

离子束溅射参数与 Ta₂O₅ 薄膜特性的关联性

刘华松¹, 傅 翔², 王利栓¹, 姜玉刚¹, 冷 健¹, 庄克文¹, 季一勤¹

(1. 天津市薄膜光学重点实验室 天津津航技术物理研究所, 天津 300192;
2. 二炮驻天津地区军事代表室, 天津 300192)

摘 要: 离子束溅射技术是制备 Ta₂O₅ 薄膜的重要技术之一。采用正交试验设计方法, 系统研究了 Ta₂O₅ 薄膜的折射率、折射率非均匀性、消光系数、沉积速率和应力与工艺参数(基板温度、离子束压、离子束流和氧气流量)之间的关联性。通过使用分光光度计和椭圆偏振仪测量 Ta₂O₅ 薄膜透过率光谱和反射椭圆特性, 再利用全光谱反演计算的方法获得薄膜的折射率、折射率非均匀性、消光系数和物理厚度。Ta₂O₅ 薄膜的应力通过测量基底镀膜前后的表面变形量计算得到。实验结果表明: 基板温度是影响 Ta₂O₅ 薄膜特性的共性关键要素, 其他工艺参数的选择与需求的薄膜特性相关。研究结果对于制备不同应用的 Ta₂O₅ 薄膜制备工艺参数选择具有指导意义。

关键词: 离子束溅射; Ta₂O₅ 薄膜; 正交实验; 光学常数; 沉积速率; 应力

中图分类号: O484 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2013)07-1770-06

Correlation between properties of Ta₂O₅ thin films and preparative parameters by ion beam sputtering deposition

Liu Huasong¹, Fu Xuan², Wang Lishuan¹, Jiang Yugang¹, Leng Jian¹, Zhuang Kewen¹, Ji Yiqin¹

(1. Tianjin Key Laboratory of Optical Thin Film, Tianjin Jinhang Institute of Technical Physics, Tianjin 300192, China;
2. Military Representative Office of Second Artillery Corps in Tianjin, Tianjin 300192, China)

Abstract: Ion beam sputtering is one of the best important technologies for preparing Ta₂O₅ thin films. The correlation properties of Ta₂O₅ thin films and preparative parameters (substrate temperature, ion beam voltage, ion beam current and oxygen flow) were systemic researched by using the orthogonal experiment design method. The Ta₂O₅ thin films properties (refractive index, extinction coefficient, deposition rate, stress and inhomogeneity of refractive index) were studied. The refractive index, extinction coefficient, physical thickness and inhomogeneity of refractive index were measured by multiple wavelength curve-fitting method from the reflectance and transmittance of samples. The stress of thin film was measured by elastic deformation of thin film-substrate system. An experimental design strategy used substrate temperature, ion beam voltage, ion beam current, and oxygen flow as the variables. The experimental results indicate that the temperature of substrate is key influence parameter on Ta₂O₅ thin films properties

收稿日期: 2013-02-28; 修订日期: 2013-03-27

基金项目: 国家自然科学基金(61235011); 天津市科委项目(10JCYBJC01500, 12JCQNIC01200)

作者简介: 刘华松(1980-), 男, 高级工程师, 博士, 主要从事激光薄膜的设计、制备与测试技术研究。

Email: liuhuasong@gmail.com

and other preparative parameters are correlation with specific thin films properties. The results can be used to select the proper preparative parameters for preparing Ta_2O_5 thin films with different applications.

Key words: ion beam sputterings; Ta_2O_5 thin film; orthogonal experiment; optical constants; deposition rate; stress

0 引言

Ta_2O_5 薄膜是可见光和激光光学薄膜应用中重要的高折射率材料之一,在可见光波长范围内具有较高的折射率、低吸收和热稳定性,其光谱透过范围为 $300\text{ nm}\sim 10\text{ }\mu\text{m}$,因此被广泛应用于各种光学元件的增透膜、反射膜和干涉滤光片等^[1]。由于 Ta_2O_5 薄膜具有较高的介电常数、低漏电流密度、较强的稳定性和耐化学腐蚀性,近年来在金属氧化物半导体、有源矩阵液晶显示、随机存储设备等领域内的研究备受关注^[2-5]。此外, Ta_2O_5 薄膜在生化传感器、太阳能电池、薄膜电致发光器件和光波导等领域内也有很广阔的应用前景^[6-7]。

