

溅射制备 Ta₂O₅ 薄膜的表面形貌与光学特性*

狄国庆[†]

(薄膜材料江苏省重点实验室, 苏州大学物理科学与技术学院, 苏州 215006)

(2010年4月19日收到; 2010年5月31日收到修改稿)

在室温条件下利用溅射 Ta₂O₅ 靶材的方法制备了 Ta₂O₅ 薄膜, 并采用将薄膜两侧的反射率光谱进行比较的简便方法分析评估薄膜的光吸收, 发现溅射制备薄膜的额外光吸收源是溅射引起的缺氧形成的, 选择适当的溅射功率和含氧比例的工作气体能有效地消除这些缺陷、不用任何加温处理就可制备得到表面平坦和高致密度的高品质 Ta₂O₅ 薄膜.

关键词: Ta₂O₅ 薄膜, 光吸收, 表面形貌, 磁控溅射

PACS: 81.05. Je, 78.20. Ci, 68.37. Ps, 81.15. Cd

1. 引言

近年来, Ta₂O₅ 薄膜因为具有许多优异的物理特性, 备受光学和微电子领域的关注. 由于它的高介电常数, 可望成为新一代微电子器件的介电材料^[1-3]. 它的高熔点、高透光性、高折射率等, 可应用于太阳能电池的减反射镀层^[4], 光学器件的干涉保护镀层^[5], 表面波器件的波导^[6], 强激光系统的抗损伤光学保护薄膜^[7,8]. Ta₂O₅ 薄膜可用多种方法制备, 包括热氧化^[3,9,10]、化学气相沉积^[11-13]、离子束溅射^[14-16]、dc 或射频 (RF) 反应磁控溅射^[17-23]、电子束蒸发^[7,8]、脉冲激光沉积等^[24], 其中的磁控溅射和电子束蒸发具有成膜面积大等优点, 是较为常用的方法. 问题是用这些方法制备的薄膜中容易出现微结构的缺陷、导致光学折射率变化、光吸收和漏电流的增大, 影响器件的性能. 这些缺陷如出现在光学保护薄膜中, 就成为激光能量的吸收中心, 劣化薄膜的抗激光损伤性能. 为减少缺陷, 就在薄膜沉积以后, 再进行高温退火处理^[25-28], 或者在加温的衬底上沉积薄膜^[29], 能够明显地改善结晶结构和光学特性. 但又会伴随出现另外一个问题, 即高温处理不仅会使整个制备工艺过程长而复杂, 也容易促进不同功能薄膜层之间的成分扩散、在界面处形成另外的化合物, 作为新的不利因素, 影响薄膜器

件的结构、弱化它的功能和性能. 因此, 研究用不需加温处理的简化工艺制备缺陷少、光吸收小的高品质 Ta₂O₅ 光学保护薄膜, 仍是一个继续探讨的热点课题^[17,30,31]. 其中需要解决的重要问题是确定和区分缺陷的类型是因工艺不当引起的薄膜内化学成分的失衡 (比如缺氧), 还是由于生长条件不够引起的结晶不完善. 注意到这些近期研究采用的都是直接蒸发 Ta₂O₅ 颗粒或 Ta 靶的反应溅射方法, 我们尝试了在室温条件下用直接溅射 Ta₂O₅ 靶材的方法制备薄膜, 发现不加温处理也能够制备高品质的薄膜, 本论文报告薄膜的致密平整度和光学吸收率等物理特性与制备工艺的依赖关系.

2. 实验方法

薄膜制备是用自行设计、由中科院沈阳科仪中心加工制作的超高真空多功能溅射设备, 镀膜前系统抽至约 1×10^{-5} Pa 的本底真空状态. 靶材是从北京有色金属总院购买的 3 英寸 Ta₂O₅ 靶. 镀膜工艺是采用最简单的调整输入功率和气体: 射频 (RF) 溅射功率选在 50—120 W 范围; 工作气体用纯度 99.99% 的 Ar 和 O₂、分为纯 Ar 和添加 10% O₂ 的 Ar 两种. 衬底采用 1 mm 厚的普通玻璃和石英玻璃、镀膜过程中没有另外加温. 薄膜厚度用膜厚测试仪 (日本 Kosaka, ET350 型) 确定, 薄膜的结晶结构用 X

* 江苏省高校自然科学重大基础研究项目 (批准号: 05KJA43006) 资助的课题.

