

文章编号: 1001-3806(2011)02-0182-03

退火温度对 HfO_2 薄膜应力和光学特性的影响

齐瑞云, 吴福全*, 郝殿中, 王庆, 吴闻迪

(曲阜师范大学 激光研究所 山东省激光偏光与信息技术重点实验室, 曲阜 273165)

摘要: 为了研究退火温度对 HfO_2 薄膜应力、光学常数和表面粗糙度的影响, 采用电子枪蒸镀法制备了薄膜样品, 在不同温度下进行了退火处理。利用 ZYGO 干涉仪、UV-3101PC 分光光度计、X 射线衍射仪和冷场发射扫描电镜对样品进行了测试。结果表明, 在本实验条件下制备的 HfO_2 薄膜都是无定形结构; 残余应力均为张应力, 且随退火温度的升高呈先减小后增大现象, 在 300℃ 退火条件下具有最小应力; HfO_2 薄膜折射率随退火温度的升高而增大, 并且色散减小; 低温退火可以提高 HfO_2 薄膜的平整度, 高温退火反而会使 HfO_2 薄膜表面粗糙度增加。这些结果可以为制备高质量 HfO_2 薄膜提供参考。

关键词: 薄膜; HfO_2 薄膜; 残余应力; 退火; 微结构; 折射率

中图分类号: O484.4 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1001-3806.2011.02.011

Effect of annealing temperature on stress and optical properties of hafnium dioxide film

QI Rui-yun, WU Fu-quan, HAO Dian-zhong, WANG Qing, WU Wen-di

(Shandong Provincial Key Laboratory of Laser Polarization and Information Technology, Institute of Laser Research, Qufu Normal University, Qufu 273165, China)

Abstract: In order to study the effect of annealing temperature on the stress, optical constants and surface roughness of HfO_2 film, the film specimen was fabricated with electron beam evaporation method, then annealed at different temperatures. The film specimen was tested with interferometer, UV-3101PC spectrophotometer, X-ray diffraction instrument and emission scanning electron microscopy. The experimental results show that the HfO_2 film is amorphous under the experimental conditions. The residual stress is tensile stress, first decreases and then increases with annealing temperature, and achieve to the minimum at 300℃. The refractive index increases with annealing temperature, however the dispersion decreases with the annealing temperature. The film roughness annealing at low temperature is smaller than that at high temperature. These results can provide reference for the preparation of high-quality HfO_2 films.

Key words: thin films; HfO_2 thin film; residual stress; annealing; microstructure; refractive index

引言

光学薄膜在精密光学仪器和光学设备中获得了广泛的应用^[1-3], 如各种类型的增透膜、高反膜、偏振膜和保护膜等。在一些高功率激光系统中的薄膜器件要求具有较高的抗激光损伤阈值^[4], 而 HfO_2 就具有较高的激光损伤阈值, 是制作高功率激光系统的高反镜和输出镜的首选高折射率薄膜材料。 HfO_2 薄膜的制备方法一般采用电子束沉积法或者溅射法, 美国的国家点火装置中的 HfO_2 薄膜器件就是采用在充氧环境中

溅射制备的, 但是, 应用最广泛的制备方法还是电子束沉积法。

HfO_2 具有高抗损伤阈值、附着力好, 在近紫外到中红外波段 (230nm ~ 10000nm) 均具有良好的透过性^[5-7], 在光学、光电子器件、激光系统减反射薄膜、气体和磁场探测器方面均具有广泛的应用^[8-9]。此外, HfO_2 薄膜具有良好的化学稳定性, 常用作 Al, Ag 等金属膜的保护膜。在薄膜的制备过程中都会产生应力, 而应力对薄膜器件的性能会产生较大的影响, 薄膜应力的研究也是近年来研究的热点^[10-14]。精确地确定各种制备条件下薄膜的光学常数是设计制作各种薄膜器件的前提, 而薄膜制成后的后处理对薄膜的应力和光学常数都有较大的影响, 因此, 研究退火温度对 HfO_2 薄膜应力和光学常数的影响具有重要的意义。