Ta_2O_5 薄膜的制备有电子束蒸发、离子辅助、离子束溅射、磁控溅射、脉冲激光沉积、阳极氧化法、等离子体增强化学气相沉积和溶胶-凝胶等方法^[8]。不同制备方法制备的 Ta_2O_5 薄膜特性完全不同,即使在同一种制备方法下工艺参数的影响也有较大差异。自 20 世纪 70 年代以来,离子束溅射沉积 Ta_2O_5 薄膜成为激光可见光薄膜领域内的主流技术之一。离子束溅射 Ta_2O_5 薄膜的研究主要集中在离子束、烘烤温度和工作气体流量比等参数对薄膜性能的影响^[9-11]。文中利用离子束溅射沉积的方法在正交实验下制备 Ta_2O_5 薄膜,系统研究了工艺参数与 Ta_2O_5 薄膜折射率、消光系数、折射率非均匀性、沉积速率、应力的关联性,最后给出了离子束溅射制备 Ta_2O_5 薄膜工艺参数调整的指导性结论^[12-13]。

1 实验

1.1 薄膜制备方法

实验装置如图 1 所示。离子源为射频离子源,其中 16 cm 的射频离子源为溅射源,离子源的射频频率均为 13.56 MHz ,离子束压和离子束流的调整范围为 $300\sim 1300\text{ V}$ 和 $150\sim 650\text{ mA}$ 。靶材为高纯度的金

属 Ta 靶($\Phi 360\text{ mm}$,纯度大于 99.95%),工作时靶材平面法线与离子束入射方向夹角为 45° ;为改善薄膜的厚度均匀性,工件架采用行星转动结构。氧气由外部通入到真空室靶表面方向,氧气流量的可调节范围为 $0\sim 50\text{ sccm}$,氧气的纯度大于 99.999% 。真空室内设置两支石英灯加热器,温度调节范围从室温到 250°C 。本底真空度抽取到 $3\times 10^{-4}\text{ Pa}$,在薄膜沉积前用 12 cm 辅助源在低电流和低压条件下($50\text{ mA}/350\text{ V}$)对基板清洗 10 min ,可以有效清除基板表面的杂质和增强薄膜-基板表面的附着力。实验中使用的基板分别为 $\Phi 25\times 1\text{ mm}$ 的单面抛光石英片, $\Phi 40\times 6\text{ mm}$ 的双面抛光熔融石英。

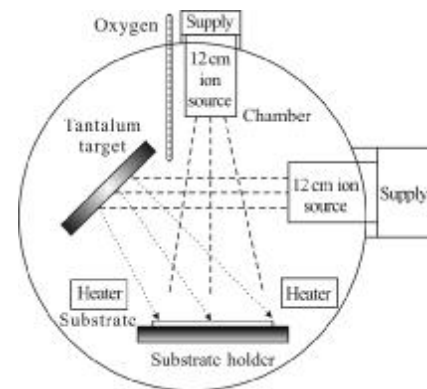


图 1 离子束溅射沉积示意图

Fig.1 Scheme of the triple ion beam sputtering system

1.2 实验设计

实验的设计采用正交实验法。这种方法的优点是在工艺参数空间内使用较少的实验数量获得工艺参数与薄膜特性的关联性。在实验设计中,将基板温度、离子束压、离子束流和氧气流量作为独立的工艺参数,工艺参数的因素和水平安排如表 1 所示。使用 $L_9(3^4)$ 四因素、三水平的正交表进行工艺实验安排,实验设计结果见表 2,共需完成 9 次实验,每次实验的沉积时间见表 2。

表 1 实验制备工艺参数因素和水平的选择

Tab.1 Selection of factors and level of preparative parameters

Level	Substrate temperature/°C		Ion beam voltage/V		Ion beam current/mA		Oxygen flow/sccm	
	Value	Symbol	Value	Symbol	Value	Symbol	Value	Symbol
1	20	A1	650	B1	300	C1	20	D1
2	120	A2	950	B2	450	C2	30	D2
3	200	A3	1250	B3	600	C3	40	D3