[†] E-mail: gqdi@suda.edu.cn

射线衍射仪 (XRD) (日本理学, D/max2500VB 型, 18 kW 转靶) 检测, 透射率和反射率两种光谱特性由 UV-VIS-NIR 分光光度计 (日本分光, 570 型) 在 200—2500 nm 范围测量 (所用光源: 850—2500 nm 为卤素钨灯, 200—850 nm 为氙灯), 其中反射率是以 Al 膜作为参考的相对值. 薄膜的表面形貌由多模式扫描探针显微镜 (SPM) (俄罗斯 NT-MDT, Solver P47-Pro 型) 观察.

3. 结果和讨论

3.1. 薄膜的沉积速率

图 1 是对应于不同溅射功率时薄膜沉积速率的变化, 工作气压都是 0.5 Pa. 可以看到, 在选定的溅射功率范围内, 两种工作气体情形下薄膜的沉积速率近似地随溅射功率线性增大, 速率的大小分布在 0.5—5.2 Å/s, 有一个数量级的差异, 这与前面所提文献中的薄膜生长速率分布在同一范围. 因此, 本文的结果与这些文献的数据具有一定的可比性. 从图 1 中我们还注意到, 在实验的参数范围里, 与纯 Ar 时相比, 无论功率大小, 用混合气体时沉积速率都有 15%—20% 左右的降低. 在后面的讨论中显示, 这对薄膜的生长有明显的影响. 一般, 混氧后速率降低的现象多见于纯金属靶的反应溅射中, 靶表面的氧化导致溅射速率的降低. 在这里, 靶材没有氧化问题, 也不能简单地全归咎于氧气对工作气体中 Ar 的稀释作用. 原因可能是无氧状态下溅射时, 靶材表面缺氧、出现了部分 Ta 原子, 具体细节留待以后作专题探讨.

3.2. 薄膜的表面形貌

在评价薄膜表面形貌的时候, 我们把某一观察

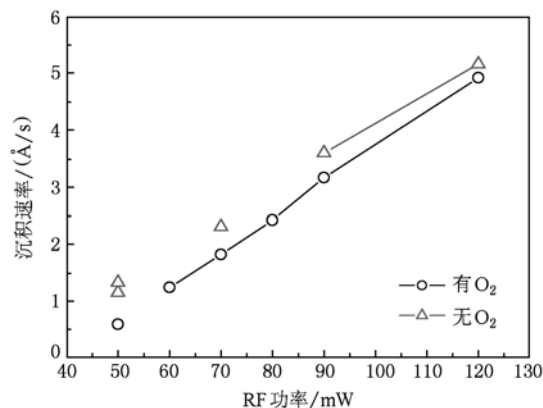


图 1 不同功率下的 Ta-O 薄膜沉积速率

范围内高低起伏小的表面称为平整度好, 把结晶颗粒堆积紧密、空洞少的薄膜称为几何致密度高. 不论是用于光学器件和保护薄膜, 还是用于电学的绝缘介质薄膜, 表面平整度和几何致密度都是影响 Ta₂O₅ 薄膜物理特性的重要因素、因而是衡量薄膜品质高低的重要指标. 实验中, 我们通过 SPM 中的原子显微镜 (AFM) 功能对不同条件下制备的薄膜样品表面进行了观察和比较, 评价它们的表面平整度和几何致密度.

3.2.1. 氧对薄膜生长的影响

图 2 是用 90 W 的 RF 溅射功率在两种工作气体条件下制备的薄膜表面的 AFM 观察照片. 图 2 (a) 和 (b) 分别是无氧和有氧条件下制备的薄膜、厚度为 480 nm 和 570 nm, 照片中出现的条沟是玻璃衬底表面的抛光痕迹引起的. 可以看出薄膜的表面都很平整, 在沉积速率为 3—3.5 Å/s 的条件下制备的、厚度达 500 nm 左右的薄膜表面, 2 μm × 2 μm 观察区域内的高低起伏只在 4—6 nm 的尺度范围 (相对于平均高度的偏差为 ±3 nm 以内). 另外, 薄膜生长得也很紧密、几乎看不到膜层上有孔洞. 相对来

