

文章编号 1004-924X(2014)10-2645-07

热处理对离子束溅射 Ta_2O_5 薄膜特性的影响

刘华松^{1,2}, 姜承慧¹, 王利栓^{1,2}, 刘丹丹¹, 季一勤^{1,2*}, 陈德应²

(1. 中国航天科工飞航技术研究院 天津津航技术物理研究所, 天津 300192;

2. 哈尔滨工业大学 光电子技术研究所 可调谐激光技术国家级重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘要: 利用离子束溅射沉积技术制备了 Ta_2O_5 薄膜, 在 100~600 °C 的大气氛围中对其进行热处理(步进温度为 100 °C), 并对热处理后样品的光学常数(折射率、折射率非均匀性、消光系数和物理厚度)、应力、晶向和表面形貌进行了研究。研究显示, 随着热处理温度增加, 薄膜折射率整体呈下降趋势, 折射率非均匀性和物理厚度呈增加趋势, 结果有效地改善了薄膜的消光系数和应力, 但薄膜的晶向和表面形貌均未出现明显的变化。结果表明: 热处理可以有效改变薄膜特性, 但需要根据 Ta_2O_5 薄膜具体应用综合选择最优的热处理温度。本文对离子束溅射 Ta_2O_5 薄膜的热处理参数选择具有指导意义。

关键词: 离子束溅射; Ta_2O_5 薄膜; 退火温度; 光学常数; 薄膜折射率

中图分类号: O484.1 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20142210.2645

Effects of annealing on properties of Ta_2O_5 thin films deposited by ion beam sputtering

LIU Hua-song^{1,2}, JIANG Cheng-hui¹, WANG Li-shuan^{1,2}, LIU Dan-dan¹, JI Yi-qin^{1,2*}, CHEN De-ying²

(1. Tianjin Jinhang Institute of Technical Physics, Aerodynamic Technology Academy of China Aerospace Science and Industry Corporation, Tianjin 300192, China;

2. National Key Laboratory of Science and Technology on Tunable Laser, Institute of Optical-electronics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

* Corresponding author, E-mail: ji_yiqin@yahoo.com

Abstract: Ta_2O_5 films were deposited by Ion Beam Sputtering (IBS) technique and they were annealed in air at the temperatures from 100 °C to 600 °C with a step of 100 °C. Then the optical constants after annealing (refractive index, the inhomogeneity of refractive index, extinction coefficient and physical thickness), stress, crystalline and surface morphology were systematically studied. The experimental results indicate that with the annealing temperature increasing, the refractive indexes of the films decrease in the mass and the inhomogeneity of refractive index and the film thickness increase, by which the extinction coefficient and stress are improved. However, the crystal orientation and surface morphology of the films are no significant change. These results demonstrate that the thermal processing changes the characteristics of films but the thermal processing temperature for Ta_2O_5 films should be

收稿日期: 2013-11-18; 修订日期: 2014-01-08.

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (No. 61405145, No. 61235011); 中国博士后科学基金资助项目 (No. 2014M560104); 天津市自然科学基金资助项目 (No. 13JCYBJC17300)

selected based on the application demands. These results will be a reference for parameter selection in Ta_2O_5 film deposition by the IBS.

Key words: Ion Beam Sputtering (IBS); Ta_2O_5 film; annealing temperature; optical constant; thin film refractivity

1 引 言

Ta_2O_5 薄膜在可见光波长范围内吸收低,且具有较高的折射率和热稳定性,其光谱透过范围为 300 nm~10 μ m,因此被广泛应用于可见光和激光光学薄膜领域作为增透膜、反射膜和干涉滤光膜等。 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、等离子体增强化学气相沉积和溶胶-凝胶等方法^[1-5]。自 20 世纪 70 年代以来,离子束溅射沉积技术得到快速发展,该方法制备的薄膜具有吸收低、致密度高和热稳定性较强等优点,因此也成为制备 Ta_2O_5 薄膜的主流技术之一。目前,采用离子束溅射技术制备 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以及它在多层膜中的应用等^[6-12]。