表 2 离子束溅射 Ta₂O₅ 薄膜正交实验设计

Tab.2 Design of orthogonal experiment for Ta₂O₅ films by ion beam sputtering

Number	Experiment	Substrate temperature/°C	Ion beam voltage /V	Ion beam current /mA	Oxygen flow/sccm	Deposition time/s
1	A1B1C1D1	20	650	300	20	4 000
2	A1B2C2D2	20	950	450	30	4 000
3	A1B3C3D3	20	1 250	600	40	2 000
4	A2B1C2D3	120	650	450	40	5 000
5	A2B2C3D1	120	950	600	20	3 000
6	A2B3C1D2	120	1 250	300	30	5 000
7	A1B1C3D2	200	650	600	30	4 000
8	A1B2C1D3	200	950	300	40	6 000
8	A1B3C2D1	200	1 250	450	20	5 000

1.3 薄膜特性测量

光谱测试使用 Lambda 900 分光光度计,该仪器透过率测量精度为±0.08%,测试应用的波长范围从 400~1200nm,扫描速度为 150nm/s,光阑孔径为 2mm;反射椭圆偏参数 Psi 和 Delta 的测量使用 J.Woolanm 公司 W.VASE32 椭圆偏振仪,测量波长范围为 400~1 200 nm,数据采样间隔为 2 nm,测量角度分别为 55°和 65°。通过测量得到的透过率光谱和反射椭圆偏谱,将两者作为目标数据,使用 Optilayer 光学薄膜设计软件的 OptiChar 模块进行薄膜光学常数反演计

算,继而获得薄膜的折射率、消光系数、物理厚度、折射率非均匀性。通过 ZYGO 干涉仪测量镀膜前后的基底表面变形量,再利用 Stoney 公式计算薄膜应力^[14]。

2 实验结果与分析

2.1 实验结果

将表 2 中的 9 次实验先后完成,按照 1.3 节中的方法可以得到如表 3 所示的实验结果。根据正交实验分析方法^[12],对表 3 中所列的薄膜特性进行正交极差分析,极差 R 的计算结果见表 4。

表 3 离子束溅射 Ta₂O₅ 薄膜正交实验结果

Tab.3 Results of orthogonal experiments for Ta₂O₅ thin films by IBS

Number	Experiment	Refractive index @550nm	Extinction coefficient @550nm	Physical thickness/nm	Inhomo-geneity	Deposition Rate/nm · s ⁻¹	Stress/GPa
1	A1B1C1D1	2.143 5	1.99E-07	274.7	0.35%	0.07	-0.396 0
2	A1B2C2D2	2.135 7	2.47E-07	590.5	0.54%	0.15	-0.547 1
3	A1B3C3D3	2.130 0	9.23E-09	493.1	0.54%	0.25	-0.620 3
4	A2B1C2D3	2.148 8	3.22E-08	456.3	0.58%	0.09	-0.807 3
5	A2B2C3D1	2.181 0	1.33E-02	707.8	0.63%	0.24	-0.818 4
6	A2B3C1D2	2.157 7	3.26E-06	469.1	0.29%	0.09	-0.808 5
7	A1B1C3D2	2.183 4	5.68E-08	553.2	0.11%	0.14	-0.925 9
8	A1B2C1D3	2.173 0	2.44E-06	462.9	0.25%	0.08	-0.966 9
9	A1B3C2D1	2.205 5	2.00E-02	938.1	-0.13%	0.19	-0.960 0