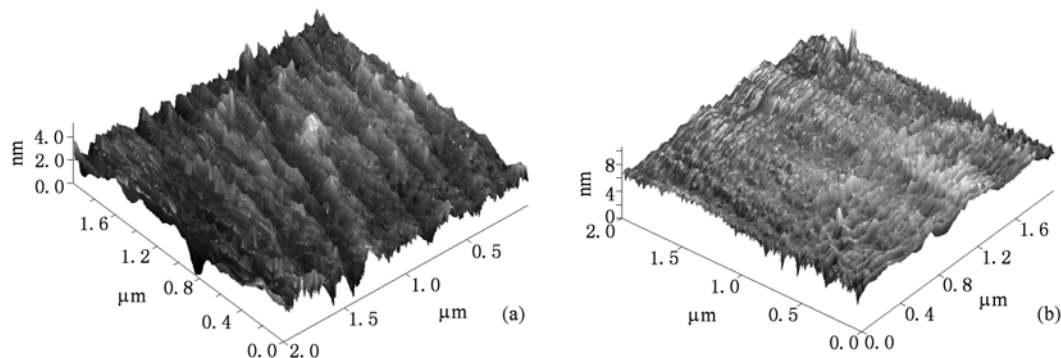


图 2 溅射功率 90 W 制备的薄膜的 AFM 照片 (a) 无氧; (b) 有氧

说,照片(b)混氧制备的样品表面更加平整和致密,这说明氧在弥补 Ta-O 结构缺陷的同时,还有助于薄膜的紧密堆积.这意味着,没有缺陷的表面可能更利于平坦致密薄膜的生长.

3.2.2. 溅射功率对薄膜生长的影响

图3是在工作气体中没有混氧的条件下、用不同射频溅射功率制备的薄膜表面 AFM 照片,薄膜厚度分别是图3(a)为480 nm和图3(b)为400 nm.可以看出,从薄膜表面的形貌、平整度和几何致密度的角度来评价,用比较小的溅射功率制备的薄膜更好.特别是图3(b)表面没有像图3(a)那样的尖刺状结构、整体比较平坦圆滑.这被认为一是溅射功

率较高时,轰击靶材表面的 Ar 离子能量较大,容易造成更多被溅出的粒子缺氧、在薄膜的生长表面形成更多的缺陷;二是沉积速率较大,粒子在生长表面的扩散受到限制,容易围绕缺陷快速堆积,随着沉积的进展、形成越来越粗糙的表面和孔洞结构.

3.2.3. 有氧时不同功率制备的薄膜表面

图4是在混合气体条件下、用不同射频溅射功率制备的薄膜表面 AFM 观察照片,薄膜厚度分别图4(a)的580 nm、图4(b)的570 nm和图4(c)的520 nm.可以看出,随着溅射功率的降低,薄膜表面的形貌、平整度和几何致密度都有明显的改善,针刺状结构趋于钝化、表面趋于平坦和光滑.