热处理是最常用的薄膜后处理工艺之一,在一定程度上可以改进薄膜特性,但与制备方式密切相关。常用的热处理方式有大气氛围热处理、紫外线辐射处理、真空热处理、特定气氛下的热处理和快速热处理等。大量文献报道了热处理对 Ta_2O_5 薄膜及其在多层膜中应用的影响^[13-17],但这些研究针对的沉积方式主要为电子束蒸发制备、等离子辅助沉积、等离子增强化学气相沉积和磁控溅射等,而关于离子束溅射制备的 Ta_2O_5 薄膜热处理的研究较少。本文采用射频离子束溅射沉积技术制备 Ta_2O_5 薄膜,在大气氛围中 100~600 $^{\circ}C$ 温度下对 Ta_2O_5 薄膜进行热处理,通过研究其折射率、折射率非均匀性、消光系数、物理厚度、应力和表面形貌的变化情况,确定了热处理温度对薄膜特性的影响。本文的研究结果对离子束溅射 Ta_2O_5 薄膜的改性具有参考意义。

2 实验条件

实验装置如图 1 所示,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。靶材为高纯度的金属 Ta 靶($\Phi 360$ mm,纯度 > 99.95%),工作时靶材平面法线与离子束入射方向成 45 $^{\circ}$ 角;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,氧气纯度大于 99.999%。制备过程的工艺参数为:离子束电压 1 250 V,离子束电流 600 mA,氧气流量 30 m^3/min 。本底真空度抽取到 3 $\times 10^{-4}$ Pa,在薄膜沉积前用 12 cm 辅助源在低电流和低电压条件下(50 mA/350 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。实验中使用的基板有 $\Phi 20$ mm \times 1 mm 的石英片、 $\Phi 40$ mm \times 6 mm 的单面和双面抛光熔融石英。其中 $\Phi 40$ mm \times 6 mm 的双面抛光熔融石英用于测试透射光谱,单面抛光熔融石英用于测试反射率光谱,而 $\Phi 25$ mm \times 1 mm 的石英片则用于测试应力。

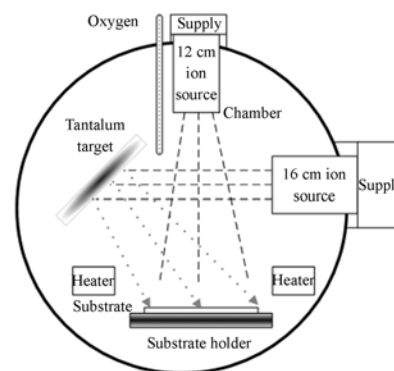


图 1 离子束溅射沉积示意图

Fig. 1 Scheme of triple ion beam sputtering system

后处理试验设备选择 Espec[®]温度试验箱,加热温度可从室温到 1 200 $^{\circ}C$,其温度控制精度

为 5%。热处理温度为 100~600 °C,温度步长为 100 °C,升温速率为 5 °C/min,达到温度后持续保温 24 h,热处理的温度曲线见图 2。

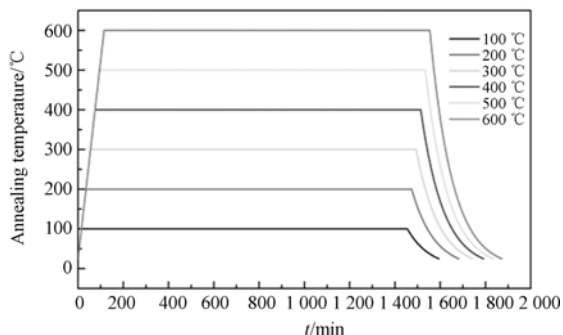


图 2 Ta₂O₅ 薄膜的热处理温度曲线

Fig. 2 Annealing temperature curves of Ta₂O₅ thin films

3 实验结果与分析

3.1 薄膜样品的成分分析

在研究中,首先利用 X 射线光电子能谱仪对不同温度下热处理的薄膜样品进行成分分析。测试仪器为美国 PHI 公司的 PHI 5000C ESCA System (经过美国 RBD 公司升级);测试条件为:铝/镁靶,高压 14.0 kV,功率 250 W,真空优于 1.33×10^{-6} Pa。采用美国 RBD 公司的 RBD147 数据采集卡和 AugerScan3.21 软件分别采集样品在 0~1 200(1000)eV 的全扫描谱(通能为 93.9 eV),而后采集各元素相关轨道的窄扫描谱(通能为 23.5 eV 或 46.95 eV),并采用 AugerScan3.21 软件进行数据分析。以 C1s=284.6 eV 为基准进行结合能校正,利用 XPSPeak4.1 软件进行分峰拟合,确定 O 和 Ta 的化学计量比。测试结果