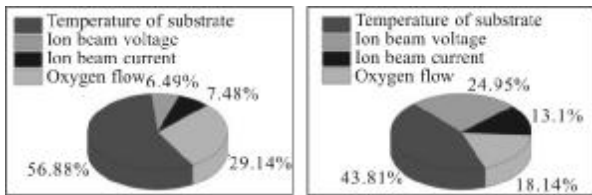
表 4 离子束溅射 Ta₂O₅ 薄膜正交实验结果

Tab.4 SPAN of orthogonal experiments

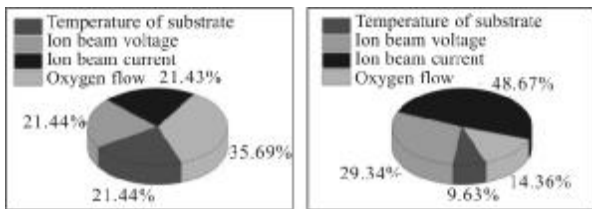
Properties	Substrate temperature /°C	Ion beam voltage /V	Ion beam current /mA	Oxygen flow /sccm
Refractive index	0.050 9	0.005 8	0.006 7	0.026 1
Extinction coefficient	6.65E-03	6.65E-03	6.65E-03	1.11E-02
Deposition rate	0.020	0.077	0.127	0.037
Inhomogeneity	0.42%	0.24%	0.13%	0.17%
Stress	0.430	0.087	0.064	0.073

2.2 结果分析

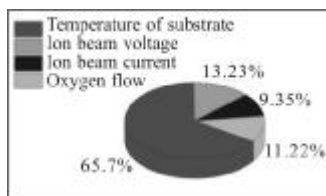
通过对表 4 的极差分析,如图 2(a)所示,对Ta₂O₅ 薄膜折射率影响最大的是基板温度,依次是氧气流



(a) Ta₂O₅ 薄膜折射率
(a) Refractive index of Ta₂O₅ thin film
(b) Ta₂O₅ 薄膜折射率非均匀性
(b) Inhomogeneity of refractive index of Ta₂O₅ thin film



(c) Ta₂O₅ 薄膜消光系数
(c) Extinction coefficient of Ta₂O₅ thin film
(d) Ta₂O₅ 薄膜沉积速率
(d) Deposition rate of Ta₂O₅ thin film



(e) Ta₂O₅ 薄膜应力
(e) Stress of Ta₂O₅ thin film

图 2 离子束溅射 Ta₂O₅ 薄膜特性与工艺参数的关系
Fig.2 Relation between properties of Ta₂O₅ thin films and preparative parameters of IBS

量、离子束流和离子束压;如图 2(b)所示,对 Ta₂O₅ 薄膜折射率非均匀性影响最大的是基板温度,离子束压、氧气流量和离子束流;如图 2(c)所示,对 Ta₂O₅ 薄膜消光系数影响最大的是氧气流量,基板温度、离子束压和离子束流对消光系数影响相当;如图 2(d)所示,对 Ta₂O₅ 薄膜沉积速率影响最大的是离子束流,依次是离子束压和氧气流量,基板温度的影响最小;如图 2(e)所示,对 Ta₂O₅ 薄膜应力影响最大的是基板温度,依次是离子束压和氧气流量,离子束流的影响最小。

得到工艺参数对 Ta₂O₅ 薄膜特性影响的主次关系后,进一步分析因素的水平对薄膜性能的影响。首先计算出各因素在同一水平时对应的薄膜特性均值,再以该因素的不同水平值为横坐标,画出不同水平与各薄膜特性均值关系图,从图中的曲线趋势确定控制薄膜特性的关键水平。

图 3 给出了四个工艺参数各在不同水平时与 Ta₂O₅ 薄膜折射率的关系。随着基板温度的增加,薄膜折射率增加;随着氧气流量的增加,折射率逐渐下降;离子束压和离子束流对折射率的影响不大。因此,如果想提高 Ta₂O₅ 薄膜的折射率,应采用表 1 中工艺参数的组合为 A3D1,而离子束压和离子束流对薄膜折射率的调整则需要进一步实验验证。