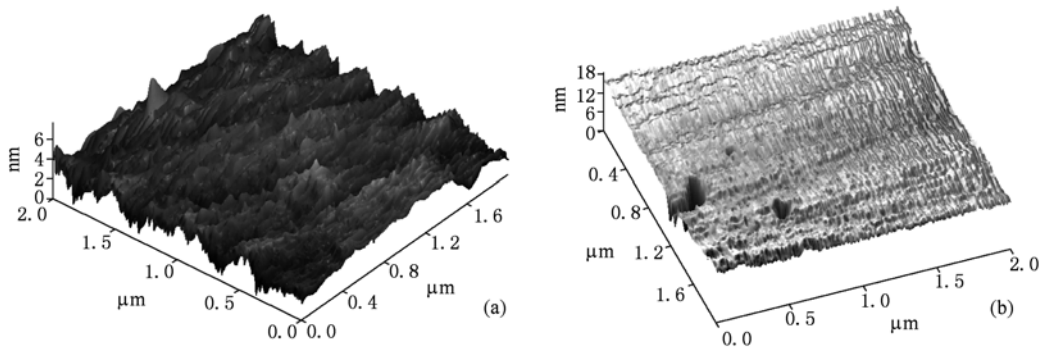


图3 不掺氧气时不同功率制备的薄膜的 AFM 照片 (a) 80 W;(b) 50 W

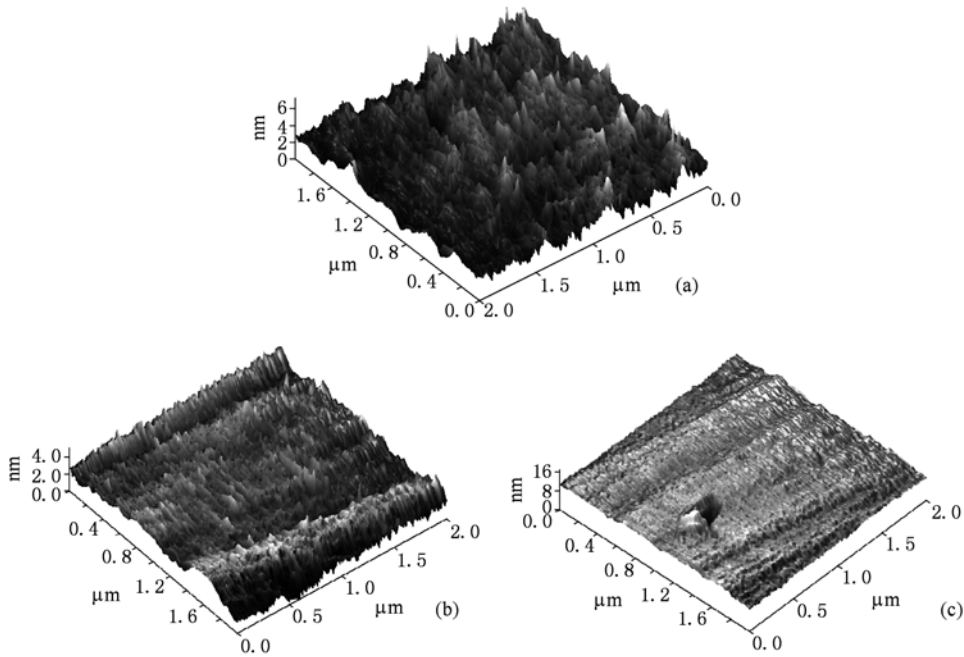


图4 含氧气体中不同溅射功率制备的薄膜的 AFM 照片 (a) 120W;(b) 90 W;(c) 60 W

从图 2 至图 4 的不同条件下制备的样品比较中看到的一些针尖刺状结构,其中以图 4(a)最为明显,这就是其他文献所指的 Ta_2O_5-x 薄膜的多孔性,一般这个特征并不随 Ar/O_2 流量比等参数而改变^[17,27],但上述实验结果显示,用我们的溅射方法镀膜,只要选择适当的工艺条件和参数,可以得到表面平整度和几何致密度都很好的 Ta_2O_5 薄膜.我们用 30 nm 厚的 Ta_2O_5 薄膜作为极薄 Ag 层的保护膜来验证了它的致密性,效果极好,具体细节将另外报告.我们还注意到,随着溅射功率的减小,两种工作气体中制备的薄膜表面平整度和致密度的差异缩小,这是由于小功率溅射产生的缺氧程度比较低,即使是无氧气体中制备的薄膜,缺陷也比较少.

3.3. 薄膜的光谱比较

对于表面平整度和致密度都很好的薄膜能起到绝缘和隔离或保护作用,对于光学薄膜来说,还有一个我们称作“光学致密度”的问题,光学常数达到或接近块体或晶体介质的薄膜就是“光学致密度”高.通常制备的薄膜会因为多孔结构而发生光

学折射率的变化,也会由于缺陷和成分的偏离引起光吸收系数的增大.对于抗强激光损伤薄膜,常面临光学致密度不高、光吸收系数较大而提不高激光损伤阈值的问题.为了获得吸收系数小的“光学致密”薄膜,通常的工艺是在高温衬底上镀膜或是对薄膜进行高温后处理,但温度都不能超过 723 K,否则会反而影响到薄膜的多层结构及其光学性质等^[32,33].

本实验的样品都没有进行加温处理,XRD 测试没有显示可分辨的晶面衍射信号,相信薄膜都是在非晶状态.在具有了较好的表面平整度和几何致密度的同时,希望薄膜也有较好的光学致密度.我们用测量光谱的方法对样品的光吸收进行了比较、评价它们的光学致密度.除比较不同样品的透射率光谱外,还比较了从同一样品两侧测量的反射率光谱.这个方法简单有效,但据我们所知,利用它的人并不多.理论上,若薄膜没有吸收,其两侧的反射率是相等的^[20].因此,可由薄膜两侧的反射率光谱是否重合或差异的程度来判断薄膜在哪些波长范围出现吸收及其大小.