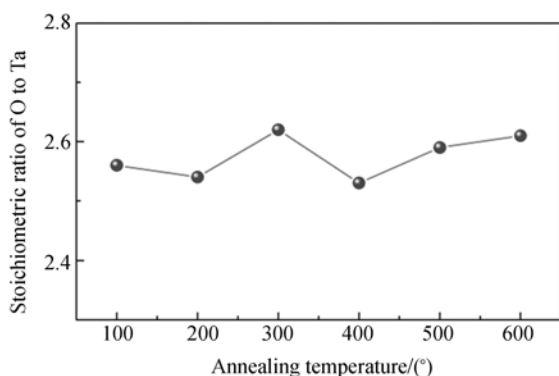


图 3 Ta₂O₅ 薄膜热处理后氧与钽的化学计量比

Fig. 3 Stoichiometric ratio of O to Ta after annealing

如图 3 所示,其化学计量比在 2.5 左右,可确定制备的薄膜样品为 Ta₂O₅。

3.2 Ta₂O₅ 薄膜的光谱结果

使用 Lambda 900 分光光度计测试 Ta₂O₅ 薄膜样品的光谱,该仪器的透过率测量精度为 $\pm 0.08\%$,反射率测量精度为 $\pm 1\%$ 。在透过率和反射率测试中,扫描波长从 250~1 200 nm,扫描速度为 150 nm/s,光阑孔径为 2 mm。透过率测量时入射角为 0°,反射率测量时入射角为 8°,测试 Ta₂O₅ 薄膜样品热处理后的透过率光谱和反射率光谱分别如图 4 和图 5 所示。

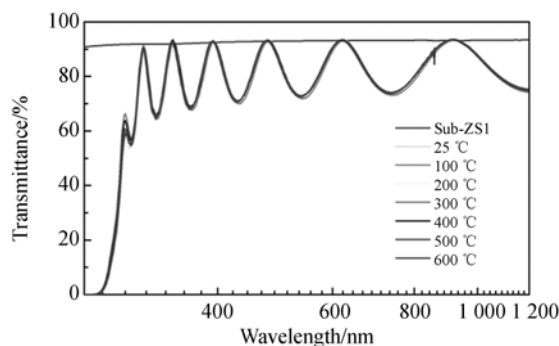


图 4 热处理实验后 Ta₂O₅ 薄膜的透射率光谱

Fig. 4 Transmittance spectra of Ta₂O₅ thin films after annealing

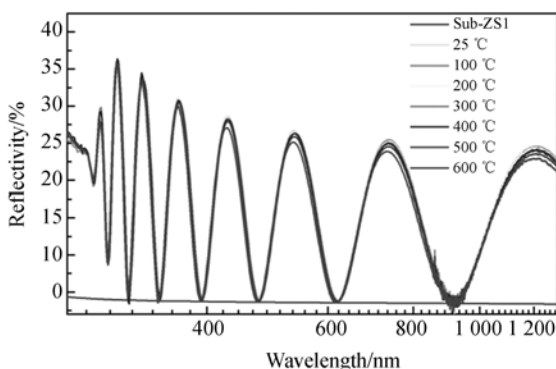


图 5 热处理实验后 Ta₂O₅ 薄膜的单面反射率光谱

Fig. 5 Reflectance spectra of Ta₂O₅ thin films after annealing

将测量得到的透过率光谱和反射率光谱作为目标数据,使用 Optilayer 光学薄膜设计软件的 OptiChar 模块进行薄膜光学常数的反演计算^[17],即可得到 Ta₂O₅ 薄膜的折射率、消光系数、物理厚度和折射率非均匀性。

3.3 Ta₂O₅ 薄膜的光学常数

在本文中,选择 550 nm 波长为参考波长,热处理前后 Ta₂O₅ 薄膜样品的光学常数见表 1。

表 1 Ta₂O₅ 薄膜样品热处理前后的光学常数

Tab. 1 Optical constants of Ta₂O₅ thin films before and after annealing

No.	Temperature /°C	nf	$kf/\times 10^{-6}$	df/nm	$\Delta n/\%$
1	25	2.134	3.85	439.0	0.34
2	100	2.129	2.90	442.0	0.35
3	200	2.127	1.34	443.7	0.29
4	300	2.125	1.41	443.4	0.61
5	400	2.119	2.10	442.9	0.52
6	500	2.120	3.27	440.8	0.58
7	600	2.108	4.45	445.5	0.17

