

样品测量是在室温下进行的 (20°C)，由于 HfO_2 薄膜的热膨胀系数 α_f ($3.6 \times 10^{-6}/\text{K}$) 比 BK7 玻璃基底的热膨胀系数 α_s ($7.1 \times 10^{-6}/\text{K}$) 小，且测量温度比沉积温度低，所以 HfO_2 薄膜热应力为压应力，因为薄膜均在相同沉积温度下制备，所以薄膜的热应力相同，可以计算出 HfO_2 薄膜热应力均为 -300MPa ，故不同厚度的薄膜残余应力不同源于他们的本征应力不同，由总的残余应力值和热应力值可计算得知 HfO_2 薄膜本征应力均为张应力，其随薄膜厚度的变化趋势与总的残余应力变化趋势相同。

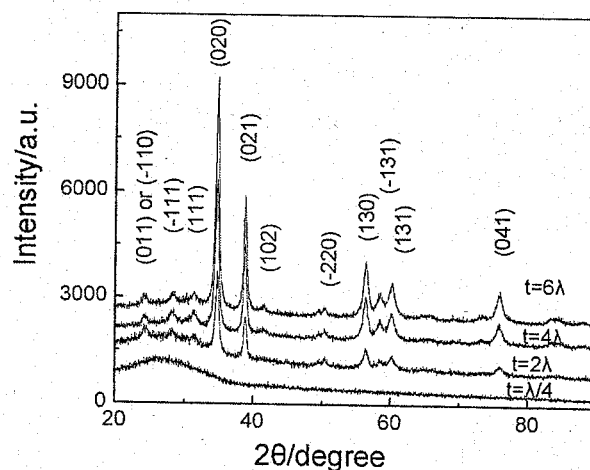


图 3-6 不同厚度薄膜的 XRD 曲线

本征应力与样品的结构密切相关，为了进一步研究 HfO_2 薄膜本征应力与薄膜厚度的关系，对 HfO_2 薄膜样品进行了 XRD 检测，结果如图 3-6 所示。由图 3-6 可以看出当薄膜光学厚度为 $\lambda/4$ 时，薄膜没有测到衍射峰；薄膜光学厚

度增大到 2λ 时, 薄膜结晶为单斜晶态; 光学厚度增加到 4λ 时, 衍射峰变得更加尖锐, 并出现了 (102) 衍射峰, 光学厚度进一步增加到 6λ 时, 衍射图基本没有变化, 且光学厚度为 2λ 、 4λ 和 6λ 时, 薄膜均沿 (020) 晶向择优生长。由此可知在其它制备条件相同的情况下, 随着薄膜厚度的增加, HfO_2 薄膜的结构不断发生变化, 随着厚度的增加薄膜结晶逐渐变好, 当增加到一定厚度后, 薄膜的结构趋于稳定。

当沉积粒子刚开始在基底上沉积时, 薄膜生长方式受基底表面结构的影响较大, 由于 BK7 玻璃基底为非晶结构, 所以当膜层较薄时, 薄膜受基底影响不容易结晶。随着薄膜厚度的增加, 基底对薄膜的影响逐渐减弱, 沉积粒子在本身能量足够的情况下开始结晶, 薄膜厚度越大, 基底对沉积粒子的生长方式影响越小, 薄膜结晶越好。根据本征应力在薄膜中出现的部位或者是薄膜的形成过程, 把本征应力又可分为界面应力和生长应力。界面应力是由于薄膜的结构和基片结构在界面处失配而产生, 生长应力来源于薄膜在生长过程中所形成的各种结构缺陷。如果薄膜与基片结构差别较大, 或者在界面处有相当高的缺陷密度和杂质密度时, 会引起严重的界面失配从而导致很大的界面应力, 当薄膜的界面应力较大, 生长应力较小时, 薄膜的平均本征应力就随膜厚的增大而减小^[75]。所以正是由于在薄膜和基底的交界处失配度较大具有较大的界面应力, HfO_2 薄膜的残余应力表现出随着薄膜厚度的增加而减小的趋势, 当薄膜厚度增加到一定值后, 界面应力在整个残余应力值中所占份量减小, 变化趋势逐渐会不太明显。T.J. Vink 在研究 ITO 薄膜的结构随膜厚变化时也得到了相似的结果^[76], 他发现在玻璃基底上沉积 ITO 薄膜时, 由于受非晶玻璃基底影响, 当厚度较薄时薄膜为非晶状态, 随着薄膜厚度的增加, 薄膜的结晶情况逐渐变好, 他还发现对于较厚的 ITO 薄膜, 虽然 XRD 结果表明样品已经有很明显的衍射峰, 但对样品断面做的透射电子显微镜图片显示在基片和膜的交界处存在一个非晶的亚层, 说明基底对与其紧邻的一部分薄膜结构影响很大。

为了进一步深入考察结构和薄膜应力的关系, 分别计算了光学厚度为 2λ 、 4λ 和 6λ 的 HfO_2 薄膜 (020) 晶向的晶面间距和晶粒尺寸 (光学厚度为 $\lambda/4$ 的薄膜因为没有衍射峰而无法计算), 结果如表 3-3 所示。

表 3-3 不同厚度薄膜的晶面间距和晶粒尺寸

膜厚	晶面间距 d (nm)	晶粒尺寸 D (nm)
2λ	0.2581	16.18
4λ	0.2585	18.30
6λ	0.2584	18.72

由表 3-3 计算的结果可知光学厚度为 4λ 和 6λ 的 HfO_2 薄膜与光学厚度为 2λ 的薄膜相比, 晶粒尺寸和晶面间距均变大, 其晶粒尺寸变大, 说明其结晶随着膜厚增加变好。而光学厚度为 4λ 与 6λ 的薄膜晶面间距和晶粒尺寸差别不大, 其差别也在仪器测量精度范围内 (测量步长 0.02°), 说明当薄膜增加到一定厚

度后结构趋于稳定。将表 3-3 中三种厚度薄膜 (020) 晶向的晶面间距 d 与标准衍射卡上的数据 ($d_0=0.25877\text{nm}$, 可以看作完全无应力时的晶面间距值) 相比较, 可以发现它们都比 d_0 要小, 因为 XRD 测量的为平行于膜面方向晶面的晶面间距, 此方向的晶面间距变小说明薄膜在垂直膜面方向产生了收缩, 而其平行于膜面方向受到了拉伸, 所以薄膜的应力性质均为张应力。又因为光学厚度为 2λ 的薄膜的晶面间距 d 与 d_0 差值较大, 其晶格畸变较大, 故其薄膜残余应力也较大, 由此看来随着膜厚的增加 HfO_2 薄膜的残余张应力逐渐减小源于其微结构的变化。

3.4 氧分压对 ZrO_2 薄膜结构和相关性能的影响

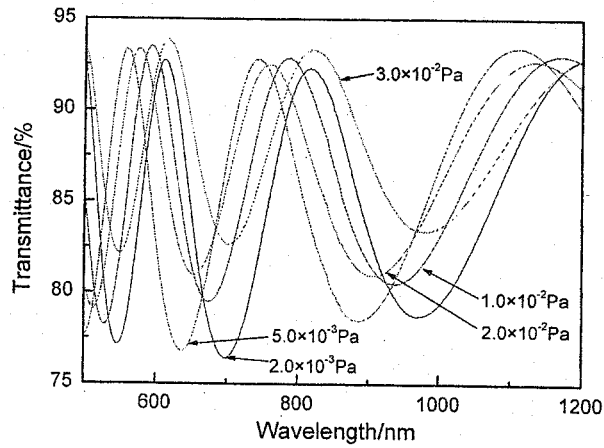
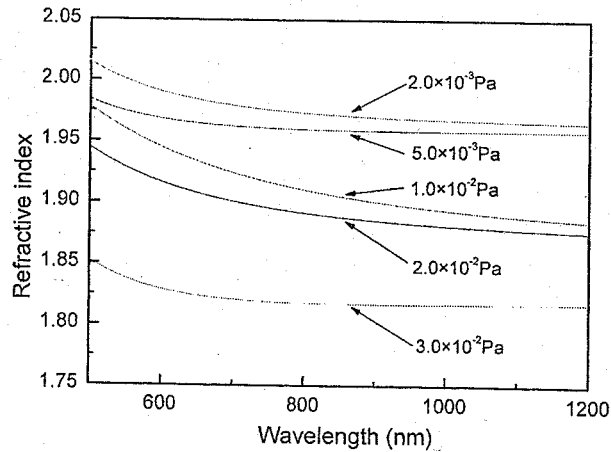
ZrO_2 薄膜因具有高折射率、从深紫外到中红外波段的低吸收及很高的脉冲激光破坏阈值等优良特性而被广泛应用于光学薄膜中, ZrO_2 已成为相应波段中高功率激光薄膜最重要的高折射率材料^[77]。另外, ZrO_2 薄膜具有很好的热稳定性、化学稳定性和机械特性, 在气敏传感器^[78]、固体氧化物燃料电池、抗腐蚀和耐高温的光学和电化学器件制备等方面都有很广泛的应用。 ZrO_2 在不同温度及压力下有不同的结构, 对于理想的 ZrO_2 材料来说, 它在常压下存在四种结构: 单斜、四方和立方相和无定形结构^[79], 在不同的沉积工艺下生长的薄膜由于微结构的不同, 二氧化锆薄膜性能也有很大的差异。本节在不同的氧分压下沉积了 ZrO_2 薄膜, 研究了氧分压对 ZrO_2 薄膜光学性质、吸收及残余应力的影响, 并探讨这些性质与结构变化的关系。

3.4.1 样品制备

ZrO_2 薄膜样品制备是在 ZZSX-800F 型箱式真空镀膜机中由电子束蒸发沉积进行的, 基底为 $\Phi 50\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的 BK7 玻璃片。在沉积过程中基片温度为 300°C ; 沉积速率为 $0.45\text{ nm/s} \sim 0.5\text{ nm/s}$; 本底真空度为 $2.0 \times 10^{-3}\text{ Pa}$, 充氧后镀膜真空度分别为 $2.0 \times 10^{-3}\text{ Pa}$, $5.0 \times 10^{-3}\text{ Pa}$, $1.0 \times 10^{-2}\text{ Pa}$, $2.0 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ 和 $3.0 \times 10^{-2}\text{ Pa}$; 镀膜时用光电极值法对薄膜厚度进行监控, 控制波长 $\lambda=550\text{nm}$ 。

3.4.2 氧分压对 ZrO_2 薄膜光学性能的影响

由图 3-7 可以发现透射率光谱的谷值随氧分压的增大逐渐升高。根据透射率光谱用包络法对其折射率进行拟合如图 3-8 所示, 薄膜的折射率随氧分压的增大而降低。

图 3-7 不同氧分压制备的 ZrO_2 薄膜的透射光谱图 3-8 不同氧分压下 ZrO_2 薄膜的色散曲线

3.4.3 氧分压对 ZrO_2 薄膜吸收性能的影响

对不同氧分压制备的 ZrO_2 薄膜的吸收性能测量结果如图 3-9 所示, 从图 3-9 曲线可以看出, ZrO_2 薄膜的吸收性能随氧分压的增大而减小, 其值由 $2.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 时的 200ppm 减小到了 $3.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 时的 73ppm。

3.4.4 氧分压对 ZrO_2 薄膜结构的影响

图 3-10 给出了不同氧分压制备的 ZrO_2 薄膜的 XRD 图谱, 可以看出 ZrO_2 薄膜结构随着氧分压的递增发生了逐渐变化。单斜相和四方相共存, 在氧分压为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 时, 图谱中除了单斜相以外, 四方相也明显存在, $t(111)$ 峰强度较

大。当氧分压升高到 $5.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 时, $m(020)$ 衍射峰的强度大幅度降低, 同时 $t(111)$ 衍射峰的强度降低, $m(111)$ 衍射峰强度增大。当氧分压进一步升高到 $1.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 时, 衍射峰 $t(111)$ 和 $m(111)$ 继续分别保持下降和上升的趋势, 衍射峰 $m(130)$ 的强度变得非常弱。当氧分压升高到 $2.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 时, 在图中几乎发现不了 $t(111)$ 衍射峰的存在, 但从图 3-11 中我们可知它仍然存在。当氧分压升高到 $2.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 时, 虽然从图 3-11 中也不能明显发现 $t(111)$ 衍射峰的存在, 但 $m(111)$ 峰的展宽说明仍然有少量的四方相结构存在于 ZrO_2 薄膜中。

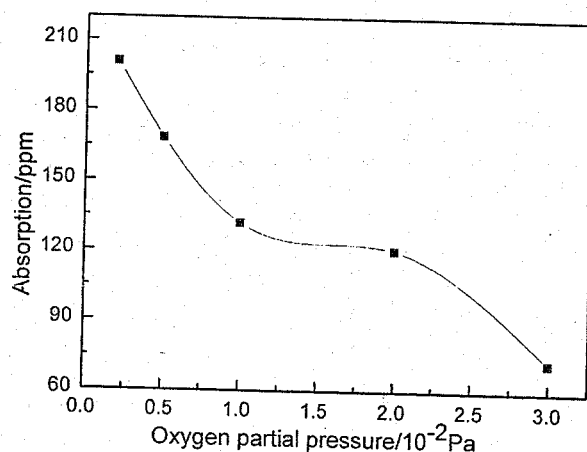


图 3-9 不同氧分压下 ZrO_2 薄膜的吸收曲线

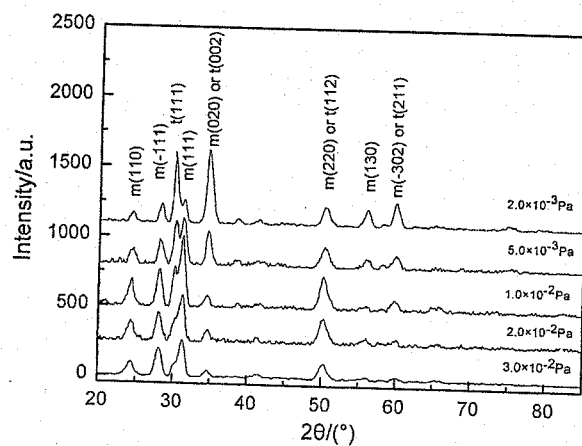


图 3-10 不同氧分压下沉积的 ZrO_2 薄膜 XRD 图

为了获得更多的结构信息, 我们计算了 $m(111)$ 的晶面间距和晶粒尺寸, 其结果列于表 3-4 中。由表 3-4 可知, 随着氧分压由 $2.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 升高到 $1.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$, 衍射峰 $m(111)$ 向右偏移 (晶面间距下降), 晶粒尺寸增大。随着氧分压的进一步升高, 衍射峰 $m(111)$ 继续向右偏移, 晶粒尺寸减小。

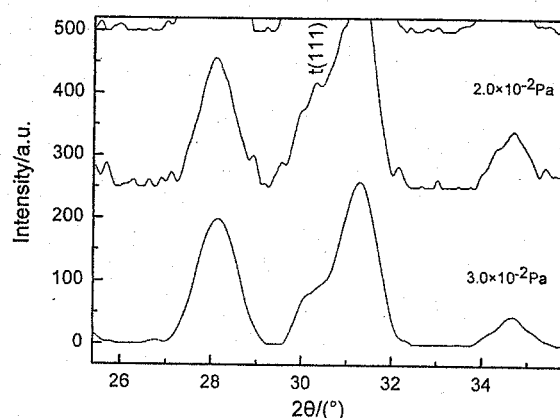


图 3-11 局部放大的 XRD 图

表 3-4 不同氧分压下制备的薄膜的晶面间距和晶粒尺寸

Deposition pressure(Pa)	Diffraction peak(degree)	Interplanar distance(nm)	size(nm)
2.0×10^{-3}	31.178	0.2869	16
5.0×10^{-3}	31.200	0.2867	18
1.0×10^{-2}	31.229	0.2864	19
2.0×10^{-2}	31.242	0.2863	17
3.0×10^{-3}	31.287	0.2857	15

根据四方相 x 射线衍射峰积分强度比率, 利用公式 3-2 可以得到大约的薄膜中四方相的体积比率^[80]。

$$V_t = \frac{I_t(111)}{I_m(111) + I_m(-111) + I_t(111)} \quad (3-2)$$

式中 V_t 是薄膜中四方相的体积比率, I_t 和 I_m 分别是四方相和单斜相 x 射线衍射峰的积分强度。表 3-5 给出了不同氧分压制备的 ZrO_2 薄膜中四方相的体积分数。

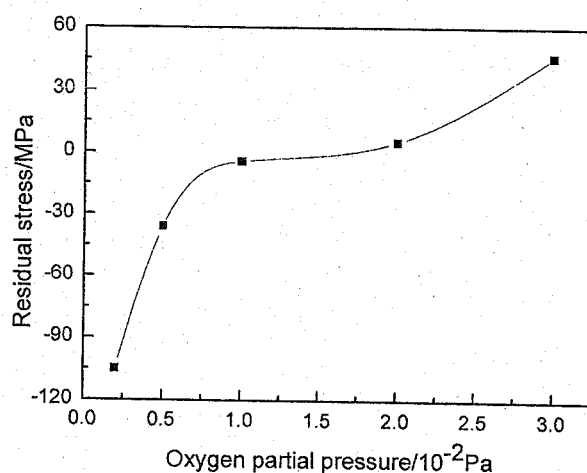
表 3-5 中的数据表明随着氧分压的增大, 薄膜中四方相的体积分数逐渐减小。当氧分压为本底真空 $2.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 时, 四方相的体积分数高达 0.63。但氧分压增加到 $3.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 时, 四方相的体积分数变得非常小。

表 3-5 不同氧分压制备的薄膜中四方相的体积分数

Oxygen pressure(Pa)	2.0×10^{-3}	5.0×10^{-3}	1.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}	3.0×10^{-2}
T-phase volume ratio	0.63	0.48	0.25	0.09	small

3.4.5 氧分压对 ZrO_2 薄膜残余应力的影响

不同氧分压制备的 ZrO_2 薄膜的残余应力值如图 3-12 所示。本底真空制备的 ZrO_2 薄膜的残余应力为压应力 105MPa，随着氧分压的增大，压应力值逐渐降低，当氧分压升高到 $2.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$ ，薄膜残余应力变为张应力，随着氧分压进一步升高到 $2.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$ ，张应力值达到 46MPa。

图 3-12 不同氧分压制备的 ZrO_2 薄膜的残余应力

3.4.6 分析与讨论

表 3-6 不同氧分压制备的 ZrO_2 薄膜的堆积密度

Oxygen pressure(Pa)	2.0×10^{-3}	5.0×10^{-3}	1.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}	3.0×10^{-2}
Packing density	0.91	0.89	0.87	0.84	0.76

由图 3-8 可知薄膜折射率随着氧分压的增大而降低，这可以归结为薄膜堆积密度的变化。由公式 (3-1) 可以得到薄膜的堆积密度 (见表 3-6)。薄膜的堆积密度和沉积粒子的能量关系密切，当氧分压升高时，因为与气体分子的碰

撞, 沉积粒子的平均自由程缩短, 动能减小。沉积粒子用于界面迁移的动能减小。通常, 沉积粒子较低的界面迁移能力会导致疏松多孔的结构。因此, 较高的氧分压导致了薄膜堆积密度的降低, 薄膜的折射率也随着氧分压的增大而降低。

沉积粒子的界面迁移能力随着氧分压的增大而降低, 高的界面迁移能力能够使较大晶粒生长。从表可以明显看出, 当氧分压由 $1.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 升高到 $3.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 时, 晶粒尺寸减小。当氧分压由 $2.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 升高到 $1.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 时, 根据 $m(111)$ 衍射峰计算的晶粒尺寸并没有随着氧分压的升高而减小, 这可能是因为随着氧分压的增大, 薄膜倾向于形成更多的单斜相结构。同时, 氧分压还会影响 ZrO_2 薄膜的化学计量比。亚化学计量比是造成吸收的主要原因, 较低的氧分压会有较多的吸收大的亚化学计量比组分生成, 而较高的氧分压会修复氧空位^[81]。因此, 由于氧不足导致 ZrO_2 薄膜的亚化学计量比是薄膜吸收不同的主要原因。化学计量比也会导致薄膜结构的变化。从表 3-5 可以看出, 较高的氧分压不利于四方相结构的生长, 这和文献中报道是一致的^[82]。当氧分压较低时, 薄膜倾向于生成较高的亚氧比结构, 可能薄膜中较多的氧空位有助于四方相的生长。另外, 薄膜中的压应力也有助于四方相的生成^[83], 压应力是薄膜处在一个被压缩的状态, 四方相有较小的摩尔体积, 所以在压缩状态下有利于生成更多的四方相结构。在氧分压为 $2.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 沉积的薄膜呈现较高的压应力, 相应地含有较多的四方相组分。压应力随着氧分压的增大而减小, 我们可以发现四方向的组分也相应地减小。

薄膜残余应力取决于薄膜的结构。随着氧分压的变化, ZrO_2 薄膜结构发生了相应的变化。因为 ZrO_2 薄膜是在同一温度下沉积的, 可以认为它们的热应力是相同的, 总的应力值不同是因为内应力的差别。从以上讨论可知薄膜堆积密度随氧分压的升高而减小, 许多实验结果表明高的堆积密度容易产生压应力^[84, 85], 残余应力变化与堆积密度变化相对应。从表 3-4 可以看出 $m(111)$ 峰随着氧分压的升高向右偏移, 晶面间距相应地减小。XRD 测量的为平行于膜面方向晶面的晶面间距, 平行于表面的压应力导致薄膜垂直方向膨胀和平行于膜面晶面的晶面间距升高。晶面间距的减小反映了压应力值降低, 因此, 晶面间距的变化和残余应力的变化一致, 应力的变化与结构的变化相对应。

3.5 氧分压对 SiO_2 薄膜残余应力的影响

3.5.1 样品制备

SiO_2 薄膜样品制备是在 ZZSX-800F 型箱式真空镀膜机中由电子束蒸发沉积进行的, 基底为 $\Phi 50 \text{mm} \times 5 \text{mm}$ 的 BK7 玻璃片。在沉积过程中基片温度为 300°C ; 沉积速率为 0.3nm/s ; 本底真空度为 $2.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$, 充氧后镀膜真空度分

别为 5.0×10^{-3} Pa, 1.0×10^{-2} Pa 和 2.0×10^{-2} Pa; 镀膜时用光电极值法对薄膜厚度进行监控, 控制波长 $\lambda=550\text{nm}$ 。

3.5.2 实验结果与分析

图 3-13 为不同氧分压制备的 SiO_2 薄膜的透射光谱, 可以发现随着氧分压的升高, 薄膜的透射率值不断增大。根据透射率光谱曲线可以拟合出薄膜色散曲线 (如图 3-14 所示)。由图 3-14 可知 SiO_2 薄膜的折射率随氧分压的增大而减小。

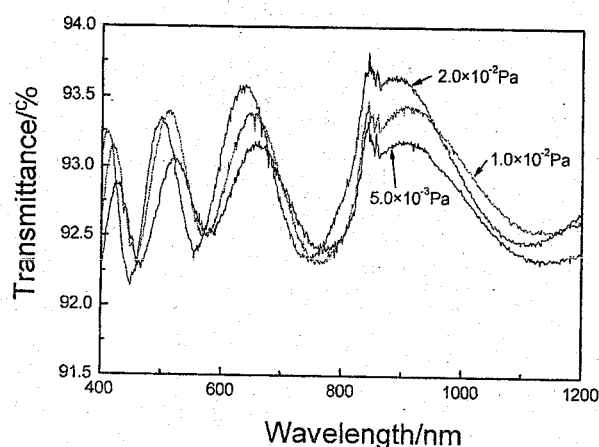


图 3-13 SiO_2 薄膜的透射光谱

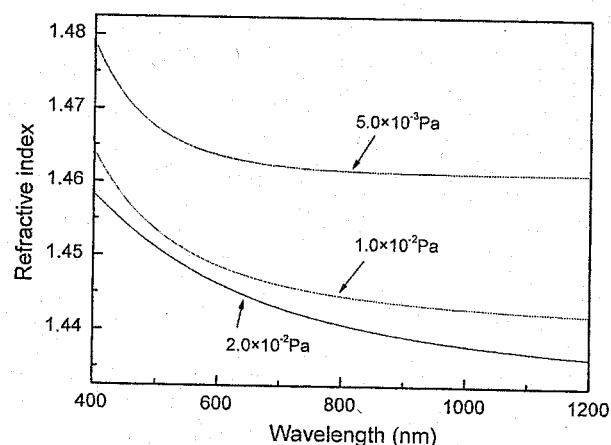
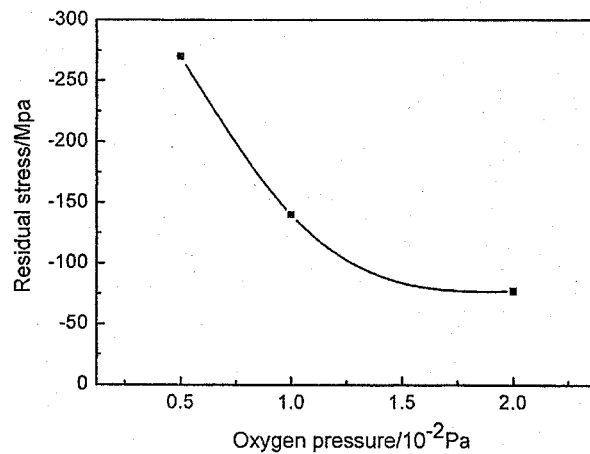


图 3-14 SiO_2 薄膜的色散曲线

SiO_2 薄膜的残余应力值如图 3-15 所示, 由图可知 SiO_2 薄膜在所考察的氧分压内均呈现压应力, 残余应力值在 5.0×10^{-3} Pa 时高达 270MPa, 随着氧分压的升高, 压应力值逐渐降低。当氧分压降低为 2.0×10^{-2} Pa 时, 压应力值仅为 -77MPa。

图 3-15 SiO_2 薄膜的残余应力

由 3.4.6 节中的讨论可知, 在高的氧分压下沉积粒子与残余气体碰撞机率较大, 沉积粒子动能损失较大, 容易形成较疏松的结构, 疏松结构有较低折射率。所以 SiO_2 薄膜的折射率随氧分压的增大而减小。残余应力与结构紧密相关, 残余应力的变化趋势与堆积密度的变化趋势相一致。

3.6 氧分压对 Al_2O_3 薄膜残余应力的影响

3.6.1 样品制备

Al_2O_3 薄膜样品制备是在 ZZSX-800F 型箱式真空镀膜机中由电子束蒸发沉积进行的, 基底为 $\Phi 50\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的 BK7 玻璃片。在沉积过程中基片温度为 300°C ; 沉积速率为 $0.4\text{--}0.5\text{nm/s}$; 本底真空度为 $2.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 充氧后镀膜真空度分别为 $5.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$, $1.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 和 $2.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$; 镀膜时用光电极值法对薄膜厚度进行监控, 控制波长 $\lambda=550\text{nm}$ 。

3.6.2 实验结果与分析

图 3-16 和图 3-17 分别为 Al_2O_3 薄膜的透射率光谱和色散曲线, 由图可以发现其色散曲线有交叉现象, 这可能主要是 Al_2O_3 薄膜的沉积速率没有控制好, 沉积速率的不稳定使薄膜在垂直膜面方向上折射率发生了变化。

图 3-18 为 Al_2O_3 薄膜的残余应力变化曲线, 我们可以发现 Al_2O_3 薄膜的残余应力均为较大的张应力, 其应力值随氧分压的变化波动较小。这可能是由于 Al_2O_3 薄膜的残余应力受氧分压影响较小, 同时还有沉积过程中沉积速率波动的因素。