作者简介: 齐瑞云 (1983-), 女, 硕士研究生, 主要从事薄膜光学和偏振光学器件的研究。

* 通讯联系人。E-mail: fqwu@mail.qfnu.edu.cn

收稿日期: 2010-06-18; 收到修改稿日期: 2010-07-06

1 样品制备和退火处理

本实验的薄膜样品是在南光 ZZS630 真空镀膜机上完成的,基板为 $\varnothing 20\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的 BK7 光学玻璃,在沉积薄膜之前用无水酒精对基板进行了清洗。薄膜厚度采用光学极值法进行监控,监控波长为 660nm,沉积厚度为 $6\lambda/4$,本底真空度为 3mPa,沉积时的工作气压为 $1 \times 10^{-2}\text{Pa}$,沉积束流为 150mA,沉积温度为 150℃。

样品制备完毕后,利用 KTL/400 型管式气氛炉对样品进行退火。退火温度分别为 250℃,300℃ 和 400℃,升温时间都是 0.5h,高温保持 1h,然后自然冷却至室温。

2 样品测试

由于应力的作用,基板在沉积上薄膜之后会发生弯曲形变,通过测量沉积薄膜前后基板的形变量,利用 Stoney 公式就可以计算出应力的大小:

$$\sigma = \frac{4}{3} \frac{E_s}{1 - \nu_s} \frac{d_s^2}{D_s^2} \frac{\Delta h}{d_f} \quad (1)$$

式中, $E_s = 82\text{GPa}$ 和 $\nu_s = 0.206$ 分别为基板的杨氏模量和泊松比; D_s 和 d_s 分别为基板的直径和厚度; d_f 为薄膜的物理厚度,利用 UV-3101PC 分光光度计测量样品透射光谱,导入 MACLEOD 软件拟合可以得到; Δh 为镀膜前后基板的形变量,利用 ZYGO 干涉仪可以测得相应的数值。

采用 D/Max-III A 型 X 射线衍射仪(测量步长为 0.02°),在 $\text{CuK}\alpha$ 辐射条件下测量了不同退火温度下处理的样品。

利用日本电子产 JSM-6700E 冷场发射扫描电镜测试了不同退火温度处理的样品的表面形貌,与 ZYGO 干涉仪测得的均方根 (root mean square, RMS) 数据进行对比,分析退火对 HfO_2 薄膜粗糙度的影响。

3 实验结果与分析

3.1 残余应力分析

图 1 是本实验条件下 HfO_2 薄膜残余应力随退火

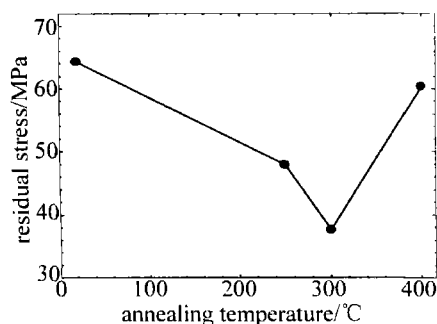


Fig.1 Residual stress of HfO_2 thin film at different annealing temperatures

温度的变化曲线。从图中可以看出,本实验条件下, HfO_2 薄膜残余应力皆为张应力,未退火前应力大小为 64.27MPa。残余应力随退火温度的升高呈现先减小后增大的趋势,在 300℃ 退火条件下具有最小应力,大小为 37.67MPa。退火过程中残余应力减小的原因是,退火温度达到一定温度时, HfO_2 薄膜会出现失氧现象,产生铪的亚氧化物 $\text{HfO}_x (x < 2)$ 。而亚氧化铪的杨氏模量、泊松比和氧化铪存在差异,从而导致 HfO_2 薄膜的残余应力减小。当退火温度达到 400℃ 时,薄膜失氧量进一步增加,薄膜热膨胀系数明显增大,在退火过程中产生的热应力不能有效的释放,导致残余应力增大。由此可见,通过适当控制退火温度可以达到减小 HfO_2 薄膜残余应力的效果。

3.2 光学常数分析

利用岛津 UV-3101PC 分光光度计测量了样品在 380nm ~ 830nm 范围内的透射光谱,利用 MACLEOD 软件对薄膜透射光谱拟合得到极值点处的折射率,根据柯西公式:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (2)$$

式中, A, B, C 为色散系数。拟合出可见光谱范围的 HfO_2 薄膜折射率色散公式,系数如表 1 所示。

Table 1 Coefficient in cauchy dispersion equation of HfO_2 film annealing at different temperatures

annealing temperature/°C	optical constant coefficient		
	A	B	C
without annealing	1.65872	99523.4	-7.70064×10^9
250	1.65855	105849.0	-8.47917×10^9
300	1.65963	106809.0	-8.71414×10^9
400	1.75643	63476.6	-3.22144×10^9