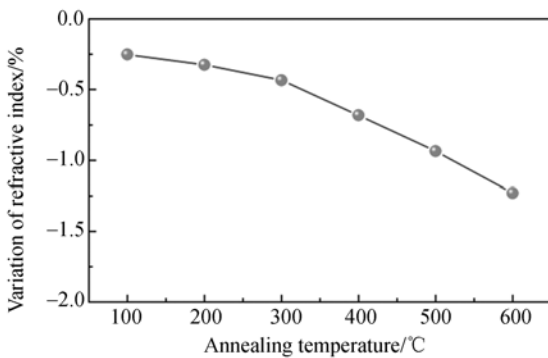
如图 6(a)所示,随着热处理温度的增加,Ta₂O₅ 薄膜折射率整体上呈减小的趋势,在 600 °C 时折射率的相对变化为 1.23%。这是由于薄膜在沉积后处于高压应力状态,随着热处理温度的增加,应力释放,薄膜的致密度逐渐减小,薄膜的折射率也随之发生变化。在下一节将分析薄膜

的应力变化情况。

如图 6(b)所示,薄膜折射率的非均匀性先随着热处理温度的增加而增加,但在温度超过 500 °C 后逐渐减小,并在 500~600 °C 可能出现不变点。整体来看,热处理对于薄膜折射率的非均匀性是不利的。

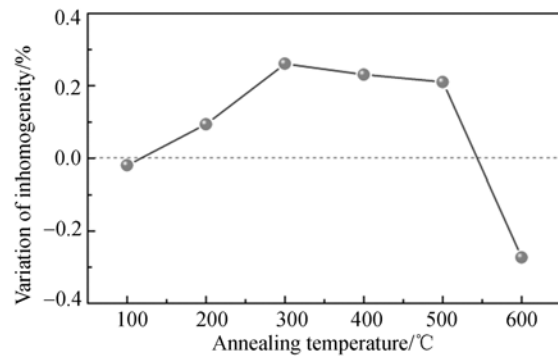
如图 6(c)所示,热处理可以改善 Ta₂O₅ 薄膜的消光系数。随着热处理温度的增加,消光系数逐渐下降,在 100 °C 下消光系数降低了 24.58%,在 200~300 °C 下消光系数达到最小。随着热处理温度的继续增加,消光系数有增加的趋势,当温度超过 500 °C 时热处理消光系数会比未热处理前差。因此,离子束溅射的 Ta₂O₅ 薄膜理想的热处理温度为 200~300 °C。

如图 6(d)所示,随着热处理温度的增加,Ta₂O₅ 薄膜的物理厚度先增加然后逐渐减小,在 500 °C 时相对变化最小,为 0.41%;超过 500 °C 时物理厚度逐渐增加,在 600 °C 热处理后物理厚度