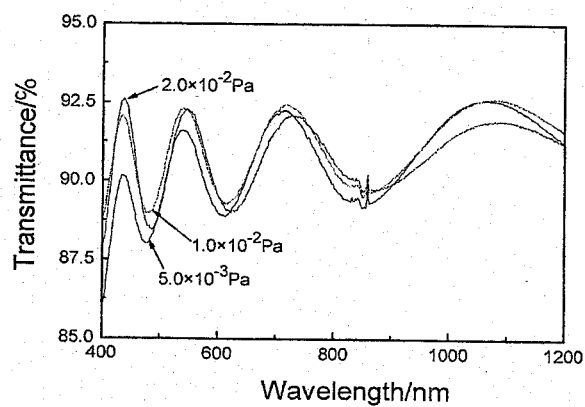


图 3-16 Al_2O_3 薄膜的透射光谱

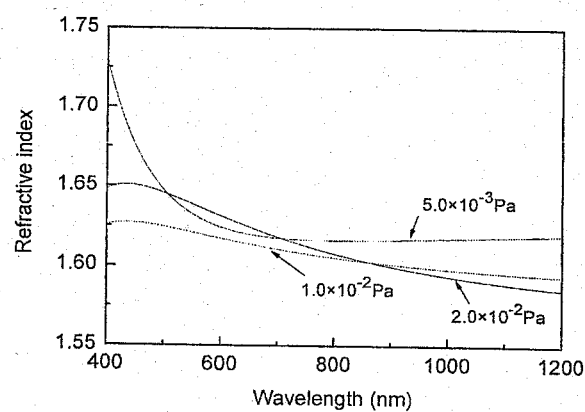


图 3-17 Al_2O_3 薄膜的色散曲线

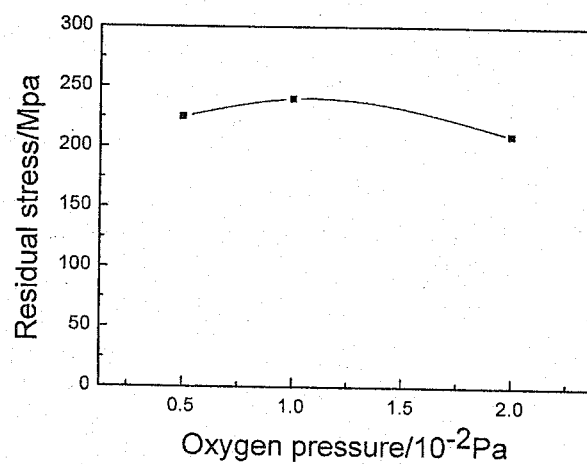


图 3-18 Al_2O_3 薄膜的残余应力

3.7 退火对 HfO_2 薄膜残余应力的影响

3.7.1 样品制备

HfO_2 薄膜样品制备是在 ZZSX-800F 型箱式真空镀膜机中由电子束蒸发沉积进行的, 基底为 $\Phi 50\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的 BK7 玻璃片。在沉积过程中基片温度为 300°C ; 沉积速率大约为 0.45nm/s ; 本底真空度为 $2.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 充氧后镀膜真空度为 $2.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$; 镀膜时用光电极值法对薄膜厚度进行监控, 控制波长 $\lambda=550\text{nm}$, 薄膜厚度约为 880nm 。 HfO_2 薄膜样品分别在 100 、 200 、 300 和 400°C 退火 2 小时, 升温速率约为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 退火后样品随炉自然冷却。

3.7.2 实验结果与分析

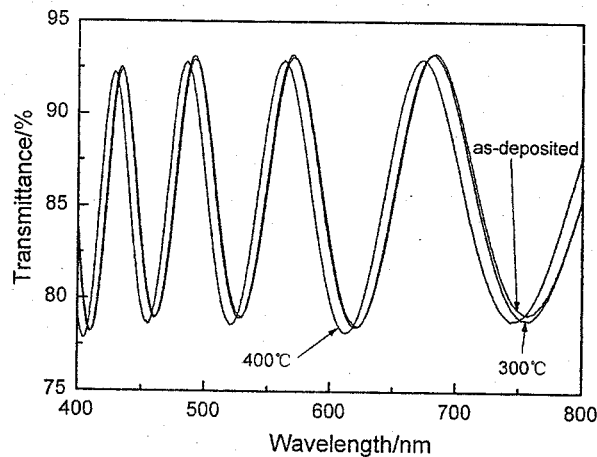


图 3-19 HfO_2 薄膜的透射率光谱

退火后样品的透射率光谱如图 3-19 所示, 在 100 、 200°C 退火后样品的透射率光谱与退火前差别不大, 说明较低的退火温度对 HfO_2 薄膜的光学性能影响很小。图 3-19 只给出了三条代表性的光谱曲线, 我们可以看出当退火温度升高到 300°C 时, 光谱向短波方向偏移, 当温度升高到 400°C 时, 光谱向短波方向偏移量增大。光谱向短波偏移表明光学厚度减小。样品的物理厚度可以用包络法拟合出来, 拟合结果如图 3-20 所示, 退火前薄膜的物理厚度约为 881nm , 经过 100 和 200°C 退火后, 样品物理厚度变化不大。退火温度升高到 300°C 时, 物理厚度明显减小。当退火温度进一步升高到 400°C , 物理厚度减小至 868nm 。

图 3-21 给出了不同温度退火后 HfO_2 薄膜的残余应力。退火前 HfO_2 薄膜的残余应力为 34.4MPa 的张应力, 较低的退火温度对残余应力影响不大。在较高的温度退火后, HfO_2 薄膜的残余应力随着退火温度的升高而增大。当退火温

度升高到 400℃时, 残余应力值达到 131.8MPa。

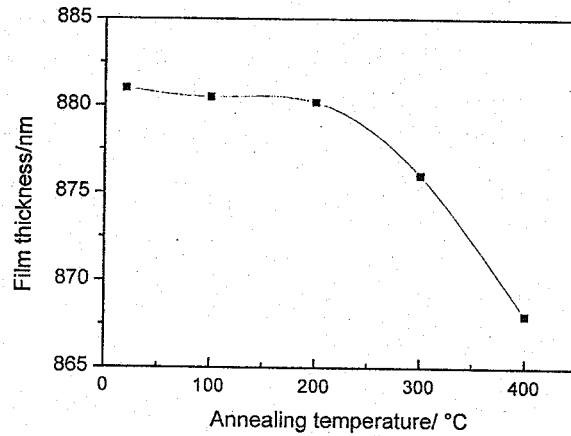


图 3-20 退火后样品的物理厚度

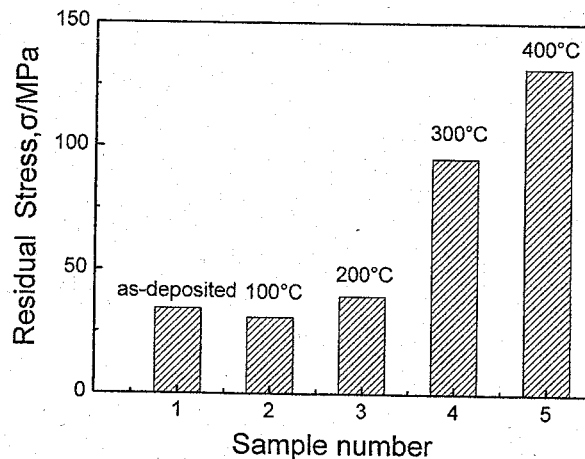


图 3-21 退火后样品的残余应力

退火后 HfO_2 薄膜的 XRD 图如图 3-22 所示。所有的样品均为单斜相结构, 且沿 $m(020)$ 晶向择优生长。在较低的温度退火后, 样品的 XRD 曲线几乎没有改变。当退火温度升高到 300℃时, 衍射峰的强度增加。当退火温度升高到 400℃时, 衍射峰强度继续增加。衍射峰强度增加意味着在较高温度退火后样品的晶粒长大。图 3-23 为衍射峰 $m(020)$ 的放大图, 我们可以明显发现衍射峰强度随退火温度增加而增强。表 3-7 列出了 $m(020)$ 衍射峰的一些特征参数。从表 3-7 可以看出较低的退火温度对 $m(020)$ 衍射峰的特征参数影响很小, 在较高的温度退火后, 衍射峰的强度随着退火温度的升高而增大, 相应的衍射峰半高宽减小, 晶粒尺寸长大。同时, $m(020)$ 衍射峰位向右偏移 (如图 3-23), 晶面间距减小。

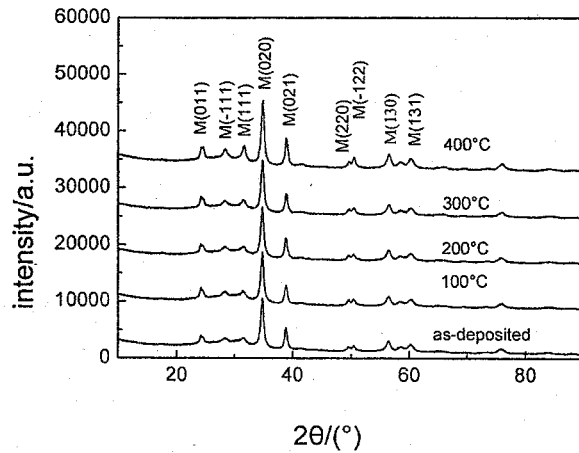


图 3-22 退火后样品的 XRD 图

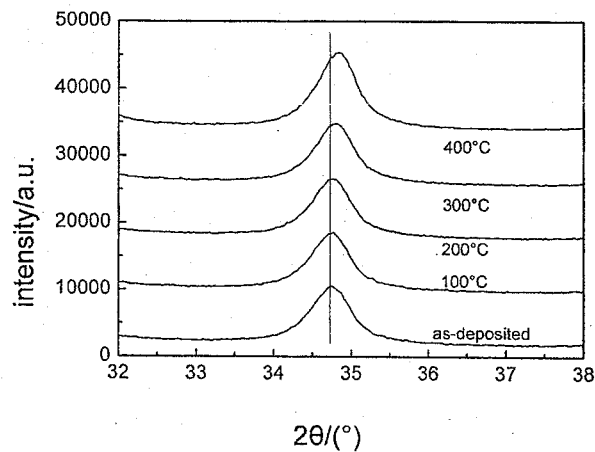


图 3-23 m(020) 衍射峰的放大图

HfO_2 薄膜是由许多微晶粒组成的, 内部有许多微缺陷和空位。退火过程可以使材料结构重组和再结晶。当退火温度较低时, 退火提供的能量主要用于材料初始结构修复, 没有充足的能量使晶粒长大。当较高温度的退火能够提供足够的能量时, 晶粒就会显著地长大。因此, 我们可以看到较低温度的退火对 HfO_2 薄膜的光谱、结构和残余应力影响很小, 而较高温度的退火对这些性能影响比较大。在较高的温度退火后, 晶粒尺寸长大, 晶界面积减小。晶界的变化能够导致应力的释放和产生。根据 Chaudhari 提出的模型, 晶粒边界一般具有疏松的结构, 而晶粒间的合并消除了晶粒边界。因此产生薄膜体积的横向收缩而导致张应力。从能量的角度来看, 在薄膜能量的变化中有两个主要贡献因素, 它们在晶粒生长过程中是很重要的, 一个是应变能, 另一个是晶粒边界能。在晶粒生长过程中, 晶粒边界能减小, 应变能增加, 晶粒边界能转化成应变能。当应变能和晶粒边界能之和最小时, 晶粒保持一特定尺寸不再生长。此时, 残余应力值可由公式 (3-3) 表示。

$$\sigma = \frac{E_f}{1-\nu_f} \alpha a \left(\frac{1}{d_0} - \frac{1}{d} \right) \quad (3-3)$$

式中 E_f 、 ν_f 分别是薄膜的杨氏弹性模量和泊松比， a 是正常位置的相邻原子间距， α 是一标准化距离参数，由此表示晶粒边界的宽度为 $(1+\alpha)a$ ，晶粒边界消除引起的横向长度收缩量为 αa ， d_0 和 d 分别是初始和最终的平均晶粒直径。由此可见，应力随晶粒直径的增大而增大。同时，退火降低了微缺陷和微孔，这也能使薄膜密实，有助于张应力的增大。微孔中吸附水的诱导应力一般为压应力，退火能够使吸附水减少，从而导致压应力的因素减小，这也能够使总的张应力增大^[86]。残余应力的产生机制是复杂的，退火过程中薄膜氧化、扩散、择优取向的改变及位错的移动等都有可能引起残余应力的变化。薄膜的密实化会使薄膜的物理厚度减小，这个分析结果与图 3-20 中的曲线一致。同时，结构的变化会导致薄膜折射率和光学厚度的变化，它造成退火后薄膜的透射率光谱曲线向短波漂移。

表 3-7 m(020) 衍射峰的特征参数

Annealing temperature	Peak position(°)	Intensity(a.u.)	Interplanar distance (nm)	FWHM(°)	Crystallite size (nm)
As deposited	34.7263	5587	0.2581	0.5440	15.3
100°C	34.7267	5483	0.2581	0.5144	16.2
200°C	34.7402	5520	0.2581	0.5144	16.2
300°C	34.7613	5711	0.2580	0.4513	18.5
400°C	34.7786	7374	0.2577	0.4252	19.9

在 x 射线衍射 $\theta-2\theta$ 模式的测量中，测量的是平行于膜面方向晶面的晶面间距，平行于表面的张应力导致薄膜垂直方向收缩和平行于膜面晶面的晶面间距减小。晶面间距的减小反映了张应力值增大，因此，晶面间距的变化和残余应力的变化一致，应力的变化与结构的变化相对应。

3.8 退火对 SiO₂ 薄膜残余应力的影响

3.8.1 样品制备

SiO₂ 薄膜样品制备是在 ZZSX-800F 型箱式真空镀膜机中由电子束蒸发沉积进行的，基底为 $\Phi 50\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的 BK7 玻璃片。在沉积过程中基片温度为 300°C；沉积速率大约为 0.75nm/s；本底真空度为 $2.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ ，充氧后镀膜真空

度为 $1.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$; 镀膜时用光电极值法对薄膜厚度进行监控, 控制波长 $\lambda = 550 \text{nm}$, 薄膜厚度约为 1130nm 。HfO₂ 薄膜样品分别在 100、200、300 和 400℃ 退火 2 小时, 升温速率约为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 退火后样品在退火炉中自然冷却。

3.8.2 实验结果与分析

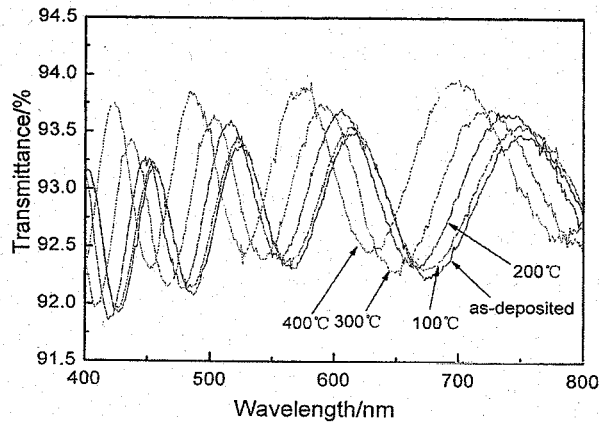


图 3-24 SiO₂ 薄膜的透射光谱

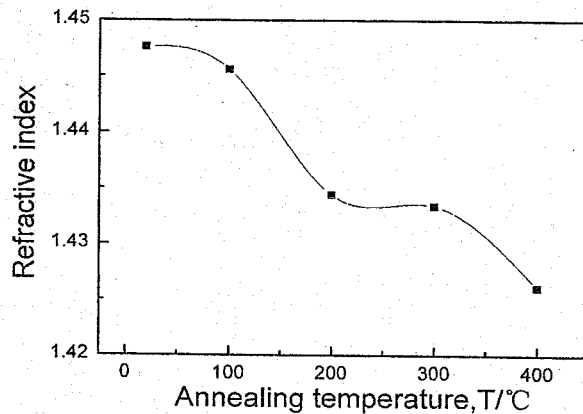


图 3-25 退火后 SiO₂ 薄膜的折射率

退火后 SiO₂ 薄膜样品的透过率如图 3-24 所示, 退火后样品的透过率随着退火温度的升高而增大, 透过率曲线逐渐向左偏移。透过率向左偏移表明随着退火温度的增加, 样品的光学厚度减小。根据透射率光谱拟合出薄膜在 550nm 处的折射率如图 3-25 所示, 可以看出随着退火温度的增加, SiO₂ 薄膜的折射率逐渐下降。

图 3-26 给出了 SiO₂ 薄膜样品退火后的残余应力, 退火前 SiO₂ 薄膜具有较高的压应力, 其值高达 187MPa 。随着退火温度的增加, 压应力值逐渐减小, 当退火温度增加到 300°C 时, 残余应力发展为张应力。当温度升高到 400°C 时,

薄膜的残余应力进一步增加到 33.5MPa。

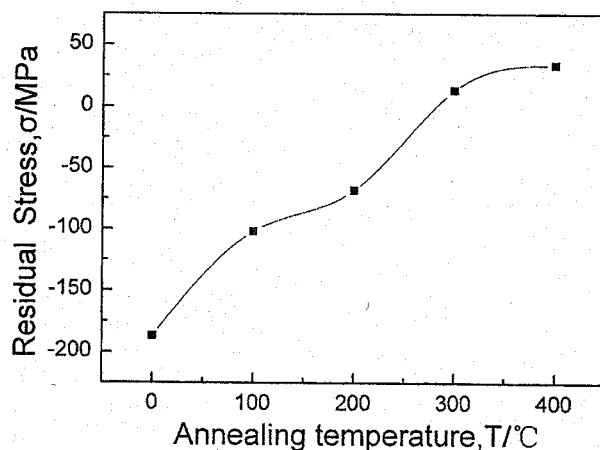


图 3-26 退火后 SiO₂ 薄膜残余应力

电子束蒸发的 SiO₂ 薄膜具有较疏松的结构,在其微孔中存在大量的吸附水,而水的折射率(1.3)比空气的折射率(1.0)较大,退火能够驱赶微孔中的吸附水,从而造成薄膜组件的折射率减小,光学厚度下降,退火温度越高,驱赶吸附水的能力越强,所以退火后薄膜的透射率曲线向左偏移,且偏移量随着退火温度的升高而增大。

从 3.7 节的讨论中我们可知薄膜中的吸附水会导致水诱导压应力,水分的赶出有利于薄膜向张应力发展。另外,退火导致缺陷和微孔的减少也有利于残余应力向张应力发展,所以薄膜的残余应力随着退火温度的增加压应力逐渐减小,并进一步发展为张应力。

3.9 氧分压对 TiO₂ 薄膜性能的影响

TiO₂ 是光学薄膜中常用的高折射率材料,不同的制备方法和后处理条件对薄膜的光学、结构、残余应力等性质有着重要的影响^[87,88,89,90],在本节中,我们在不同氧分压下制备了 TiO₂ 薄膜,对薄膜的光学、结构和力学性质进行了研究。

3.9.1 样品制备

TiO₂ 薄膜样品制备是在 ZZSX-800F 型箱式真空镀膜机中由电子束蒸发沉积进行的,基底为 Φ50mm×5mm 的 BK7 玻璃片。蒸发材料为颗粒状的 Ti₃O₅;在沉积过程中基片温度为 290℃;沉积速率为 0.33nm/s;本底真空度为 2.0×10⁻³Pa,充氧后镀膜真空度分别为 5.0×10⁻³ Pa、1.0×10⁻² Pa、2.0×10⁻² Pa、3.0×10⁻² Pa;镀膜时用光电极值法对薄膜厚度进行监控,控制波长 λ=550nm,

薄膜厚度约为 490nm。

3.9.2 氧分压对 TiO_2 薄膜光学性能的影响

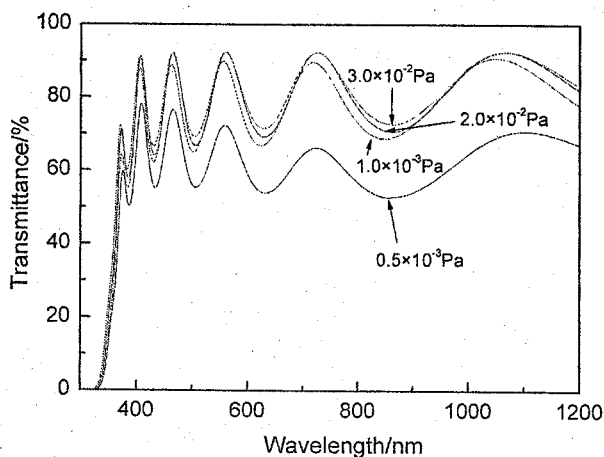


图 3-27 TiO_2 薄膜的透射率光谱

图 3-27 给出了在不同氧分压下制备的 TiO_2 薄膜透射率光谱曲线，我们可以明显地发现随着氧分压的升高，薄膜的透射率逐渐增加。图 3-28 给出了图 3-27 光谱曲线 320-360nm 透过率的局部放大图，从图中可以看出， TiO_2 薄膜在这个波段有一个截止波长，随着氧分压的升高，截止波长逐渐向短波移动。

利用包络法拟合得到的消光系数和色散曲线如图 3-29、图 3-30 所示。在 $5.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 沉积的 TiO_2 薄膜的消光系数是比较大的，随着氧分压的升高，消光系数逐渐减小，当氧分压升高到 $2.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 时，消光系数变得非常小，当氧分压进一步增加到 $3.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 时，消光系数几乎没有发生变化。图 3-30 的曲线表明随着氧分压从 $5.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 升高到 $3.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$ ， TiO_2 薄膜的折射率逐渐减小。

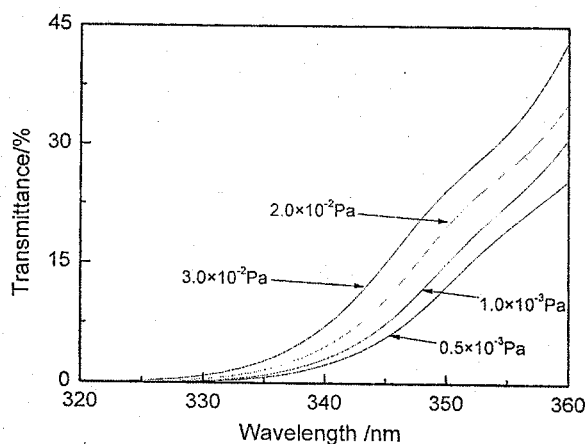


图 3-28 TiO_2 薄膜透射率光谱曲线局部放大图

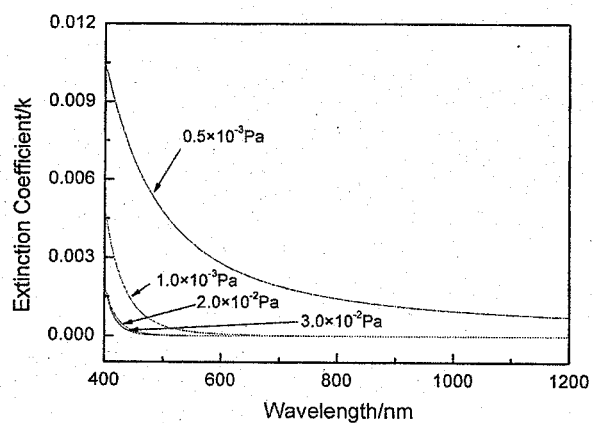


图 3-29 TiO_2 薄膜的消光系数

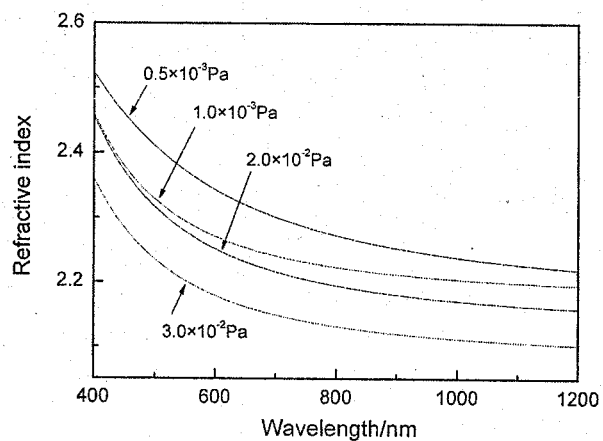


图 3-30 TiO_2 薄膜的色散曲线

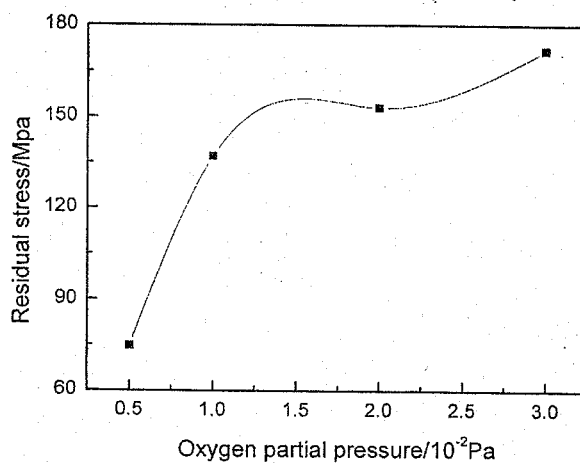


图 3-31 TiO_2 薄膜的残余应力与氧分压的关系曲线

3.9.3 氧分压对 TiO₂ 薄膜残余应力的影响

不同氧分压沉积的 TiO₂ 薄膜的残余应力值见图 3-31。所有样品的残余应力均表现为张应力,随着氧分压的升高,残余应力值逐渐增大。在 $5.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 沉积的 TiO₂ 薄膜残余应力值仅为 75MPa,当分压由 $5.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 升高到 $1.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 时,应力值急剧增大,然后随着氧分压的进一步升高缓慢增大。

3.9.4 氧分压对 TiO₂ 薄膜结构的影响

不同氧分压沉积的 TiO₂ 薄膜 XRD 图见图 3-32,所有样品的 XRD 曲线均没有衍射峰,表明所有 TiO₂ 薄膜的结构均为非晶态。

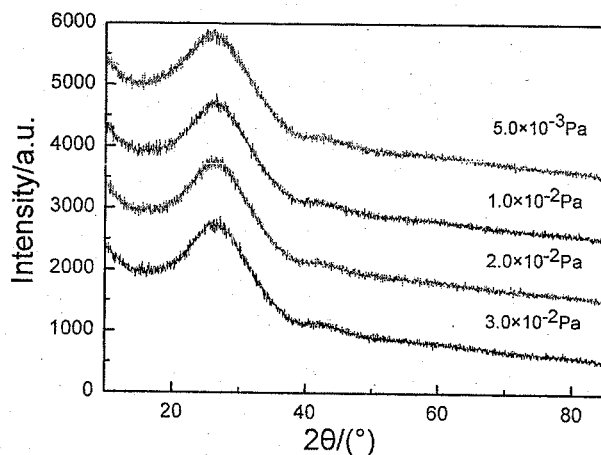


图 3-32 不同氧分压沉积的 TiO₂ 薄膜 XRD 图

3.9.5 分析与讨论

在较低的氧分压制备的 TiO₂ 薄膜有较低的透过率和较高的吸收。TiO₂ 薄膜在某些条件下很容易失氧而表现亚化学计量比状态。



氧的亚化学计量比是吸收的一个主要原因,当氧分压比较低时,环境中氧不足,容易形成较多高吸收的亚氧化物成分,而适量的氧可以修复氧空位^[81]。吸收系数和自由载流子浓度之间的关系可以由公式(3-5)表示^[91]。

$$a_f = \frac{Ne^2 \lambda_0^2}{8\epsilon_0 m^* \pi n c^3 \tau} \quad (3-5)$$

上式中 a_f 是吸收系数, N 为自由载流子的浓度, n 是折射率, m^* 为自由载流子的有效质量, λ_0 为吸收波长。公式(3-5)表明吸收系数和自由载流子浓度为正比例关系。因此, 由氧不足导致的 TiO_2 薄膜亚化学计量比是透射率不同的主要原因。在氧分压为 $5.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 时沉积的薄膜的透过率是比较低的, 这表明 TiO_2 薄膜有较多的氧空位, 随着氧分压的增加, 氧空位数量逐渐下降, 消光系数降低, 截止波长也相应地向短波方向移动。

表 3-8 不同氧分压制备的 TiO_2 薄膜的堆积密度

Oxygen partial pressure(Pa)	5.0×10^{-3}	1.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}	3.0×10^{-2}
Packing density	0.92	0.87	0.85	0.80

图 3-30 薄膜的色散曲线表明折射率随着氧分压的增加逐渐降低, 由 3.4.6 节的讨论可知, 这主要是薄膜堆积密度变化的结果, 折射率的变化与表 3-8 中堆积密度的变化是一致的。薄膜的堆积密度和沉积粒子的能量关系密切, 当氧分压升高时, 因为与气体分子的碰撞, 沉积粒子的平均自由程缩短, 动能减小。沉积粒子用于界面迁移的动能减小。通常, 沉积粒子较低的界面迁移能力会导致疏松多孔的结构。

