复合材料学报 第21卷 第2期 4月 2004年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 21 No. 2 April 2004

文章编号: 1000-3851(2004)02-0022-05

基底温度对 Ag-MgF_2 金属陶瓷薄膜内应力的影响

李爱侠, 孙大明, 孙兆奇, 宋学萍, 赵宗彦
(安徽大学 物理系, 合肥 230039)

摘 要: 用电子薄膜应力分布测试仪测量了基底温度对 Ag-MgF_2 金属陶瓷薄膜内应力的影响。结果表明: 基底温度在 300℃～400℃范围内, Φ20.4 mm 选区内的薄膜平均应力最小, 应力分布比较均匀, 应力为张应力。XRD 分析表明: 当基底温度在 300℃～400℃范围内, Ag-MgF_2 薄膜中的 Ag 和 MgF_2 组分的晶格常数接近块体值, 说明通过改变基底温度可以降低薄膜内应力。

关键词: Ag-MgF_2 金属陶瓷薄膜; 应力; 基底温度; 微结构
中图分类号: O484.2 **文献标识码:** A

EFFECT OF SUBSTRATE TEMPERATURE ON RESIDUAL STRESS IN Ag-MgF_2 CERMET FILMS

LI Aixia, SUN Daming, SUN Zhaoqi, SONG Xueping, ZHAO Zongyan
(Department of Physics, Anhui University, Hefei 230039, China)

Abstract: This paper has investigated the effect of substrate temperature on the residual stress and microstructure of Ag-MgF_2 cermet films prepared by vapor deposition. X-ray diffraction (XRD) technique was employed to study the microstructure of the films. The results show that the average stress over a Φ20.4 mm round area is the least and the residual stress of the films appears to be tensile stress between 300℃ and 400℃. Crystal lattice constants of Ag and MgF_2 both approach the bulk values. The residual stress of the films can be decreased by altering the substrate temperature.

Key words: Ag-MgF_2 film; stress; substrate temperature; microstructure

Ag-MgF_2 金属陶瓷薄膜是一种新型复合材料, 具有良好的光学和电学性能[1～4]。然而, 在生产和制备此类薄膜的过程中, 常常发现薄膜表面开裂或皱折, 直接影响到此类薄膜制品的稳定性和可靠性。对其光学和电学性能产生重大的不利影响。因此研究此类薄膜的内应力的成因和消除内应力的办法, 具有重要的应用意义。然而, 应力效应的机制常常是十分复杂的, 有薄膜本身结构的, 有薄膜形成过程中缺陷的, 还有基底材料和薄膜材料的, 这样就增加了应力效应研究的难度。但是由于薄膜应力是在薄膜生长过程中建立起来的, 因此薄膜的应力在薄膜生长阶段就将影响到原子的迁移和排列, 从而对薄膜的生长方式和微结构将产生影响。为此, 我们从薄膜的沉积温度(即基底温度)对薄膜微结构及其应力产生的影响, 寻找降低薄膜应力的途径和方法, 使 Ag-MgF_2 金属陶瓷薄膜尽快实用化。

如今, 已发表有关薄膜应力的文章很多, 但大多数限于金属薄膜[5,6]、半导体薄膜[7,8]、氧化物薄膜[9～11]等。有关金属-介质复合薄膜应力研究的文章则很少, 已见报道的还是 1988 年 Sankur 等[12]对于 ZnS-Ge, MgF_2-Ge, CeF_3-Ge, CdTe-Ge 薄膜内应力的研究。测试方法有干涉法、激光扫描法等。我们采用光学相移干涉原理制造的电子薄膜应力分布测试仪, 通过测量由薄膜应力引起的基底形变, 再转换成薄膜应力, 并将数据采集和处理, 图像处理与显示以及电机控制于一体, 速度快(3 min/片), 精度高(1.49 %), 图像显示三维立体。

1 实 验

1.1 薄膜的制备

收稿日期: 2002-12-20; 收修改稿日期: 2003-04-03
基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 59972001); 安徽省自然科学基金(批准号: 01044901)及安徽省教育厅科研基金(批准号: 99JL0024)资助课题。
通讯作者: 李爱侠, 硕士, 讲师, 主要从事金属陶瓷薄膜材料等方面的研究。 E-mail: laxok@sina.com