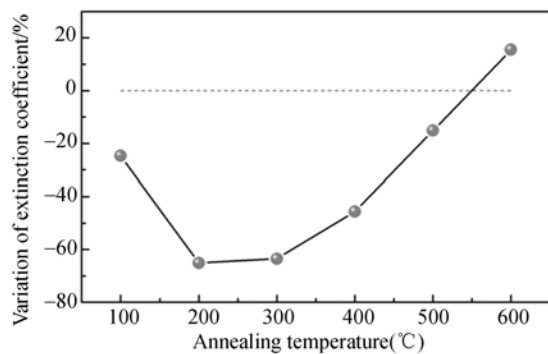
(a) 折射率的相对变化

(a) Relative variation of refractive index



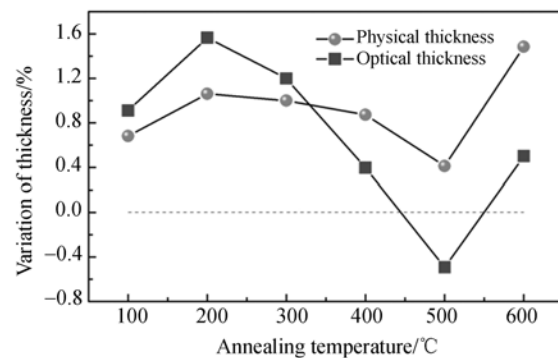
(b) 折射率非均匀性的绝对变化

(b) Absolute variation of inhomogeneity of refractive index



(c) 消光系数的相对变化

(c) Relative variation of extinction coefficient



(d) 物理厚度的相对变化

(d) Relative variation of physical thickness

图 6 Ta₂O₅ 薄膜光学常数的变化

Fig. 6 Variation of optical constants of Ta₂O₅ thin films

的相对变化最大,为 1.48%。从整体变化趋势来看,热处理会导致薄膜的物理厚度增加。光学厚度在 400~600 °C 出现无变化点,综合考虑消光系数的变化,在该区间可能选择出最优化的热处理温度。

3.4 Ta₂O₅ 薄膜的应力、晶向与表面形貌

1909 年,Stoney^[18] 提出基于表面形变的薄膜应力测量方法,随后学者们又陆续提出了悬臂梁法、牛顿环法、激光干涉法、激光光杠杆法、拉曼光谱法、X 射线衍射法等。基片表面变形法一般应用于纳米级薄膜,可测量长程平均应力,不能测定局部应力或应力梯度,但该方法易实现且精度较

高,因此本文采用该方法测试膜层应力。Stoney 提出的应力计算公式为:

$$\sigma = \frac{1}{6} \frac{E_s}{(1-\nu_s)} \frac{d_s^2}{d_f} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right), \quad (1)$$

式中: E_s 和 ν_s 分别为基底的弹性模量和泊松比, d_s 和 d_f 分别表示基板和薄膜的物理厚度, R_1 和 R_2 分别表示 Ta₂O₅ 薄膜镀制前后基板的曲率。本文利用 ZYGO 干涉仪测量镀膜前后基底表面的变形量,再用式(1)计算 Ta₂O₅ 薄膜的应力。石英片的杨氏模量和泊松比分别为 72 GPa 和 0.17。6 个样品镀膜前后及热处理后的表面形变测试和应力计算结果见表 2。

表 2 Ta₂O₅ 薄膜样品的表面形变与应力值

Tab. 2 Stresses and surface deformations of Ta₂O₅ thin films

Sample	Temperature /°C	Curvature radius/m			Stress/GPa	
		Before coating	after coating	After annealing	After coating	After annealing
1	100	332	-83	-119	-0.498	-0.373
2	200	106	-159	1 030	-0.519	-0.276
3	300	187	-102	221	-0.498	-0.027
4	400	87	-266	42	-0.504	0.404
5	500	168	-102	52	-0.519	0.437
6	600	141	-117	41	-0.514	0.563

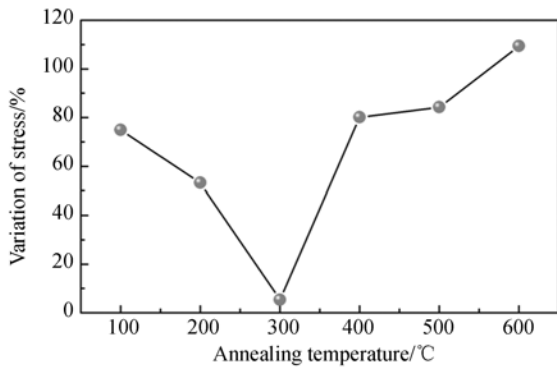


图 7 Ta₂O₅ 薄膜热处理后的应力相对零应力点的变化
Fig. 7 Variation of stress of Ta₂O₅ thin films after annealing

图 7 给出了 Ta₂O₅ 薄膜热处理后应力相对零应力点的变化情况。由表 2 可知, Ta₂O₅ 薄膜应力在热处理前均为压应力,平均值为 -0.509 GPa。从图 7 中可以看出,随着热处理温度的增加, Ta₂O₅ 薄膜应力先下降,在 300 °C 的应力变化接近于零应力点,降低到初始应力的 5.39%;热