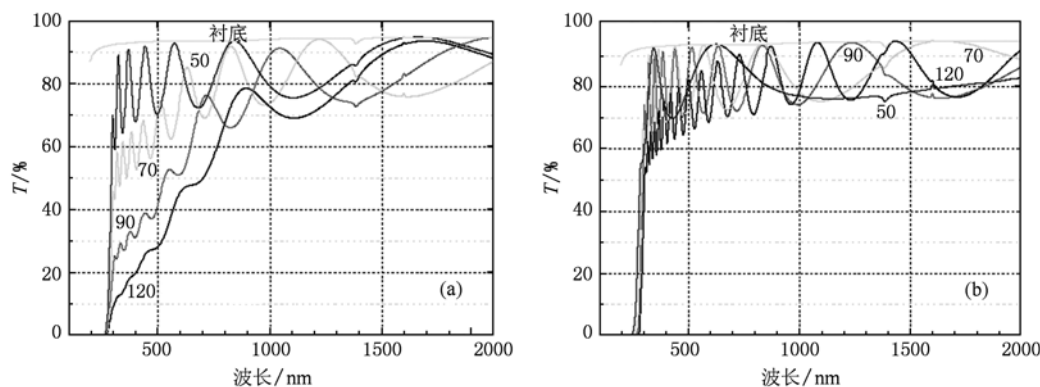


图 5 不同条件下制备的薄膜样品的透射光谱比较(图中数字为溅射功率瓦数) (a)无氧;(b)有氧 10%

图 5 是分别无氧和有氧两种条件下,用不同溅射功率制备的两组样品的透射率光谱的比较,光谱的测量范围是 190—2500 nm.由图 5(a)无氧的样品知道,溅射功率 70 W 以上制备的薄膜,在 800 nm 以上的波长区域就开始出现明显的透射率下降,说明薄膜出现了光的吸收,而且是功率越大,吸收出现的波长越长.这是由于溅射功率增大、薄膜内的缺陷增多.这个判断得到了图 5(b)的支持,有氧制备的薄膜透射率光谱有了明显的改善,只有 120 W 制备的样品还能直观到在波长 850 nm 处开始出现吸收,其他样品的透射率直到 340 nm 的紫外波长还

有 90% 的数值.这些变化说明,本实验制备的薄膜中的缺陷主要是缺氧引起的,而且可以通过简单地调整含氧量来减少和消除缺陷,不需要任何加温后处理.类似的结果在离子束反应溅射制备的薄膜上观察到^[14],但在文献[27,35]中,样品需要在 573 K 制备、再在 873 K 热处理 8 h 等复杂工艺后才能达到这样程度的透射率.特别是 50 W 制备的薄膜,在波长 340 nm 附近,透射率还能与石英衬底重合.这说明,我们的简单工艺更容易制备高品质薄膜.

在如图 5 那样用透射率光谱评价薄膜的光学特性时,对于吸收比较小的波长区域,在没有进行数

据计算处理的情况下,仅根据透射率的形状和极大值大小,还很难判断薄膜中由缺陷形成的光学吸收起始的波长位置.而反射率的极大值与透射率的极

小值的波长一致,作为一个方法的补充,根据薄膜两侧反射率光谱的重合程度则能比较灵敏和方便地判断吸收大小及其出现的波段.