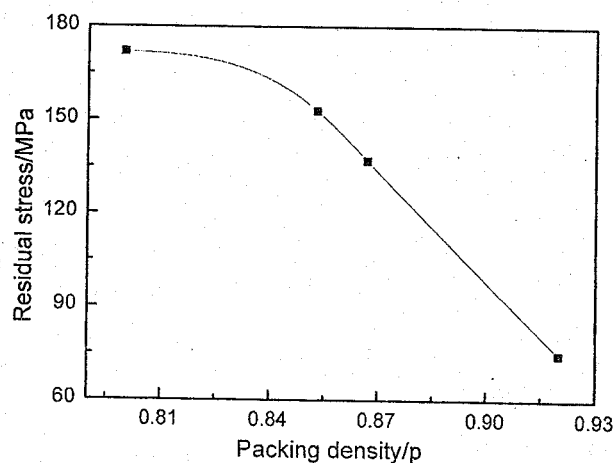


图 3-33 TiO_2 薄膜残余应力与堆积密度的关系曲线

由于所有 TiO_2 薄膜样品都是在同一温度下沉积的, 可以认为其热应力是相同的, 应力的差异主要在于内应力变化。薄膜残余应力是多种因素的综合结果, 要把各种因素量化是比较困难的。氧化会导致摩尔体积增大, 所以沉积粒子在生长表面的氧化会导致压应力^[92]。疏松多孔的薄膜从真空室到大气中会吸收水分, 微孔中 OH^- 偶极子的排斥作用会产生压应力^[93], 偶极子之间互相作用力的

大小与微孔尺寸成反比例关系,因此,在疏松的薄膜中水诱导应力较小。疏松薄膜中的张应力可能起源于微孔表面原子和其邻近原子之间距离的增大(原子之间的引力可以使薄膜产生张应力)^[94]。由 3.4.6 节的讨论中可知堆积密度和残余应力关系密切,图 3-33 给出了堆积密度和残余应力的关系曲线,我们发现残余应力和堆积密度的变化趋势相一致。随着氧分压的升高和堆积密度的降低,造成压应力因素(例如吸附水的偶极子)的影响随着孔隙率的增大逐渐降低,同时原子间的引力随着微孔数目的增多逐渐增大。造成压应力因素的影响降低而造成张应力因素影响逐渐增加,所以薄膜的残余张应力随着氧分压的增加逐渐增大。

沉积粒子结晶需要足够的能量和表面迁移率,所有薄膜样品均为非晶态说明沉积粒子还没有足够的能量突破势垒按晶态生长。

3.10 退火对 TiO_2 薄膜性能的影响

3.10.1 样品制备

样品的沉积工艺如 3.9.1 节所述,选择沉积氧分压为 $5.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 、 $3.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 的三组样品进行退火实验。 TiO_2 薄膜样品分别在 100、200 和 300℃ 退火 7 小时,升温速率约为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,退火后样品在退火炉中自然冷却。

3.10.2 退火对 TiO_2 薄膜光学性质的影响

从图 3-34(a)可以看出,在氧分压为 $5.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 制备的 TiO_2 薄膜的透过率在退火前是比较低的,随着退火温度的增加,其透射率逐渐升高,但 300℃ 退火和 200℃ 退火效果差别不大。图 3-34(b)表明在氧分压为 $1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 制备的 TiO_2 薄膜的透过率在退火后小幅度增加,且随退火温度的升高增加幅度略有增大。图 3-34(c)表明在氧分压为 $3.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 制备的 TiO_2 薄膜的透过率在 100℃ 退火后透过率略有降低,在 200℃ 退火后透过率大幅下降,但 300℃ 退火后透过率又大幅度增加。

3.10.3 退火对 TiO_2 薄膜残余应力的影响

三组氧分压 TiO_2 薄膜样品退火后残余应力的演变见图 3-35。在氧分压为 $5.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 制备的 TiO_2 薄膜的残余应力在 100℃ 退火后有所降低,然后其应力值随着退火温度的升高逐渐增大。在氧分压为 $1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 和 $3.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 制备的 TiO_2 薄膜的残余应力随着退火温度的升高逐渐增大,其中在氧分压为 $3.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 制备的 TiO_2 薄膜的残余应力变化幅度较小。

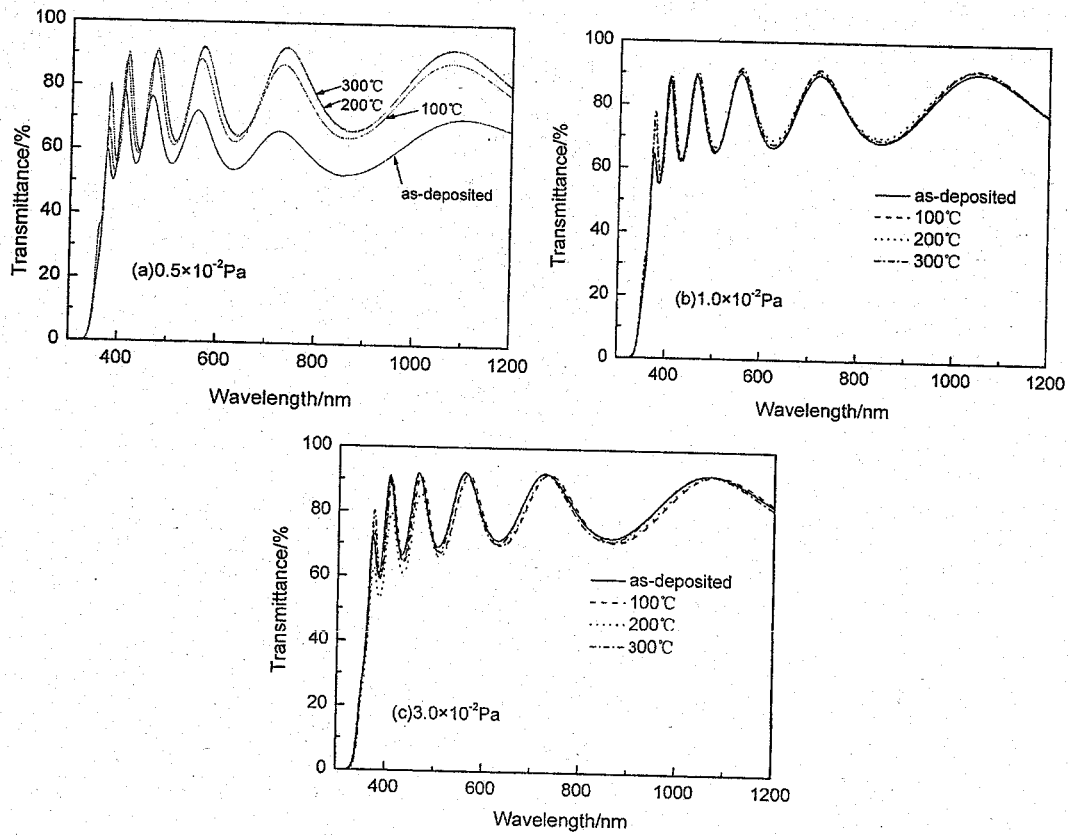


图 3-34 TiO_2 薄膜退火光谱曲线

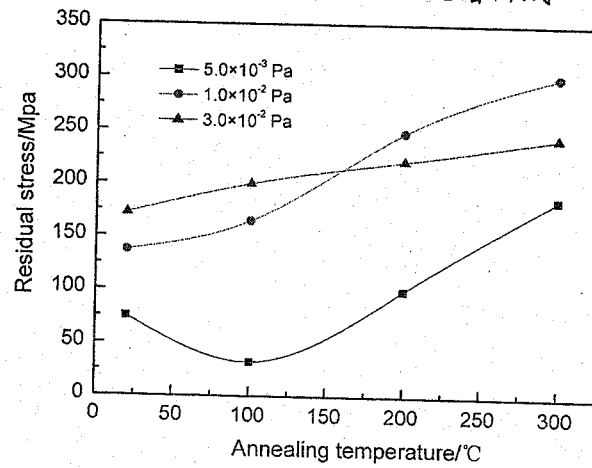


图 3-35 退火后 TiO_2 薄膜的残余应力

3.10.4 退火对 TiO_2 薄膜结构的影响

图 3-36 为 TiO_2 薄膜的 XRD 曲线与退火温度关系图，我们可以发现所有

薄膜样品在退火前均为非晶态。在氧分压为 5.0×10^{-3} Pa 制备的 TiO_2 薄膜经 200°C 退火后开始结晶, 表现为锐钛矿结构, 并沿 $\text{An}(101)$ 晶向择优生长, 但是 300°C 退火后 XRD 曲线变化不大。在氧分压为 1.0×10^{-2} Pa 制备的 TiO_2 薄膜也是经 200°C 退火后开始结晶, 除了 $\text{An}(101)$ 峰强度较大外, $\text{An}(004)$ 和 $\text{An}(105)$ 衍射峰也有较高强度, 同样, 退火温度升高到 300°C 后 XRD 曲线变化不大。在氧分压为 3.0×10^{-2} Pa 制备的 TiO_2 薄膜经 300°C 退火后才开始结晶, 仍然为锐钛矿结构, 但不同的是 $\text{An}(004)$ 衍射峰的强度超过了衍射峰 $\text{An}(101)$ 的强度。

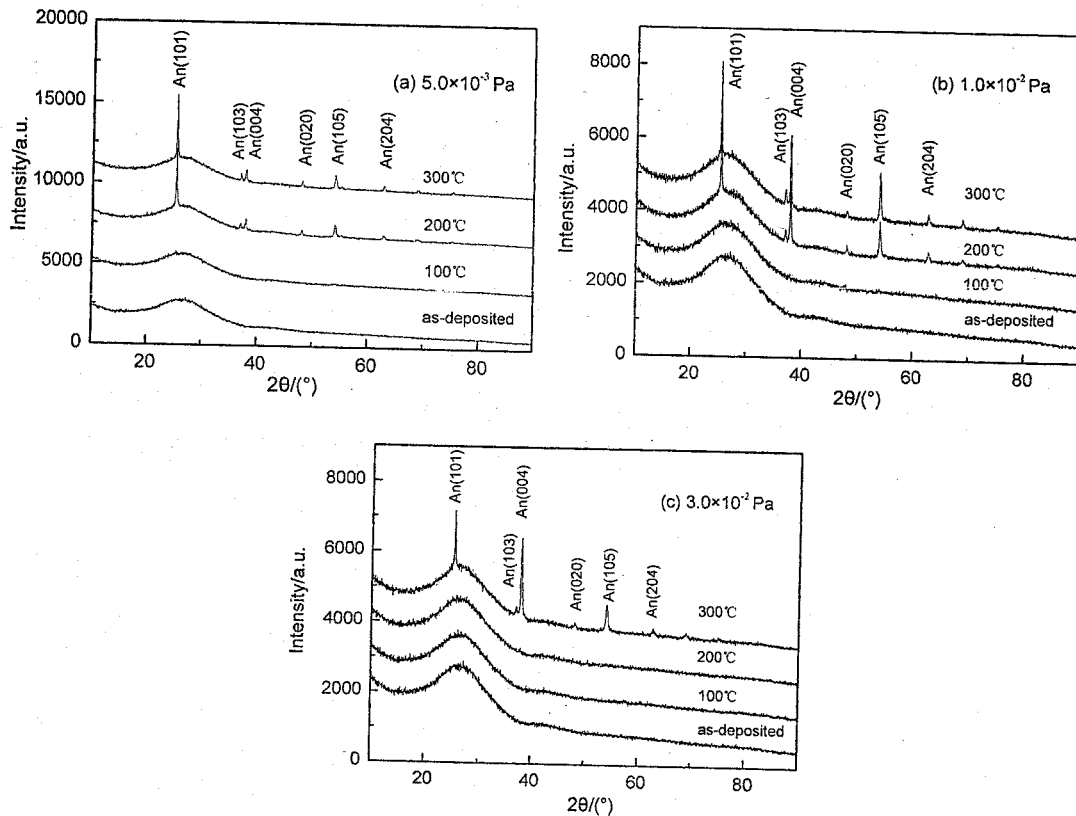


图 3-36 TiO_2 薄膜退火后的 XRD 图

3.10.5 分析与讨论

TiO_2 薄膜在某些环境下会失氧, 在某些条件下会重新氧化。因为沉积环境氧不足, 在氧分压为 5.0×10^{-3} Pa 制备的 TiO_2 薄膜失氧比较严重, 失氧导致吸收较大的亚化学计量比组分较多, 所以室温沉积的薄膜吸收较大, 透过率较低。在空气环境中退火能够修复氧空位, 由于吸收减少其透过率增加, 经过 7 个小时的退火, 大部分氧空位在 200°C 退火后获得修复, 所以 300°C 退火相比 200°C 退火透射率光谱变化不大。在氧分压为 1.0×10^{-2} Pa 制备的 TiO_2 薄膜的透过率在

退火后小幅度增加,这是因为其本来的氧空位就较少,退火修复了少量氧空位,使吸收略有减小。在氧分压为 3.0×10^{-2} Pa 制备的 TiO_2 薄膜退火前透射率较高, 100°C 退火后透过率略有降低,在 200°C 退火后透过率大幅下降,但 300°C 退火后透过率又大幅度增加。这主要是沉积环境中充足的氧气, TiO_2 薄膜中基本没有氧空位,这时候较低的温度退火反而会使薄膜失氧,吸收增加,透过率降低。较高的温度退火又可以让薄膜重新获得氧,这和文献报道中的结果是一致的^[95]。

氧化造成材料的摩尔体积增大,能够导致薄膜内部产生压应力。同时,退火引起的缺陷消除、晶界面积减小等因素能够使残余应力向张应力发展。在氧分压为 5.0×10^{-3} Pa 制备的 TiO_2 薄膜失氧比较严重,经过 100°C 退火后获得大量氧,这时候因为氧化造成的压应力因素起主要作用,所以 TiO_2 在 100°C 退火后残余张应力有所减小,随着退火温度的进一步升高,氧化对残余应力的影响成为次要因素,残余应力逐渐增大。

在不同的氧分压下制备的薄膜的氧空位等缺陷和致密度都不相同,氧空位和微孔会影响原子的迁移和扩散能力,同时,退火时的氧化也会对薄膜的结构造成影响,所以初始结构的不同对退火后薄膜结构的演变有重要影响。我们从图 3-55 可以看到不同氧分下制备的 TiO_2 薄膜退火后结构演变不同,随着氧分压的升高择优取向由 $\text{An}(101)$ 逐渐向 $\text{An}(004)$ 发展,微孔阻碍了原子的迁移和扩散,所以微孔较多的在氧分压为 3.0×10^{-2} Pa 制备的 TiO_2 薄膜直到 300°C 才开始结晶。

3.11 本章小结

本章主要研究了沉积工艺和退火工艺对几种单层薄膜残余应力的影响,并从结构上分析了应力演变的机理。得到了如下结论:

(1) BK7 和熔石英两种基底上的 HfO_2 薄膜残余应力均为张应力,应力值随沉积温度的升高先增大后减小。应力变化与其结构演变之间关系密切。两种不同基底的应力主要产生机制不同,基底性能的差异是这一结果的内在原因。 HfO_2 薄膜的残余应力随膜厚的增大而减小,当厚度增加到一定值后,应力值趋于稳定,这也与结构随厚度的变化相对应。

(2) 在较低的氧分压制备的 ZrO_2 薄膜表现为压应力,随着氧分压的升高,压应力值逐渐减小,并最终发展为张应力。 SiO_2 残余应力均为压应力,应力值随着氧分压的增大逐渐减小。 Al_2O_3 应力值随氧分压的变化波动不大。薄膜应力的演变和结构变化相对应,随着薄膜堆积密度的减小,产生张应力的因素增强,应力向张应力方向发展。

(3) HfO_2 薄膜低温退火后,应力变化很小,在较高的温度退火后,应力随着退火温度的升高而增大,退火引起的晶粒生长、缺陷减少和吸附水减少等因素

都有助于张应力的增大。 SiO_2 薄膜随着退火温度的增加, 压应力值逐渐减小并发展为张应力。这主要是因为退火赶出了薄膜中的一些吸附水, 水诱导压应力较小, 缺陷和微孔的减少也有利于残余应力向张应力发展。

(4) TiO_2 薄膜应力均为张应力, 应力值随着氧分压的升高而增大, 应力变化与堆积密度变化相对应。不同氧分压制备的样品退火后其残余应力和结构变化也不一样, 这可能主要是不同的氧分压下制备的薄膜的致密度和氧空位等缺陷不同造成的。

(5) 应力和结构之间相互联系, 一方面结构决定应力, 薄膜堆积密度与薄膜应力关系密切, 堆积密度的变化会导致吸附水量和微孔表面原子之间作用力的变化, 吸附水中 OH^- 偶极子的排斥作用会产生压应力, 微孔表面原子之间的引力会产生张应力。一般较大的堆积密度会表现压应力, 疏松结构的薄膜会表现张应力。但这也是相对的, 薄膜应力还受氧化、晶相转变、晶粒生长、基底性质等多种因素的影响, 薄膜最终应力是多种因素综合影响的结果。另一方面, 残余应力也会反过来影响薄膜结构。薄膜结构最终由沉积工艺和后处理条件决定, 所以可以选择合适的工艺参数和后处理条件来改变薄膜结构, 从而达到调控薄膜应力的目的。

4 多层膜应力的实验研究

4.1 引言

周期性多层膜结构由于其独特的光学、磁学、电学及力学等性质而被广泛应用于不同的技术领域^[96, 97], 在薄膜生长及界面形成等方面的研究中引起了广泛关注。在多层膜的应用中, 残余应力是一个必须考虑而且需要最终控制的参数。如 1.3.1 节所述, 在多层薄膜残余应力的研究中已经有许多人做了大量的工作, 对于由不同材料组成的多层膜来说, 由于各膜层具有不同的弹性性质和热性质, 相互之间的界面作用力非常复杂, 目前报道的都是对特定膜层结构和特定材料的多层膜残余应力发展规律^[98, 99], 还没有较普遍的解决方法, 另外, 对多层膜应力的研究主要集中的金属组合多层膜, 对于介质膜的研究还不多见。由于良好的光学和机械性质及较高的抗激光诱导损伤阈值, $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜被广泛用于光学薄膜^[100, 101], 本章研究了两种材料的组合厚度比率、沉积氧分压和退火工艺对 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜残余应力的影响, 探讨了应力的调控方法。

4.2 材料厚度比率对 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜应力的影响

由第三章对单层膜的研究可知 HfO_2 和 SiO_2 膜层分别表现出张应力和压应力, 所以我们有可能通过调节它们的在多层膜中的厚度比来调节多层膜的应力值。

4.2.1 样品制备

$\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 薄膜样品制备是在 ZZSX-800F 型箱式真空镀膜机中由电子束蒸发沉积进行的, 基底为 $\Phi 50\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的 BK7 玻璃片。在沉积过程中基片温度为 290°C ; HfO_2 和 SiO_2 沉积速率分别大约为 0.45nm/s 和 0.75nm/s , 本底真空度为 $2.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 沉积 HfO_2 膜层时氧分压为 $2.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$, 沉积 SiO_2 膜层时氧分压调整为 $1.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$; 选择的膜系分别为 $(\text{H3L})^6$ 、 $\text{H3L}(\text{H2L})^5$ 、 $(\text{HL})^6$ 和 $(3\text{HL})^6$; 镀膜时用光电极值法对薄膜厚度进行监控, 控制波长 $\lambda=550\text{nm}$ 。

4.2.2 实验结果与分析

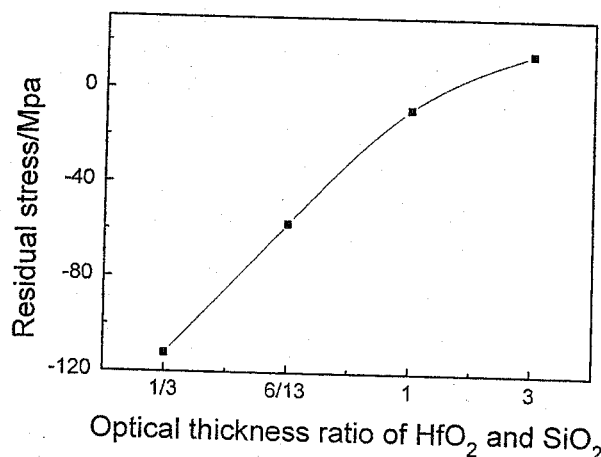


图 4-1 残余应力与两种材料光学厚度比率的关系

图 4-1 为多层膜的残余应力随 HfO₂ 和 SiO₂ 光学厚度比率变化曲线, 当 HfO₂ 和 SiO₂ 光学厚度比率为 1:3 时, 多层膜的残余应力为较大的压应力, 随着光学厚度比率的增加, 压应力值逐渐减小, 当光学厚度比率增加到 3:1 时, 残余应力发展为张应力。

多层膜的应力值由膜层内应力和界面应力两部分组成。对于一个由材料 A 和材料 B 交替组成的周期性多层膜, 假设每个周期内材料 A 和材料 B 的厚度分别为 d_A 和 d_B , 膜层内的应力分别为 σ_A 和 σ_B , 多层膜总的残余应力可以用下式表示^[102]:

$$\sigma = \left(\frac{d_A}{\lambda} \sigma_A + \frac{d_B}{\lambda} \sigma_B \right) + \frac{N}{d_f} f_{AB} \quad (4-1)$$

式中 λ 是一个重复周期的薄膜厚度, N 是界面数, f_{AB} 是界面应力, d_f 为多层膜的总厚度。式子的第一项为各个膜层的平均应力, 第二项为平均界面应力。由第三章中的结果可知 HfO₂ 和 SiO₂ 膜层分别表现出张应力和压应力, 所以就可以通过调节 d_A 和 d_B 的比例关系对总的应力进行调控。随着光学厚度比率的增大, 表现为张应力的 HfO₂ 膜层在整个多层膜中的影响力增大, 所以多层膜总的残余应力逐渐向张应力方向发展。

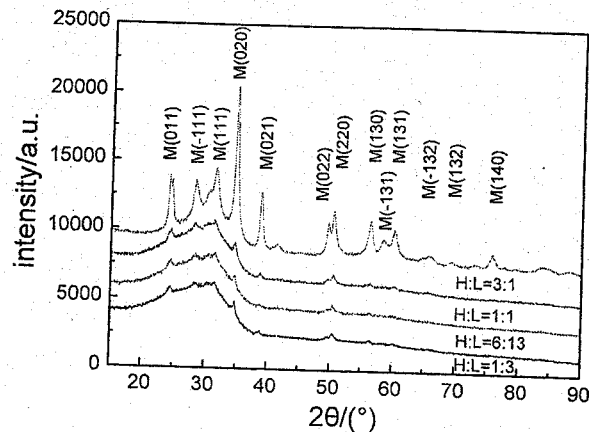


图 4-2 不同光学厚度比率多层膜的 XRD 图

表 4-1 不同厚度比率 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜 $m(020)$ 晶向的晶面间距和晶粒尺寸

Optical thickness ratio of HfO_2 to SiO_2	Diffraction peak(degree)	Interplanar distance (nm)	Crystallite size (nm)
1:3	34.701	0.2583	18
6:13	34.721	0.2582	18
1:1	34.695	0.2584	18
3:1	34.745	0.2580	20

不同光学厚度比率的 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜的 XRD 测试结果见图 4-2, 所有薄膜样品中 HfO_2 膜层均为单斜相结构, SiO_2 膜层均为非晶结构, 光学厚度比率为 3:1 的多层膜衍射峰强度比其它样品衍射峰强度大很多, 且表现出强烈的 $m(020)$ 择优取向。根据 XRD 图谱 $m(020)$ 衍射峰计算出的晶面间距和晶粒尺寸见表 4-1。由图 4-2 和表 4-1 可以看出光学厚度比率为 1:3、6:13 和 1:1 的 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜结构相近, 当光学厚度比率增加到 3:1 时, 晶面间距下降, 晶粒尺寸增大。这可能主要是因为多层膜一个重复周期中 HfO_2 膜层的厚度发生了改变, 光学厚度比率为 1:3、6:13 和 1:1 的 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜中一个重复周期中 HfO_2 膜层的光学厚度为一个 $1/4$ 波长, 而光学厚度比率为 3:1 的多层膜一个重复周期中 HfO_2 膜层的光学厚度为 3 个 $1/4$ 波长, 厚度的不同会导致 HfO_2 膜层结构的不同, HfO_2 膜层生长在非晶 SiO_2 膜层上, 在膜层生长的起始阶段受 SiO_2 影响不容易结晶, 随着 HfO_2 膜层厚度的增加, SiO_2 膜层的影响逐渐减小, 有利于晶粒长大。平行于膜面的压应力造成薄膜垂直方向膨胀, 平行于膜面方向晶面的晶面间距增大。因此, 随着光学厚度比率的增加, 晶面间距的减小意味着压应力的减小。对于光学厚度比率为 1:1 的多层膜结构变化不符合此

规律,这可能是因为宏观应力和微观应力之间的关系是比较复杂的,有时候会在一个晶面方向上出现微观应变和宏观应力的不一致。

由以上讨论可知,调节两种材料的厚度比率可以调节 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜的应力,这意味着可以选择合适的膜系来减小多层膜的应力。

对应力较大(H3L)⁶多层膜的应力进行时效跟踪,其结果如图 4-3 所示。多层膜的应力在最初几天变化较大,15 天后应力值由 -104.4MPa 减小到了 -57.8MPa,然后其应力值随着时间的变化缓慢减小,一个月后基本趋于稳定值。这主要是残余应力在空气中的气体和水分的缓慢释放的结果。

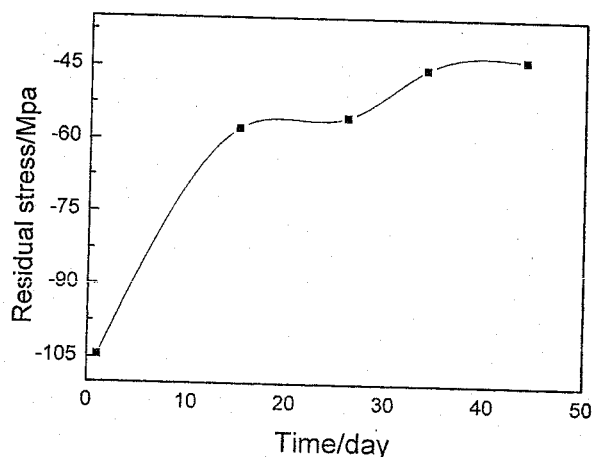


图 4-3 (H3L)⁶ 多层膜应力随时间的变化

4.3 SiO_2 沉积氧分压对 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜应力的影响

HfO_2 和 SiO_2 薄膜分别呈现出张应力和压应力,且 SiO_2 薄膜的应力值对氧分压比较敏感,所以我们有可能通过调节 SiO_2 的氧分压对多层膜总的残余应力进行调控。本节在通过调节 SiO_2 膜层的氧分压,研究了 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜残余应力的变化,同时讨论了 SiO_2 氧分压的变化对多层膜光学性质、损伤阈值和结构的影响。

4.3.1 样品制备

$\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 薄膜样品制备是在 ZZSX-800F 型箱式真空镀膜机中由电子束蒸发沉积进行的,基底为 $\Phi 50\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的 BK7 玻璃片。在沉积过程中基片温度为 290°C ; HfO_2 和 SiO_2 沉积速率分别大约为 0.45nm/s 和 0.75nm/s ,本底真空度为 $2.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$,沉积 HfO_2 膜层时氧分压固定为 $2.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$,选择沉积 SiO_2 膜层时氧分压分别为 $0.5 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 、 $1.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 和 $2.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$;膜系为(HL)¹²;镀膜时用光电极值法对薄膜厚度进行监控,控制波长 $\lambda=550\text{nm}$ 。

4.3.2 实验结果与分析

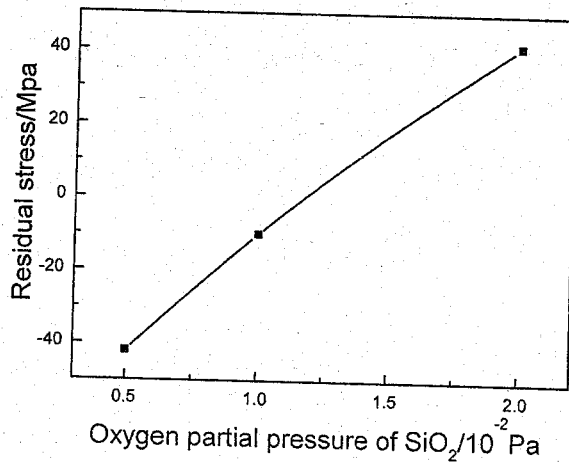


图 4-4 残余应力随 SiO₂ 沉积氧分压的变化曲线

图 4-4 所示为 HfO₂/SiO₂ 多层膜的残余应力随 SiO₂ 膜层沉积氧分压的变化曲线。从该曲线可以看出, 多层膜的残余应力随着 SiO₂ 膜层氧分压的升高应力逐渐较小并发展为张应力。当 SiO₂ 膜层氧分压为 0.5×10^{-2} Pa 时, 多层膜为 42MPa 的压应力, 当 SiO₂ 膜层氧分压增加到 1.0×10^{-2} Pa 时, 残余应力减小到 10MPa, 其性质仍为压应力, 当 SiO₂ 膜层氧分压进一步升高到 2.0×10^{-2} Pa 时, 残余应力发展为张应力。SiO₂ 沉积氧分压大约为 1.2×10^{-2} Pa 时, HfO₂/SiO₂ 多层膜残余应力趋近于零值。这主要是 SiO₂ 膜层内的应力随氧分压的变化改变了多层膜的应力值。