处理温度超过 300 °C 后, Ta₂O₅ 薄膜应力逐渐增加,在 600 °C 应力增加到初始应力的 109.37%。因此可以判断,薄膜应力从压应力到张应力的热处理温度转变点在 200~400 °C,并且在热处理过程中,压应力一致处于释放状态,导致薄膜致密度下降,与 2.2 节中的折射率下降过程是一致的。

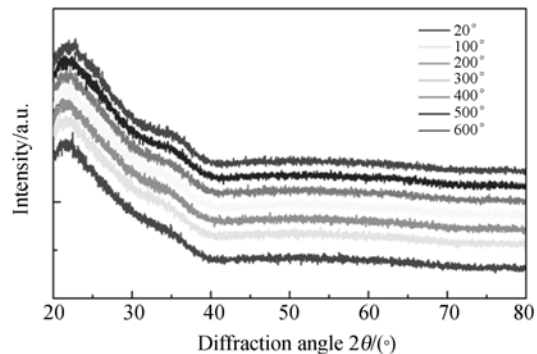


图 8 Ta₂O₅ 薄膜热处理前后的晶向变化
Fig. 8 Microstructures of Ta₂O₅ thin films by XRD after annealing

在研究过程中,利用 X 射线衍射仪对不同温度下热处理的 Ta_2O_5 薄膜样品进行了晶向结构测试。所用测试仪为日本理学 D/max-2200 型 X 射线衍射仪,靶材为 $CuK\alpha(\lambda=0.154\ 05\ nm)$,滤波片为 Ni,测试管压为 40 kV,管流为 100 mA,扫描速度为 $2\ (^{\circ})/min$,扫描角度为 $20\sim 80^{\circ}$ 。 Ta_2O_5 薄膜样品的 X 射线衍射图见图 8。从图 8 中可以看出,热处理对晶向结构无任何影响,说明在不同温度下热处理可获得良好的无定形结构的

Ta_2O_5 薄膜。

利用金相显微镜对不同温度下热处理的 Ta_2O_5 薄膜样品进行表面测试,测量中物镜放大倍数为 $100\times$ 。图 9 给出了不同温度热处理后 Ta_2O_5 薄膜样品的表面形貌图。可以看到 Ta_2O_5 薄膜表面较为平滑,并未出现任何结晶现象和表面损伤,与图 8 结果相同,说明温度在 $600\ ^{\circ}C$ 以内的热处理对 Ta_2O_5 薄膜的表面和结构特性并未产生明显的影响。



图 9 Ta_2O_5 薄膜热处理后的表面形貌($100\times$ 金相显微镜)

Fig. 9 Surface topography of Ta_2O_5 thin films deposited on silica after annealing($100\times$ metallographic microscope)

4 结 论

本文详细研究了离子束溅射沉积制备 Ta_2O_5 薄膜在大气环境下的热处理效应,重点研究了 Ta_2O_5 薄膜的光学常数、应力、晶向和表面形貌与热处理温度之间的关系。实验结果显示:随着热处理温度的增加,折射率呈现下降的趋势;消光系数在 $200\sim 300\ ^{\circ}C$ 下降的比例最大,超过 $500\ ^{\circ}C$ 的热处理导致薄膜的消光系数增加;光学厚度在热

处理温度为 $400\sim 600\ ^{\circ}C$ 时出现无变化点;薄膜应力在 $200\sim 400\ ^{\circ}C$ 时出现应力性质转化点,低于该点的应力为压应力且压应力随热处理温度的增加而下降,温度超过该转化点,薄膜的应力为张应力,且张力随热处理温度的增加而增加;在不同的温度下进行热处理,薄膜的晶向结构和表面形貌均未出现任何明显的变化。由此表明,热处理可以有效改变 Ta_2O_5 薄膜的特性,但需要根据具体应用条件综合选择最优的热处理温度。

参考文献:

