

文章编号: 1001-3806(2012)06-0742-03

## 磁控溅射制备 Zr 膜的应力研究

曹 鸿<sup>1,2</sup>, 张传军<sup>1,2</sup>, 王善力<sup>2</sup>, 褚君浩<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院 上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083; 2. 上海太阳能电池研究与发展中心, 上海 201201)

**摘要:** 为了研究磁控溅射方法制备的 Zr 膜的应力分布情况, 采用探针轮廓仪测量镀膜前后基片在 1 维方向上的形变, 根据镀膜前后基片曲率半径的变化和 Stoney 公式, 用自编应力计算软件计算出薄膜的内应力。结果表明, Zr 膜中主要存在的是压应力, 且分布不均匀; 工作气压对 Zr 膜内应力影响不大, 但膜厚对 Zr 膜内应力影响较大, 且随膜厚的增加, Zr 膜中压应力减小。

**关键词:** 薄膜; 自支撑; 应力; 磁控溅射; 探针轮廓仪

中图分类号: O484.2 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1001-3806.2012.06.008

### Residual stress of Zr thin film deposited by magnetic sputtering

CAO Hong<sup>1,2</sup>, ZHANG Chuan-jun<sup>1,2</sup>, WANG Shan-li<sup>2</sup>, CHU Jun-hao<sup>1,2</sup>

(1. National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China; 2. Shanghai Center for Photovoltaics, Shanghai 201201, China)

**Abstract:** In order to study stress distribution in Zr films prepared by magnetron sputtering, after measuring the profile of the substrate before and after the coating, the stress distribution in the Zr film was calculated and the relationship between the work pressure, Zr film thickness and residual stress was studied. The results show that it is mainly uneven compressive stress in the Zr thin films. Work pressure has little effect on the residual stress of Zr thin films. Thickness of Zr thin films has greater influence on the residual stress, with increase of thickness, film stress decreases.

**Key words:** thin films; free-standing; stress; magnetic sputtering; stylus profiler

### 引 言

滤光膜的质量与材料的物理化学性质有很大的关系, 同时材料的选择也关系到滤光膜制备工艺的难易, 因此, 软 X 射线激光用滤光膜材料的选择相当重要。金属锆 (Zr) 在 10nm ~ 15nm 的波段范围内质量吸收系数 ( $5594.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) 较小, 且变化幅度不大, 又因其具有较低的密度 ( $6.49 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ), 可在较大的厚度时仍具有比较高的透射率, 所以 Zr 是一种适用于 13.9nm 波长的滤光膜材料<sup>[1]</sup>。

在大量的科学研究中, 尤其是在惯性约束聚变、空间科学、强激光领域的研究中都需要自支撑薄膜作为光学过滤器, 自支撑薄膜是这些实验研究获得成功的重要保证。自支撑薄膜作为短波长区域的一种重要的光学元件, 对其特性的基本要求是在透射区内具有尽可能大的透射率, 在截止区内具有尽可能低的透射率,

作者简介: 曹 鸿 (1977-), 女, 博士后, 主要从事短波长软 X 射线滤光膜的研究。

E-mail: hongcao0606@yahoo.com.cn

收稿日期: 2012-01-09; 收到修改稿日期: 2012-01-16

同时又要求工作稳定、成像准确、不失真。由此要求滤光膜具有超薄的厚度、尽量少的杂质、好的厚度均匀性、相对较高的力学强度、较低的内应力和好的环境稳定性。相应于目前科学研究领域中的应用, 所要求的自支撑薄膜厚度通常仅在几十至几百纳米之间, 在脱膜过程中极易破裂、卷曲和起皱。因此与有支撑的薄膜相比, 自支撑薄膜的制备具有特殊的难点, 制备性能优良的自支撑薄膜是一项技术性很强的工作, 制备过程中涉及到诸多技术细节。