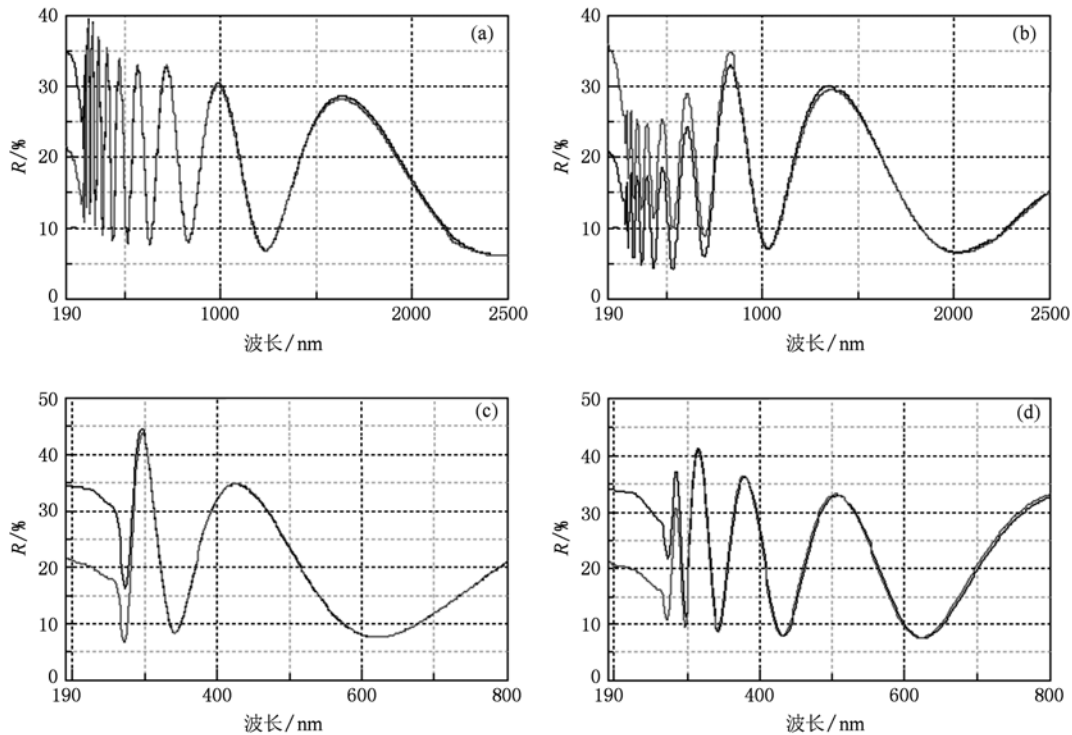


图6 氧气对不同功率制备薄膜反射率光谱的影响 (a),(b)90 W;(c),(d)50 W;(a),(c)有氧;(b),(d)无氧

图6是在有氧和无氧工作气体中制备的薄膜两侧反射率光谱比较.图6(a)和(b)的溅射功率为90 W,其中图6(a)是有氧制备的薄膜,它两侧的反射率光谱在长波区域重合得比较好、在800 nm以下的短波长方向的干涉最大值开始表现出细小的差异,随着波长变短、这个差异稍有增大,说明薄膜的吸收逐步增大;在图6(b)无氧的样品上,两条反射率光谱的差异从波长1500 nm开始出现,并且波长越短、差异越明显,说明薄膜从1500 nm就开始出现光吸收、并且越来越大.图6(a)和(b)的变化分别对应图5(b)和(a)中标注90的透射率光谱,但从图5透射率平缓变化的长波长区域很难获知光吸收是分别从800和1500 nm开始出现的.在无氧、功率120 W制备的薄膜上,对应于图5(a)中标注120透射光谱的样品,它的两条反射率光谱甚至在整个测试波长范围内发生了相互分离.溅射功率为50 W的情形,图5(a)和(b)中对应的透射率谱显示,两薄膜之间的差异很难辨认.而在图6(c)和(d)中有氧和无氧制备的薄膜的两条反射率光谱虽然在大部分波长区域重合得极好,还是能在接近Ta₂O₅的

能带吸收端的波长300 nm附近观察到很小的差异,有氧制备的薄膜吸收更小.

我们进一步用光的吸收谱验证了反射率比较的有效性.图7是由透射率和反射率推算的薄膜的光吸收度(吸收系数与薄膜厚度的乘积).图7(a)是无氧制备的薄膜,除功率50 W制备的薄膜在波长320 nm附近才表现出伴随能带跃迁的吸收外,其他功率制备的薄膜分别是,70 W的在750 nm,90 W的在800 nm,120 W的在1050 nm附近明显出现由缺陷引起的吸收,在波长300 nm附近又表现出伴随能带跃迁的吸收.图7(b)有氧制备的薄膜,功率50 W制备的薄膜出现能带跃迁的吸收移到了波长295 nm附近,更接近于能带吸收端,说明在含氧气体中用50 W功率制备的薄膜即使是非晶态,光学特性也十分接近晶体Ta₂O₅,光学致密度很高.70 W和90 W制备的薄膜也是在接近300 nm波长处表现出能带跃迁吸收、在长波长区域的吸收度都很小,只有120 W制备的薄膜从600 nm出现较为明显的缺陷吸收.事实上,这些细小的差异都已经出现在了反射率光谱的比较中.

