

沉积工艺和离子后处理对 HfO_2 薄膜 残余应力的影响

肖祁陵^{1,2}, 王聪娟^{1,2}, 邵淑英¹, 邵建达¹, 范正修¹

(1 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用电子束直接蒸发氧化铪和反应蒸发金属铪两种沉积工艺制备了单层 HfO_2 薄膜, 并用氧等离子体对薄膜进行了离子后处理. 利用 ZYGO Mark III-GPI 数字波面干涉仪对 HfO_2 薄膜的残余应力进行了研究, 讨论了不同沉积工艺和离子后处理对残余应力的影响. 实验结果表明: 两种沉积工艺下沉积的薄膜皆为张应力, 反应蒸发金属铪制备的薄膜应力较小; 经过离子后处理, 直接蒸发薄膜的应力明显减小, 而反应蒸发薄膜的应力稍微增大. 同时利用 X 射线衍射仪表征了不同 HfO_2 薄膜的微观结构, 探讨了薄膜微观结构与其应力的对应关系, 并研究了样品的光学性能.

关键词: 残余应力; HfO_2 薄膜; 电子束蒸发; 离子后处理

中图分类号 O484.4

文献标识码: A

0 引言

HfO_2 薄膜具有较高的硬度, 较好的机械稳定性与热稳定性, 优良的介电性能和高的激光损伤阈值而被广泛地应用于微电子薄膜、光学薄膜等领域^[1-3]. 但几乎所有薄膜的内部都存在着内应力, 这种内应力的存在会导致薄膜的破裂、脱落或者使基底发生形变, 直接影响薄膜元器件的光学、电学、磁学、机械、使用寿命等性能^[3-5]. 因此, 了解和控制薄膜的应力影响就变得极其重要. 关于 HfO_2 薄膜的制备方法, 已报道^[6-8]的有电子束蒸发, 磁控溅射, 化学气相沉积, 离子束辅助沉积等工艺. 电子束蒸发是一种简便易行的制备方法^[9-10], 但由于低的沉积原子动能而使薄膜存在疏松的堆积结构、高的薄膜内应力及容易产生节瘤缺陷, 低的激光损伤阈值等问题. 离子束辅助沉积则不仅会改善这种状况, 而且还使薄膜性能的可控性增强. Roland^[11]等在研究深紫外薄膜的机械性能时比较了电子束蒸发、离子束溅射、等离子辅助沉积制备的 HfO_2 薄膜在镀膜后的温度变化对薄膜应力的影响, 但对工艺因素与 HfO_2 薄膜残余应力的关系没有进一步研究. 王聪娟等^[12-13]研究了电子束蒸发、无辅助电子束反应蒸发和离子束辅助沉积的 HfO_2 薄膜的光学性能、结构特性以及激光损伤特性. 结果表明, 反应沉积制备的薄膜具有好的膜厚均匀性, 低的吸收和较高的激光损伤阈值. 本文在其研究的现有

基础上, 对比分析了电子束直接蒸发 (EBE) 和反应蒸发 (RE) 工艺制备的单层 HfO_2 薄膜应力的变化, 研究了离子束后处理对这两种工艺制备的薄膜应力的影响. 同时用 X 射线衍射仪表征了不同 HfO_2 薄膜的微观结构, 探讨了薄膜微观结构与其应力的对应关系, 并表征了样品的光学性能.

1 实验方法

1.1 样品制备

在 BK7 玻璃基底上 ($\Phi 30 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$) 用电子束直接蒸发氧化铪和反应金属铪工艺沉积了 HfO_2 薄膜. 烘烤温度为 $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 烘烤时间为 2 h . 本底真空为 $3.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 蒸发真空 $2.5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$, 充入高纯氧气作工作气体. 采用光电极值法对薄膜厚度进行监控, 控制波长为 550 nm , 膜厚在 $500 \sim 530 \text{ nm}$ 范围内; 两种工艺的沉积速率分别为 0.5 nm/s , 0.1 nm/s . 将两种工艺制备的样品分成 AB (电子束直接蒸发氧化铪制备) 和 CD (反应金属铪制备) 四组, 其中 A、C 组样品不进行后处理, B、D 组样品施加氧等离子体后处理. 所用离子源为 End-Hall 型, 阳极电压为 120 V , 阳极电流为 3 A , 工作气体采用纯度为 99.99% 的氧气. 流量为 $1.34 \times 10^{-4} \text{ L/s}$. 离子后处理中真空度为 $4.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 处理时间为 15 min .