不同退火温度下 HfO_2 薄膜的折射率色散曲线如图 2 所示,从图中可以看出, HfO_2 薄膜样品的折射率

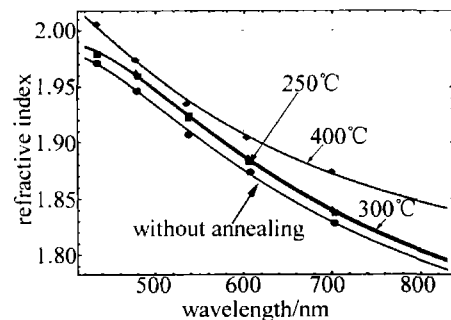


Fig.2 The dispersion curves of HfO_2 film at different annealing temperatures

随退火温度的升高而增大,并且色散减小。这是因为退火过程中, HfO_2 薄膜分子获得能量在基板界面上发生迁移重排,造成聚集密度增大,薄膜物理厚度减小。

3.3 退火对 HfO_2 薄膜微结构和表面形貌的影响

图3是不同退火温度下 HfO_2 薄膜的X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)图谱。从图中可以看出,所有 HfO_2 薄膜样品皆为非晶态结构。基板 XRD 图谱在 27° 附近有一个衍射包,沉积 HfO_2 薄膜后衍射包向大角度漂移了大约 4° ,本实验条件下的退火温度对 HfO_2 薄膜的衍射图谱没有太大的影响。

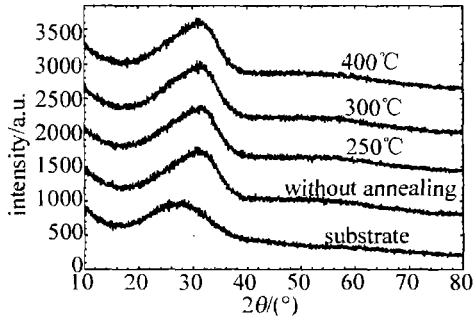


Fig. 3 XRD of HfO_2 thin film annealing at different temperatures

图4a~图4d分别是不退火、 250°C 、 300°C 和 400°C 退火处理的 HfO_2 薄膜的电镜扫描表面图像。从图中可以看出,低温退火可以降低 HfO_2 薄膜的表面粗糙度,随着退火温度的升高,薄膜表面又会变得粗糙起来,甚至比未经历退火过程的 HfO_2 薄膜样品更粗糙。电镜测试的表面粗糙度结果与图5所示的ZGYO干涉仪测得的RMS趋势一致。