- [1] HERRMANN W C. E-beam deposition characteristics of reactively evaporated Ta₂O₅ for optical interference coatings [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1981,18(3):1303-1305.
- [2] SCHILLER S, HEISIG U, STEINFELDER K, et al.. Reactive DC sputtering with the magnetron-plasmatron for tantalum pentoxide and titanium dioxide films [J]. *Thin Solid Films*, 1979, 63(2): 369-375.
- [3] 卫耀伟, 刘志超, 陈松林. TiO₂/Al₂O₃ 薄膜的原子层沉积和光学性能分析[J]. *中国光学*, 2011,4(2): 188-195.
- WEI Y W, LIU ZH CH, CHEN S L. Optical characteristics of TiO₂/Al₂O₃ thin films and their atomic layer depositions[J]. *Chinese Optics*, 2011, 4(2): 188-195. (in Chinese)
- [4] MARTIN P J, MACLEOD H A, NETTERFIELD R P, et al.. Ion-beam-assisted deposition of thin films [J]. *Applied Optics*, 1983, 22(1):178-184.
- [5] 申振峰. 特定折射率材料及光学薄膜制备[J]. *中国光学*, 2013,6(6):900-905.
- SHEN ZH F. Preparation of specific refractive index materials and optical thin films [J]. *Chinese Optics*, 2013,6(6):900-905. (in Chinese)
- [6] AL-JUMAILY G A, EDLOU S M. Optical properties of tantalum pentoxide coatings deposited using ion beam processes [J]. *Thin Solid Films*, 1992, 209(2):223-229.
- [7] DEMIRYONT H, SITES J R, GEIB K. Effects of oxygen content on the optical properties of tantalum oxide films deposited by ion-beam sputtering [J]. *Applied Optics*, 1985, 24(4):490-495.
- [8] LIU H, XIONG S, LI L, et al.. Variation of the deposition rate during ion beam sputter deposition of optical thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 484(1):170-173.
- [9] YOON S G, KIM Y T, KIM H K, et al.. Comparison of residual stress and optical properties in Ta₂O₅ thin films deposited by single and dual ion beam sputtering [J]. *Materials Science and Engi-*

作者简介:



刘华松(1980—),男,辽宁阜新人,博士,研究员,在站博士后,2002年于哈尔滨工业大学获得学士学位,2005年于中国航天科工集团第三研究院获得硕士学位,2011年于同济大学获得博士学位,主要从事光学薄膜的设计、制备与表征,光学薄膜材料物理方面的研究。E-mail: liuhuasong@hotmail.com

neering: B, 2005, 118(1):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 Ta₂O₅ using ion-beam sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 475(1):239-242.
- [11] HUANG A P, CHU P K. Characteristics of interface between Ta₂O₅ thin film and Si (100) substrate [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 200(5):1714-1718.
- [12] CHENG W H, CHI S F, CHU A K. Effect of thermal stresses on temperature dependence of refractive index for Ta₂O₅ dielectric films [J]. *Thin Solid Films*, 1999, 347(1): 233-237.
- [13] LIU W J, CHIEN C H. Influences of residual argon gas and thermal annealing on Ta₂O₅ thin films [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005, 44(1R):181.
- [14] HUANG A P, CHU P K. Crystallization improvement of Ta₂O₅ thin films by the addition of water vapor [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 274(1): 73-77.
- [15] MASSE J P, SZYMANOWSKI H, ZABEIDA O, et al.. Stability and effect of annealing on the optical properties of plasma-deposited Ta₂O₅ and Nb₂O₅ films [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515(4):1674-1682.
- [16] UTHANNA S, CHANDRA S V, REDDY P S, et al.. Effect of postdeposition annealing on the structural, electrical, and optical properties of DC magnetron sputtered Ta₂O₅ films [J]. *J. Phys. Conf. Ser.*, 2008,114(1):012035.
- [17] 刘华松, 王利栓, 姜玉刚, 等. 离子束溅射制备 SiO₂ 薄膜折射率与应力调整 [J]. *光学精密工程*, 2013,21(9): 2238-2243.
- LIU H S, WANG L SH, JIANG Y G, et al.. Adjusting methods of refractive index and stress of SiO₂ films prepared by IBS technology [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2013, 21(9): 2238-2243. (in Chinese)
- [18] STONEY G G. The tension of metallic films deposited by electrolysis[J]. *Proc. R Soc. A*, 1909, 82:172-175.

通讯作者:



季一勤(1965—),男,安徽无为,人,教授,博士生导师,1986年于淮北煤炭师范学院获得学士学位,1989年于中国航天科工集团第三研究院获得硕士学位,主要从事低损耗光学薄膜的制备和检测、红外超硬质光学薄膜、大曲率基底表面薄膜的基础理论与实验等方面的研究。E-mail: ji_yiqin@yahoo.com