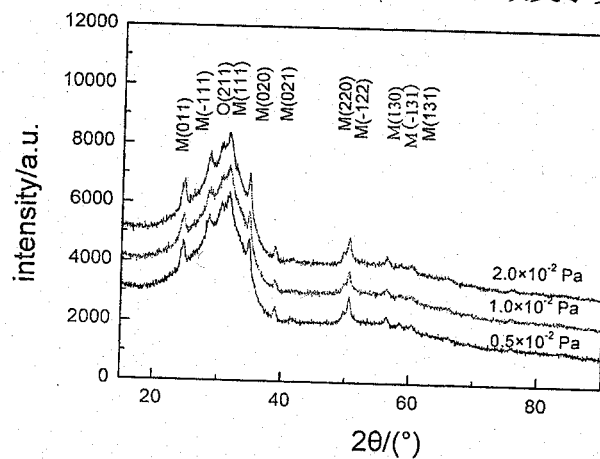


图 4-5 不同 SiO₂ 沉积氧分压制备的多层膜的 XRD 图

不同 SiO₂ 膜层沉积氧分压制备的多层膜的结构见图 4-5, 在所有的样品中 SiO₂ 膜层均为非晶结构, HfO₂ 膜层表现单斜相和正交相结构共存。根据 m(020)

衍射峰计算出的晶面间距和晶粒尺寸列于表 4-2 中。综合图 4-5 和表 4-2 中数据, 我们可知随着 SiO_2 膜层沉积氧分压的增大, $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜的结构整体上变化不大, 当 SiO_2 膜层沉积氧分压增大到 $2.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 时, 其晶面间距有所减小。而晶面间距的变化意味着膜层间的应力发生了变化, 这可能是因为 SiO_2 膜层沉积时氧分压的改变导致了膜层间的界面应力发生了变化, 界面应力会作用于 HfO_2 膜层从而影响膜层的结构。

表 4-2 不同 SiO_2 沉积氧分压制备的多层膜的晶面间距和晶粒尺寸

Deposition pressure of $\text{SiO}_2(\text{Pa})$	Diffraction peak(degree)	Interplanar distance(nm)	Crystallite size(nm)
0.5×10^{-2}	34.739	0.2580	16
1.0×10^{-2}	34.742	0.2580	16
2.0×10^{-2}	34.693	0.2584	17

通过调节 SiO_2 沉积氧分压有效地调控了 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜的应力值, 在调节应力值的同时也不能牺牲多层膜的其它主要性质。图 4-6 给出了在不同 SiO_2 沉积氧分压下制备的 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜的透过率光谱曲线, 随着 SiO_2 沉积氧分压的增大, 透过率光谱中的反射带轻微向右偏移, 在反射带内的反射率变化不大。所以调节 SiO_2 沉积氧分压对光学性质的影响还是可以接受的。对不同 SiO_2 沉积氧分压下制备的 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜进行了损伤阈值测试, 其结果见图 4-7, SiO_2 沉积氧分压的改变对损伤阈值的影响也比较小。

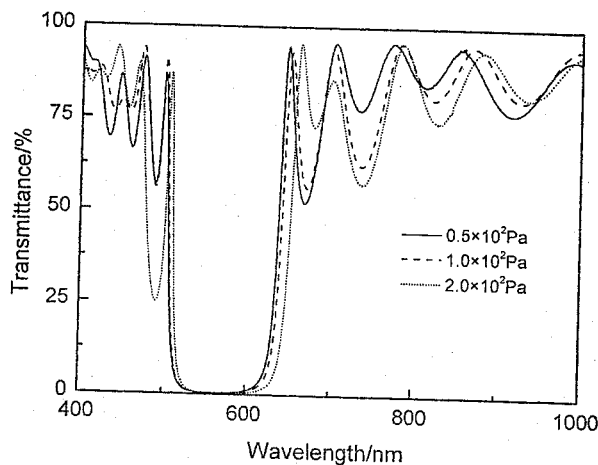


图 4-6 不同 SiO_2 沉积氧分压制备的多层膜的透过率光谱曲线

从以上讨论可以看出, 通过调节 SiO_2 沉积氧分压有效地调控了 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜的残余应力值, 同时对于薄膜的光学和损伤阈值等重要性质影响不大。

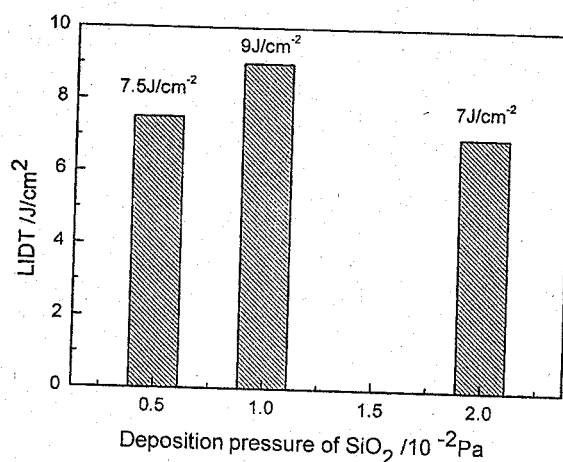


图 4-7 不同 SiO₂ 沉积氧分压制备的多层膜的损伤阈值

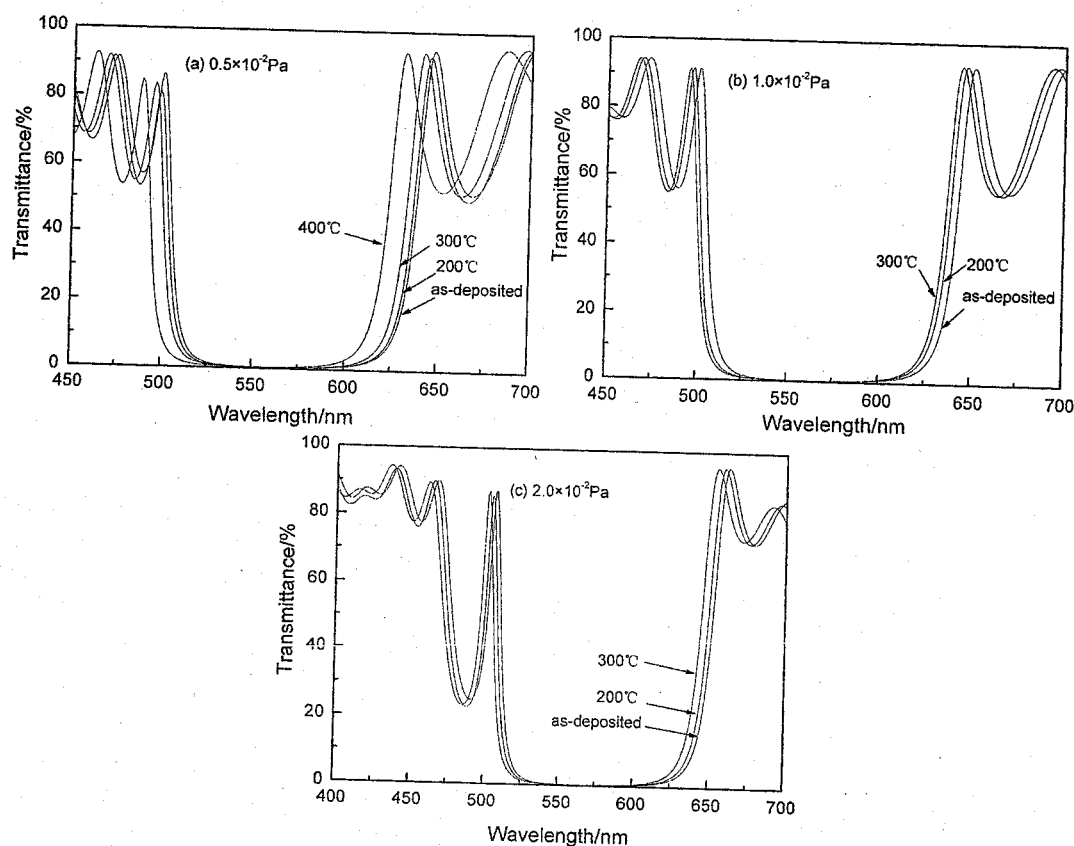
4.4 退火对 HfO₂/SiO₂ 多层膜残余应力的影响

4.4.1 样品制备

样品的制备如 4.3.1 节所述，薄膜样品分别在 200、300 和 400℃退火 2 小时，升温速率约为 10℃/min，退火后样品在随炉自然冷却。

4.4.2 实验结果与分析

图 4-8 所示为 HfO₂/SiO₂ 薄膜的退火光谱曲线，可以发现所有样品的透过率光谱曲线均随着退火温度的增加向左偏移，其中在 SiO₂ 沉积氧分压为 1.0×10^{-2} Pa 和 2.0×10^{-2} Pa 制备的薄膜经 400℃退火后发生严重破裂，无法获得透射率光谱曲线。由第三章对 HfO₂ 和 SiO₂ 单层膜退火的研究可知，低温退火对 HfO₂ 薄膜的性能影响较小，而对 SiO₂ 薄膜的性能影响较大，所以我们认为低温退火造成的样品透过率光谱的偏移主要是 SiO₂ 膜层折射率发生了改变，而高温退火的光谱偏移是由 HfO₂ 膜层和 SiO₂ 膜层的折射率改变综合影响的结果。

图 4-8 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 薄膜的退火光谱曲线

样品退火后的结构见图 4-9, 可以发现所有样品在退火前没有明显的择优取向, 衍射峰 $m(011)$ 、 $m(-110)$ 、 $m(111)$ 和 $m(-122)$ 的强度相差不大。200°C 退火后其 XRD 曲线基本没有发生变化, 当退火温度升高到 300°C 时, 所有的衍射峰强度都有所升高, $m(111)$ 晶向发展为择优取向。退火温度进一步升高到 400°C 后, 衍射峰强度大幅度增大。现在以在氧分压为 $0.5 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 制备的薄膜样品为代表详细说明退火后样品结构的演变, 图 4-10 为图 4-9 (a) 的局部放大图, 图中曲线说明在高于 300°C 退火后, 衍射峰 $m(111)$ 向右偏移。

残余应力与退火温度之间的关系见图 4-11, 残余应力值均向张应力发展, 且应力值随着退火温度的升高而增大。经过 400°C 退火后所有样品均出现裂纹, 退火后样品的表面形貌如图 4-12 所示, 可以发现在 SiO_2 沉积氧分压为 $0.5 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 制备的薄膜仅出现细微裂纹, 而 SiO_2 沉积氧分压为 $1.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 和 $2.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 制备的薄膜发生严重破裂。

表 4-3 列出了根据衍射峰 $m(111)$ 计算出的晶面间距和晶粒尺寸。可以发现低温退火对晶面间距和晶粒尺寸影响不大, 高温退火后其衍射峰强度增大, 晶面间距减小, 晶粒尺寸增大。跟 3.7 节中 HfO_2 单层膜退火后结构演变对比, HfO_2 单层薄膜的择优取向一直是 $m(020)$ 衍射峰, 而 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜高温退火后

HfO₂ 膜层表现出 m(111) 择优生长。这说明 SiO₂ 膜层的加入对 HfO₂ 膜层的结构有显著影响, 这可能主要是膜层界面及界面应力的作用结果。

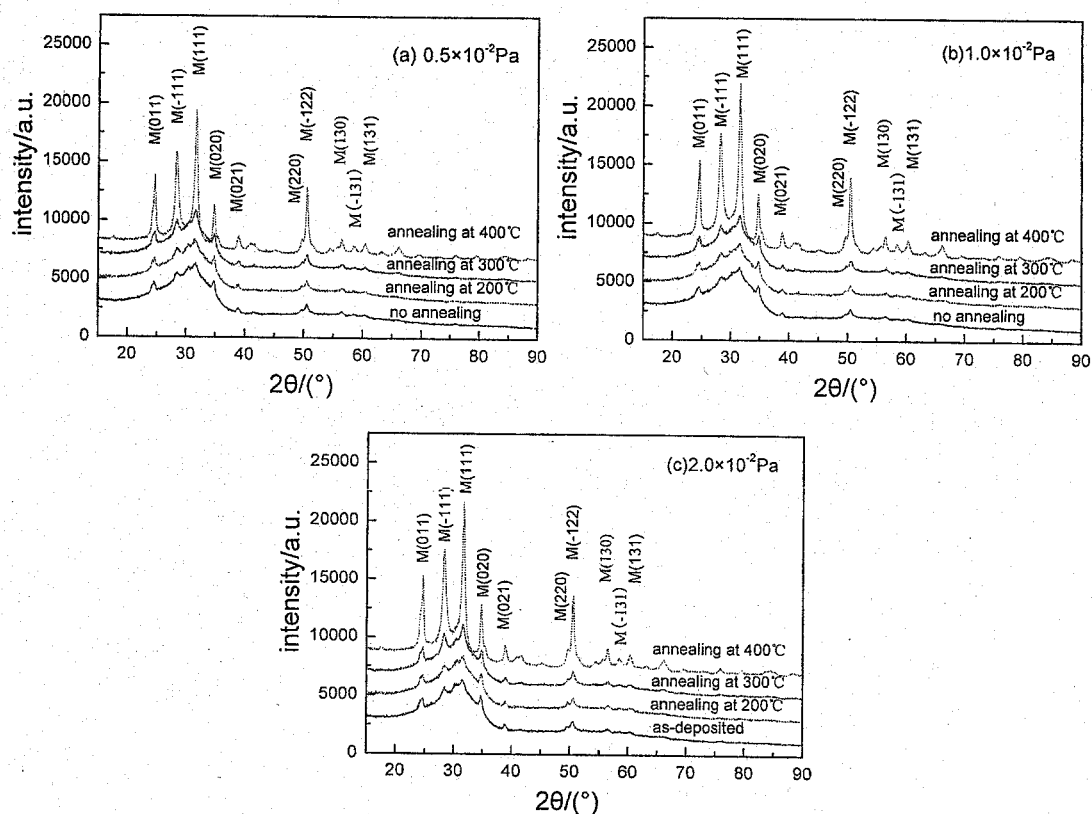


图 4-9 HfO₂/SiO₂ 薄膜退火后的 XRD 图

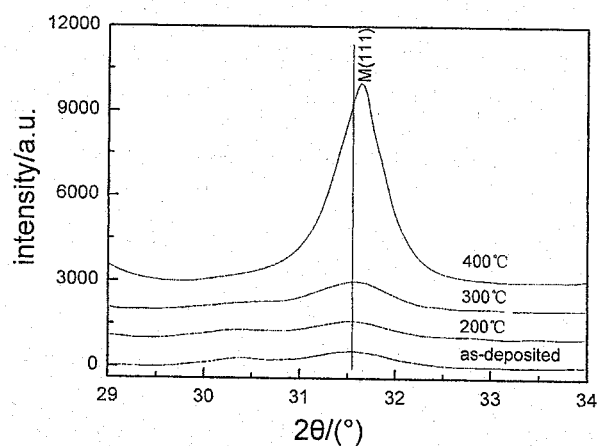


图 4-10 退火后 m(111) 衍射峰的峰位偏移
残余应力与退火温度之间的关系见图 4-11, 残余应力值均向张应力发展,

且应力值随着退火温度的升高而增大。经过 400℃ 退火后所有样品均出现裂纹, 退火后样品的表面形貌如图 4-12 所示, 可以发现在 SiO_2 沉积氧分压为 $0.5 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 制备的薄膜仅出现细微裂纹, 而 SiO_2 沉积氧分压为 $1.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 和 $2.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 制备的薄膜发生严重破裂。

表 4-3 退火后 m(111) 衍射峰的特征参数

Annealing temperature	Peak position(°)	Intensity(a.u.)	Interplanar distance (nm)	FWHM(°)	Crystallite size (nm)
As deposited	31.5418	801	0.2834	0.7822	10.6
200℃	31.5504	746	0.2833	0.7420	11.1
300℃	31.5991	1117	0.2829	0.6628	12.5
400℃	31.6258	6997	0.2827	0.4252	19.4

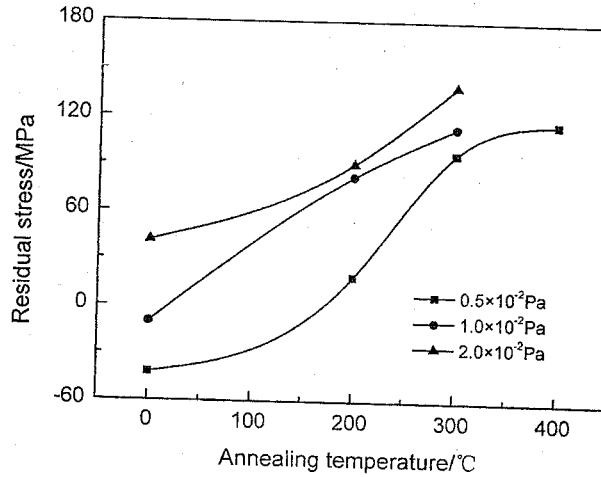


图 4-11 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 薄膜退火后的应力演变曲线

薄膜的残余应力由内应力和热应力组成, 假设沉积温度和测量温度分别为 T_1 和 T_0 , 则多层膜的热应力可以用公式 (4-2) 表示^[103]。

$$\sigma_{th} = \frac{1}{t_f} \sum_{i=1}^n \frac{E_i t_i}{(1-\nu_i)} (\alpha_i - \alpha_s) (T_1 - T_0) \quad (4-2)$$

式中 t_f 是多层膜的总厚度, E_i 和 ν_i 分别为第 i 层的杨氏模量和泊松比, t_i 为第 i 层的膜层厚度, α_i 和 α_s 分别为第 i 层膜层和基底热膨胀系数。

由 3.7 和 3.8 节可知低温退火对 HfO_2 薄膜应力影响不大, 而低温退火也会

使 SiO_2 薄膜张应力增大, 高温退火后 HfO_2 和 SiO_2 薄膜都向张应力增大的方向发展。所以 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜的演变在低温退火时主要是 SiO_2 膜层作用的结果, 高温退火时是 HfO_2 和 SiO_2 膜层共同作用的结果。 HfO_2 和 SiO_2 膜层的热膨胀系数分别为 $3.6 \times 10^{-6}/\text{K}$ 和 $3.1 \times 10^{-6}/\text{K}$, 它们都比基底的热膨胀系数 $\alpha_s (7.1 \times 10^{-6}/\text{K})$

小, 所以在退火时的温升过程中 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 薄膜的热应力为张应力, 利用公式 (4-2) 可以计算出在 400°C 退火时热应力高达 220Mpa , 加上其张应力性质的本征应力, 总的残余应力值足够大以致于薄膜表面发生破裂。残余应力的演变和结构的变化是一致的, 晶粒尺寸长大、缺陷减少等因素促进薄膜应力向张应力方向发展, 张应力的增大也导致衍射峰随着退火温度的增加向右偏移, 相应的晶面间距减小。

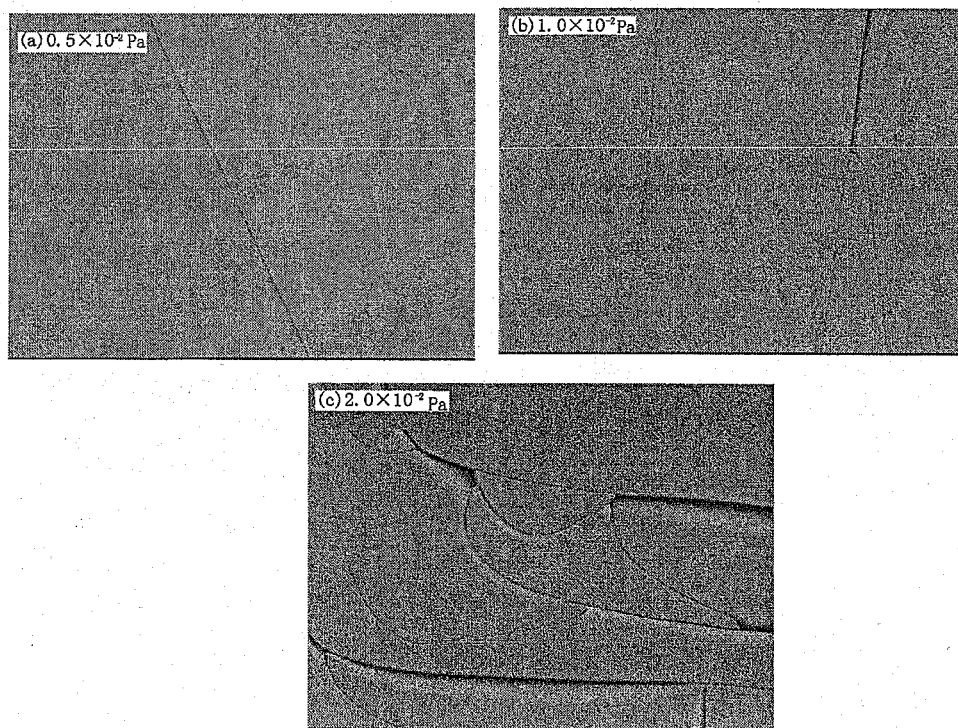


图 4-12 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 薄膜 400°C 退火后的表面形貌

4.5 本章小结

本章通过改变材料组合厚度比率和 SiO_2 沉积氧分压的方法, 制备了不同应力值的 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜, 研究了时效和退火工艺对多层膜性能的影响, 讨论了应力演变和结构变化之间的关系, 主要得到了如下结论:

(1) 调节两种材料的厚度比率可以有效调节 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜的应力, 随

着 HfO_2 与 SiO_2 膜层厚度比率的增大, 压应力值逐渐减小并最终发展为张应力, 且其结构变化与残余应力演变相对应。可以通过优化膜系组合来调控多层膜的应力值。

(2) $(\text{H3L})^6$ 多层膜的应力最初几天变化较大, 15 天后应力值由 -104.4MPa 减小到了 -57.8MPa , 然后其应力值随着时间的变化缓慢减小, 一个月后基本趋于稳定值。这主要是残余应力在空气中的气体和水分的影下缓慢释放的结果。

(3) 随着 SiO_2 沉积氧分压的增大, $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 薄膜的压应力值逐渐减小并最终发展为张应力。在有效调控薄膜应力值的同时, 并没有对薄膜的光学性能和损伤阈值造成大的影响。可以通过选择合适的 SiO_2 沉积氧分压来调控多层膜应力值。

(4) 随着退火温度的升高, $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 薄膜的光谱曲线逐渐向左偏移, 这主要是退火后膜层的折射率发生了改变, 其中低温退火时主要是 SiO_2 膜层折射率发生了改变, 而高温退火的光谱偏移是由 HfO_2 膜层和 SiO_2 膜层的折射率改变综合影响的结果。

(5) 低温退火对样品的 XRD 曲线影响不大, 高温退火后, 衍射峰向右偏移, 相应的晶面间距减小, 晶粒尺寸长大。多层膜退火后结构和 HfO_2 单层膜退火后结构有所不同, HfO_2 单层薄膜的择优取向一直是 $m(020)$ 衍射峰, 而 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜高温退火后 HfO_2 膜层表现出 $m(111)$ 择优生长。这说明 SiO_2 膜层的加入对 HfO_2 膜层的结构有显著影响, 这可能主要是膜层界面及界面应力的作用结果。

(6) 随着退火温度的升高, $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 薄膜的应力逐渐向张应力增大的方向发展, 400°C 退火后由于张应力过大, 薄膜发生破裂。低温退火时应力的演变主要是 SiO_2 膜层应力发生了变化, 高温时是 HfO_2 和 SiO_2 膜层应力改变的综合结果。

5 薄膜元件力学问题的理论分析

5.1 引言

5.1.1 有限元法简介

有限元法 (Finite Element Method, FEM), 也称为有限单元法或者有限元素法, 基本思想是将求解区域离散为一组有限个、且按一定方式相互连接在一起的单元的组合物。它是随着计算机技术的发展而迅速发展起来的一种现代计算方法^[104]。

理论分析、科学试验、科学计算已被公认为并列的三大科学研究方法^[105], 甚至对于某些新型领域, 由于科学理论和科学实验的局限, 科学计算还不得不成为唯一的研究手段。就工程领域而言, 有限元分析 (finite element analysis) 是进行科学计算的极为重要的方法之一, 利用有限元分析可以获取几乎任意复杂工程结构的各种机械性能信息, 还可以直接就工程设计进行各种评判, 可以就各种工程事故进行技术分析。1990 年 10 月美国波音公司开始在计算机上对新型客机 B-777 进行“无纸设计”, 仅用了三年半的时间, 于 1994 年 4 月第一架 B-777 便试飞成功, 这是制造技术史上划时代的成就, 其中在结构设计和评判中就大量采用有限元分析这一重要手段。据有关资料, 一个新产品的问題有 60% 以上可以在设计阶段消除, 如果人们有先进的精确分析手段, 就可以在产品设計 (包括结构和工艺设计) 时进行参数分析和优化, 在最短的时间里制订新工艺, 以获得高品质的产品, 而工程计算和评判将在这一过程中起关键作用。

有限元方法是求解各种复杂数学物理问题的重要方法, 是处理各种复杂工程问题的重要分析手段, 也是进行科学研究的重要工具。简单地说, 有限元法是一种离散化的数值方法。离散后的单元与单元之间只通过节点相联系, 所有力和位移都通过节点进行计算。对每个单元, 选取适当的插值函数, 使得该函数在子域内部、子域分界面上以及子域与外界分界面上都满足一定的条件。然后把所有单元的方程组合起来, 就得到整个结构的方程。求解该方程就得到结构的近似解。有限元方法已成为替代大量实物试验的数值化“虚拟试验”, 基于该方法的大量计算分析与典型的验证性试验相结合可以做到高效率和低成本。

20 世纪 40 年代, 由于航空事业的飞速发展, 对飞机结构提出了越来越高的要求, 即重量轻、强度高、刚度好。人们不得不进行精确的设计与计算, 正是在这一背景下, 逐渐在工程中产生了矩阵力学分析方法。1941 年, Hrenikoff 使用“框架变形功方法”求解了一个弹性问题, 1943 年, Courant 发表了一篇使用三角形区域的多项式函数来求解扭转问题的论文, 这些工作开创了有限元分析的先河。1956 年波音公司的 Turner, Clough, Martin 和 Topp 在分析飞机结构时系统研究了离散杆、梁、三角形的单元刚度表达式, 并求得了平面应力问题的正确解答^[106], 1960 年 Clough 在处理平面弹性问题时, 第一次提出并使用“有限元方法”的名称^[107]。随后大量的工程师开始使用这一离散方法来处理结构分析、流体问题、热传导等复杂问题。1955 年, 德国的 Argyris 出版了第一本关于结构分析中的能量原理和矩阵方法的书, 为后续的有限元研究奠定了重要的基础。1967 年 Zienkiewicz 和 Cheung 出版了第一本有关有限元分析的专著。1970 年以后, 有限元方法开始应用于处理非线性和大变形问题。Oden 于 1972 年出版了第一本关于处理非线性连续体的专著。

在工程师研究和应用有限元方法的同时, 一些数学家也在研究有限元方法的数学基础。实际上, 1943 年 Courant 的那一篇开创性的论文就是研究求解平衡问题的变分方法, 1963 年 Besseling, Melosh 和 Jones 等人研究了有限元方法的数学原理。还有学者进一步研究了加权残值法与有限元方法之间的关系, 将有限元方法的应用领域大大扩展。我国的胡海昌于 1954 年提出了广义变分原理^[108], 钱伟长最先研究了拉格朗日乘子法与广义变分原理之间的关系^[109], 冯康研究了有限元分析的精度与收敛性问题。

有限元方法从结构分析开始, 很快广泛应用于热传导、电磁场、流体、渗流等连续问题, 并且取得了明显的成功。目前有大批学者在从事有关各种物理问题的耦合统一场的研究, 如热-结构的耦合, 流体和固体的耦合^[110], 电磁场的耦合, 电磁场和结构场的耦合^[111], 结构分析和光学设计的耦合分析。表 5-1 列出了有限元的一般应用, 可以预期: 有限元的应用还将进一步扩大, 并将成为有力的数值分析工具。