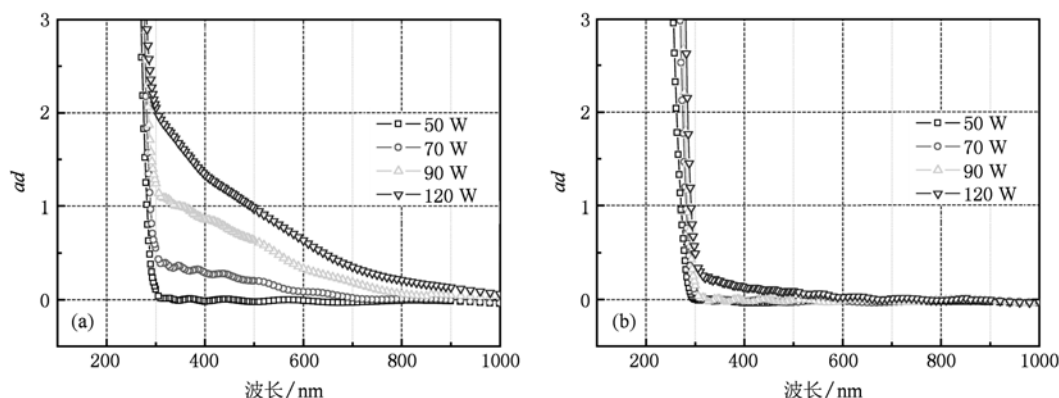


图7 掺氧对薄膜光吸收特性的影响 (a) 无氧; (b) 有氧

另外,我们注意到薄膜的反射率也随着溅射功率的降低而增大. 比如,从120 W到50 W,无氧气氛制备的薄膜在300 nm处的反射率极大值从28%增大到40%左右,而有氧气氛制备的薄膜反射率极大值则从31%增大到接近45%. 这些也说明,缺陷和光吸收减小的同时,薄膜的光学折射率也得到了改善.

4. 归纳和结论

以纯 Ar 和含氧 Ar 为两种工作气体,利用直接溅射 Ta₂O₅ 靶材的方法在室温下制备了 Ta₂O₅ 薄膜,发现溅射功率和氧气是制备高品质薄膜的两个

重要参数,低功率和含氧工作气体能够有效减少薄膜缺陷、有利于得到表面平整和高致密度的薄膜. 比较薄膜两侧的反射率光谱是分析评估薄膜吸收的简便方法,光谱分析表明,溅射制备薄膜的光吸收主要是由溅射引起的缺氧所造成的,通过在工作气体 Ar 中添加氧气能够有效减少或消除这些缺陷. 因此,无需任何加温处理,只要选择适当的功率和含氧比例,就能够用直接溅射 Ta₂O₅ 靶材的简单工艺、制备具有高几何致密度和光学致密度、表面平坦的高品质 Ta₂O₅ 薄膜.

感谢本实验室的硕士生刘健同学在 AFM 观察样品实验中的协助和本科生杨帆同学在光学吸收度计算中的协助.

- | | |
|---|--|
| <p>[1] Mohammad M A, Morgan D V 1989 <i>Phys. State A</i> 115 213</p> <p>[2] Chanelere C, Autran J L, Devine R A B, Balland B 1998 <i>J. Mater. Sci. and Enging.</i> R22 269</p> <p>[3] Atanassova E, Paskaleva A 2007 <i>J. Microelectronics Reliability</i> 47 913</p> <p>[4] Rubio F, Albella J M, Martinz-Duart J M 1982 <i>Thin Solid Films</i> 90 405</p> <p>[5] Herrmann W C 1981 <i>J. Vac. Sci. Technol.</i> 18 1303</p> <p>[6] Tu Y K, Lin C C, Wang W S, Huang S L 1987 <i>Proceedings of the SPIE</i> 836 40</p> <p>[7] Xu C, Yao J K, Ma J Y, Jin Y X, Shao J D 2007 <i>Chin. Opt. Lett.</i> 5 727</p> <p>[8] Xu C, Li D W, Ma J Y, Jin Y X, Shao J D, Ma J Y, Jin Y X, Shao J D, Fan Z X 2008 <i>Opt. Laser Technol.</i> 40 545</p> <p>[9] Tien P K 1971 <i>Appl. Opt.</i> 10 2395</p> <p>[10] Hensier D H, Cuthbert J D, Martin R J, Tien P K 1971 <i>Appl. Opt.</i> 10 1037</p> <p>[11] Lo G Q, Kwong D L, Lee S 1992 <i>Appl. Phys.</i> 60 3286</p> | <p>[12] Nishimura Y, Tokunaga K, Tsuji M 1993 <i>Thin Solid Films</i> 226 144</p> <p>[13] Porporati A, Roitti S, Sbaizero O 2003 <i>J. European Ceramic Society</i> 23 247</p> <p>[14] Demiryont H, Sites James R, Geib Kent 1985 <i>Appl. Opt.</i> 24 490</p> <p>[15] Marius G, Wilhelm H, Markus K T 2007 <i>Thin Solid Films</i> 516 136</p> <p>[16] Cevro M, Carter M 1995 <i>Opt. Eng.</i> 34 596</p> <p>[17] Pai Y H, Chou C C, Shieu F S 2008 <i>Materials Chemistry and Physics</i> 107 524</p> <p>[18] Riekkinen T, Molarius J 2003 <i>Microelectron. Eng.</i> 70 392</p> <p>[19] Huang T W, Lee H Y, Hsieh Y W, Lee C H 2002 <i>J. Cryst. Growth</i> 237 492</p> <p>[20] Reith T M, Ficalora P J 1983 <i>J. Vac. Sci. Technol. A</i> 1 1362</p> <p>[21] Paskaleva A, Atanassova E, Dimitrova T 2000 <i>Vacuum</i> 58 470</p> <p>[22] Gruger H, Kunath Ch, Kurth E, Sorge S, Pufe W, Pechstein T, 2004 <i>Thin Solid Films</i> 447/448 509</p> |
|---|--|