Ag-MgF_2 金属陶瓷薄膜是在 DMDE-450 型电子束蒸发镀膜机中采用热蒸发方法沉积在单面抛光 Si 基底上。镀膜机本底压强为 4×10^{-4} Pa, 工作压强低于 6×10^{-4} Pa。蒸发材料用纯度为 99.99 % 的 Ag 粉和 MgF_2 粉, 按重量比 Ag/MgF_2= 3/7 混合后, 用玛瑙研钵充分研磨, 使之混合均匀, 装入钽舟, 加热蒸发。Si 基底与蒸发源之间的距离为 30cm, 基底温度分别控制在 50℃(环境温度), 200℃, 300℃, 400℃, 500℃, 600℃, 基底转速为 10 转/ min, 平均蒸发速率为 4.5 /s, 膜厚由 FTM-ⅢB 型晶体振荡膜厚动态监控仪实时控制。制备的样品膜厚均为 400 nm 左右, 薄膜表面光滑。

1.2 薄膜应力测量

用 BGS6341 型电子薄膜应力分布测试仪测量了 Ag-MgF_2 薄膜的应力分布。薄膜应力分布测试仪运用光偏振相移干涉原理, 通过测量由薄膜应力引起的衬底基底变形或曲率半径的变化, 再转换成薄膜应力。Si 基底上一点(x, y)处离面位移量 w(x, y)与该点曲率及应力分布 S(x, y)之间的关系为[7]

$$S(x,y)=\frac{S_x+S_y}{2}=\frac{E_s t_s^2}{6(1-__s)t_f}\left[\frac{\partial^2 w(x,y)}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 w(x,y)}{\partial y^2}\right]=\frac{E_s t_s^2}{6(1-__s)t_f}\cdot\frac{1}{R_{1,2}(x,y)} \quad (1)$$

式中: t_s 与 t_f 分别表示 Si 基底和 Ag-MgF_2 薄膜的厚度; E_s 和 $__s$ 为 Si 基底的杨氏模量与泊松比。$R_{1,2}(x,y)$是 Si 基底的曲率。实验中分别测量沉积前后的 Si 基底的形变, 再输入 E_s, $__s$, t_s 和 t_f 的值, 就可由薄膜应力分布测试仪计算出薄膜的平均应力 S, 最大应力 S_{max} 和最小应力 S_{min}, 并给出应力分布三维图像。

1.3 薄膜微结构分析

用 MXP18AHF 型转靶 X 射线衍射仪(XRD)测量分析了 Ag-MgF_2 薄膜的相结构组成。XRD 的 X 光管为 Cu 靶, CuK_T 射线波长为 1.54056 , 管压 40 kV, 管流 100 mA, 扫描方式为连续扫描, 步宽为 0.02°, 扫描速度为 8.00°/min。测量衍射峰的半高宽, 根据 Scherrer 公式可算出晶粒尺寸