5.1.2 有限元分析工具软件 ANSYS

ANSYS 软件是美国 ANSYS 公司研制的大型通用有限元分析软件。能够进行包括结构、热、声、流体、电磁场和耦合场等学科的研究。在核工业、机械制造、能源、汽车交通、国防军工、电子、土木工程、造船、生物医学、轻工、地矿、水利、日用家电、教学科研领域有着广泛的应用。ANSYS 是这些领域进行国际国内分析设计技术交流的主要分析平台。自 1970 年美国匹兹堡大学力学系教授 John Swanson 博士开发出 ANSYS 以来, 在 30 多年的发展中, 软件不断吸取当今计算方法和计算机技术的最新发展成果, 领导着有限元界的发展, 并为全球工业界所接受, 拥有全球最大的用户群。

表 5-1 有限元的一般应用

应用领域	场变量	作用量	性质矩阵
结构力学	温度或/和应力	机械载荷、施加的位移	弹性或弹塑性刚度
热弹性力学	温度、位移或应力	机械载荷、施加的位移、温度	弹性或弹塑性刚度、膨胀系数、热传导系数
粘弹性力学	位移或应力	机械载荷、施加的位移、温度	松弛刚度
热传导	温度	热流量、边界温度	热传导系数、比热
流体力学	位移、速度或位势	速度、应力、压强、重力	粘性
液动弹性力学	位移、速度、位势	机械载荷、位移	质量、刚度、粘性
扩散、对流	浓度函数	浓度	弥散系数、孔隙率

ANSYS 软件的主要功能有:

(1) 结构分析

结构分析用于确定结构在荷载作用下的静、动力行为,研究结构的强度、刚度和稳定性。其中包括静力分析、模态分析、谱分析、谐响应分析、瞬态动力学分析、特征屈曲分析和显示动力分析等,可分析大变形、自振、结构对时间的响应、屈曲模态形状、疲劳分析和求解冲击、快速成型等问题。

(2) 热力学分析

热力学分析用于分析系统或部件的温度分布,以及其他热物理参数,如热梯度、热流密度等。ANSYS 中的热分析包括稳态热分析、瞬态热分析、热传导、热对流、热辐射分析、相变分析和热应力分析等。

(3) 流体分析

流体分析用于确定流体的流动及热行为,在 ANSYS 中流体分析包括 FLOTRAN、声学分析、容器内流体分析和流体动力学耦合分析等,可以计算层流、湍流、声波传递、晃动引起的静水压力和流体约束质量的动力响应等。

(4) 电磁场分析

ANSYS 电磁场分析中考虑的物理量为磁通量密度、磁场密度、磁力、磁力矩、阻抗、电感、涡流等,可进行静磁场分析、交变磁场分析、瞬态磁场分析、电场分析和高频电磁场分析。

(5) 耦合场分析

耦合场分析考虑两个或多个物理场之间的相互作用。当两个物理场之间相互影响时,单独求解一个物理场得不到正确结果,需要将两个物理场组合到一起分析求解。ANSYS 中可实现热-结构、磁-热、磁-结构、流体-热、流体-结构、热-电、电-磁-热-流体-结构等耦合场的求解。

我们通常使用位移法或刚度法进行有限元求解,分析中假定节点位移作为问题的未知量。分析的一般步骤如下:

建模及生成有限元模型

建模就是在 ANSYS 软件中模拟实际的物理对象或者系统,分为建立实体模型和建立有限元模型两种。实体模型可以在 ANSYS 软件中直接创建,也可以从其它 CAD 软件包中导入。但是,当在优化设计及参数敏感性分析时建立包含变量的参数化模型时,实体模型必须在 ANSYS 中建立,另外,在对输入的几何实体需要进行修改、增加或者组合时,模型必须是在 ANSYS 中直接建立的模型。生成有限元模型的方法有三种:(1)可以对已生成的实体模型划分有限元网格生成有限元模型;(2)在 ANSYS 中直接生成有限元模型;(3)在其它软件中建立有限元模型,再将节点、单元数据读入 ANSYS 中。

事实上,除了极其简单的物理对象用 ANSYS 直接生成有限元模型外,其它几乎所有的有限元模型都是通过实体建模后划分网格来生成的。实体模型建立后,首先定义单元属性,如单元类型、实常数、材料属性等,然后定义网格形状和大小,对网格密度进行控制,最后我们可以生成有限元网格。

加载与求解

载荷指施加到结构上的物理条件。ANSYS 的载荷是广义的,既包括施加到结构外部或内部的力载荷或其他载荷,也包括其边界条件。有限元分析的主要目的就是计算系统对载荷的响应。

在 ANSYS 软件中,计算机求解出由有限元方法建立的联立方程,求解的结果为:(1)节点的自由度值,也就是 ANSYS 的基本解。(2)导出值,也就是 ANSYS 的单元解,通常是在单元的积分点上计算出来的,ANSYS 将结果写入数据库和结果文件。

ANSYS 提供了多种解联立方程的方法,有波前法、稀疏矩阵直接解法、雅可比共轭梯度法、不完全乔类斯基共轭梯度法、预置条件共轭梯度法、自动迭代法等。其中波前法为默认解法,我们也可以通过 ANSYS 命令选择不同的求解方法。

后处理

后处理也就是查看分析结果,检验结果的正确性。在 ANSYS 中,有两个后处理器:通用后处理器 POST1 和时间历程后处理器 POST26。通用后处理器查看整个模型或模型的一部分在某一时间或频率上针对特定载荷组合时的结果。而时间历程后处理器则查看某一空间点上的值随时间的变化情况,如果要查看整个模型在整个时间上的值,则需要用到动画显示技术。

结果显示方式有多种,图形显示是最为常见的方式。在 POST1 中,可以显示如下形式的图形:变形图、等值线图、矢量图、轨线图、反作用力显示和粒子轨迹。另外,我们也可以进行列表显示,将有限元分析的结果数据导出到其它程序中进行数据处理和图形显示。

此外,在后处理中也可以进行路径操作。在模型中可以通过拾取和坐标选

取等方式来定义路径,把要考察的区域单独选取出来,把有限元分析的结果进行图形显示、曲线图显示,也可以把结果数据导出。

5.1.3 有限元法在薄膜元件力学分析中的应用

薄膜残余应力的最终表现是作用于基底,改变基底的曲率,应力比较大时薄膜破裂或直接从基底上脱落。在这个作用过程中,基底本身的预应力会起到作用。实际上,薄膜应力与基底预应力综合作用,从而改变基底的曲率半径。因此薄膜-基底系统最终的面形由以下三个因素决定:1、基底的初始面形;2、薄膜应力;3、基底预应力作用^[112]。利用有限元法,我们可以对薄膜元件作如下分析:

基底的自重变形

在应用光学系统中,自重变形对光学主镜面形变化有着不可忽视的影响,设计者们也通过种种途径来减小镜子的自重变形,常见的为选择合适的支撑方式。不同的支撑方式会使镜子产生不同的面形变化。

自重变形对镀膜基底面形变化同样有着重要的影响。在镀膜机真空室内,根据镀膜机类型的不同,有多种夹具类型和支撑方式。一般镀膜机有的为平板夹具,对基底的支撑为水平支撑;有的为球面夹具,基底摆放在夹具上面则与水平面有一定角度;有的镀膜机夹具垂直放置,则对基底的支撑为垂直支撑;有的镀膜机夹具虽然为平板夹具,但为镀膜均匀性考虑,夹具放置时与水平面成一定角度。基片在不同的支撑方式下自重变形差别很大,而这种预应力形变也会对镀膜后的薄膜元件面形有很大影响。

基底的热变形

镀膜机真空室内的烘烤装置一般为电阻丝或卤素灯,通常位于镀膜机真空室的顶部或者侧壁的中部位置。加烘烤时,真空室内的真空度比较高,一般达到 $1 \times 10^{-3} \text{Pa}$,因此真空室内烘烤过程中的传热方式主要为热源对基底的直接辐射和基底边缘与夹具之间的热传导,前者是主要的传热方式。辐射传热过程中,由于夹具的遮挡作用,造成真空室内不可避免的温度不均匀性。这种温度不均匀性会使基底内部产生一定的温度梯度分布,造成基底的热应力变形。

不同温度环境下的温度变化引起基底热变形的效果也不同。通常把温度环境分为均匀温度变化和具有温度梯度分布两种情况,而温度梯度分布通常又分轴向温度梯度和径向温度梯度两种情况进行分析^[113]。温度的非均匀性能够造成基底较大的变形,其对薄膜元件的最终面形有重要影响。

薄膜应力耦合分析

在薄膜应力的研究中,有限元方法是非常有效的工具。1999年 D.J. Ward^[114]等人利用有限元方法对离子辅助物理气相沉积薄膜中应力的产生做了有限元模拟,2002年 D.J. Ward^[115]等人又进一步对离子辅助物理气相沉积薄膜中的应力发展进行了有限元分析,指出离子辅助物理气相沉积薄膜中存在很高的残余应

力, 主要是由热应力及内应力组成。2006 年 Faruk Sen 等人分析了 Ag 基底上 ZrO_2 高温绝缘薄膜在冷却过程中的应力演变情况^[116]。我国的张耀平^[117]建立了薄膜的有限元模型, 分析了应力在薄膜表面的分布, 计算了沉积温度和薄膜厚度与应力的关系, 并将计算结果和实验结果进行了对比, 验证了模型的合理性。王勇军^[118]用有限元法计算了薄膜-基底元件系统降温后残余应力的分布, 并对存在残余应力的薄膜-基底系统受到外弯矩作用时, 应力中性层的变化进行了研究和有限元模拟。

5.2 不同装夹方式下基底的自重变形

不同的装夹方式对基底自重变形影响很大, 我们以常用的 BK7 长方形基底为例, 研究长边、短边、四角、四边装夹方式下基底的自重变形, 基底的材料参数如表 5-2 所示。选用的基底尺寸为 $540 \times 340 \times 60\text{mm}$, 装夹时压边为 3mm, 四角装夹时角两边各压长度 50mm。在分析时假定基底在自重变形前绝对平整, 也即曲率半径为无穷大。

表 5-2 基底的材料参数

Material	Young's modulus /GPa	Poisson ratio	Density kg/m^3	Thermal expansion coefficient $/\text{K}^{-1} \times 10^{-6}$
BK7	82.5	0.206	2510	7.5

首先建立基底的实体模型图 5-1, 然后对实体模型离散化, 划分有限元网格。采用高阶三维 20 节点固体结构单元 Solid186 进行分网, 划分单元 11016 个, 节点 51345 个。有限元模型如图 5-12。

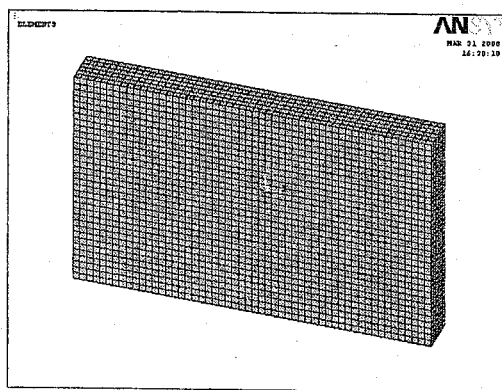
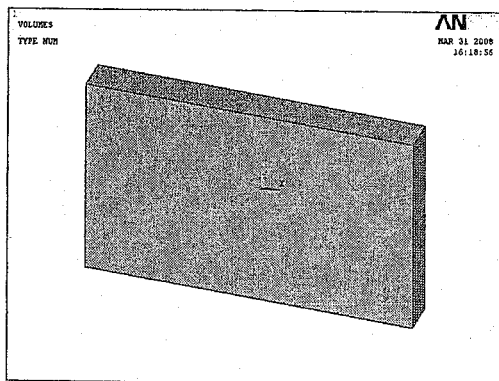


图 5-1 基底的实体模型

图 5-2 基底的有限元模型

对基底模型划分网格后, 根据装夹方式的不同施加边界条件和重力载荷, 求得的基底变形如图 5-3 所示。

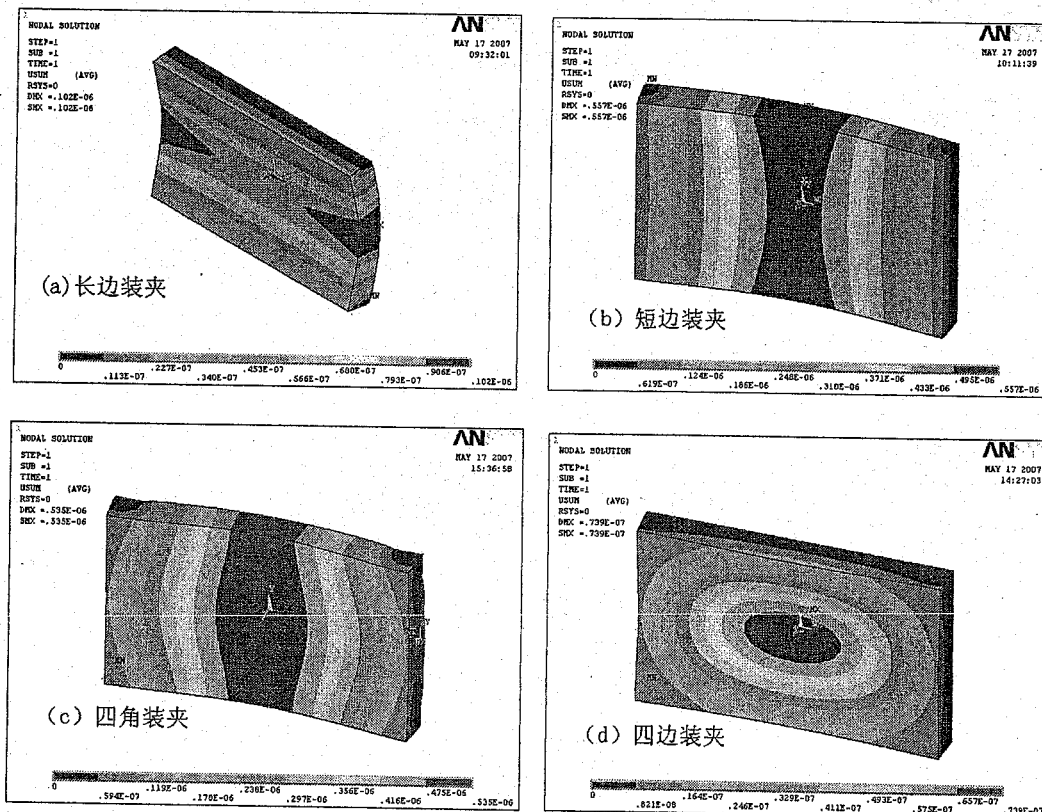


图 5-3 基底自重变形图

可以发现装夹方式对自重变形有很大影响,变形量按从小到大的顺序为四边装夹、长边装夹、四角装夹和短边装夹,其最大变形量分别为 0.739×10^{-7} 、 0.102×10^{-6} 、 0.535×10^{-6} 和 0.557×10^{-6} m,其最大值和最小值差别将近一个数量级。长边装夹基底最大变形量位置位于短边中部,短边装夹最大变形量位置位于长边中部,四角装夹和四边装夹最大变形量位置均位于基底中心位置。为了减小自重变形导致的基底预应力的影响,应尽量选用科学的装夹方式。

5.3 孔洞对基底自重变形的影响

对于某些薄膜光学元件会在运动或转动状态下使用,这就要求薄膜元件有较高的抵抗惯性载荷变形的能力。我们就要保证元件尺寸不变的情况下尽量提高其抗变形能力。我们以一个长方形反射镜为例,该反射镜要在一个振动状态下使用,其一短边固定,假定其材料为 BK7 玻璃,尺寸为 $100 \times 50 \times 10$ mm。我们分别计算了其无孔、垂直表面多孔(孔未穿透,孔深度为 5mm)、垂直长边侧面多孔(孔穿透基片)、垂直短边侧面多孔(孔穿透基片)情况下基片在重力作用下的变形情况,孔的直径均为 5mm。材料的参数与表 5-2 相同。图 5-4

为建立的实体模型。

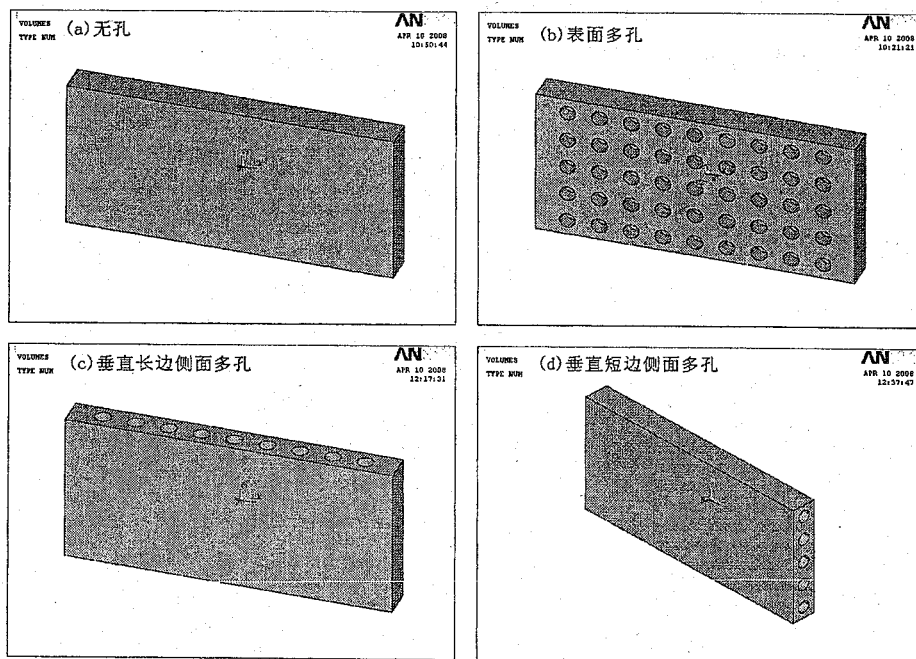


图 5-4 基底的实体模型

因为孔的存在,用映射方法划分网格较困难,我们对模型均进行自由网格划分,基底的有限元模型见图 5-5。

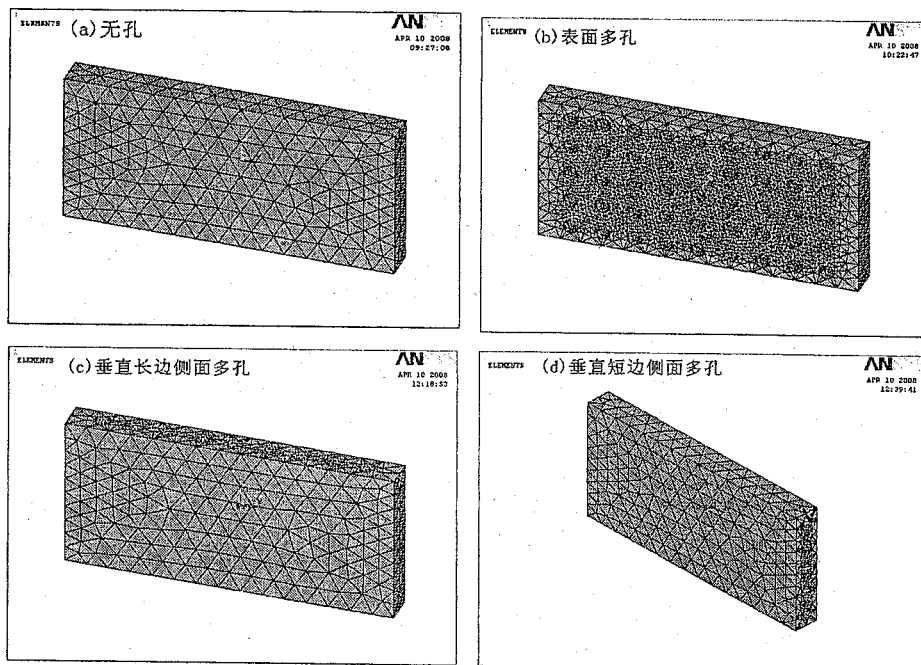


图 5-5 基底的有限元模型

对其有限元模型一端施加约束，加载重力惯性荷载后对其进行求解，求得的基底变形侧视图如图 5-6 所示。

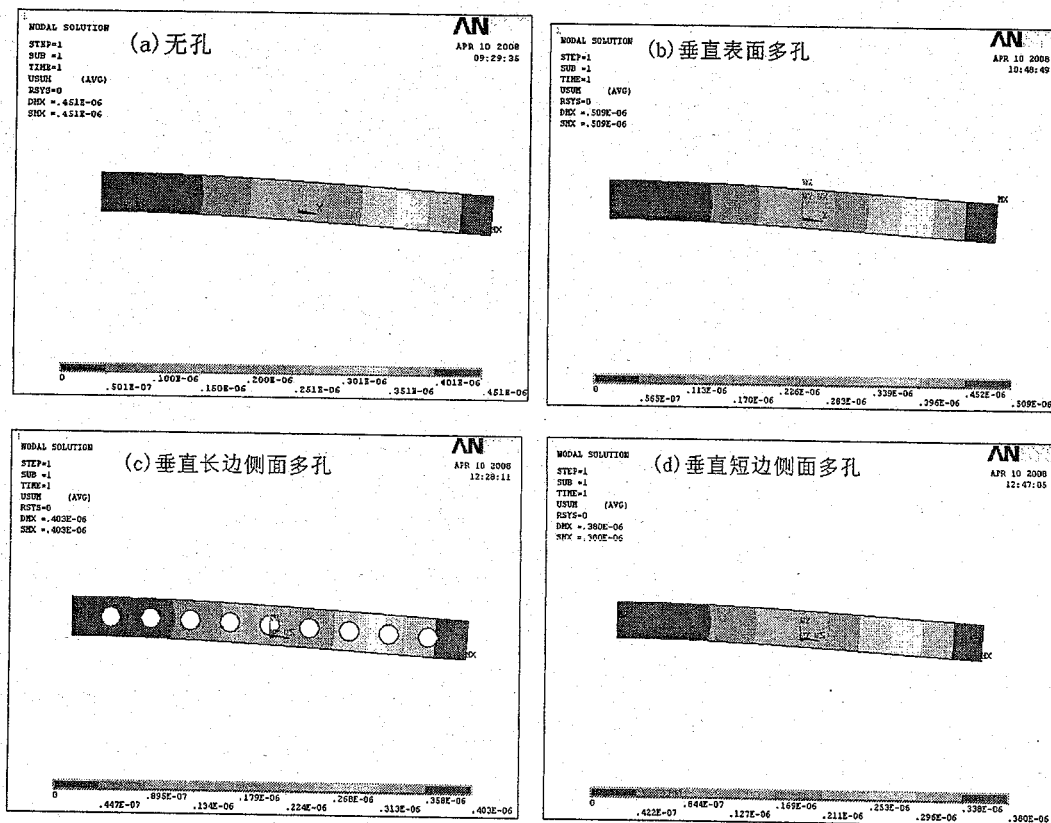


图 5-6 基底变形侧视图

5.4 不同形状基片的热变形分析

当结构加热或者冷却时，会发生膨胀或者收缩。如果结构各个部分之间膨胀收缩程度不同，或者结构膨胀、收缩收到限制时，就会产生热应力。基片的热变形分析属于结构和热两个物理场的耦合分析，这种分析包括直接和间接耦合分析。当进行直接耦合时，多个物理场（如热-电）的自由度同时进行计算，这就是直接法，适用于多个物理场各自的响应相互依赖的情况。由于平衡状态要满足多个准则才能取得，直接耦合分析往往是非线性的。每个节点上的自由度越多，矩阵方程就越庞大，消耗的计算时间也越多。间接耦合分析是以特定的顺序求解单个物理场的模型。前一个分析的结果作为后续分析的边界条件施加，有时候也被称为顺序耦合分析。间接耦合法主要用于物理场之间单向的耦合关系。如一个场的响应（如热）将显著影响到另外一个物理场（如结构）的响应，反之则不成立。此法一般来说比直接耦合效率，而且不需要特殊的

单元类型。

对于这种热与结构的耦合分析，间接法是常用的分析方法。下面介绍间接法分析热应力问题时的步骤：

- 1) 定义并求解热分析。
- 2) 重新回到前处理，修改数据，如转换单元类型、指定材料属性、指定结构分析边界条件。
- 3) 读入热分析结果并作为体载荷加到节点上。
- 4) 求解并运算。
- 5) 显示结果并评价数据的正确性。

对于在加热过程中基片的上下表面存在温度差的情况如图 5-7 所示，一圆形玻璃平板的直径为 D ，厚度为 d ，热膨胀系数为 α ，右边的温度为 T ，左边的温度为 $T+\Delta T$ ，在这种情况下，玻璃的内部沿厚度方向形成了固定的温度梯度。

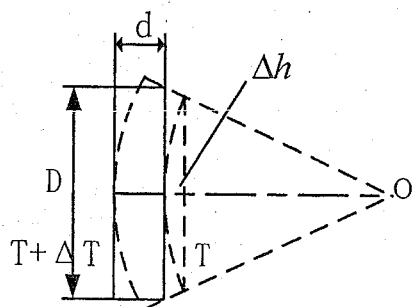


图 5-7 玻璃平板轴向温度梯度变形图

温度从右边到左边表面逐渐由 T 增加到 $T+\Delta T$ ，结果平板将趋向于弯曲，如图中虚线所示的形状，这时左边与右边的基本圆直径之差为：

$$\Delta D = D \cdot \alpha \cdot \Delta T \quad (5-1)$$

平板弯曲的曲率半径为

$$R = \frac{d}{\alpha \cdot \Delta T} \quad (5-2)$$

矢高变化量 Δh 为

$$\Delta h = \frac{D^2 \cdot \alpha \cdot \Delta T}{8d} \quad (5-3)$$

由以上可以知道，轴向温度梯度是引起玻璃平板的弯曲变形的重要因素，并且尺寸越大，温度差越大，变形程度越明显。

我们采用间接法分析了不同形状基片在上下表面温度梯度下热变形情况。为了简化计算，我们假设一个静态的温度分布，即基底上下表面有恒定的温度差，基底内部有均匀的轴向温度梯度。基底材料为常用的 BK7 玻璃，尺寸为 $340 \times 240 \times 40 \text{mm}$ ，基片上下表面温差为 50K ，基片形状分别为长方、八角（在长方基片的基础上四角各边截去 56mm ）和菱形（倾角为 45° ），均采用长边

装夹方式。其材料参数见表 5-2，实体模型如图 5-8 所示。

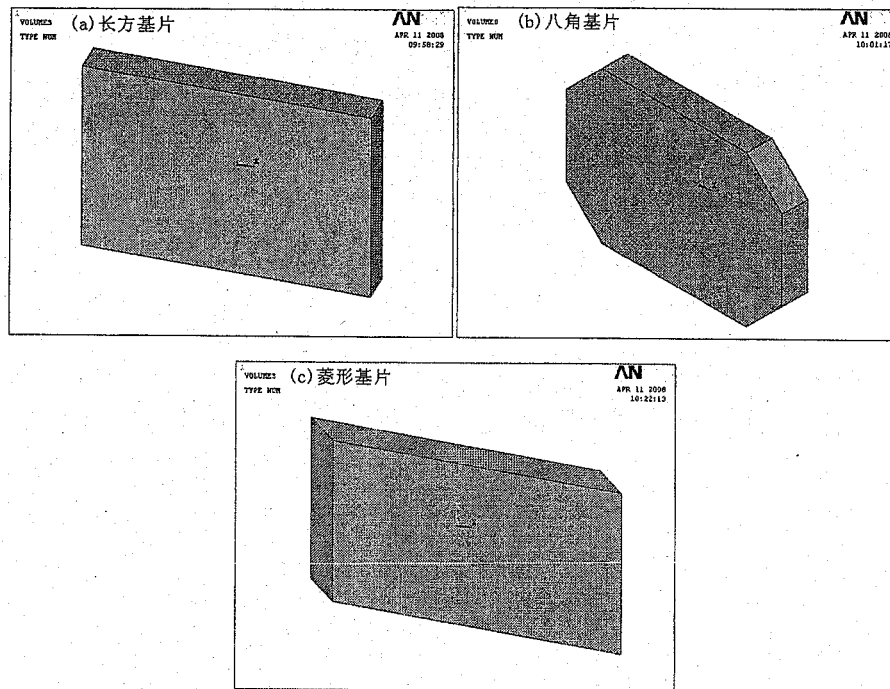


图 5-8 基底的实体模型

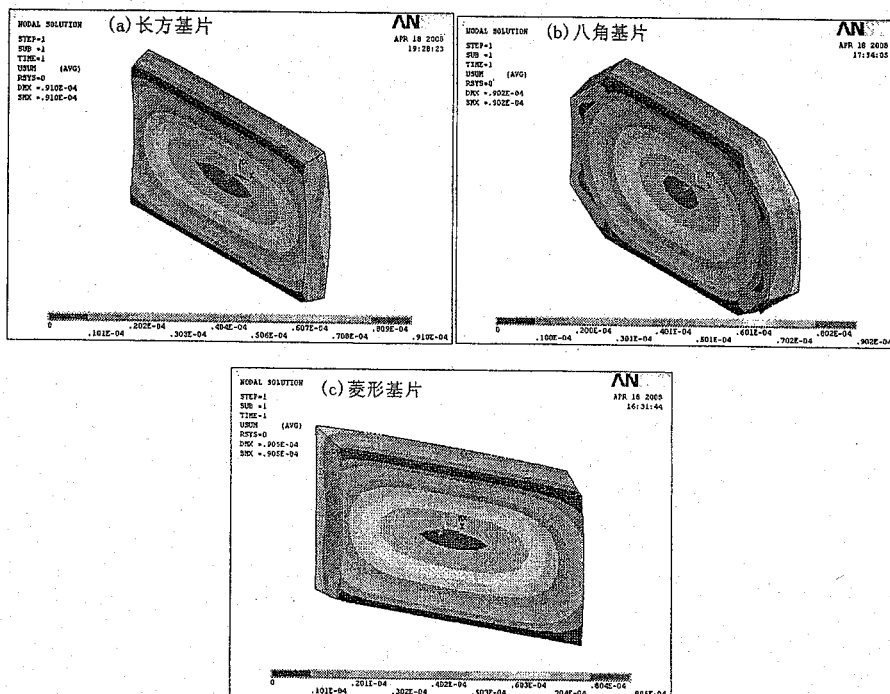


图 5-9 基底变形图

对基底划分网格后,进行热和结构的耦合分析,其最终的热变形结果如图 5-9 所示。由图 5-9 可以看出,这三种基片在相同的温度梯度下变形量相差不大,长方、八角和菱形基片的变形量依次为 0.910×10^{-4} 、 0.902×10^{-4} 、 0.905×10^{-4} m,其最大的变形量部位均位于基底中部。由于温度非均匀性导致的热变形是比较大的,其数值要比自重导致的变形大 1~2 个数量级,在实际工作中要尽量改善烘烤源位置和适当增加烘烤时间,以避免热变形对薄膜元件面形的影响。