1.2 样品测试

当薄膜沉积在基片上时, 由于应力的作用基片将发生弯曲, 利用 ZYGO Mark III-GPI 数字波面干涉仪可以测量出基片镀膜前后的曲率半径, 通过镀膜前

*国家自然科学基金 (10704078) 资助

Tel: 021-69918492 Email: xq1324@126.com

收稿日期: 2008-11-18

后基片曲率半径的变化,残余应力可由 Stoney^[14] 公式给出

$$\sigma = E_s t_s^2 / [6(1-\gamma_s) t_f] (1/R_2 - 1/R_1) \quad (1)$$

式中 t_s 和 t_f 分别为基底和薄膜厚度, E_s (81GPa) 和 γ_s (0.208) 分别基底的弹性模量和泊松比, R_1 、 R_2 分别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; 应力值为正时,薄膜受到张应力.

采用 Dmax-2500 型 X 射线衍射仪(XRD), 在 Cu K α 辐射条件下, 测量分析了不同工艺下制备的 HfO₂ 薄膜的微结构.

利用 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda 900 分光光度计 (仪器透射率测量精度 $\pm 0.08\%$) 测量样品的透射光谱, 波长分辨率为 1 nm, 测量范围为 300~1200 nm. 薄膜厚度和折射率是用包络法^[15]拟合透射光谱得到.

2 实验结果与分析

一般来说, 固态薄膜都处于某种应力状态中, 薄膜内应力包括热应力 (σ_{th}) 和本征应力 (σ_{in}) 两部分^[16]. 薄膜的热应力来源于薄膜和基片热膨胀系数的不同以及沉积温度与测量温度的不同; 而薄膜的本征应力是在薄膜生长过程中所产生的, 它由薄膜的微观结构和缺陷等因素所决定, 其数值随缺陷密度的提高而增大. 故有

$$\sigma = \sigma_{in} + \sigma_{th} \quad (2)$$

热应力可由以下公式计算出

$$\sigma_{th} = (E_f / (1-\nu_f)) (\alpha_f - \alpha_s) (T_1 - T_0) \quad (3)$$

式中 $E_f / (1-\nu_f)$ (260GPa) 为薄膜的双轴模量^[17], α_s 、 α_f 分别为基底和薄膜的热膨胀系数. T_1 、 T_0 分别为沉积时的温度和测量时的环境温度.

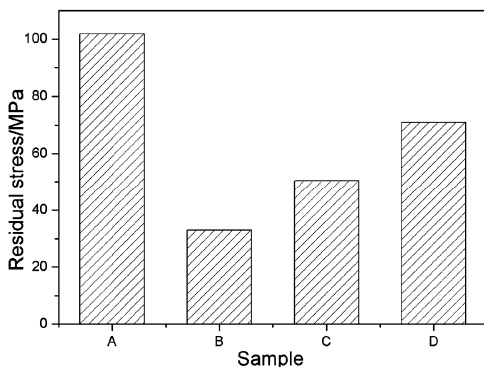


图 1 HfO₂ 薄膜样品的应力曲线

Fig.1 Residual stress of the HfO₂ thin films

图 1 为两种不同沉积方式下样品经离子束后处理前后应力的变化曲线, 可看出, 两种沉积工艺下制

备的 HfO₂ 薄膜样品均呈现张应力, 反应蒸发金属铪工艺制备的薄膜应力较小; 经离子束后处理, 样品的最终残余应力仍为张应力, 且直接蒸发的薄膜其应力明显减小, 而反应蒸发的薄膜应力稍增大.