目前制备的滤光膜内多有内应力存在, 因此极易出现裂纹和皱褶。而自支撑膜没有支撑物, 相对于普通薄膜需要更低的内应力, 否则不仅成膜的质量有问题, 而且会导致脱膜过程的失败。磁控溅射镀膜可以实现低温沉积, 制备前后温差较小, 且镀膜速率快。制备的薄膜中应力与制备条件密切相关<sup>[2]</sup>, 通过调整制备工艺条件, 可制备出很小应力的薄膜。因此, 研究薄膜内应力的成因, 探索低内应力薄膜的制备方法和制备条件是进一步研发的重要内容<sup>[3]</sup>。

本文中利用磁控溅射方法制备了 Zr 膜, 利用探针轮廓仪测量镀膜前后基片的形变, 用自编的应力计算

软件,详细研究了应力在 Zr 膜中的分布情况,并研究了工作气压、薄膜厚度与 Zr 膜内应力的关系。

### 1 应力测试

既然薄膜是在基片上生成的,薄膜和基片之间就会存在一定的相互作用。这种相互作用通常的表现形式是附着。薄膜的一个面附着在基片上并受到约束作用,因此薄膜内容易产生应变。若考虑与薄膜膜面垂直的任一断面,断面两侧就会产生相互作用力,这种相互作用力称为内应力。内应力是薄膜极为重要的固有特征。

几乎所有物质的薄膜沉积在基片上,基片都会发生弯曲,尽管程度有所差别,其原因是薄膜中有内应力存在。弯曲有两种类型:一种是弯曲的结果使薄膜成为弯曲面的内侧,另一种是弯曲的结果使薄膜成为弯曲面的外侧。前一种情况使薄膜的某些部分与其它部分间处于拉伸状态,而后一种情况处于压缩状态。前一种内应力称为张应力,后一种内应力称为压应力。

Dektak 6M 台式探针轮廓仪是一种接触式测量仪器,测量时,在一根金刚石探针上施加微小的力并沿某个方向划过基片,即可测量出基片在 1 维方向上的形貌,根据几何关系可以计算出基片在 1 维方向上各点的曲率半径。利用探针轮廓仪测量镀膜前后基片在 1 维方向上的形变,根据镀膜前后基片曲率半径的变化和 Stoney 公式,用自编软件即可计算出薄膜的内应力  $\sigma_f$ 。

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

式中,下标 f 和 s 分别对应于薄膜和基片,薄膜和基片的厚度分别为  $t_f$  和  $t_s$ ,且  $t_f \ll t_s$ ,  $E_f$  和  $\nu_f$  分别是基片的杨氏模量和泊松比,  $R_1$  和  $R_2$  分别是镀膜前后基片的曲率半径。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 应力分布研究

在上海航天研究所制造的 CGY-4S-B 射频磁控溅射仪上采用磁控溅射的方法制备了厚度为 200nm 的 Zr 膜,用氩气作为溅射气体,溅射功率为 96W,工作气压为 1Pa,靶-基距为 10cm。为了提高 Zr 膜的均匀性,在溅射过程中采用了基片行星旋转的方法。为了方便测量基片的形变,实验中使用了厚度为 0.17mm 的薄玻璃作为基片,基片的清洗采用的是盐酸浸泡和去离子水超声的方法。

从图 1 可以看出,工作气压为 1Pa,溅射功率 96W 条件下制备的膜厚为 200nm 的 Zr 膜中内应力为压应力。自旋转中心开始,压应力先减小,后逐渐变大,这与实际制备样品的情况非常相符。制备好的样品从真