5.5 薄膜-基底系统热应力分析

表 5-3 材料参数

Material	Young's modulus /GPa	Poisson ratio	Thermal expansion coefficient / $\text{K}^{-1} \times 10^{-6}$
BK7 glass	81	0.208	7.5
SiO ₂	73.1	0.17	0.55

为了增加附着力和堆积密度,在沉积薄膜的过程中要保持较高的温度,镀膜结束后温度会慢慢降低。由于基底和薄膜热膨胀系数的差异,薄膜在降温后会产生热应力变形。为了简化模型,本节只对单层薄膜模型进行研究,薄膜元件的实体模型基底为 BK7 玻璃,薄膜为 SiO₂。所建立的模型各参数为:薄膜厚度为 0.1mm,基底厚度为 1mm,直径为 20mm,镀膜温度为 250℃,环境温度为 25℃,材料参数见表 5-3。

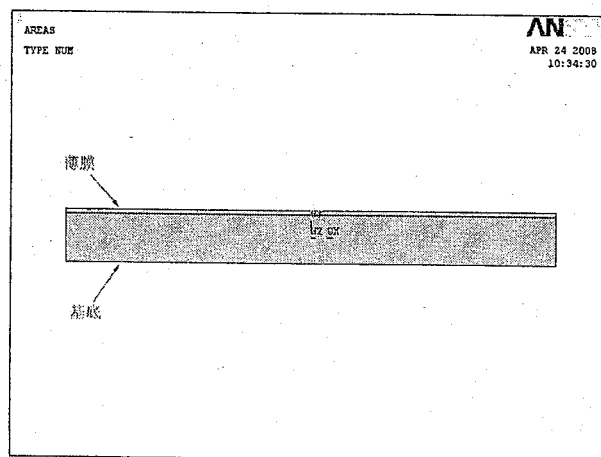


图 5-10 实体模型

假定在镀膜过程中,薄膜由镀膜温度均匀冷却到室温,镀膜温度时材料性能变化(如蠕变)忽略不计,热应力的产生主要是由基底与薄膜的热膨胀系数不同所引起的。由于薄膜具有轴对称特性,为简化计算,只取薄膜一个沿半径

的截面进行计算，如图 5-10 所示。

采用 4 节点热单元 plane55 对模型进行网格划分（见图 5-11），其中在薄膜处进行网格细化，使其网格比较细密。边界条件的选取十分重要，如所取边界条件不当，会影响整个薄膜应力的分布，所取边界条件如图 5-12 所示，将原点 O 的 x、y 两个方向自由度进行限定，左边 x 方向自由度也进行了限定。

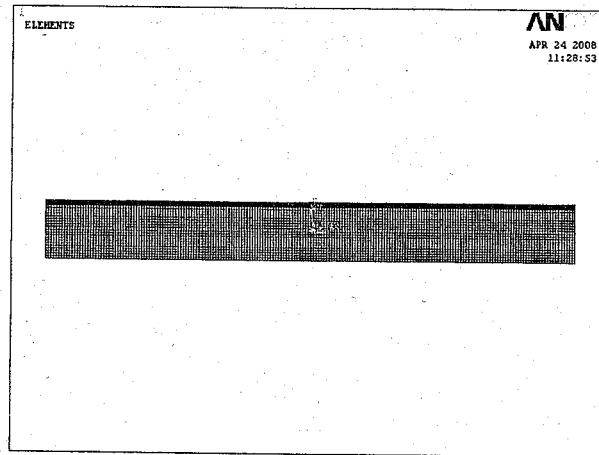


图 5-11 有限元模型

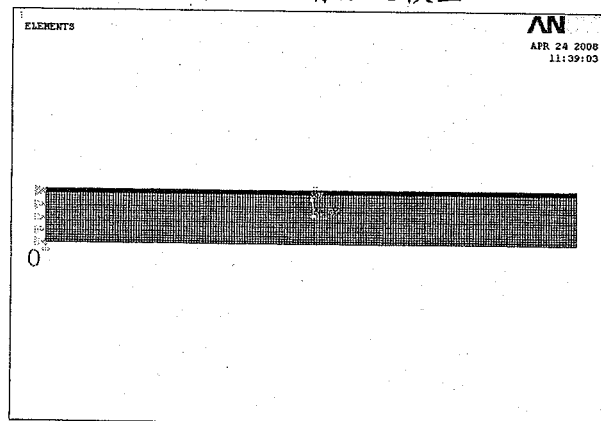


图 5-12 模型的边界条件

对网格化后的模型进行加载求解后，其变形如图 5-13 所示，由于基底较薄膜热膨胀系数较大，降温后基底收缩较多，薄膜一侧基底中心向上凸起，变形后其矢高为 $0.412 \times 10^{-4} \text{m}$ 。在二维模型中薄膜应力方向为 x 方向，薄膜-基底系统中 x 方向应力分布如图 5-14 所示，薄膜表现为压应力，其最大值为 92.3MPa，基底下部为为压应力，靠近薄膜处为张应力。在基片边缘薄膜和基底接合处有很明显的边缘效应。

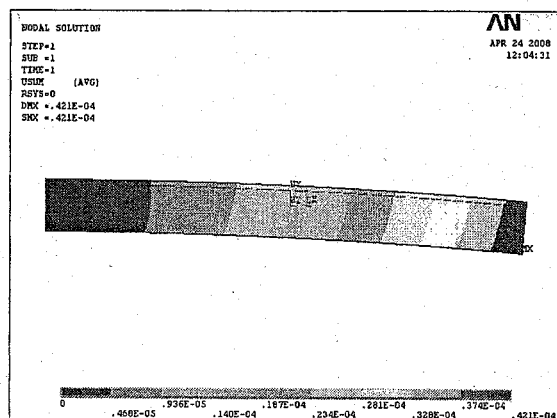


图 5-13 模型变形图

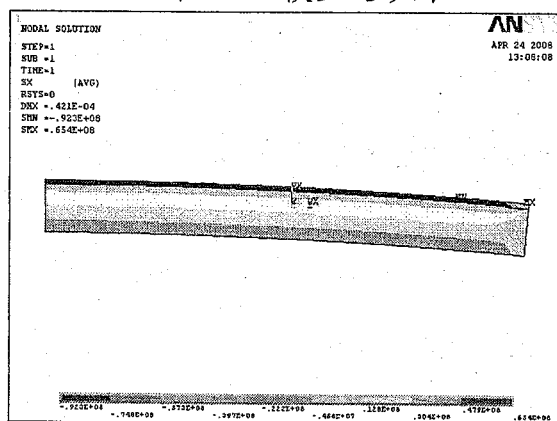


图 5-14 x 方向应力分布图

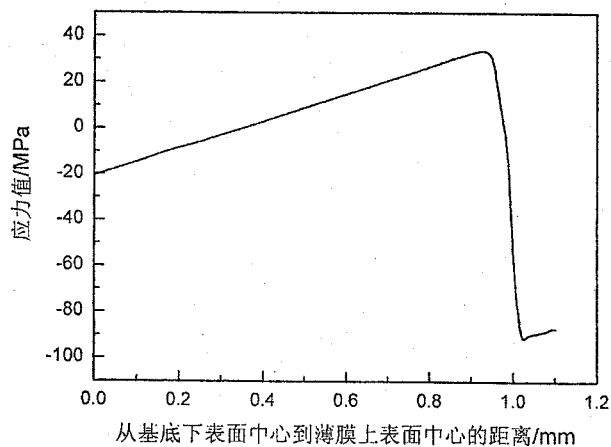


图 5-15 从基底下表面中心到薄膜上表面中心残余应力分布图

图 5-15 为从基底下表面中心到薄膜上表面中心 x 方向应力分布图, 从图中可以看出, 在基底内应力很小, 应力主要集中在薄膜内, 基底在下表面处表现为压应力, 其值为 20.58MPa, 在距基底下表面约基底 1/3 厚度处应力值为零, 该中性面的位置和文献中报道的位置一致^[119], 随着位置进一步上移, 应力逐步发展为张应力, 在临近薄膜和基底的交界处张应力最大值为 35.5MPa, 然后在交界面处发展为压应力, 进入薄膜后压应力急剧增大, 在薄膜内部应力值变化不大, 靠近薄膜上表面处应力值略有减小。

根据公式(1-1)计算所得薄膜应力值为 137.7MPa, 比有限元模型计算的薄膜应力值大, 这主要是因为公式(1-1)和有限元模型都作了不同的假设和简化, 为了便于划分网格, 我们建立的有限元模型采用了较厚的薄膜, 其厚度相对于基底厚度不能忽略不计, 基底的变形也会影响薄膜内部的应力, 基底的变形松弛了薄膜内的应力, 使应力值有所减小。有限元模型中的数据变化规律和理论计算结果及文献报道一致^[120], 说明了我们的有限元模型与实际情况符合。

5.6 薄膜应力和热应力的耦合

沉积薄膜是在一定温度下进行的, 沉积完成后薄膜内有一定值的内应力, 降温过程中由于薄膜和基底热膨胀系数的差异还会产生热应力, 热应力会和薄膜本来的内应力耦合。建立薄膜-基底系统的实体模型如 5.6 节所述, 材料参数同表 5-3, 在建立好的有限元模型中的薄膜材料内施加 400MPa 的张应力作为薄膜初始应力, 则求解后薄膜-基底系统的变形如图 5-16 所示, 在张应力的作用下元件边缘向上翘起, 其变形后的矢高为 $0.117 \times 10^{-3} \text{m}$ 。模型内 x 方向的应力分布见图 5-17, 薄膜内的应力约为 291MPa, 应力值比施加的初始应力值小, 这主要是基底在薄膜应力的作用下发生了形变, 薄膜内的一部分应力传递给了基底。

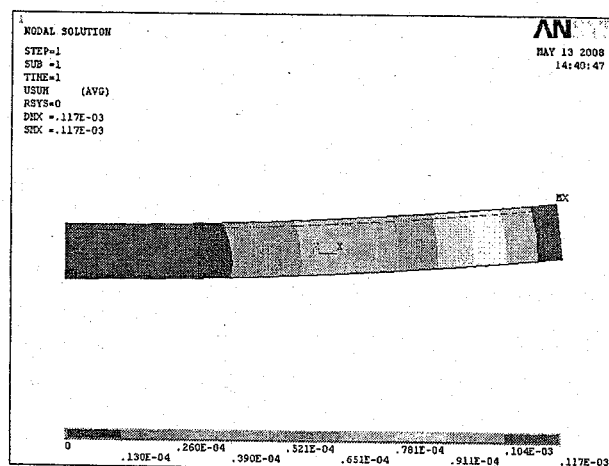


图 5-16 模型在薄膜内应力作用下的变形图

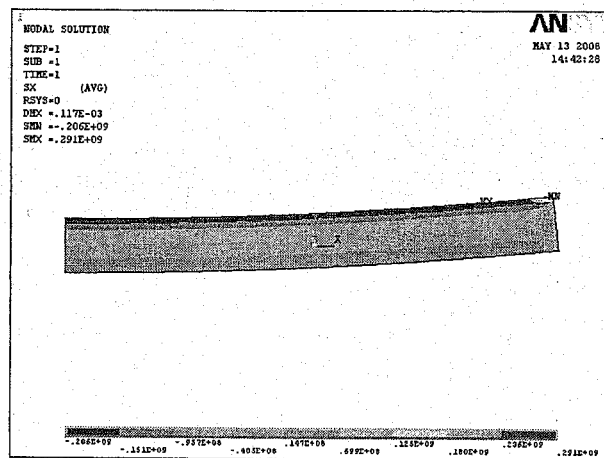


图 5-17 模型在薄膜内应力作用下 x 方向的应力分布

图 5-18 为在薄膜内应力作用下从基底下表面中心到薄膜上表面中心 x 方向应力分布图，可以发现应力分布规律与图 5-15 中的应力分布规律相似，只不过应力性质相反。在薄膜张应力作用下，基底边缘向上翘起，使基底靠近下表面处表现为张应力，靠近上表面处表现为压应力。

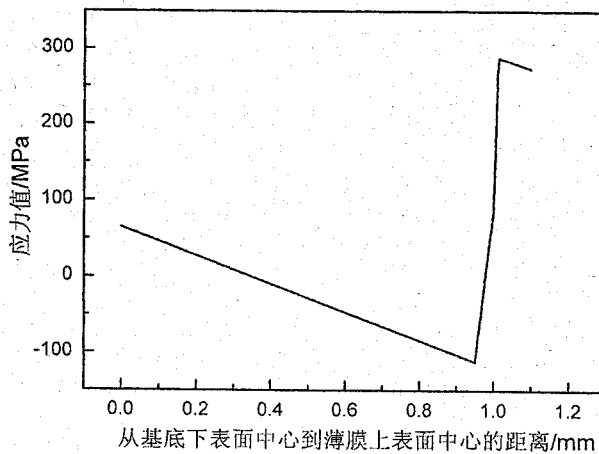


图 5-18 从基底下表面中心到薄膜上表面中心残余应力分布图

假设在薄膜应力作用下变形的薄膜-基底系统由沉积时的 250℃ 降到室温 25℃，对有限元模型进行热和结构耦合分析得到元件变形如图 5-19，由 5.5 节计算结果可知降温导致薄膜内产生压应力，其值约为 92MPa，小于薄膜原有内应力，所以降温后薄膜边缘仍向上翘起，但其变形量减小，矢高变为 $0.831 \times 10^{-4} \text{m}$ 。其应力分布见图 5-20，可以发现薄膜仍表现为张应力，应力值约为 198MPa。图 5-21 从基底下表面中心到薄膜上表面中心 x 方向应力分布图，其分布规律同降温前的分布规律相似，只是应力值有所减小。

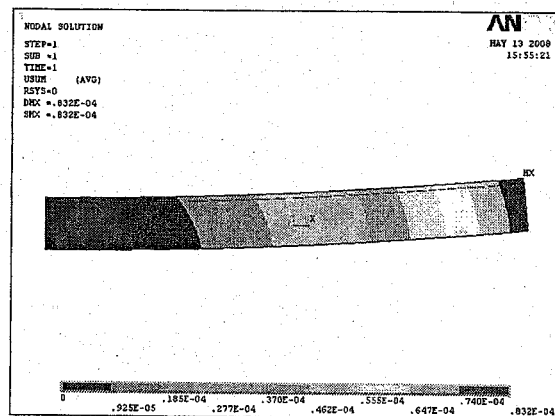


图 5-19 降温后模型的变形图

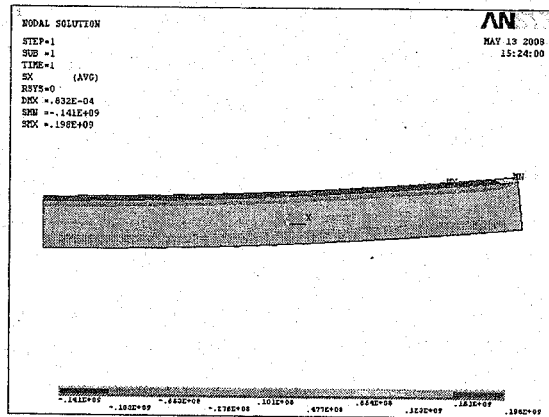


图 5-20 降温后模型内 x 方向应力分布

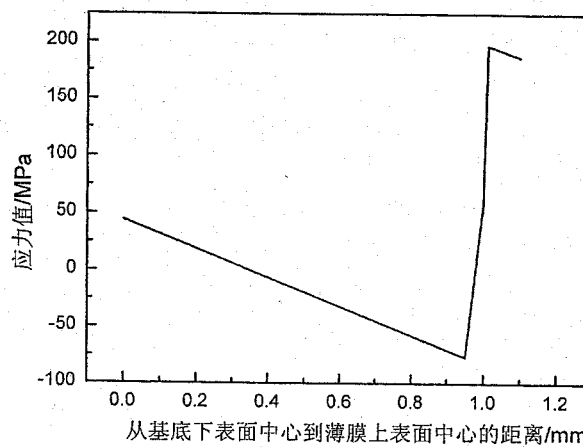


图 5-21 降温后模型内从基底下表面中心到薄膜上表面中心残余应力分布图

综合 5.5 节的计算结果,可以发现在薄膜应力作用下变形的元件降温后的应力值基本上是原有薄膜应力值和热应力值的线性叠加,但其变形量要比线性叠加后的略大,这说明原有薄膜应力在降温过程中对元件的变形有束缚作用,使热应力导致的变形量减小。

5.7 本章小结

本章利用 ANSYS 有限元分析软件,分析了基底自重变形、温度非均匀性导致的热变形及薄膜-基底系统的热变形等薄膜元件力学问题。

(1) 以常用的 BK7 长方形基底为例,研究了不同的装夹方式对基底自重变形影响,分析表明装夹方式对自重变形的形状和大小都有很大影响,变形量按从小到大的顺序为四边装夹、长边装夹、四角装夹和短边装夹。长边装夹基底最大变形量位置位于短边中部,短边装夹最大变形量位置位于长边中部,四角装夹和四边装夹最大变形量位置均位于基底中心位置。

(2) 分析了孔洞对基片变形性能的影响,不同的打孔方式对基底抗变形能力影响很大,按最大变形量从大到小的顺序为垂直表面多孔、无孔、垂直长边侧面多孔、垂直短边侧面多孔,在垂直基片表面打孔不仅没有增大其抵抗变形能力,反而使其有更大变形,在垂直基底侧面打孔均可提高其抵抗变形能力,其中在垂直短边侧面多孔的基片抗变形能力最好。

(3) 对长方、八角和菱形基片的由于温度非均匀性导致的热变形进行了分析,发现这三种基片在相同的温度梯度下变形量相差不大,数值要比自重导致的变形大 1~2 个数量级,在实际工作中要尽量改善烘烤源位置和适当增加烘烤时间,以避免热变形对薄膜元件面形的影响。

(4) 对 SiO_2 薄膜和 BK7 基底组成的薄膜-基底系统的热应力进行了分析,薄膜表现为压应力。在基片边缘薄膜和基底接合处有明显的边缘效应。在基底内应力很小,应力主要集中在薄膜内,基底在下表面处表现为压应力,在距基底下表面约基底 $1/3$ 厚度处应力值为零,随着位置进一步上移,应力逐步发展为张应力,然后在交界面处发展为压应力,进入薄膜后压应力急剧增大,在薄膜内部应力值变化不大,靠近薄膜上表面处应力值略有减小。

(5) 对薄膜应力作用下的 SiO_2 薄膜和 BK7 基底组成的薄膜-基底系统降温后的变形和应力分布进行了分析,发现模型内的应力分布规律与无初始应力模型降温后的应力分布相似,只是应力大小和性质不同。降温后薄膜内应力值大约为原有薄膜应力值与热应力值的线性叠加。

6 薄膜应力在线测量装置

6.1 引言

目前研究薄膜应力基本上是离线测量, 光学薄膜元件一般利用数字波面干涉仪测量镀膜前后光学元件曲率半径的变化, 用光学元件镀膜前后面形的变化量来表征。离线测量技术从测试技术角度来说具有高精度、大口径等特点, 是光学薄膜元件面形分析工作中重要一环。但是由于测量结果是多种因素影响的最终结果, 无法了解各个因素及具体环节对面形的影响。神光系统镀膜光学元件对面形有较高的要求, 但目前的生产工艺对于某些光学元件还达不到面形的要求。所以搭建一套光学元件面形的在线测量装置, 对薄膜制备的各个环节中的面形进行在线跟踪研究, 然后针对膜系设计、热过程设计、夹具设计、放气过程设计以及最重要的沉积工艺条件等具体环节和因素采取措施调控面形。另外, 在线测量装置可以实时监测薄膜生长过程中应力的演变, 有助于我们研究薄膜应力的产生机理和完善理论模型。所以面形在线测量装置的搭建, 对研究薄膜应力产生机理和调控激光元件面形都具有十分重要的意义。

由于在线测量装置实时观测应力变化, 为研究薄膜应力的演变机理提供了直观的观测手段, 众多科研工作者也投入了大量精力去完善这一工作。如 1.3.3 节所述, 薄膜应力在线测量和离线测量在测量原理上基本一致, 在线测量方法要求可以在薄膜沉积过程或环境变化过程中能够连续采集薄膜应力实时变化数据, 最常用的方法有光杠杆法、光栅法、干涉法和电容法等。Ennos^[121]利用的干涉法在线测量薄膜应力装置研究了物理气相沉积的 ZnS、MgF₂、ThOF₂、CaF₂、SiO₂、PbCl₂、Al、Cr 等单层膜的残余应力演变曲线, 并观察了 ZnS/Na₃AlF₆、ZnS/ThOF₂ 等多层膜沉积过程中薄膜残余应力变化情况; Koch 利用电容法研究了石英基底上 Ag 膜沉积过程中应力的演变; Schell-Sorokin^[122]利用光杠杆法观察了 Si 片上 Ge 膜生长过程中的应力变化; C. A. Volkert^[123]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。国内这方面的研究还比较少, 林晓春^[124]报道了一种多光束的光杠杆在线测量方法; 另外西安电子科技大学、华中电子科技大学等单位对在线测量装置也做了一些工作^[125, 126], 但还处于设计或者在线测量热处理过程中的面形变化, 没有发现应用于观测镀膜过程中薄膜应力变化的报道。

本章结合光学薄膜的特点, 利用光杠杆的原理分别设计和搭建了单光束和

双光束的薄膜应力在线测量装置, 装置具有具有结构简单、精确度高、数据处理简便及与镀膜机兼容性强等特点。

6.2 单光束薄膜应力在线测量装置

该装置由 He-Ne 激光器、反射镜、光电位敏探测器、A/D 数据采集卡和计算机组成。整个装置可以方便地安装在任一镀膜机上, 激光器、反射镜、光电位敏探测器、A/D 数据采集卡和计算机均在镀膜机外, 激光器光束通过镀膜机观察窗口进入镀膜室, 通过反射镜调整方向射到基片上, 反射光束再通过反射镜调整方向后从观察窗口出来, 光电位敏探测器探测反射光束的偏转位移, 数据采集卡采集光电位敏探测器的模拟信号并转化为数字信号给计算机。通过计算机对信号进行处理就可以实时显示出薄膜的应力变化, 同时数据保存下来, 可以对数据进行进一步的编辑和处理。图 6-1 是单光束薄膜应力实时测量装置整体构造示意图。

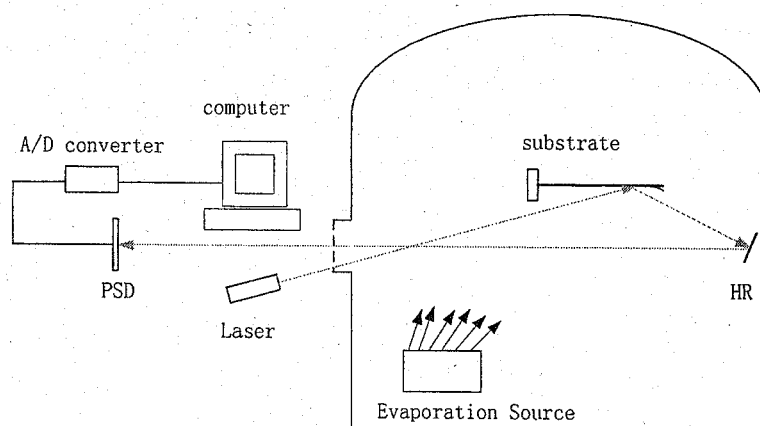


图 6-1 单光束薄膜应力实时测量装置整体构造示意图

6.2.1 测量原理

图 6-2 是高精度薄膜应力实时测量装置的光路原理图, 如图所示, 矩形基片一端固定, 另一端为自由状态。AO₀ 为变形前的基片, AO₁ 是变形后的基片。设基片长度为 d, 基片变形后偏转了角度 ϕ , 则基片变形后反射光束偏转 2ϕ 。因为变形量很小, AO₀、AO₁ 都可以看作直线。因为 $\Delta h \ll AO_0 = AO_1 = d$, Δh 近似等于弧长 O₀O₁, 所以有:

$$\Phi = \frac{\Delta h}{d} \quad (6-1)$$

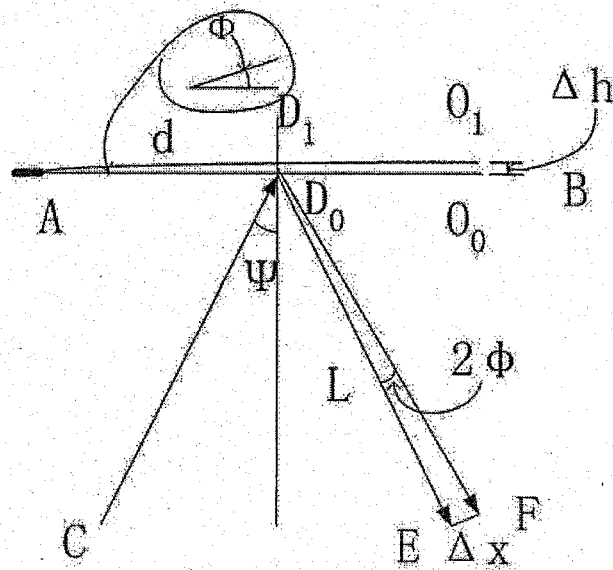


图 6-2 单光束薄膜应力实时测量装置光路原理图

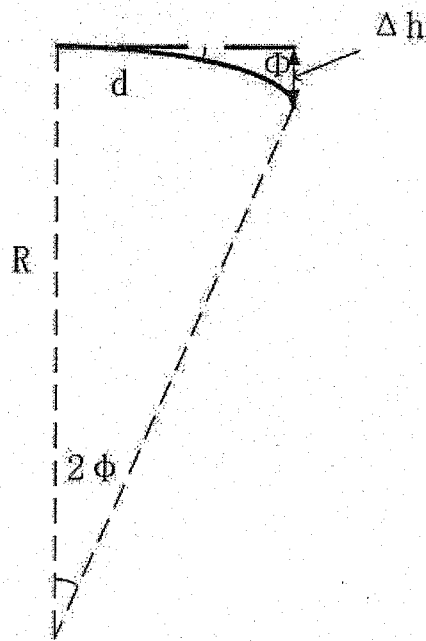


图 6-3 单光束实时测量装置基片几何关系图
设反射光到光电位敏探测器的光程为 L ，同理

$$2\Phi = \frac{\Delta x}{L} \Rightarrow \Phi = \frac{\Delta x}{2L} \quad (6-2)$$

设基片曲率半径为 R ，又由图 6-3 得

$$R = \frac{d}{2\phi} = \frac{d}{\Delta x/L} = \frac{Ld}{\Delta x} \Rightarrow \frac{1}{R} = \frac{\Delta x}{Ld} \quad (6-3)$$