样品残余应力测量是在室温下进行 (20°C), 由于 HfO₂ 薄膜的热膨胀系数 α_f ($3.6 \times 10^{-6}/K$) 比 BK7 基底的热膨胀系数 α_s ($7.1 \times 10^{-6}/K$) 小, 测量温度 (T_0) 比沉积温度 (T_1) 低, 所以 HfO₂ 薄膜热应力为压应力; 而且所有样品都在相同温度下沉积, 故薄膜的热应力相同, 由式 (3) 可计算出 HfO₂ 薄膜热应力为 -255 MPa. 对比样品总的残余应力, 发现热应力对薄膜残余应力的影响未占主导地位, 决定残余应力的是其它应力过程, 包括由薄膜本身结构决定的本征应力和薄膜沉积后的老化及吸附等因素引起的附加应力, 并且总体表现为张应力. 本征应力与样品的结构密切相关, 为了更深入地研究, 用 X 射线衍射仪表征了 HfO₂ 薄膜的微结构变化.

图 2 为四组 HfO₂ 薄膜的 X 射线衍射谱. 由图 2 可以看出电子束直接蒸发氧化铪制备的 HfO₂ 薄膜及经离子束后处理后, 仅出现非晶玻包, 为非晶态结构. 反应蒸发金属铪制备的 HfO₂ 薄膜为明显的结晶, 在 34.84°, 38.85° 和 56.6° 出现的较强衍射峰分别对应单斜结构 (020), (021) 和 (130) 衍射晶面; 经离子束后处理后, 样品 D 的结晶性能无明显变化.

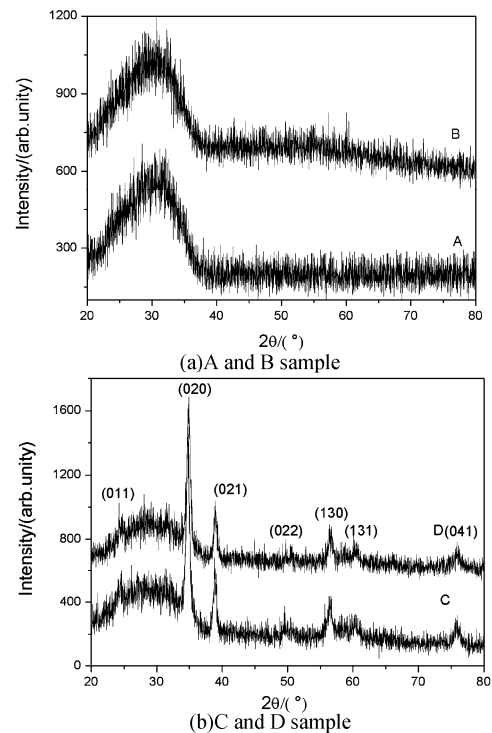


图 2 HfO₂ 薄膜样品的 XRD 图谱

Fig.2 X-Ray diffraction spectra of samples

图 3 为样品 C、D m(020) 衍射峰的放大的 XRD 图. 样品 C、D m(020) 衍射晶面的峰位相对标准卡片有一定的右移, 且 D 偏移量更大, 说明晶面间距相

应地减小. XRD 测量的为平行于膜面方向晶面的晶面间距, 晶面间距的减小反映了薄膜中存在的残余应力为张应力, 且经离子后处理后, 张应力增大.