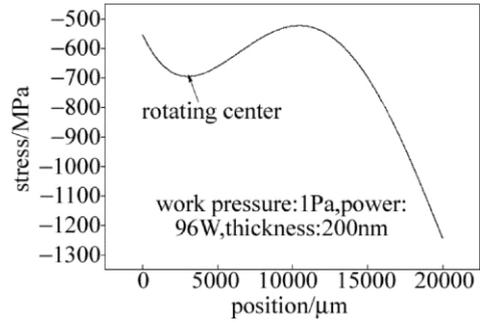


Fig. 1 Stress distribution in Zr filters

空室内取出时,总是会在基片边缘附近先出现褶皱,随着放置时间的增加,褶皱会逐渐增多,且越来越靠近旋转中心。

用磁控溅射方法制备的 Zr 膜是多晶薄膜,它的内应力与微结构的关系较复杂。制备 Zr 薄膜过程中粒子沉积速率相当大,而基底温度一般相对较低,因此,先到的粒子还来不及扩散到稳定位置,后续粒子已经到达。在这种条件下,晶粒有各向异性地向上生长的趋势,从而在不很高的基底温度下形成柱晶。由于到达粒子的沉积方向不可能和基底严格地垂直,一般和垂直方向形成一个小角度,这样长得快的柱晶会挡住粒子,引起所谓的阴影效应,在粒子不易到达的阴影范围内形成微空洞或微裂缝。

另外, Zr 膜与基底原子间会建立强键(金属键、共价键或离子键),这样基底对 Zr 薄膜将有约束,有的约束使 Zr 薄膜晶粒内原子间距离缩小,在晶粒内形成压应力,反之则形成张应力。在溅射过程中,电极间偏压达到 100eV 量级,具有这种能量的离子会注入已形成的 Zr 薄膜晶粒内,引起压应力,而晶粒周围的微裂缝、微空洞端部原子力求靠近以减小表面能,这会引发微晶粒间的张应力。这就导致了 Zr 膜内应力分布的不均匀。

#### 2.2 工作气压对应力的影响

溅射功率为 96W、靶-基距为 10cm、分别在工作气压为 1Pa、2Pa 和 3Pa 的条件下在 0.17mm 厚的薄玻璃上制备了厚度为 500nm 的 Zr 膜。Zr 膜内的平均内应力与工作气压的关系见图 2。

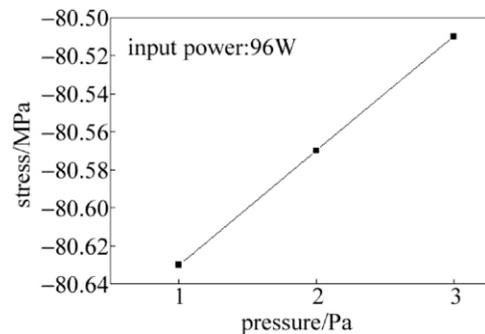


Fig. 2 Average stress in Zr filters deposited at different

从图 2 可以看出, Zr 膜内的应力为压应力,随着

工作气压的增加 Zr 膜内的压应力减小<sup>[4]</sup>。这是因为气压的增加带来两方面的影响:一方面,氩离子浓度增加,轰击靶材后溅射出来的 Zr 原子浓度增加,同时溅射出来的二次电子浓度增加,实验中表现为溅射电流随着工作气压的增加而增加,因为采用恒功率模式,溅射电压将有所下降。也就是说工作气压增加,从靶材表面溅射出来的 Zr 原子浓度增加,但是能量减小;另一方面,由于气压的增加, Zr 原子在运动过程中碰撞几率增加,导致达到基片时的 Zr 原子的能量和浓度均变小。从测试得到的结果来看, Zr 膜的沉积速率受工作气压的影响很小,在 1Pa, 2Pa, 3Pa 时分别为 0.164nm/s, 0.157nm/s, 0.141nm/s,这可能是由于溅射 Zr 原子数量的增加补偿了碰撞损失的原子数。但是随着气压的增加, Zr 原子在运动过程中损失的能量增加,对基片的撞击效应减小,应力随之减小。

当工作气压低至 0.1Pa 时,在光学显微镜下可以看到 Zr 膜起皱的现象,见图 3,弯曲的亮处为膜起皱后突起的部分,暗处为起皱后的侧面部分。起皱现象说明 Zr 膜由于压应力过大导致附着失效。