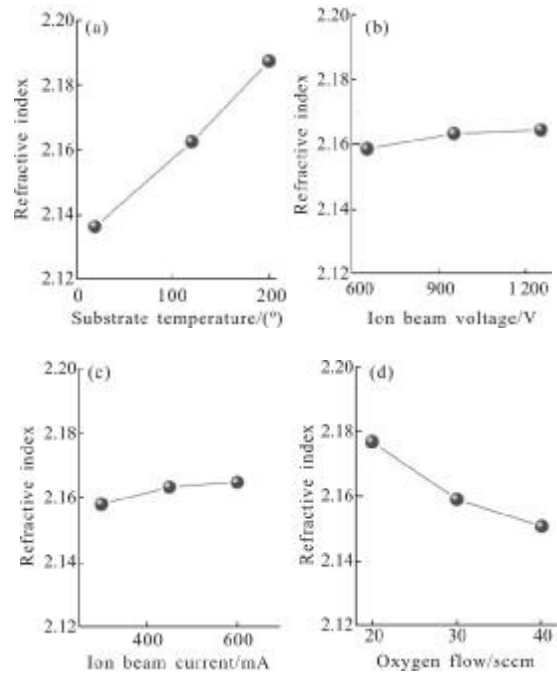


图 3 工艺参数的水平对 Ta₂O₅ 薄膜折射率的影响
Fig.3 Effects of level of preparative parameters on the refractive index of Ta₂O₅ thin film

图 4 给出了四个工艺参数各在不同水平时与 Ta₂O₅ 薄膜折射率非均匀性的关系。基板温度与离子束压对折射率非均匀性的影响均有拐点, 离子束流和氧气流量的影响有增加的趋势。因此, 若降低薄膜的折射率非均匀性, 首先选择增加基板的温度, 其次降低离子束压, 理想的工艺选择为 A3B3, 其余两个参数对折射率非均匀性的影响则需要进一步实验验证。

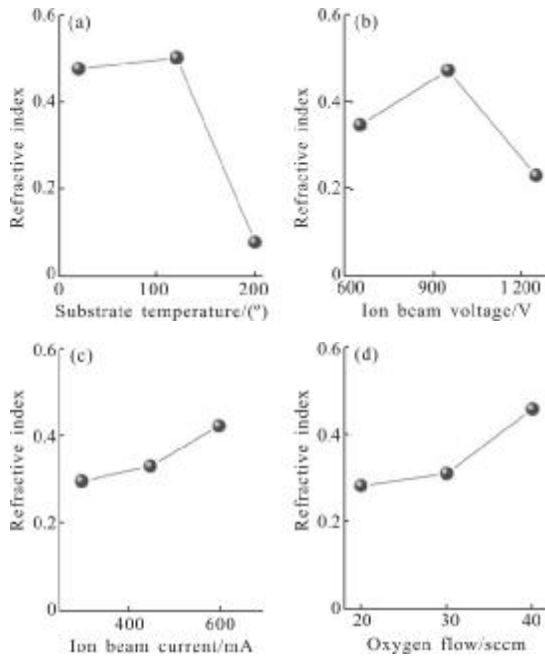


图 4 工艺参数的水平对 Ta₂O₅ 薄膜折射率非均匀性的影响
Fig.4 Effects of level of preparative parameters on the refractive index inhomogeneity of Ta₂O₅ thin film

图 5 给出了四个工艺参数各在不同水平时与 Ta₂O₅ 薄膜消光系数的关系。随着基板温度和离子束压的增加, 消光系数有增加的趋势; 离子束流对消光系数的影响具有拐点; 随着氧气流量增加, 消光系数有下降的趋势。因此, 如果想降低 Ta₂O₅ 薄膜的消光系数, 首先应增加氧气流量, 其次降低基板温度、离子束压和离子束流, 即采用表 1 中工艺参数的组合为 A1B1C1D3。