- [23] Spassov D, Atanassova E, Beshkov G 2000 *Microelectronics Journal* **31** 653
- [24] Zhang J Y, Fang Q, Boyd I W 1999 *Appl. Surf. Sci.* **138** 320
- [25] Pignolet A, Rao G M, Krupanidhi S B 1995 *Thin Solid Films* **258** 230
- [26] Masse J P, Szymanowski H, Zabeida O, Amassian A, Klemberg-Sapieha J E, Martinu L 2006 *Thin Solid Films* **515** 1674
- [27] Xu C, Xiao Q L, Ma J Y, Jin Y X, Shao J D, Fan Z X 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 6554
- [28] Zhou J C, Luo D T, Li Y Z, Liu Z 2009 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **19** 359
- [29] Zhang G Y, Xue Y Y, Guo P T, Wang H H, Ma Z J 2008 *Piezoelectrics and Acousto-optics* **30** 12 (in Chinese) [张光勇、薛亦渝、郭培涛、王汉华、马中杰 2008 压电与声光 **30** 12]
- [30] Guo P T, Xue Y Y, Zhang G Y, Wang H H 2007 *Vacuum* **44** 32 (in Chinese) [郭培涛、薛亦渝、张光勇、王汉华、马中杰 2007 真空 **44** 32]
- [31] Azim O A, Abdel-Aziz M M, Yahia I S 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 4829
- [32] Lee C C, Chen H C, Jaing C C 2005 *Appl. Opt.* **44** 2996
- [33] Rabaday R, Avrutsky I 2005 *Appl. Opt.* **44** 378
- [34] Lin Y C, Lu W Q 1990 *Principle in Optical Films* (Beijing: National Defense Industry Press) p101 (in Chinese) [林永昌、卢维强 1990 光学薄膜原理(北京:国防工业出版社)第101页]
- [35] Xu C, Qiang Y H, Zhu Y B, Zhai T T, Guo L T, Zhao Y L, Shao J D, Fan Z X 2010 *Vacuum* doi: 10.1016/j.vacuum.2010.02.009

Surface morphology and optical properties of Ta₂O₅ films prepared by radio frequency sputtering*

Di Guo-Qing[†]

(Jiangsu Key Laboratory of Thin Films, Department of Physics, Soochow University, Suzhou 215006, China)

(Received 19 April 2010; revised manuscript received 31 May 2010)

Abstract

Ta₂O₅ films were deposited at room temperature by radio frequency (RF) sputtering with the target of bulk Ta₂O₅, in Ar or Ar-O₂ mixture atmosphere. The reflectivity spectra measured from two sides of a film are compared to evaluate the optical absorption of the film. It is found that the excess optical absorption arises from deficiency in oxygen during sputtering. These defects can be eliminated effectively by selecting adequate Ar-O₂ mixture and power for sputtering, and unabsorbing Ta₂O₅ films with compactness and smoothness can be obtained without annealing.

Keywords: Ta₂O₅ film, optical absorption, surface morphology, RF sputtering

PACS: 81.05.Je, 78.20.Ci, 68.37.Ps, 81.15.Cd

* Project supported by the Basic Research Program of Jiangsu Province (Grant No. 05KJA43006).

[†] E-mail: gqdi@suda.edu.cn