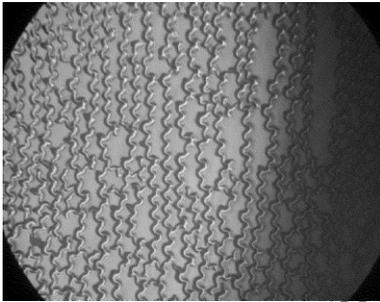


Fig. 3 Stress wrinkle in Zr thin film, amplification factor 100 $\times$

由于低气压时,沉积原子的能量高,薄膜致密,因此溅射得到的薄膜多为压应力。在一定程度上提高工作气压,有利于缓解压应力,更高的工作气压条件下压应力甚至可以转化为张应力<sup>[5,6]</sup>,但同时会对成膜质量带来不同程度的影响。

### 2.3 膜厚对应力的影响

溅射功率 96W、工作气压 2Pa、在 0.17mm 厚的薄玻璃上制备了厚度分别为 500nm、400nm 和 300nm 的 Zr 膜。Zr 膜内平均内应力随膜厚变化的情况见图 4。

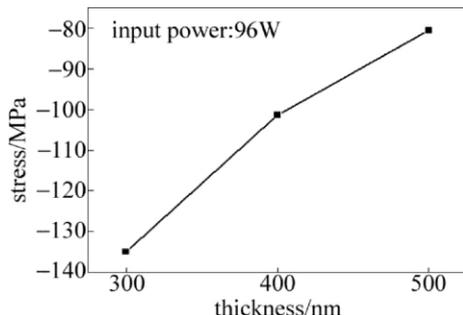


Fig. 4 Relationship between thickness and stress of Zr thin films

由图 4 可知, Zr 膜内均为压应力,且压应力随薄膜厚度的增加而变小。不同厚度 Zr 膜的内应力反映了薄膜生长过程中应力的变化情况<sup>[7]</sup>。原子轰击效应是产生压应力的主要原因,由于原子的不断轰击,薄膜变得越来越致密,因此在镀膜开始不久时,压应力会随膜厚增加而持续增加。但随着沉积过程的继续,压应力开始变小,这可能有两个原因:一是随着膜厚增加,压应力变大, Zr 膜变得非常致密, Zr 原子不能进入到薄膜内部,原子轰击效应减弱导致应力不再增加;另一原因可能是在 Zr 膜生长过程中还存在其它效应促进应力的释放,因此随着膜厚的增加, Zr 膜内的内应力开始变小。

### 3 结论

薄膜内应力是由于晶格缺陷、原子间距离发生变化所导致的力,它与薄膜的生长模式、成分、结构密切相关,而薄膜的生长环境和生长过程又与沉积条件有着复杂的联系。因此,本文中利用自编应力计算软件研究了磁控溅射方法制备的 Zr 膜中内应力的问题。探索了沉积工艺参量与 Zr 薄膜内应力之间的关系,发现提高工作气压和薄膜厚度,可降低 Zr 薄膜中的压应力。

### 参考文献

- [1] WANG Zh Sh, WU Y G, TANG W X, *et al.* Soft X-ray multilayers and filters [J]. High Power Laser and Particle Beams 2002, 14(3): 385-388 (in Chinese).
- [2] TAMULEVICIUS S. Stress and strain in the vacuum deposition thin films [J]. Vacuum, 1998, 51(2): 127-139.
- [3] YANG F, FEI W D, JIANG J Q. Applications of X-ray diffraction technique in the residual stress measurement of films [J]. Journal of Functional Materials 2007, 43(11): 1749 (in Chinese).
- [4] WU Y G, CAO E H, WANG Z S, *et al.* Stress anisotropy in circular planar magnetron sputter deposited molybdenum films and its annealing effect [J]. Applied Physics 2003, A76(2): 147-152.
- [5] ZHANG L, ZHU J, WU J, *et al.* Making low-stress metal thin films with magnetron sputtering [J]. China Mechanical Engineering 2006, 16(14): 1313-1315 (in Chinese).
- [6] KWOK Ch Y, PUZZER T, LIN K M, *et al.* DC magnetron sputtered molybdenum thin films for micromechanical structures [J]. Proceedings of SPIE, 1997, 3241: 143-150.
- [7] DRESE R J, WUTTIG M. In situ stress measurements in zirconium and zirconium oxide films prepared by direct current sputtering [J]. Journal of Applied Physics, 2006, 99(12): 123517/1-123517/5.