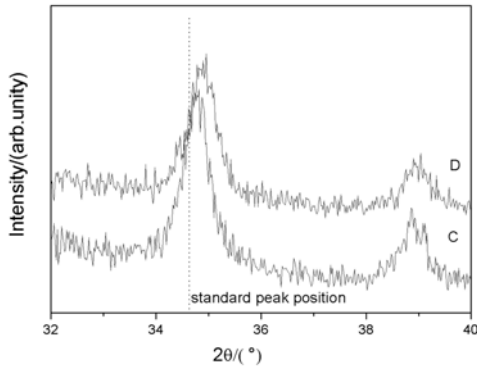


图3 m (020) 衍射峰的放大

Fig.3 Expanded XRD pattern of m(020) peak

结合图 1 可知电子束蒸发氧化铪制备的薄膜为非晶状态, 内应力较大, 而反应蒸发金属铪制备的薄膜, 结晶后内应力变小. 这说明直接蒸发沉积的条件下沉积原子动能较低, 无法获得较高的表面迁移率, 在其平均停留时间内无法充分横向扩散便以非晶的形式随机黏附基底, 并且较高的沉积速率导致薄膜缺陷增多而使内应力增大. 但对反应蒸发, 选取的沉积速率较低, 一方面使氧原子和铪原子的充分反应, 另一方面使吸附原子在其平均停留时间内能充分进行表面迁移, 按照其固有结构有序排列, 呈现出结晶, 并且周期有序结构造成其应变减小, 从而内应力有所降低. 样品经氧离子后处理, 活性氧离子一方面与薄膜结合, 完善化学计量比, 另一方面对于薄膜沉积过程产生的缺陷也有一定程度的去除和分解作用, 同时一定能量的轰击还可使薄膜原子优化重组, 获得结构更为致密的薄膜. 因此, 经离子后处理后, 电子束蒸发工艺制备的薄膜应力减小. 而对于反应蒸发制备的样品, 由于荷能活性氧离子轰击膜层中有序排列原子时, 离子注入效应增加了许多空位、间隙原子、位错、位错团、空位团、间隙原子团等缺陷, 故产生了较大的晶格畸变, 使得应力稍有增大.

图4为HfO₂薄膜样品经离子束后处理前后的透

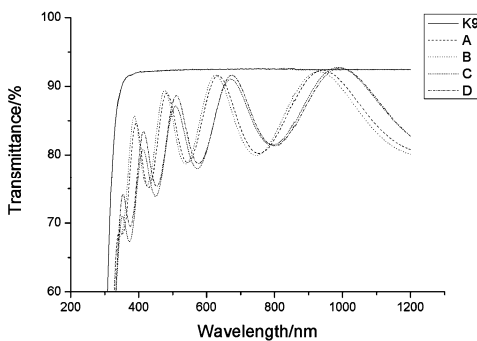


图4 样品的透射光谱曲线

Fig.4 Transmission spectra of the samples

射率光谱曲线. 由图看出, 作为高价氧化物的氧化铪, 在电子束热沉积和反应沉积过程中, 均存在较严重的失氧, 在波长低于500 nm范围内, 样品B的光谱曲线稍高于样品A, 样品D的光谱曲线明显高于样品C. 这是由于离子束后处理后, 使氧离子与薄膜发生氧化作用, 弥补了膜层的部分失氧.

图5显示了HfO₂ 薄膜的色散关系曲线, 从中可以看出经过离子束后处理的薄膜折射率有明显提高. 一般同种材料堆积密度大折射率也相应的高, 所以薄膜折射率的提高同时反映堆积密度有一定升高. 离子束后处理技术可以有效改善薄膜光谱特性, 提高膜层堆积密度, 验证了之前的结论.