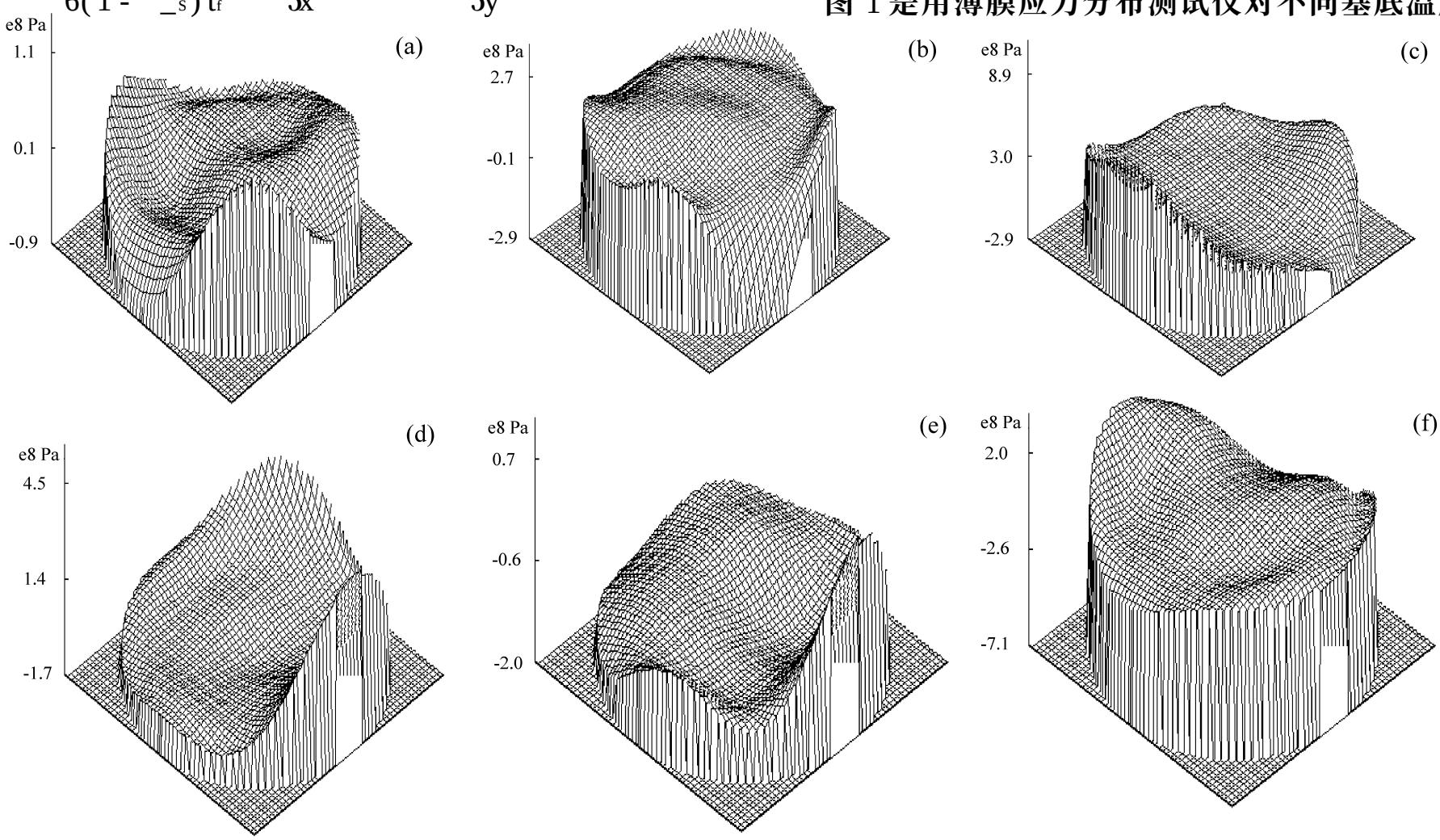
$$D = K\lambda/[L(2[)\cos[] \quad (2)$$

式中: K = 0.9; λ= 1.54056 ; [为 Bragg 角; L(2[)是经修正后的半高宽。

2 实验结果

2.1 薄膜内应力

图 1 是用薄膜应力分布测试仪对不同基底温度



(a) 50℃; (b) 200℃; (c) 300℃; (d) 400℃; (e) 500℃; (f) 600℃

图 1 不同基底温度 Ag-MgF_2 薄膜的应力分布三维图

Fig.1 Stress distribution of Ag-MgF_2 films deposited at different temperatures

表 1　不同基底温度 Ag-MgF_2 薄膜的内应力

Table 1　Stress of Ag-MgF_2 films at different substrate temperatures

基底温度/℃		50	200	300	400	500	600
内应力 /10^8N · m^{-2}	平均值	- 0.104	1.077	0.031	- 0.324	- 1.223	- 0.549
	最大值	0.944	2.261	7.929	3.991	0.469	1.246
	最小值	- 0.747	- 2.344	- 1.850	- 1.225	- 1.741	- 6.394

表 2　不同的基底温度下 Ag 的晶粒尺寸和晶格常数

Table 2　Grain size and crystal lattice constant of Ag at different temperatures

基底温度/℃	d(111)	L/(°)	D/	d(311)	a_f/	a_0/
50	2.3366	9.3600	8.9927	1.2296	4.07812	
200	2.3708	4.7613	17.693	1.2333	4.09039	
300	2.3660	1.8792	44.714	1.2332	4.09006	4.0862
400	2.3647	1.8343	45.812	1.2331	4.08973	
500	2.3481	1.7343	48.495	1.2334	4.09404	
600	2.3612	1.6278	51.634	1.2404	4.11394	

表 3　不同的基底温度下 MgF_2 的晶粒尺寸和晶格常数

Table 3　Grain size and crystal lattice constant of MgF_2 at different temperatures