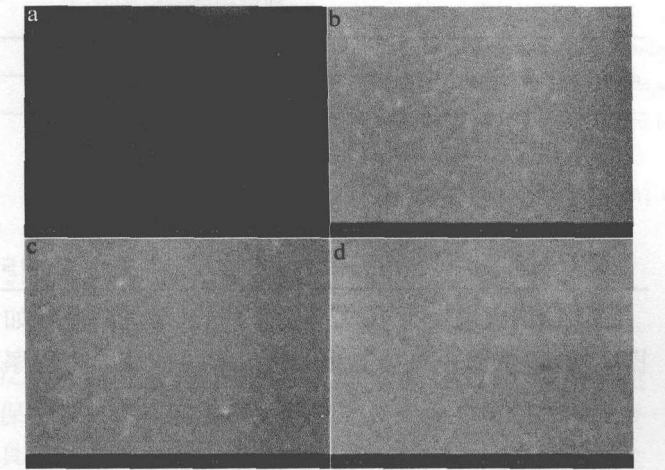


Fig. 4 Surface morphology of HfO_2 films annealing at different temperatures

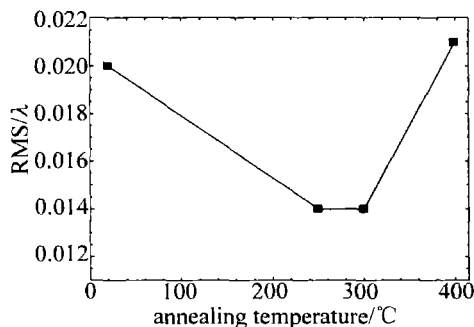


Fig. 5 Surface roughness of HfO_2 films annealing at different temperatures

4 结论

利用电子枪蒸镀法制备了 HfO_2 薄膜样品,研究了退火温度对 HfO_2 薄膜的应力、光学常数和微结构的影响。结果表明,本实验条件下,所有 HfO_2 薄膜样品皆为无定形结构。残余应力皆为张应力,残余应力随退火温度的增加先减小后增大,在 300°C 退火条件下具有最小应力,大小为 37.67MPa 。随着退火温度升高, HfO_2 薄膜的聚集密度增加,薄膜折射率也随之增大,并且折射率色散减小。退火温度对薄膜的粗糙度有较大影响,低温退火可以提高 HfO_2 薄膜的平整度,高温退火反而会使 HfO_2 薄膜表面粗糙度增加,通过适当控制退火温度可以得到表面平整度较好的 HfO_2 薄膜,提高成膜质量。综合考虑退火温度对 HfO_2 薄膜应力和粗糙度的影响, 300°C 附近退火是 HfO_2 薄膜退火处理的较理想温度。

参考文献

- [1] YAN B, WU F Q, HAO D Zh, *et al.* Temperature features of $\lambda/4$ optical thin-film phase retarder[J]. Laser Technology, 2008, 32(2): 215-217 (in Chinese).
- [2] HAO D Zh, WU F Zh, WANG Z B, *et al.* Development of antireflection thin films based on wollaston prism in hole visible spectrum[J]. Journal of Optoelectronics · Laser, 2008, 19(8): 1143-1144 (in Chinese).
- [3] HAO D Zh, WU F Q, KONG W J. The design and test of thin film polarizing beam splitting prism[J]. Laser Technology, 2004, 28(4): 401-404 (in Chinese).
- [4] ZHANG D W, HE H B, SHAO J D, *et al.* Preparation of high power laser film sbased on ion beam assisted deposition[J]. Laser Technology, 2008, 32(1): 58-61 (in Chinese).
- [5] WANG J, MAIER R L, SCHREIBER H. Crystal phase transition of HfO_2 films evaporated by plasma-ion-assisted deposition[J]. Applied Optics, 2008, 47(13): 189-192.
- [6] JERMAN M, QIAO Z, MERGEL D. Refractive index of thin films of SiO_2 , ZrO_2 , and HfO_2 as a function of the films' mass density[J]. Applied Optics, 2005, 44(15): 3006-3012.
- [7] AL-KUHAILI M F. Optical properties of hafnium oxide thin films and their application in energy-efficient windows[J]. Optical Materials, 2004, 27(3): 383-387.
- [8] ZHANG L Sh, X U H. Influence of oxygen partial pressure on HfO_2 residual stresses and its finite element analysis[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2008, 20(6): 894-898 (in Chinese).
- [9] MARTINEZ F, TOLEDANO-LUQUE M, GANDIA J, *et al.* Optical properties and structure of HfO_2 thin films grown by high pressure reactive sputtering [J]. Journal of Physics, 2007, D40(17): 5256-5265.
- [10] HAO D Zh, WANG Q, SANG L K. Influence of oxygen partial pressure on residual stresses of TiO_2 films prepared by electron beam evaporation[J]. Journal of Optoelectronics · Laser, 2009, 20(5): 642-644 (in Chinese).

值光束预热对基体的2次淬火作用硬度值达到800.8HK。

2.5 极化曲线的测定

采用测定不同涂层的阳极极化曲线的方法分析涂层腐蚀性能。不同功率涂层阳极极化曲线如图6所示。

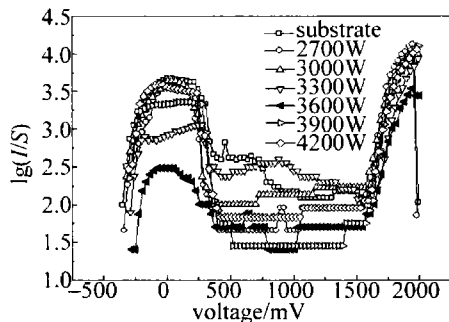


Fig. 6 The polarization curves of different coatings

由图可知:涂层都出现了较为明显的钝化现象,致钝电流密度都很小,钝化区间都很大,变化趋势基本一致,基体与其比较,基体的极化曲线与激光熔覆改性层极化曲线无明确钝化区,耐蚀性能都有了较大的提高。可知,输出功率为3600W的涂层致钝电流密度最小为 $3.05\text{mA}/\text{m}^2$,自腐蚀电位较高374mV,钝化区间最宽1170mV,该工艺下涂层钝化能力为最佳。