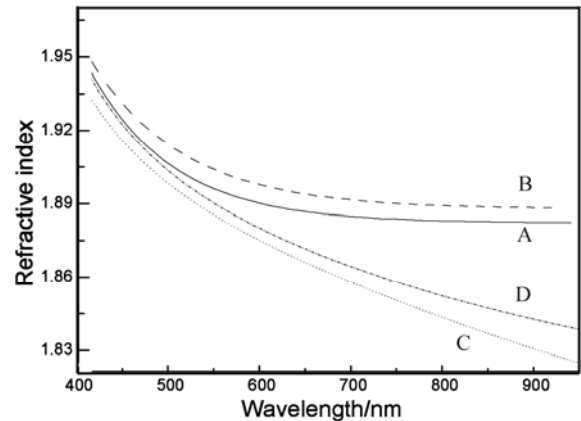


图5 HfO₂薄膜的色散曲线

Fig.5 Refractive index dispersion of samples

2 结论

通过以上实验研究得出: 采用电子束蒸发 (EBE) 和反应蒸发 (RE) 制备的HfO₂ 薄膜皆为张应力, 通过对薄膜的应力性质及应力形成机理的探讨, 本征应力是最终应力状态的決定因素. 施加离子束后处理, 薄膜应力状态没有改变, 但直接蒸发的薄膜其应力值大小明显减小, 反应蒸发的薄膜应力值稍微增大; 薄膜结晶没有明显的影响, XRD分析表明EBE方法制备的薄膜仍为非晶结构, RE方法制备的薄膜呈现明显的结晶; 薄膜的折射率提高, 同时堆积密度升高.

参考文献

[1] CALLEGARI A, CARTIER E, GRIBELYUK M, *et al.* Physical and electrical characterization of hafnium oxide and hafnium silicate sputtered films [J]. *J Appl Phys*, 2001, **90**: 6466-6475.

[2] YAN Zhi-jun, WANG Yin-yue, XU Run, *et al.* Structural characteristics of HfO₂ films grown by e-beam evaporation[J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, **53**: 2271-2274.

阎志军, 王印月, 徐闰, 等. 电子束蒸发制备HfO₂薄膜的结构特性[J]. *物理学报*, 2004, **53**: 2271-2274.