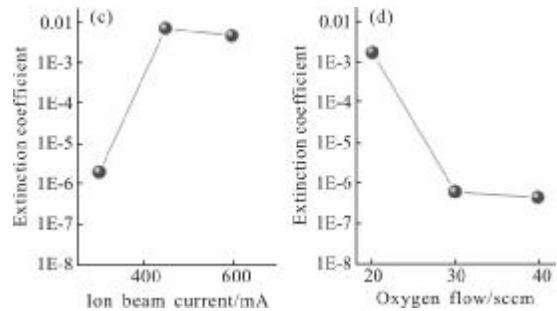
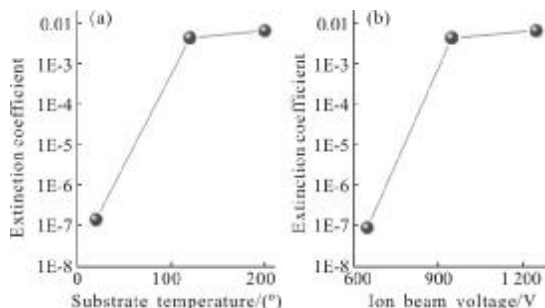


图 5 工艺参数的水平对 Ta₂O₅ 薄膜消光系数的影响
Fig.5 Effects of level of preparative parameters on the extinction coefficient of Ta₂O₅ thin film

图 6 给出了四个工艺参数各在不同水平时与 Ta₂O₅ 薄膜沉积速率的关系。随着基板温度的增加, 沉积速率下降; 随着离子束压和离子束流的增加, 沉积速率增加; 若得到较高的沉积速率, 首先应选择三个工艺参数的组合为 A1B3C3。氧气流量对沉积速率的影响出现的拐点, 对沉积速率的影响应尽量避免在工艺水平 2 附近。

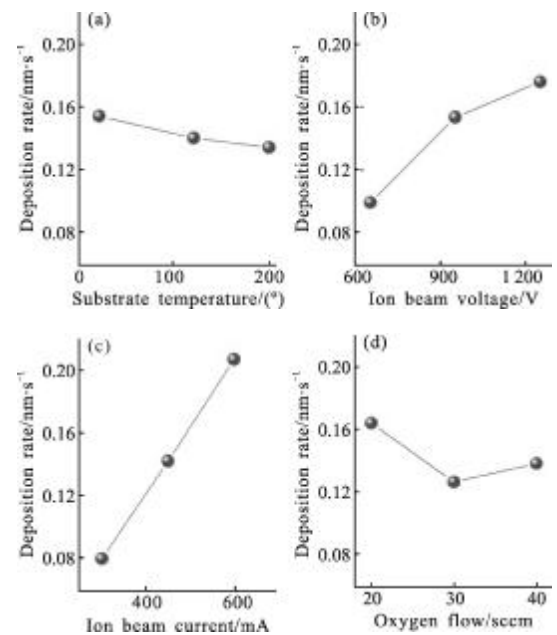


图 6 工艺参数的水平对 Ta₂O₅ 薄膜沉积速率的影响
Fig.6 Effects of level of preparative parameters on the deposition rate of Ta₂O₅ thin film

图 7 给出了四个工艺参数各在不同水平时与 Ta₂O₅ 薄膜应力的关系。随着基板温度、离子束压、离子束流和氧气流量的增加, 应力均有增加的趋势。因此, 若降低薄膜的应力, 则应选择工艺参数的组合为 A1B1C1D1。

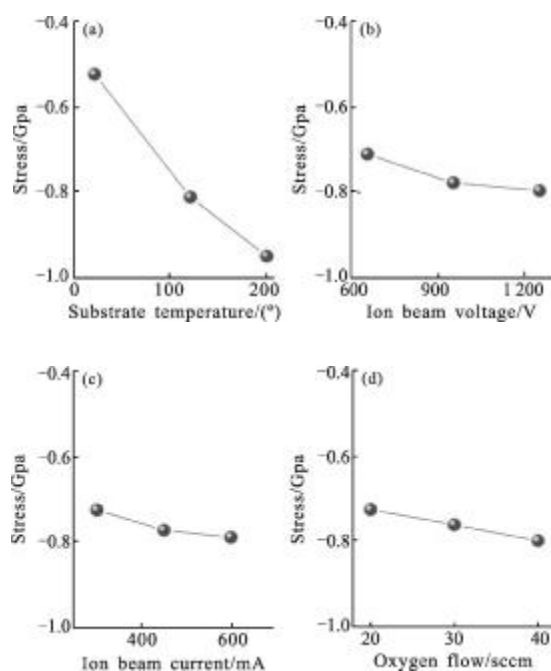


图 7 工艺参数的水平对 Ta_2O_5 薄膜应力的影响

Fig.7 Effects of level of preparative parameters on the stress of Ta_2O_5 thin film