设基片的弹性模量为 E_s ，泊松比为 γ_s ，基片厚度为 t_s ，则应力 σ 可以由下式确定：

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2 \Delta x}{6(1-\gamma_s)Ld} = \frac{E_s t_s^2 \Delta x}{6(1-\gamma_s)Ld} \quad (6-4)$$

上式得出的薄膜应力为薄膜的总应力，只要知道反射光束在光电位敏探测器上的光斑位移 Δx 就可计算出薄膜应力。所以进行数据处理时，先设定好薄膜基片弹性模量 E_s 、泊松比 γ_s 、厚度 t_s 、长度 d 、反射光程 L 以及采样间隔时间。

采样间隔时间为数据采集卡采集数据的间隔时间。光电位敏探测器输出光强信号 ΣI 和位置信号 ΔI ，光强信号 ΣI 只随射到光电位敏探测器感光窗口的光能量强弱变化而变化，而位置信号 ΔI 随光斑位置的变化而变化，当光斑位于光电位敏探测器中间位置时，位置信号 ΔI 为 0，当光斑偏移时，位置信号 ΔI 随偏移方向不同分别向正数和负数变化。其探测到的实际位移 $\Delta x = \alpha \Delta I / \Sigma I$ ，这样能够保证即使光束能量发生变化，其探测到的实际位移 $\alpha \Delta I / \Sigma I$ 值不会发生改变，其中 α 为一校正系数，表示 $\Delta I / \Sigma I$ 与实际位移的比例关系。所以有

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2 \Delta x}{6(1-\gamma_s)Ld} = \frac{E_s t_s^2 \alpha \Delta I}{6(1-\gamma_s)Ld \Sigma I} \quad (6-5)$$

数据采集卡把光强信号 ΣI 和位置信号 ΔI 采集出来，在程序中进行式(6-5)的计算后就可以得到薄膜应力值。随着镀膜过程中一系列光强信号 ΣI 和位置信号 ΔI 的采集，就可以得到整个镀膜过程中的应力值。

假设一矩形 $100 \times 20 \times 0.5$ 的 K9 玻璃基片，镀上 1000nm 的薄膜，其应力为 100MPa，反射光光程为 $L=2m$ 。可计算出此时

$$\Delta x = \frac{6(1-\gamma_s)t_s d L \sigma}{E_s t_s^2} \approx 0.4692 \times 10^{-2} m = 4.692 mm \quad (6-6)$$

该数值足够光电位敏探测器探测。

6.2.2 装置搭建

单光束薄膜应力在线测量装置的主要元件有 He-Ne 激光器、反射镜、光电位敏探测器 (PSD)、A/D 数据采集卡及计算机，下面对其分别做一介绍。

He-Ne 激光器

为常用的 He-Ne 激光器，要求其光束有较小的发散角，固定在可调高度和方向的基座上。

基片

基片为长条状的、较薄的玻璃片，其一端被夹具夹持，形成悬臂梁结构（如图 6-4 所示）。



图 6-4 悬臂梁基片

反射镜

为镀有金属 Ag 膜的反射镜，固定在可调方向和高度的支架上（如图 6-5 所示），可以调整角度把基片上的反射光束通过观察窗口射到真空室外面。

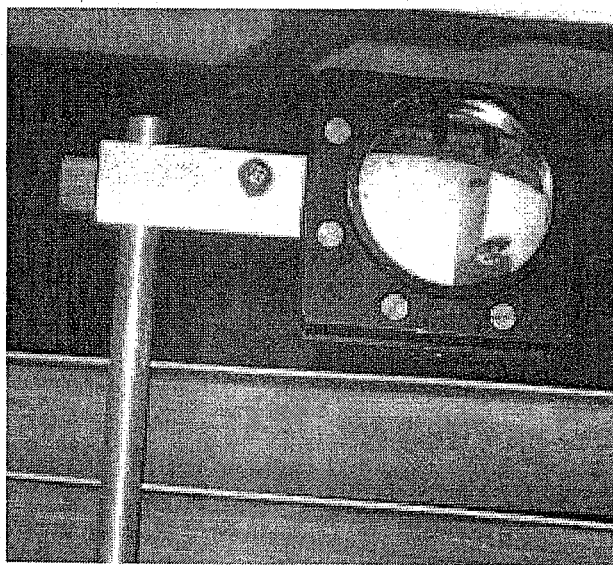


图 6-5 Ag 反射镜

一维光电位敏探测器 (PSD)

是一种结构特殊的光电探测器，其原理是利用半导体的“横向效应”，达到器件对光点位置敏感的目的。采用 PIN 结构，当光束入射到器件的光敏面内时，

产生电子-空穴对, 达到 P 层的载流子由 X1、X2 两电极输出, 其输出电流的大小与光入射位置 X 到 X1、X2 电极的距离成反比。由此可计算出光的入射位置 X, 为此准确地测出目标的位置。图 6-6 为所用的一维光电位敏探测器实物图, 其感光窗口尺寸为 $20 \times 2 \text{ mm}$ 。图 6-7 为其信号和实际位移的关系图, 其信号数据和实际位移基本为线性关系, 在数据采集过程中可以通过式子 $y=9.61x+0.05$ 把信号数据转化成实际位移。实验时其被固定在一个可调高度的基座上。

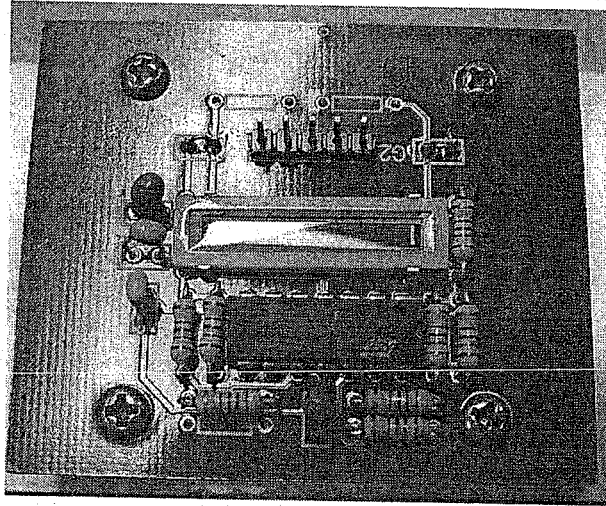


图 6-6 一维 PSD

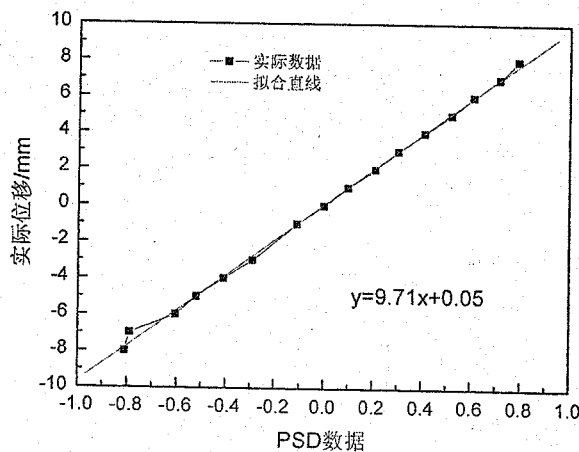


图 6-7 一维 PSD 信号数据与实际位移的关系

数据采集卡

数据采集卡实现 A/D 数据的转换。本装置采用宏拓公司的 USB7822 数据采集卡, USB-7822 是 12 位单端 32 路 A/D 转换, 16 路 TTL 电平开关量输入, 16 路 TTL 电平开关量输出接口板, 采用 USB2.0 总线标准 (兼容 USB1.1), 可与带有 USB 接口的 PC 机或便携机相连, 实现外挂式数据采集, 由于 USB 可以即插即用, 用起来比较方便。A/D 采用高性能转换芯片 AD1674 (BB774), 其转换率为

100KHZ, A/D 带有 2KB FIFO 存储器。该板卡的性能价格比较高, 且简单可靠, 集成度高, 适用于各种工业现场的数据采集和测量。由于其功耗大于 500mW, 使用时用户需外接单+5V 工作电源。图 6-8 为该板卡外接电源后的实物图。我们只利用该板卡两个通道进行数据采集即可。

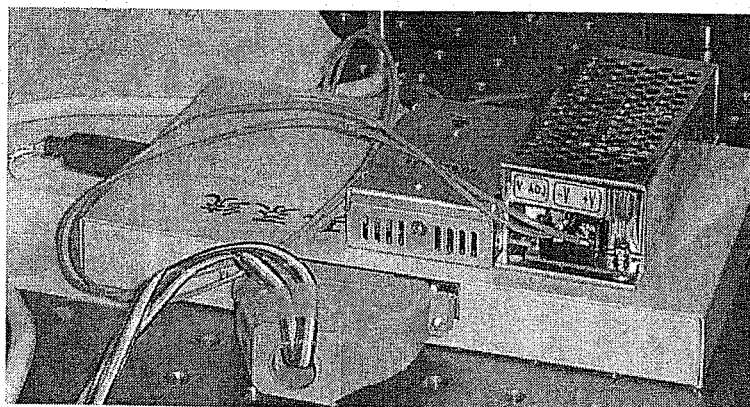


图 6-8 USB7822A/D 数据采集卡

软件采用 VB 语言编写, 界面友好, 方便对程序功能的进一步扩展。图 6-9 为数据采集程序的主界面, 在实验开始前先在主界面设定好基片弹性模量、基片泊松比、基片厚度、基片长度、反射光程以及采样间隔时间等参数, 然后点击“开始”按钮, 薄膜的应力值就可由绘制曲线窗口实时绘出 (如图 6-10), 当数据量超过窗口显示时, 程序会自动将数据进行压缩。



图 6-9 数据采集程序主界面

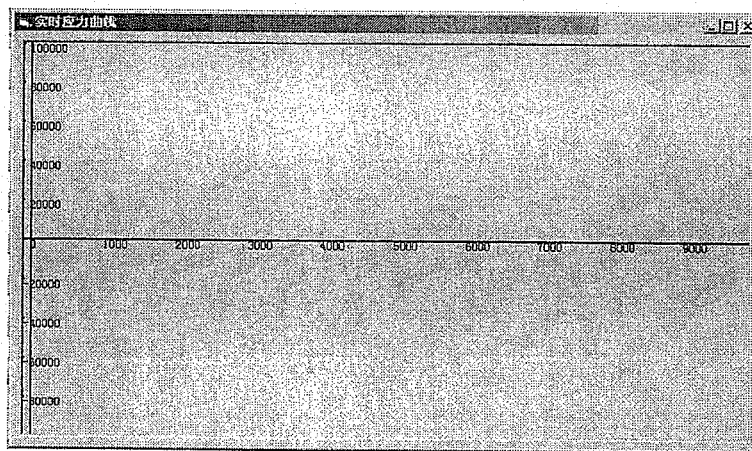


图 6-10 数据采集程序绘制曲线窗口

该装置搭建到 ZZS550 镀膜机上的实物图如图 6-11 所示, 激光器、光电位敏探测器及数据采集卡均放置在镀膜机前的防震光学平台上, 数据采集卡连接光学平台旁边的计算机。反射镜通过基座固定在真空室底部的螺钉上。

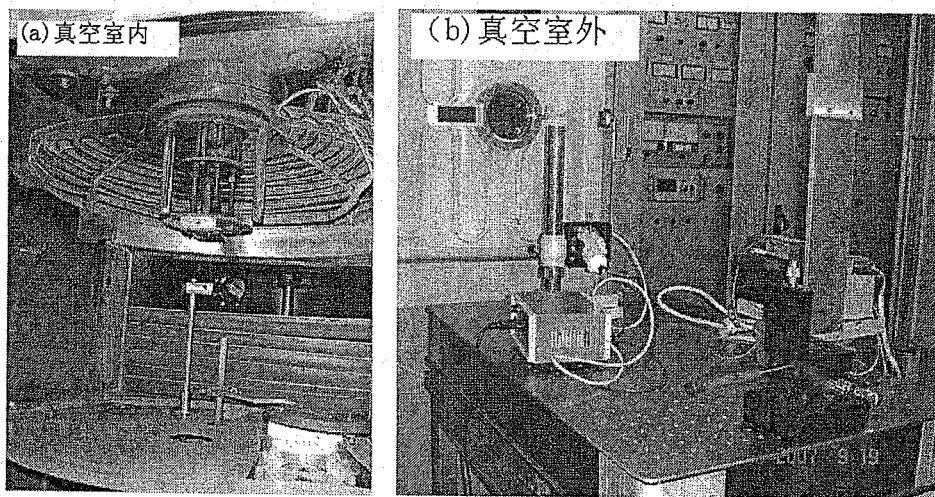


图 6-11 单光束薄膜应力在线测量装置图

6.2.3 测量步骤及一些测量结果

在整个装置搭建完毕后, 在镀膜开始前, 先在计算机的采集控制程序的主界面上 (参见图 6-10) 设定基片弹性模量、基片泊松比、基片厚度、基片长度、反射光程以及采样间隔时间等参数。参数设定后, 调整光电位敏探测器位置使初始位置信号为零。在镀膜开始时点击主界面的“开始”按钮, 计算机开始采集数据, 在实时应力窗口就可以绘出实时应力曲线, 同时数据被保存在计算机中以便进一步编辑处理。镀膜结束后点击数据采集程序主界面的“停止”按钮,

计算机停止采集数据。点击“退出”按钮即可退出采集控制程序。

图 6-12 为标定位敏探测器性能时数据的采集结果，即移动一维位敏探测器，考察实际位移与信号数值的关系，图 6-12 中曲线也说明一维位敏探测器信号的稳定性比较好，后面曲线的抖动时人为引入干扰的结果，说明其灵敏度较高。

图 6-13 是在尺寸为 $103 \times 47.5 \times 1.1\text{mm}$ 的浮法玻璃基片上镀制 7L 厚度的 SiO_2 的薄膜应力监控曲线，监控波长为 550nm。可以发现在开挡板前曲线纵坐标值基本没有发生变化，开挡板后曲线逐渐向上发展，在停镀后薄膜应力有所弛豫，曲线值有向下发展的趋势。

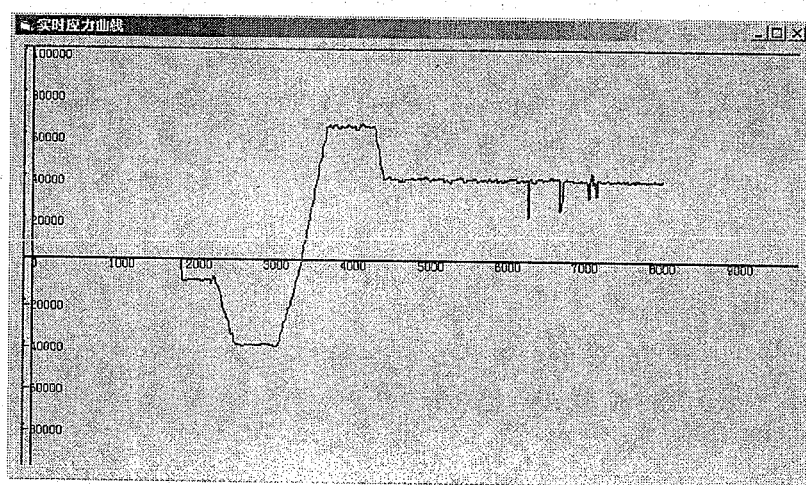


图 6-12 标定一维位敏探测器的信号数据曲线

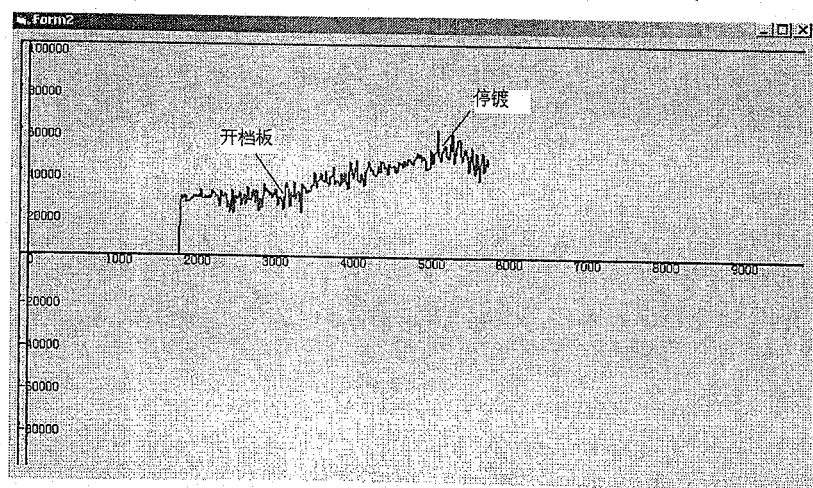


图 6-13 厚度为 7L 的 SiO_2 薄膜应力监控曲线

对图 6-13 的数据进行处理后，其结果如图 6-14 所示，由于无法实时获得薄膜厚度数据，图中纵坐标为应力与厚度值的乘积。可以发现整个镀膜过程中 SiO_2 薄膜表现为压应力，根据薄膜的总厚度值，可以计算出薄膜停镀时薄膜中

的平均应力为-350MPa。

图 6-15 为镀制 12H 的 HfO_2 薄膜应力的监控曲线,可以发现在开挡板前曲线表现比较平稳,开挡板后曲线逐渐向下发展,其发展趋势和图 6-13 中的 SiO_2 薄膜应力发展趋势相反,说明 HfO_2 薄膜表现为张应力,这也和以前离线测量的实验数据一致。但是在薄膜沉积过程中移动坩埚会对信号造成较大影响,其曲线出现较大抖动,这可能是移动坩埚时的震动所致。停镀后其应力也会发生弛豫,实时应力曲线有向上发展的趋势。

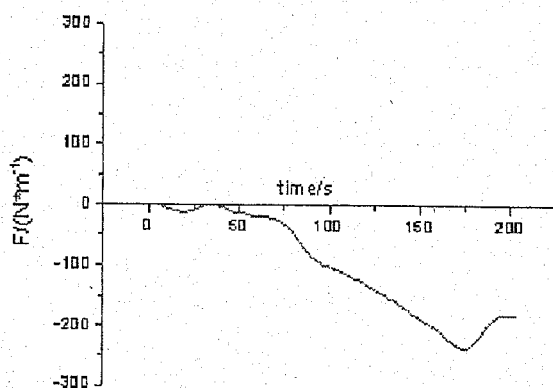


图 6-14 处理后的 SiO_2 薄膜应力监控曲线

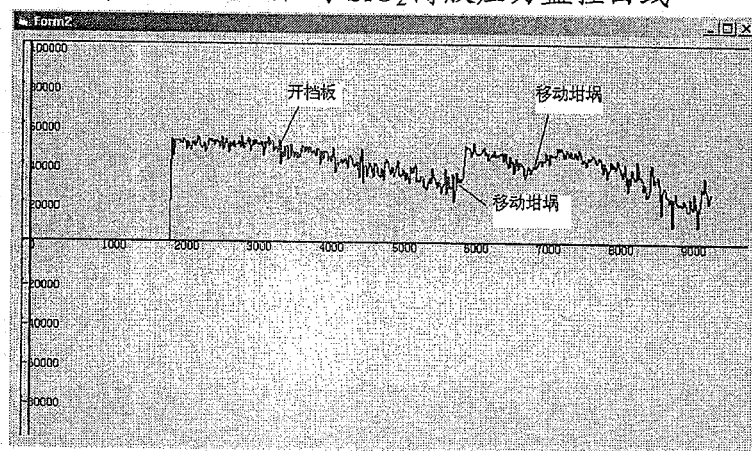


图 6-15 厚度为 12H 的 HfO_2 薄膜应力监控曲线

在镀制 Si 的过程中(见图 6-16)也发现移动坩埚会对曲线造成较大的影响,在移动坩埚前,数据曲线一致稳定发展,但移动坩埚是曲线突然跳动。

在单光束薄膜应力在线测量装置搭建及调试过程中,获得了非常重要的经验和数据,明确方案可行,为下一步的工作奠定了基础。但还有一些问题需要解决,例如震动、环境光的干扰等。

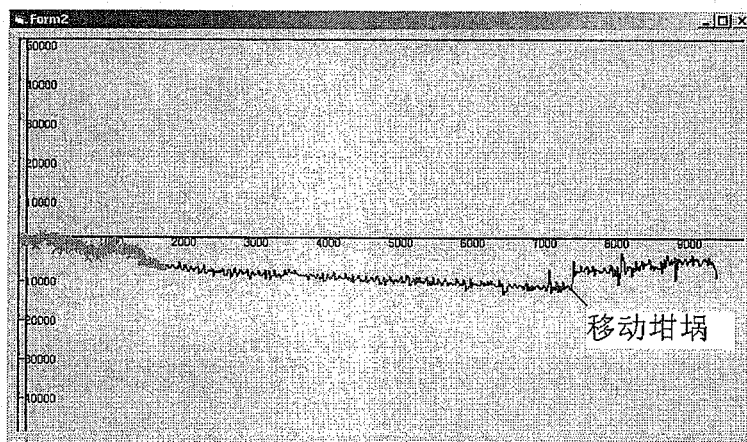


图 6-16 Si 薄膜镀制过程中的应力监控曲线

6.3 薄膜应力测量装置

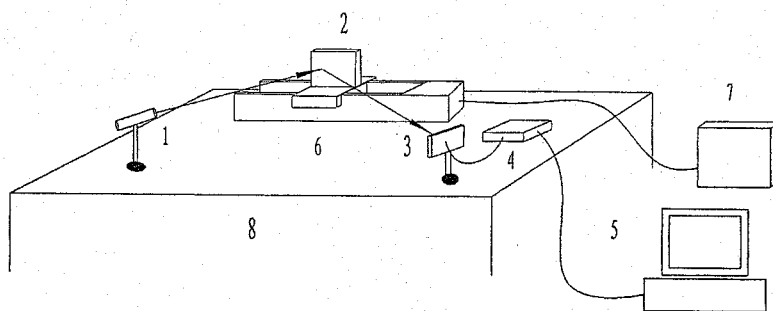


图 6-17 薄膜应力测量装置结构图

利用单光束薄膜应力在线测量装置的元件，再加上一精密电动导轨就可用来离线测量元件的曲率。其整体构造图如图 6-17 所示，图中元件 1-7 分别为激光器、基片、光电位敏探测器、数据采集卡、计算机、精密电动导轨、电动导轨控制器。基片放置在电动导轨上，在操纵导轨移动的过程中，光束射到基片上的位置发生改变，如果基片表面绝对平整，则反射光位置不变；如果基片弯曲，反射光发生相应偏转，光电位敏探测器可以精确探测出偏转的位移，其位移信息可以通过数据采集卡转换成数字信号传递给计算机。计算机可对数据进行编辑处理，根据光斑位移、基片位移和基片曲率半径之间的几何关系就可精确得出基片曲率半径值。在测量了基片镀膜前后的曲率半径后，可以利用 Stoney 公式计算出薄膜的应力值。

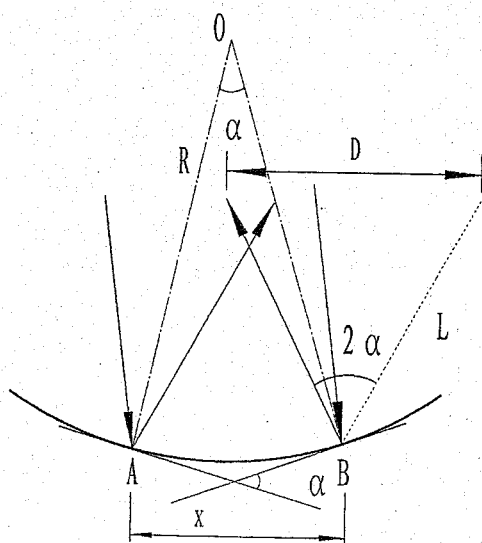


图 6-18 测量装置光路原理图

图 6-18 是高精度薄膜应力测量装置光路原理图, 如图所示, 当放在精密电动导轨上的基片移动一段距离 X 后, 入射光束射在基片上的位置由 A 点移动到 B 点, 反射光束在反射光程为 L 处移动了位移 D 。由于变形量较小, 弧长 AB 可以看作等于基片移动距离 X , 则有如下关系式:

$$\alpha = \frac{X}{R} \quad (6-7)$$

$$2\alpha = \frac{D}{L} \quad (6-8)$$

所以有

$$R = \frac{2XL}{D} \quad (6-9)$$

只要知道了偏转位移 D 就可以计算出基片曲率半径, 反射光在光程 L 处偏转位移 D 可由光电位敏探测器获得。采用此方法可分别测得基片在镀膜前后的曲率半径 R_0 和 R , 其对应的反射光在在光程 L 处的偏转位移分别为 D_0 和 D 。此时应力 σ 可以由 Stoney 公式确定:

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{6(1-\gamma_s)t_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (6-10)$$

式中 E_s 为基片的弹性模量, γ_s 为基片泊松比, t_s 和 t_f 分别为基片厚度和薄膜厚度, R_0 和 R 分别为基片镀膜前后的曲率半径。

该装置除了用来表征薄膜应力外，还可以用来单纯表征基片的面形。可以很方便的通过改变电动导轨的移动距离进行多次测量求平均值，减小测量误差。在防震光学平台上还可以很方便地加装反射光束的反射镜，延长基片上的反射点到光电位敏探测器的距离 L ，从而增加灵敏度。

6.4 双光束薄膜应力在线测量装置

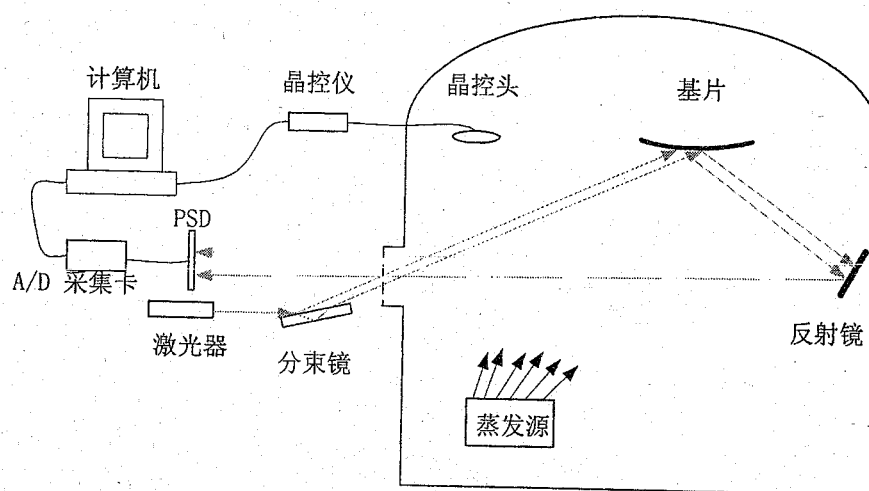


图 6-19 双光束薄膜应力在线测量装置整体构造示意图

在单光束薄膜应力在线测量装置的基础上，我们设计搭建了双光束薄膜应力在线测量装置，并增加了膜厚数据采集系统。该装置包括搭建在镀膜机真空室外的半导体激光器，分束镜，Telemark860 晶控仪，光电位敏探测器，A/D 采集卡，计算机，以及安装在真空室内的反射镜，晶控探头。半导体激光光束经过分束镜被分成两束平行光，通过镀膜机观察窗口进入镀膜室，调整入射光照到基片上，两束反射光经反射镜调整方向后由观察窗口出来，被位敏光电探测器接收并探测出反射光束的偏转位移，由 A/D 采集卡将位敏光电探测器的模拟信号转变成数字信号传给计算机，同时计算机通过 RS-232 串口通信实时采集 Telemark860 晶控仪的薄膜厚度和速率的信息，最后通过软件系统处理即可在线得到光学薄膜应力的实时变化信息。本装置具有结构简单，操作方便，兼容性和抗干扰能力强的特点，可以在线获得光学薄膜应力的信息。图 6-19 是双光束薄膜应力实时测量装置整体构造示意图。