[3] SHAO S Y, FAN Z X, SHAO J D, *et al.* Evolutions of residual

- stress and microstructure in ZrO₂ thin films deposited at different temperatures and rates[J]. *Thin Solid Films*, 2003, **445**: 59-62.
- [4] FAN R Y, FAN Z X. Stress analysis of thin films and some testing results[J]. *Optical Instruments*, 2001, **23**: 84-91.
范瑞英, 范正修. 薄膜应力分析及一些测量结果[J]. *光学仪器* 2001, **23**: 84-91.
- [5] LAO J J, HU X P, YU X J, *et al.* Phase transformation of AlN in AlN/VN nanomultilayers and its effect on the mechanical properties of films[J]. *Acta Physica Sinica*, 2003, **52**: 2259-2263.
劳技军, 胡晓萍, 虞晓江, 等. AlN在AlN/VN纳米多层膜中的相转变及其对薄膜力学性能的影响[J]. *物理学报*, 2003, **52**: 2259-2263.
- [6] SHEN Y M, HE H B, SHAO S Y, *et al.* Influences of deposition temperature on residual stress of HfO₂ films prepared by electron beam evaporation [J]. *Chin J Lasers*, 2006, **33**(6): 827-831.
申雁鸣, 贺洪波, 邵淑英, 等. 沉积温度对电子束蒸发 HfO₂ 薄膜残余应力的影响[J]. *中国激光*, 2006, **33**(6): 827-831.
- [7] SHEN Jun, LUO Ai-yun, WU Guang-ming, *et al.* Laser-induced damage threshold of HfO₂ thin films with chemical method[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2007, **19**(3): 403-407.
沈军, 罗爱云, 吴广明, 等. 化学法制备的HfO₂薄膜的激光损伤阈值研究[J]. *强激光与粒子束*, 2007, **19**(3): 403-407.
- [8] ANLDRE B, POUPINET L, RAVEL G. Evaporation and ion assisted deposition of HfO₂: coatings-some key points for high power laser applications[J]. *J Vac Sci Technol A*, 2000, **18**(5): 2372-2377.
- [9] WU Shi-gang, ZHANG Hong-ying, XIA Zhi-lin, *et al.* Structural and optical properties of Y₂O₃ stabilized ZrO₂ thin films[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(6): 1092-1096.
吴师岗, 张红鹰, 夏志林, 等. Y₂O₃稳定ZrO₂薄膜的结构和光学特性[J]. *光子学报*, 2007, **36**(6): 1092-1096.
- [10] YUAN L, ZHAO Y A, HE H B, *et al.* Femtosecond single pulse laser induced damage of single layer and high-reflective coating[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(3): 417-420.
袁磊, 赵元安, 贺洪波, 等. 单脉冲飞秒脉冲激光对单层和高反光学薄膜的损伤[J]. *光子学报*, 2008, **37**(3): 417-420.
- [11] THIELSCH R, GATTO A. Kaiser norbert mechanical stress and thermal-elastic properties of oxide coatings for use in the deep-ultraviolet spectral region[J]. *App Opt*, 2002, **41**(16): 3211-3216.
- [12] WANG Cong-juan, JIN Yun-xia, SHAO Jian-da, *et al.* Characteristics of hafnium oxide deposited by reactive ion-assisted deposition[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2007, **19**(12): 2087-2090.
王聪娟, 晋云霞, 邵建达, 等. 离子束辅助反应制备的氧化铪薄膜特性[J]. *强激光与粒子束*, 2007, **19**(12): 2087-2090.
- [13] TAMULEVICIUS S. Stress and strain in the vacuum deposited thin films[J]. *Vacuum*, 1998, **51**(2): 127-138.
- [14] SHANG Guang-qiang, WANG Cong-juan, YUAN Lei, *et al.* Influence of two post-treatment methods on properties of HfO₂ thin films[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(9): 1683-1686.
尚光强, 王聪娟, 袁磊, 等. 两种后处理方法对 HfO₂ 薄膜性能的影响[J]. *光子学报*, 2007, **36**(9): 1683-1686.
- [15] LI Heng-de, XIAO Ji-mei. Surface and interface of materials[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1990: 146-149.
李恒德, 肖纪美. 材料表面与界面[M]. 北京: 清华大学出版社, 1990: 146-149.
- [16] YUAN Jing-mei, TANG Zhao-sheng, QI Hong-ji, *et al.* Analysis of optical property for several ultraviolet thin film materials[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(8): 984-988.
袁景梅, 汤兆胜, 齐红基, 等. 几种紫外薄膜材料的光学常数和性能分析[J]. *光学学报*, 2003, **23**(8): 984-988.
- [17] ANDREI P. Mirgorodsky lattice-dynamic treatment of vibrational and elastic properties of cotunnite-Type ZrO₂ and HfO₂: comparison with ambient pressure polymorphs[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, **82**(11): 3121-3124.

Influences of Deposition Methods and Ion Post-treatment Technique on Residual Stress of HfO₂ Films

XIAO Qi-ling^{1,2}, WANG Cong-juan¹, SHAO Shu-ying¹, SHAO Jian-da¹, FAN Zheng-xiu¹

(1 *Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*)

(2 *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Received date: 2008-11-18

Abstract: HfO₂ films were deposited on Bk7 glass substrates by electron beam evaporation (EBE) of hafnium oxide and reactive evaporation (RE) of metal hafnium. Some samples were treated with low energy O⁺ after deposition. The residual stress was measured by viewing the substrate deflection using ZYGO interferometer. The results showed that the residual stresses of HfO₂ films were tensile and the HfO₂ films deposited by RE method possessed smaller tensile stress. The residual stresses of HfO₂ films deposited by EBE decreased after ion post-treatment, however, the value deposited by RE increased a little comparing with the untreated samples. At the same time, the microstructure of the HfO₂ films was inspected with X-ray diffraction (XRD). The relationship between residual stress and the microstructure was discussed. Also the optical properties were studied.

Key words: Residual stress; HfO₂ thin film; Physical vapor deposition; Ion post-treatment



XIAO Qi-ling was born in 1980. Now she is a Ph. D. degree candidate at Optical Coating Technology R & D Center, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences. Her research focuses on the residual stress of optical thin film.