基底温度/℃	d(111)	L/(°)	D/	a_f/	c_f/	a_0/	c_0/
50	3.2921	1.754	46.583	4.6231	3.0560		
200	3.2730	1.088	75.134	4.6210	3.0481		
300	3.2781	0.628	130.132	4.6211	3.0463		
400	3.2852	0.596	137.056	4.6233	3.0502	4.6210	3.0500
500	3.2813	0.485	168.706	4.6191	3.0522		
600	3.2661	0.463	176.833	4.6232	3.0534		

下制备的 Ag-MgF_2 薄膜在 Φ0.4 mm 选区内应力分布三维图像。其中图 1(a) 为环境温度(50℃), 图 1(b)～图 1(f) 分别对应 200℃, 300℃, 400℃, 500℃和 600℃基底温度。薄膜的平均应力 S, 最大应力 S_{max}和最小应力 S_{min}值列入表 1 中, 平均应力 S 与基底温度 T_S 的关系见图 2。

由图 1 和图 2 可知, 基底温度为 50℃和 300℃～400℃时, 平均应力较小, 应力分布较均匀, 应力为张应力。环境温度下沉积的薄膜应力较小的原因和是否适合于应用, 将在后面讨论。

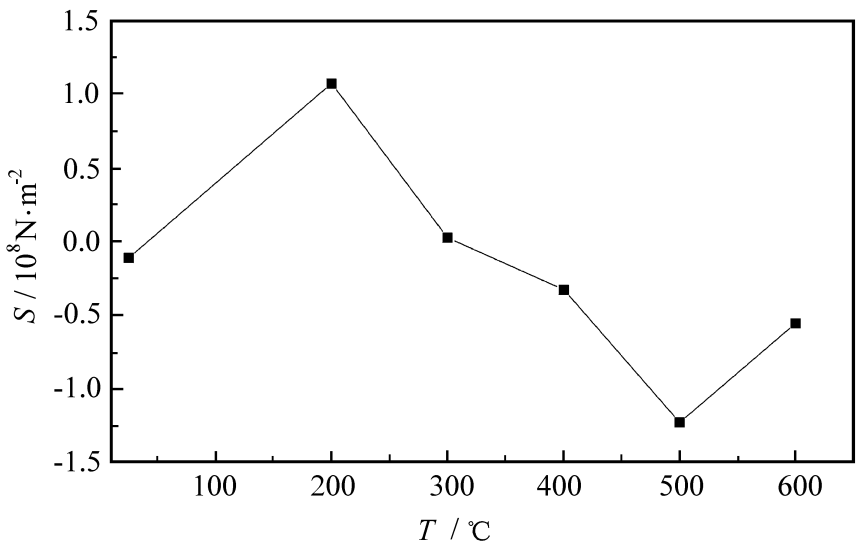


图 2　Ag-MgF_2 薄膜应力随基底温度变化的关系

Fig. 2　Stress vs substrate temperature for Ag-MgF_2 films

2.2　薄膜微结构

用 XRD 技术测量了不同基底温度下 Ag-MgF_2 薄膜的微结构(见图 3)。薄膜组分 Ag 和 MgF_2 的物相没有变化, 各自的衍射峰都存在。Ag 和 MgF_2 的晶体面间距 d, 晶格常数(a_0, c_0 是常温下测定的标准值), 衍射峰半高宽 L 以及由 Scherrer 公式计算的晶粒尺寸 D 值均列入表 2 和表 3 中。在环境温度 50℃沉积的 Ag-MgF_2 薄膜, 晶粒较小, D_{Ag} = 0.89927 nm, D_{MgF_2}= 4.6583 nm, Ag 的晶格常数(a = 4.07812)比标准值(a_0= 4.0862)偏小, 晶体取向较多, 其中 MgF_2(110) 晶向的峰较强, 薄膜含有无定型的非晶成分。随着基底温度的升高, Ag 和 MgF_2 组分的晶粒增大, 微结构中的非晶成分向多晶转变, 如图 3(c) 和图 3(d) 所示。即基底温度为 300℃和 400℃时, Ag 和 MgF_2 的晶格常数接近块体, 晶体趋于稳定, 此时由薄膜微结构对薄膜应力造成的影响最小, 这与图 2 的结果一致。