3 结论

文中系统研究了离子束溅射制备 Ta_2O_5 薄膜的工艺参数与薄膜特性之间的关系。研究表明,基板温度是共性的工艺参数,对所有的薄膜特性均有较大的影响,其余各工艺参数之间需要平衡设置,不能兼顾所有的性能达到最优化,针对 Ta_2O_5 薄膜的具体应用应慎重选择制备工艺参数。上述的实验结果仅能确定初步的制备工艺参数与 Ta_2O_5 薄膜特性的关联性,在不同 Ta_2O_5 薄膜的应用需求下,具体工艺参数的选择应开展更为具体和详细的实验。

参考文献:

- [1] Flory F. Comparison of different technologies for high quality optical coatings[C]//SPIE, 1990, 1270: 172-183.
- [2] Gebber A, Alvarez-Icaza M, Stocklein W, et al. Real-time monitoring of immunochemical interactions with a tantalum capacitance flow-through cell [J]. *Anal Chem*, 1992, 64: 997-1003.
- [3] Teravaninthorn U, Miyahara Y, Moriizumi T. The suitability of Ta_2O_5 as a solid state ion-sensitive membrane [J]. *Jpn J Appl Phys*, 1987, 26: 2116-2120.
- [4] Kwon K W, Kang C S, Park S O, et al. Thermally robust Ta_2O_5 capacitor for the 256-Mbit DRAM [J]. *IEEE Trans Electron Devices*, 1996, 43(6): 919-923.
- [5] Wilk G G, Wallace R M, Anthony J M. High-k gate dielectrics: current status and materials properties considerations [J]. *J Appl Phys*, 2001, 89: 5243-5275.
- [6] Pohius R, Schneider T, Biert F F, et al. Optimization of biosensing using grating couplers: immobilization on tantalum oxide waveguides [J]. *Biosens Bioelectron*, 1996, 11: 503-514.
- [7] Rehg T J, Ochoa-Tapia J A, Knoesen A, et al. Sol-gel derived tantalum pentoxide films as ultraviolet antireflective coatings for silicon[J]. *Appl Opt*, 1989, 28: 5215-5221.
- [8] Xu Cheng. Laser-induced damage and optical properties of Ta_2O_5 thin films [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2003: 9-12. (in Chinese)
许程. Ta_2O_5 薄膜的光学性质和抗激光损伤特性[C]. 上海: 中国科学院上海光学精密机械研究所, 2003: 9-12.
- [9] Yoon S G, Kim Y T, Kim H K, et al. 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 B*, 2005, 118: 234-237.
- [10] Yoon S G, Kim H K, Kim M j, et al. Effect of substrate temperature on surface roughness and optical properties of Ta_2O_5 using ion-beam sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2005, 475: 239-242.
- [11] Demiryont H, Sites James R, Kent Geib. Effects of oxygen content on the optical properties of tantalum oxide films deposited by ion-beam sputtering[J]. *Appl Opt*, 1985, 24(4): 490-495.
- [12] Ji Yiqin, Jiang Yugang, Liu Huasong, et al. Analysis on effects of thermal treatment on structural characteristic of ion beam sputtering SiO_2 films [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42(2): 418-422. (in Chinese)
季一勤, 姜玉刚, 刘华松, 等. 热处理对离子束溅射 SiO_2 薄膜结构特性的影响分析[J]. *红外与激光工程*, 2013, 42(2): 418-422.
- [13] Ji Yiqin, Liu Huasong, Wang Zhanshan, et al. Influence of interface layer on antireflection coating for laser optics [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2011, 40(10): 2003-2007. (in Chinese)
季一勤, 刘华松, 王占山, 等. 界面层对激光减反膜的影响研究[J]. *红外与激光工程*, 2011, 40(10): 2003-2007.
- [14] Stoney G G. The tension of metallic films deposited by electrolysis[J]. *Proc R Soc A*, 1909, 82: 172-175.