6.4.1 测量原理

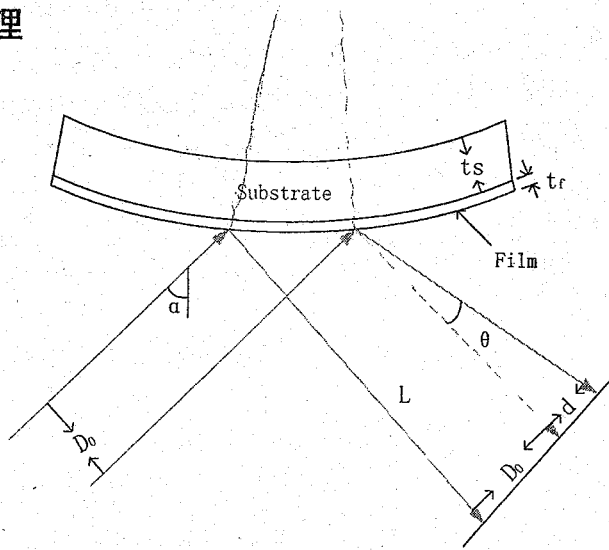


图 6-20 双光束薄膜应力实时测量装置光路原理图

图 6-20 为双光束薄膜应力实时测量装置光路原理图。如图所示，束宽为 D_0 的两束平行光照射到镀膜基片上，随着基片在镀膜过程中发生弯曲，导致反射的两平行光束束宽发生了变化，由图示变为了 $D_0 + d$ 。假设两平行光束的入射角为 α ，反射光程为 L ，两反射光束的夹角为 θ ，基片弯曲的曲率半径为 R ，则：

$$\theta = \frac{d}{L} \quad (6-11)$$

$$\frac{\theta}{2} = \frac{D_0}{R \cos \alpha} \quad (6-12)$$

从而有

$$\frac{1}{R} = \frac{d \cos \alpha}{2 D_0 L} \quad (6-13)$$

设基片的弹性模量为 E_s ，泊松比为 γ_s ，基片厚度为 t_s ，薄膜厚度为 t_f ，则应力 σ 可以由下式确定：

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{6(1-\gamma_s)t_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) = \frac{\delta d}{D_0} \frac{E_s t_s^2 \cos \alpha}{12(1-\gamma_s)L t_f} \quad (6-14)$$

可以由两个光电位敏探测器分别探测两束光的位置，经过计算后就可得到

两束光的间距变化,同时由晶控仪探测薄膜厚度,然后可由式子(6-14)计算薄膜的平均应力值。

假设 1 微米厚的薄膜镀在 0.5 毫米厚的玻璃基片上,应力值为 100MPa, $L=2$ 米, $\alpha=60$ 度, $D_0=20$ 毫米, 则

$$\delta d = \frac{12(1-\gamma_s)Lt_f D_0 \sigma}{E_s t_s^2 \cos \alpha} = 3.7547 \times 10^{-3} \text{m} \approx 3.75 \text{mm} \quad (6-15)$$

该数值能够满足位敏探测器探测。

6.4.2 装置搭建

双光束薄膜应力在线测量装置的主要元件有半导体激光器、分束镜、反射镜、光电位敏探测器(PSD)、A/D 数据采集卡及计算机,其中反射镜、A/D 数据采集卡与单光束薄膜应力测量装置相同,下面对一些新的元件分别做一介绍。

半导体激光器

为常用的半导体激光器,固定在可调方向的基座上。由于其有调焦装置,可以保证光束在较远的距离也有较小尺寸的光斑。

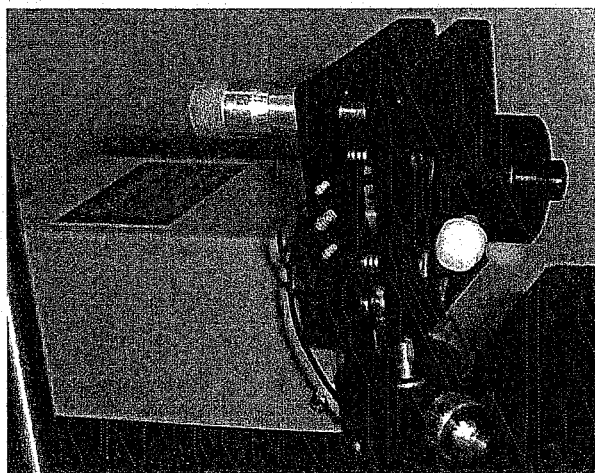


图 6-21 半导体激光器

分束镜

分束镜如图 6-22 所示,选择一个两面面形都比较好的基片,单束激光以一定角度射到基片上,则其两个表面的反射光束为一系列平行光束,在其表面镀上薄膜,使其两个表面的第一次反射光强度基本一致,我们就利用两个表面的第一次反射光束作为探测光源。分束镜固定在一个可调角度的基座上,两束平行光的间距可由分束镜放置的角度来调节。

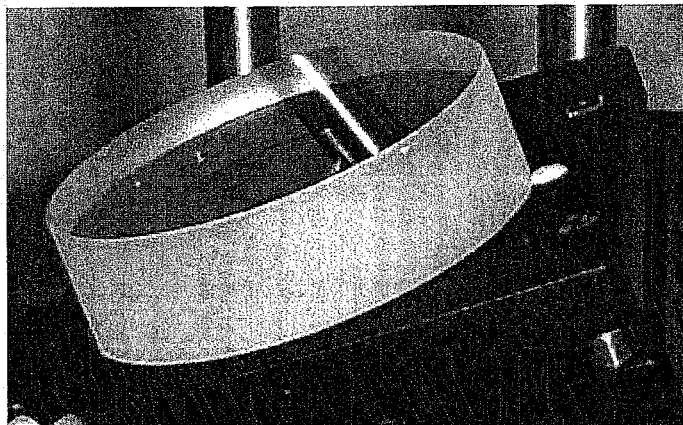


图 6-22 分束镜

光电位敏探测器

为了扩大光斑的探测面积，我们选用了两个二维 PSD 来探测光斑位置，其工作原理跟单光束测量装置中的 PSD 的相同，其感光窗口面积为 $10 \times 10 \text{ mm}$ ，可分别探测横向和纵向两个方向的光斑位置。实验时两个 PSD 依次被固定在一个可调高度的基座上，其放置方式如图 6-23 所示。

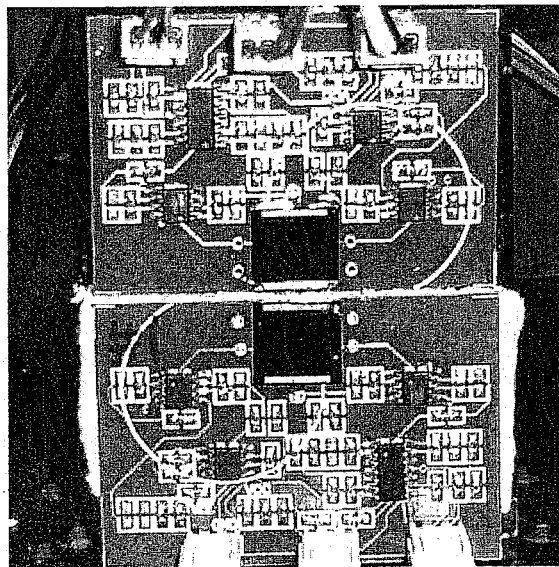


图 6-23 二维光电位敏探测器

对 1#PSD 的两个方向进行信号和实际位移关系进行标定，其结果如图 6-24 所示。

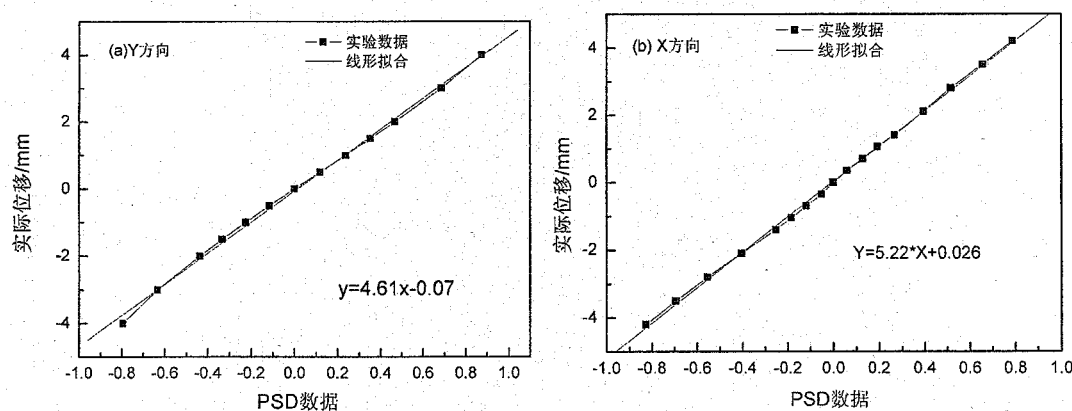


图 6-24 1#PSD 信号数据与实际位移的关系

对 2#PSD 的两个方向进行信号和实际位移关系进行标定, 其结果如图 6-26 所示。

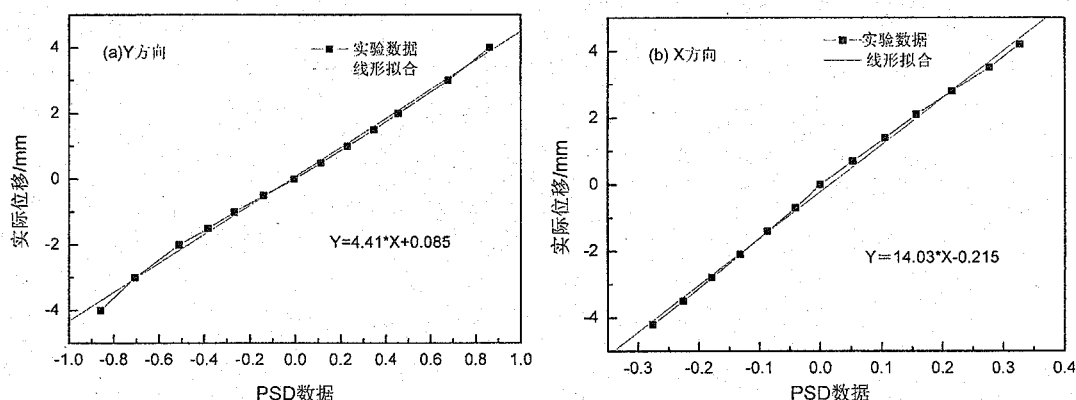


图 6-25 2#PSD 信号数据与实际位移的关系

我们可以发现信号数据和实际位移基本为线性关系, 在数据采集过程中可以通过拟合公式把信号数据转化为实际位移。在实验过程中我们只用 Y 方向探测, 即探测光斑的上下位移。

晶控仪和晶控头

晶控头和 Telemark860 晶控仪是在光学薄膜镀制过程中实时获得薄膜厚度信息的装置。只有得到厚度信息, 才能真正实现薄膜应力的在线测量。

系统采用 Visual Basic6.0 语言编写, 界面友好, 功能丰富, 提供了各个需要参量初始化输入, 端口号设置, USB 口和串口通信, 并实时绘制光束偏转位移曲线和应力测量曲线, 同时保存镀膜时间, 薄膜实时厚度, 沉积速率, 应力值等信息。程序编写规范, 有进一步可扩展空间。图 6-26 为数据采集程序的主界面, 可用来设定基片弹性模量、基片泊松比、基片厚度、基片长度、反射光程以及采样间隔时间等参数并测量过程中的信号信息。图 6-27 为曲线输出

窗口, 可分别输出两个 PSD 光斑位移、实时应力、长时间实时应力曲线。

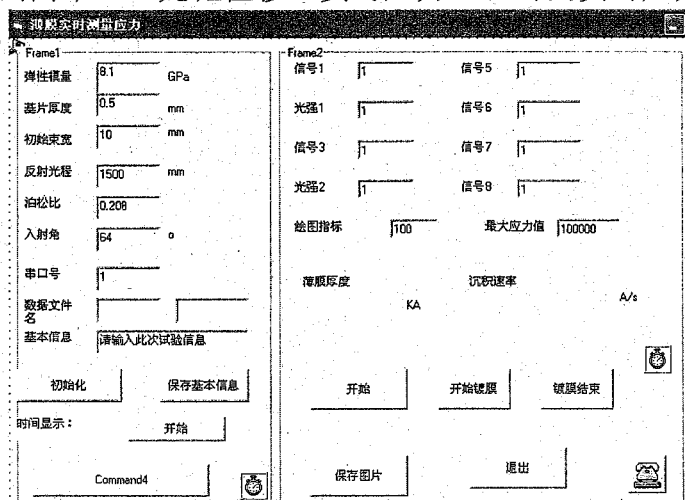


图 6-26 程序主界面

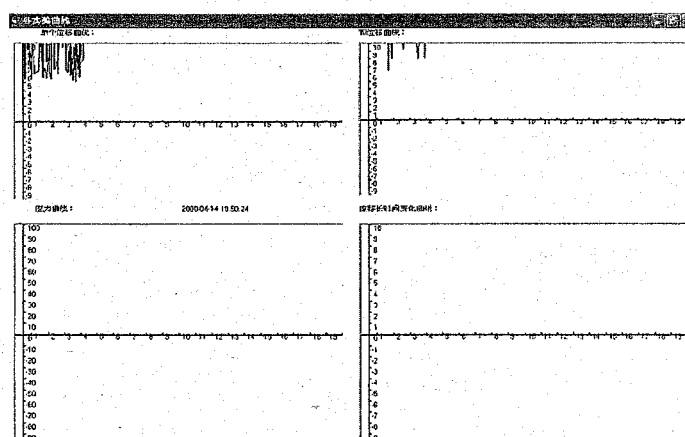


图 6-27 曲线输出窗口

该装置搭建到 ZZS550 镀膜机上的实物图如图 6-28 所示, 激光器、光电位敏探测器及数据采集卡均放置在镀膜机前的防震光学平台上, 数据采集卡连接光学平台旁边的计算机。反射镜通过基座固定在真空室底部的螺钉上。

6.4.3 测量步骤及测量结果

在整个装置搭建完毕后, 调整光路, 使 PSD 的感光窗口能够较好的接收光斑位置。光路调整完毕后打开计算机软件系统, 先在程序主界面上点击初始化按钮, 设定镀膜基片的弹性模量, 泊松比, 厚度, 入射的双光束束宽, 入射角度, 反射光程。同时根据硬件连接情况设置 Telemark860 晶控仪的串口号。同时设置好晶控仪上薄膜相关参数, 确保 A/D 采集卡和晶控仪与计算机的连接状态良好。

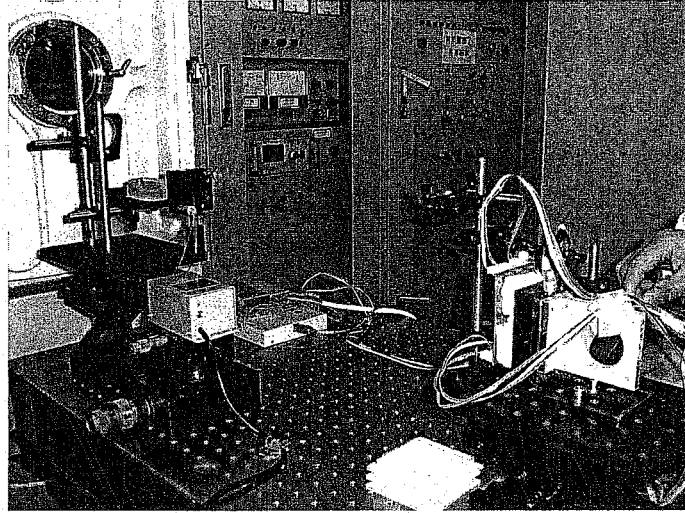


图 6-28 双光束薄膜应力在线测量装置图

在镀膜开始时, 点击软件主界面上的开始按钮, 计算机开始在线实时采集光束偏转位移量和薄膜厚度信息, 并进行数据处理, 绘制位移变化曲线和应力变化曲线, 同时保存位移, 应力, 厚度, 沉积速率, 镀膜时间等有用信息。镀膜结束时点击界面上的退出按钮, 结束数据采集并结束程序。

我们在 $50 \times 24 \times 0.5 \text{ mm}$ 尺寸的浮法玻璃基片上沉积了 ZnS 薄膜, 本底真空度约为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 沉积薄膜时充 N_2 使真空度到 $1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$, 沉积温度约为 50°C , 沉积速率为 0.4 A/s 。沉积过程中薄膜应力演变曲线如图 6-29 所示。

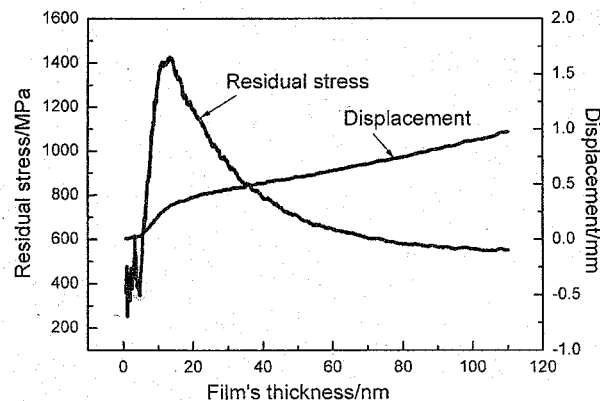


图 6-29 ZnS 薄膜沉积过程中薄膜应力演变曲线

图 6-29 中的两条曲线分别为薄膜应力演变曲线和两束光在 PSD 处的光斑间距变化曲线。我们可以发现在整个过程中 ZnS 薄膜均为张应力, 在沉积的最初阶段, 薄膜中的残余应力随膜厚的增加而迅速增大, 其最大值达 1400 MPa , 在厚度大于约 13 nm 后薄膜应力开始减小, 最终应力趋于一稳定值 400 MPa 。

由实验结果可以看出, 双光束薄膜应力测量装置比较稳定, 灵敏度比较高, 信号抗环境干扰能力比较强。但也存在一些问题, 例如两个 PSD 感光窗口最小

间距只能调到约 3mm, 这对于测量张应力较大薄膜时有很大局限性。镀膜过程中反射光束强度的变化也会给信号带来影响。在以后的工作中需要对装置进一步的优化。

6.5 本章小结

本章设计和搭建了薄膜应力在线测量装置, 并对一些薄膜在沉积过程中的应力演变作了初步研究。主要工作和结论如下:

(1) 利用光杠杆偏转原理设计并搭建了单光束薄膜应力在线测量装置, 并初步研究了几种薄膜沉积过程中的应力演变情况。实验结果表明该装置方案可行, 为下一步的工作奠定了基础。

(2) 在单光束薄膜应力在线测量装置的基础上, 设计了薄膜应力测量装置, 可用于薄膜基片曲率的离线测量。

(3) 在在单光束薄膜应力在线测量装置的基础上, 参与设计搭建了双光束薄膜应力在线测量装置, 增加了薄膜厚度数据信息, 提高了装置的抗干扰性能。实验结果表明, 本装置结构简单、操作方便, 稳定性好, 功能也可进一步扩展。

7 全文工作总结

7.1 论文总结

薄膜应力是薄膜生产、制备中的普遍现象,几乎薄膜都处于某种应力状态之中。薄膜应力会使基底产生一定程度的弯曲变形,从而使通过薄膜组件传输的光电信息发生畸变,影响传输特性,甚至使薄膜脱落。这对各种薄膜元器件的成品率、稳定性和可靠性有着极其不利的影响。通过对薄膜应力的研究,可以了解薄膜破坏机理,进而达到改善薄膜抗损伤性能的目的。本文以研究应力演变规律及应力调控方法为目标,在实验分析、理论计算及在线测量三个方面进行了深入研究,主要内容和结论有:

1. 研究了工艺参数对常用单层薄膜应力的影响,分析了应力演变机理及其与结构变化之间的关系。

1) BK7 玻璃基底和熔石英基底上 HfO_2 薄膜的残余应力均为张应力,应力值随沉积温度的升高先增大后减小。 HfO_2 薄膜在所选温度范围内出现了晶态转换,应力变化与其结构演变之间关系密切。两种不同基底的应力主要产生机制不同,BK7 玻璃基底的 HfO_2 薄膜的残余应力起决定作用的是内应力,熔融石英玻璃基底 HfO_2 薄膜的残余应力在低温起决定作用的是热应力,在温度进一步升高后内应力开始起决定作用。基底性能的差异是这一结果的内在原因。

2) HfO_2 薄膜的残余应力随膜厚的增大而减小,当厚度增加到一定值后,应力值趋于稳定,这主要是在薄膜与基底的界面处有较大的界面应力。随着薄膜厚度增加 HfO_2 薄膜晶面间距和晶粒尺寸有所增大,薄膜增加到一定厚度后,结构趋于稳定。薄膜残余应力的变化与其结构的演变相对应。

3) 对不同氧分压下制备的 ZrO_2 薄膜进行了研究,薄膜的折射率随着氧分压的增大而降低,这主要是薄膜堆积密度发生了变化。因为氧空位逐渐得到修复,吸收随着氧分压的增大而降低。在 ZrO_2 薄膜中,单斜相和四方相结构共存,四方相成分随着氧分压的增大而减少, $m(111)$ 的晶面间距随着氧分压的升高而增大,当氧分压从 $2.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 升高到 $1.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 时,晶粒尺寸增大,当氧分压进一步升高时,晶粒尺寸有所减小。在低的氧分压制备的 ZrO_2 薄膜表现为压应力,随着氧分压的升高,压应力值逐渐减小,并最终发展为张应力,应力也影响了晶相结构。

4) 随着氧分压的增加, SiO_2 薄膜的光学透过率逐渐增大,折射率减小。残

余应力均为压应力, 应力值随着氧分压的增大逐渐减小。

5) 在不同氧分压制备了 Al_2O_3 薄膜, 结果发现其透射率光谱曲线和色散曲线有交叉现象, 其原因可能是沉积速率控制不稳。薄膜表现出较大的张应力, 应力值随氧分压的变化波动不大。

6) 对 HfO_2 薄膜进行了退火处理, 结果发现在较低的退火温度后, 薄膜的光学、应力和结构性质变化很小, 在较高的温度退火后, 薄膜的光谱曲线向短波移动; 张应力随着退火温度的升高而增大, 退火引起的晶粒生长、缺陷减少和吸附水减少的因素都有助于张应力的增大。

7) 对 SiO_2 薄膜进行了退火处理, 结果发现随着退火温度的升高, 薄膜透过率逐渐增大, 折射率减小, 压应力值逐渐减小并发展为张应力。这主要是因为退火赶出了薄膜中的一些吸附水, 导致折射率增大, 吸附水还会导致水诱导压应力, 水分的赶出有利于薄膜向张应力发展。另外, 退火导致缺陷和微孔的减少也有利于残余应力向张应力发展。

8) TiO_2 薄膜随着氧分压的增大, 透过率逐渐增大, 截止波长向短波移动, 消光系数减小, 折射率减小, 这主要是因为随着氧分压的增大, 氧空位减少, 堆积密度减小。薄膜的残余应力均为张应力, 应力值随着氧分压的升高而增大, 应力变化与堆积密度变化相对应。不同氧分压制备的样品退火后其残余应力和结构变化也不一样, 这可能主要是不同的氧分压下制备的薄膜的致密度和氧空位等缺陷不同造成的。

9) 通过对单层膜实验研究表明工艺条件决定了薄膜结构, 而薄膜应力和结构相互联系。一方面结构决定了应力, 薄膜堆积密度与薄膜应力关系密切, 堆积密度的变化会导致吸附水量和微孔表面原子之间作用力的变化。一般致密的薄膜会表现压应力, 疏松结构的薄膜会表现张应力。但这也是相对的, 薄膜应力还受氧化、晶相转变、晶粒生长、基底性质等多种因素的影响。另一方面, 残余应力也会反过来影响薄膜结构。

2. 在单层薄膜应力研究的基础上, 研究了多层薄膜应力变化规律及调控方法。

1) 通过调节 HfO_2 和 SiO_2 膜层的厚度比率, 制备了不同应力值的 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜, 当 HfO_2 和 SiO_2 光学厚度比率为 1:3 时, 多层膜的残余应力为较大的压应力, 随着光学厚度比率的增加, 压应力值逐渐减小, 当光学厚度比率增加到 3:1 时, 残余应力发展为张应力。所以可以通过优化膜系结构来减小多层膜的应力值。

2) 通过调节 SiO_2 的沉积氧分压调控了 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜的应力, 在 SiO_2 的沉积氧分压较低时, 多层膜应力值为压应力, 随着氧分压增大, 应力值逐渐减小并发展为张应力, SiO_2 沉积氧分压大约为 $1.2 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 时, $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜残余应力趋近于零值。

3) $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜退火后, 透过率光谱曲线向短波移动, 残余应力值均向张应力发展, 且应力值随着退火温度的升高而增大。经过 400°C 退火后所有

样品均出现裂纹,低温退火对薄膜结构影响较小,在高温退火后晶粒尺寸长大。 SiO_2 膜层的加入使 HfO_2 膜层退火导致的结构演变与单层 HfO_2 薄膜退火后的结构变化不一致。

3. 利用 ANSYS 有限元分析软件,分析了基底自重变形、温度非均匀性导致的热变形及薄膜-基底系统的热变形。

1) 以常用的 BK7 长方形基底为例,研究了不同的装夹方式对基底自重变形影响,分析表明装夹方式对自重变形的形状和大小都有很大影响,变形量按从小到大的顺序为四边装夹、长边装夹、四角装夹和短边装夹。长边装夹基底最大变形量位置位于短边中部,短边装夹最大变形量位置位于长边中部,四角装夹和四边装夹最大变形量位置均位于基底中心位置。

2) 分析了孔洞对基片变形性能的影响,不同的打孔方式对基底抗惯性载荷变形能力影响很大,按最大变形量从大到小的顺序为垂直表面多孔、无孔、垂直长边侧面多孔、垂直短边侧面多孔,在垂直基片表面打孔不仅没有增大其抵抗重力惯性荷载变形能力,反而使其有更大变形,在垂直基底侧面打孔均可提高其抵抗重力惯性荷载变形能力,其中在垂直短边侧面多孔的基片抗重力惯性荷载变形能力最好。

3) 对长方、八角和菱形基片的由于温度非均匀性导致的热变形进行了分析,发现这三种基片在上下表面 50K 的温度梯度下变形量相差不大,数值要比自重变形大 1~2 个数量级,在实际工作中要尽量改善烘烤源位置和适当增加烘烤时间,以避免热变形对薄膜元件面形的影响。

4) 对 SiO_2 薄膜和 BK7 基底组成的薄膜-基底系统的热应力进行了分析,薄膜表现为压应力。在基底内应力很小,应力主要集中在薄膜内,基底在下表面处表现为压应力,在距基底下边面约基底 1/3 厚度处应力值为零,随着位置进一步上移,应力逐步发展为张应力,然后在交界面处发展为压应力,进入薄膜后压应力急剧增大,在薄膜内部应力值变化不大。

5) 对薄膜应力作用下的 SiO_2 薄膜和 BK7 基底组成的薄膜-基底系统降温后的变形和应力分布进行了分析,发现模型内的应力分布规律与无初始应力模型降温后的应力分布相似,只是应力大小和性质不同。降温后薄膜应力值大约为原有薄膜应力值与热应力值的线性叠加。

4. 利用光束偏转方法设计搭建了薄膜应力在线测量装置,并对一些薄膜沉积过程中的应力演变作了初步研究。

7.2 创新点

1. 研究了沉积工艺和退火工艺对几种单层薄膜残余应力的影响,从结构上分析了应力演变的机理。为制备低应力的光学薄膜提供了实验数据和工艺指导,也有助于深入研究应力产生机理。在研究单层薄膜应力的基础上,采用调节组

成材料厚度比率, SiO_2 沉积氧分压和退火的方法, 有效调控了 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 多层膜的应力值。

2. 利用 ANSYS 有限元分析软件, 分析了基底自重变形、温度非均匀性导致的热变形及薄膜-基底系统的热变形。分析结果使我们明确了镀膜过程中的一些因素对元件变形的影响及薄膜元件内的应力分布, 给优化工艺提供了科学的理论指导。

3. 搭建了薄膜应力在线测量装置, 为研究薄膜应力的演变机理提供了直观的观测工具, 并初步研究了一些薄膜沉积过程中的应力演变。

7.3 后续工作的建议

基于已有的工作基础及结论, 以后可以在以下几个方面作进一步的研究:

1. 在实验方面, 继续深入开展工艺条件对薄膜应力影响的研究, 完善工艺条件对薄膜应力影响的实验数据。

2. 深入开展多层薄膜应力演变规律的研究, 明确膜层内应力及界面应力与多层膜应力之间的关系, 探索比较科学的界面应力测量方法。

3. 开展薄膜微观应力的研究, 探讨微观应力与宏观应力之间的关系, 完善微观应力的表征方法。在微区应力集中与薄膜破裂的关系方面开展深入的理论实验研究。

4. 建立科学的有限元模型, 对薄膜元件的变形及应力分布进行深入分析。

5. 优化薄膜应力在线测量装置, 提高其功能、精度及抗干扰性能。利用该装置开展薄膜沉积过程中应力发展的研究。通过沉积过程中应力的变化规律探索应力的产生机理。通过对多层薄膜应力的在线测量, 观测膜层内应力和界面应力对多层膜应力的影响, 建立合理的多层膜应力模型。

6. 在对薄膜应力深入研究的基础上, 寻求有效的薄膜应力控制方法。