3 结论

在45#钢表面利用等原子浓度和等原子尺寸的新判据设计的 $\text{Ni}_{60.5}\text{Zr}_{19.63}\text{Nb}_{18.07}\text{Al}_{1.8}$ 成分,采用激光熔覆方法获得了非晶复合涂层,对涂层进行了微观组织及结构性能表征,得出如下结论:

(1) 涂层中除了白色非晶相外,存在有大量 NiZr_2 , Ni_8Nb , Al_2O_3 和Fe-Ni金属间化合物。激光输出功率为3600W时涂层中存在的白色非晶相较多,组织最细小。

(2) 涂层在输出功率为3000W时最表层硬度高,达到2399.9HK,其耐磨性最佳,为 $0.5921\text{mg}\cdot\text{mm}^{-2}$,

功率为3600W时制备的复合涂层耐蚀性能最佳,致钝电流密度最小为 $3.05\text{mA}/\text{m}^2$,钝化区间最宽为1170mV。

(3) 由新判据设计的 $\text{Ni}_{60.5}\text{Zr}_{19.63}\text{Nb}_{18.07}\text{Al}_{1.8}$ 成分具有较强非晶形成能力,表现在X射线图谱中是很大范围内出现了漫散射包。

参考文献

- [1] WANG W F, SUN F J, WANG M C. Study of Cu-base coating on aluminum alloy by laser cladding[J]. Laser Technology, 2008, 32(3): 240-243 (in Chinese).
- [2] SUN R L, YANG X J. Microstructure of TiC and C-NiCrBSi laser clad layers on Ti-6Al-4V alloy substrate[J]. Heat Treatment of Metals, 2005, 25(2): 93-96 (in Chinese).
- [3] GONG Y P, LU W Y, YUAN X M. Microstructure and properties of TiB_2 reinforced Co-based alloy coating by laser cladding[J]. Laser Technology, 2008, 32(2): 122-124 (in Chinese).
- [4] WANG C Sh, GAO Y L, PANG H J, et al. Composition design and laser cladding of Cu-Zr-Al amorphous alloy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2007, 34(s1): 16-18 (in Chinese).
- [5] DAI J B, LI J Sh, KOU H Ch. Crystallization kinetics of $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{16}\text{Ti}_{13}\text{Si}_3\text{Sn}_2\text{Nb}$ amorphous alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(4): 626-629 (in Chinese).
- [6] CHEN W R, WANG Y M, QIANG J B. The electron concentration-constant and atomic size-constant criterion in Zr-based bulk metallic glasses[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2002, 16(2): 219-224 (in Chinese).
- [7] CHEN W R, WANG Y M, QIANG J B, et al. Composition design and microstructure characterization of Zr-Al-Ni-Cu bulk amorphous alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 38(4): 421-426 (in Chinese).
- [8] HE Z Q, WANG X L, QUAN B Y. Development in composition design criteria and characterizing of glass forming ability for bulk amorphous alloys[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2006, 27(1): 28-32 (in Chinese).
- [9] QIANG J B, ZHANG W, INOUE A. Effects of Al and Ti additions on the thermal stability, glass-forming ability and mechanical properties of $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}$ glassy alloy[J]. Materials Science and Engineering, 2008, B148(1/3): 114-118.
- [11] LING X L, LI Sh H, ZHOU M, et al. Annealing effect on the laser-induced damage resistance of ZrO_2 films in vacuum[J]. Applied Optics, 2009, 48(29): 5459-5463.
- [12] YOON S G, KIM Y T, KIM H K. Comparison of residual stress and optical properties in Ta_2O_5 thin films deposited by single and dual ion beam sputtering[J]. Materials Science and Engineering, 2005, B118(1/3): 234-237.
- [13] LEE K S, TANG C J, CHEN H C, et al. Measurement of stress in aluminum film coated on a flexible substrate by the shadow moire method[J]. Applied Optics, 2008, 47(13): C315-C318.
- [14] MÉZIN A. Coating internal stress measurement through the curvature method; a geometry-based criterion delimiting the relevance of Stoney's formula[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(18/19): 5259-5267.

(上接第184页)