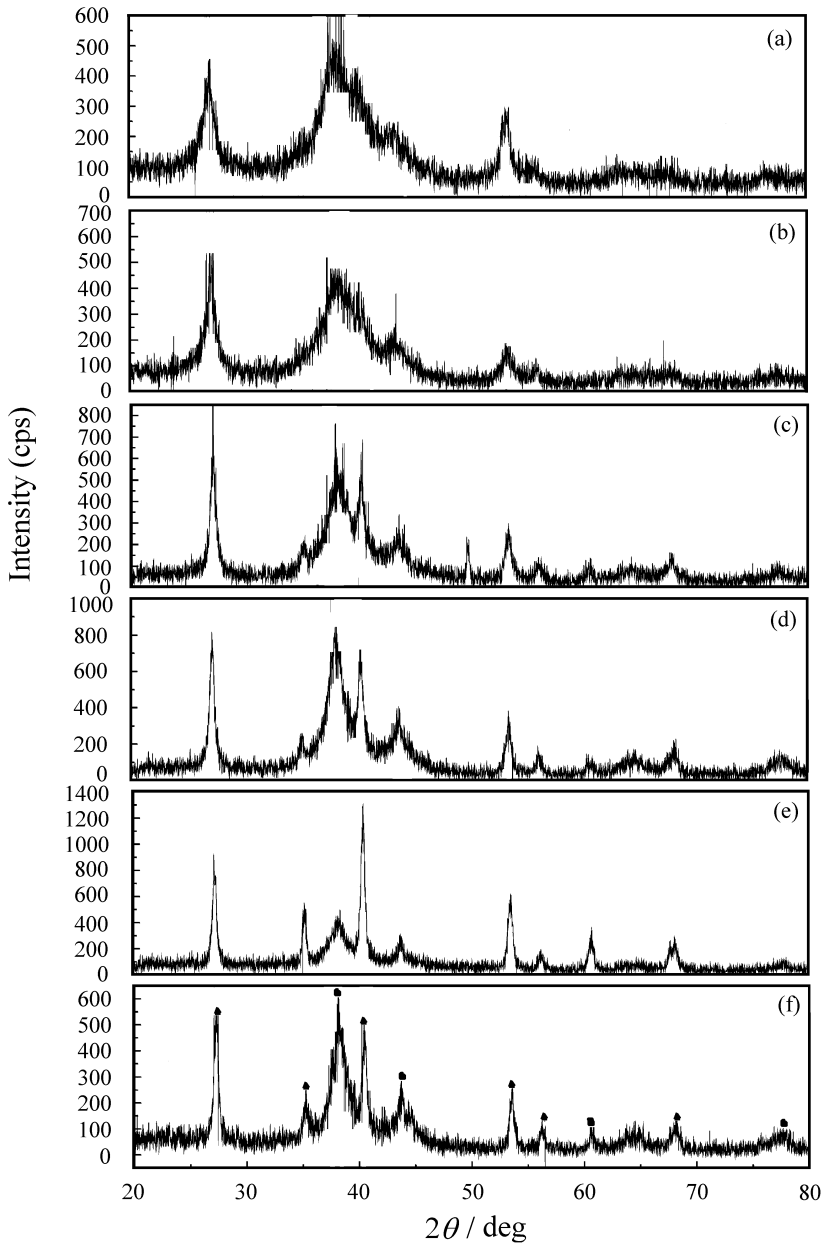
表 4 不同基底温度下 Ag 和 MgF_2 的晶格常数变化率

Table 4 Crystal lattice constant rate of Ag and MgF_2 at different temperatures

基底温度/℃		50	200	300	400	500	600
$[(a_f - a_0)/a_0]$/%	Ag	-0.20	0.45	0.19	0.16	-0.14	0.38
	MgF_2	-0.03	0.006	0.008	0.046	-0.03	0.05

2.3 薄膜微结构对应力的影响

由图 3 和表 2、表 3 知, 在不同的基底温度下 Ag 和 MgF_2 的面间距 d 和晶格常数是不同的, 它们与标准卡值也是有差别的。将不同的基底温度下 Ag 和 MgF_2 的晶格常数 a 的变化率($a_f - a_0$)/a_0(%)求出(见表 4), 作($a_f - a_0$)/a_0 与基底温度之间的关系曲线(见图 4)。



(a) 50℃; (b) 200℃; (c) 300℃; (d) 400℃; (e) 500℃; (f) 600℃

▲ MgF_2 pattern; ● Ag pattern

图 3 不同基底温度沉积 Ag-MgF_2 薄膜 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of Ag-MgF_2 films deposited at different temperatures

图 4 中 Ag 的晶格常数变化率随基底温度的变化规律与图 2 中薄膜应力随基底温度的变化规律一致, 说明 Ag 晶粒结构对薄膜结构的影响较大, 从而对薄膜内应力的影响也较大。

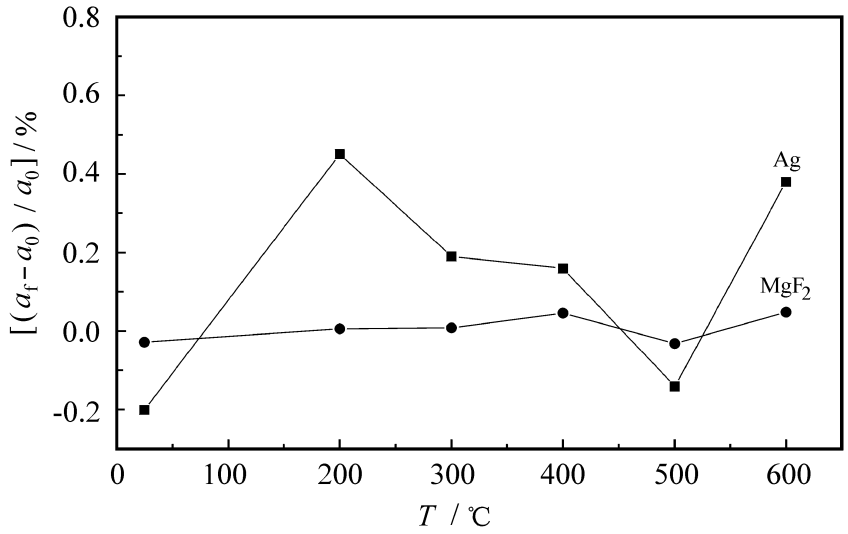


图 4 基底温度与晶格常数变化率的关系

Fig. 4 Change rate of crystal lattice constants a vs substrate temperature

3 讨 论

薄膜的微结构对其应力的影响, 还可以根据 Klokholm[13] 理论来讨论。在薄膜生长过程中, 由蒸发源处蒸发的粒子迅速沉积在基底表面, 许多无序结构层被埋在下面。基底所具有的温度(基底温度)使被埋的无序层逐渐退火, 使晶格缺陷减小, 晶粒增大, 从而引起体积收缩, 形成张应力。设薄膜的生长速率为每秒 R_0 个原子层, 每层原子在表面上的暴露时间为$(R_0)^{-1}$s。由活化过程使薄膜表面从无序到有序的转变速率为[14]

$$6 = k_0 \exp(-\frac{Q}{RT_s}) \qquad (3)$$

式中: k_0 为原子在基底表面的振动频率约 $10^{14}s^{-1}$; Q 为活化能(可用 lnΓ T 求得); R 是气体常数($8.3144J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$); T_s 是基底温度(K)。

当 Γ R_0, 表示每层原子在表面暴露时间内, 有序化的原子很少, 很多结构缺陷被埋在表层下面, 因而薄膜生长应力大。若 Γ R_0, 表示每层原子在表面暴露时间内, 能够有序化的原子很多, 只有很少的结构缺陷被埋在表层下面, 因而薄膜生长应力小。由此可以推出, 使薄膜生长应力发生显著变化的基底温度应是 Γ R_0 的温度。根据实验得出, 使 $R_0 = 1$ 时, 有 $Q/RT_s \approx 32.3$。将活化能写成 $Q \approx FT_m$, 有 $FT_m/RT_s = 32.3$。这里 T_m 是薄膜材料的熔点温度(K); F

是系数。当基底温度低于 300℃时，金属的 $T_s/T_m = 1/1.45$[11]，MgF_2 的 $T_s/T_m = 1/5$[11]，已知 Ag 的熔点温度为 1234 K，MgF_2 的熔点温度为 1453 K，得 $F_{Ag} \approx 59.68\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$，$F_{MgF_2} \approx 53.71\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$，$Q_{Ag} = 1.81 \times 10^5\ J \cdot mol^{-1}$，$Q_{MgF_2} \approx 7.8 \times 10^4\ J \cdot mol^{-1}$。当基底温度 $T_s = 50℃$时，由公式(3)计算得 $\Gamma_{Ag} \approx 1.34 \times 10^{-5} n\ R_0$，薄膜中的 Ag 生长应力较大；$\Gamma_{MgF_2} \approx 4.32 \times 10^2 > R_0$，薄膜中的 MgF_2 生长应力较小。当基底温度 $T_s = 200℃$时，得 $\Gamma_{Ag} \approx 10.7 > R_0$，薄膜中的 Ag 仍有一定的应力；$\Gamma_{MgF_2} \approx 4.1 \times 10^6 m\ R_0$，薄膜中的 MgF_2 生长应力已非常小。当基底温度 $T_s = 300℃$时，$\Gamma_{Ag} \approx 5.7 \times 10^4 m\ R_0$，薄膜中的 Ag 生长应力也很小。这与应力分布测试仪测量的 Ag-MgF_2 薄膜应力在基底温度为 300℃～400℃时范围内最小相吻合。至于基底温度大于 300℃时薄膜应力增大，需要重新确定 T_s/T_m 比值，再进行计算[11]。

4　结　论

(1) 基底温度对薄膜的内应力有显著的影响。对于 Ag-MgF_2 金属陶瓷薄膜而言，基底温度为 300℃～400℃时，薄膜整体平均应力最小($0.031 \times 10^8 N/m^2$)。应力分布相对较均匀。

(2) 随着基底温度的升高，薄膜的晶粒增大，晶格常数发生变化。对于 Ag-MgF_2 薄膜，MgF_2 的晶格常数在 50℃～600℃范围内变化较小，对薄膜的内应力的影响也较小；Ag 的晶格常数在 50℃～600℃范围内变化相对大些，因而对薄膜的内应力的影响也大些。

参考文献:

[1] Sun Zhaoqi, Sun Daming, Li Aixia, et al. Preparation and microstructure of nano-crystalline grain Ag-MgF_2 cermet film [J]. Chin Phys Lett, 1998, 16(5): 389- 390.

[2] Sun Zhaoqi, Sun Daming, Li Aixia, et al. Optical properties of Ag-MgF_2 cermet films [J]. Vacuum, 1999, 52(4): 383-386.

[3] Sun Zhaoqi, Sun Daming, Ruan T N. Optical and electrical properties of Ag-MgF_2 cermet films [J]. Vacuum, 2002, 68(2): 155- 159.

[4] 徐志远，孙兆奇，李爱侠，等. Ag-MgF_2 纳米金属陶瓷薄膜的光吸收特性 [J]. 真空科学与技术, 2001, 21(5): 412- 415.

[5] Zeiger W, Bruckner W, Schumann J, et al. Stress development in $FeAl_8$ thin films during heat treatment [J]. Thin Solid Films, 2000, 370(1- 2): 315- 320.

[6] Bruckne W, Thomas J, Schnider C M. Evolution of stress and microstructure in NiFe (20 wt%) thin films during annealing [J]. Thin Solid Films, 2001, 385(1- 2): 225- 229.

[7] 张国炳，郝一龙，田大宇，等. 多晶硅薄膜应力特性研究 [J]. 半导体学报, 1999, 20(6): 463- 465.

[8] Richter F, Kupfer H, Schlott P, et al. Optical properties and mechanical stress in SiO_2/Nb_2O_5 multilayers [J]. Thin Solid Films, 2001, 389(1- 2): 278- 283.

[9] Brenier R, Gagnaire A. Densification and aging of ZrO_2 films prepared by sol-gel [J]. Thin Solid Films, 2001, 392(1): 142- 148.

[10] Meng L J, Santos M P. A study of residual stress on reactively sputtered RuO_2 thin films [J]. Thin Solid Films, 2000, 375(1- 2): 29- 32.

[11] Dumas L, Quesnel E, Robic J Y, et al. Characterization of magnesium fluoride thin films deposited by direct electron beam evaporation [J]. J Vac Sci Technol A, 2000, 18(2): 465- 469.

[12] Sankur H, Gunning W J, DeNatale J F. Intrinsic stress and structural properties of mixed composition thin films [J]. Appl Opt, 1988, 27(8): 1564- 1567.

[13] Klokholm E, Berry B S. Intrinsic stress in evaporated metal films [J]. J Electrochem Soc, 1968, 115(8): 823- 826.

[14] Shewmon P G. Diffusion in Solids [M]. New York: McGraw-Hill Book Co, 1963. 13- 16.