原子层沉积制备 Ta_2O_5 薄膜的光学特性研究

范欢欢1 章岳光1 沈伟东1 李旸晖1 李承帅1 何俊鹏1 刘春亮2 旭1 刘

(¹ 浙江大学现代光学仪器国家重点实验室,浙江 杭州 310027) ² 芬兰倍耐克有限公司,芬兰 赫尔辛基 FIN-01510

摘要 以乙醇钽「Ta(OC2H5)5]和水蒸气为前驱体,采用原子层沉积(ALD)方法分别在基板温度为 250 ℃和 300 ℃的 K9和石英衬底上制备了Ta₂O₅光学薄膜。采用分光光度计、X射线光电子能谱(XPS)、X射线衍射(XRD)、扫描电 子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)等手段对薄膜的光学特性、微结构和表面形貌进行了研究。结果表明,用 ALD方法制备的Ta₂O₅薄膜在刚沉积和350℃退火后均为无定形结构,而250℃温度下沉积的薄膜其表面粗糙 度低,聚集密度很高,光学均匀性优,在中紫外到近红外均表现出很好的光学特性,可以作为高折射率材料很好地 应用于光学薄膜中。

关键词 薄膜;原子层沉积;Ta2O5 薄膜;光学特性 **中图分类**号 O484.4 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201131.1031001

Optical Properties of Ta₂O₅ Thin Films Fabricated by Atomic Layer Deposition

Fan Huanhuan¹ Zhang Yueguang¹ Shen Weidong¹ Li Yanghui¹ Li Chengshuai¹ He Junpeng¹ Liu Chunliang² Liu Xu¹

¹ State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China ² Finland Beneq Oy, Helsinki FIN-01510, Finland

Abstract Tantalum ethoxide $[Ta(OC_2H_5)_5]$ and water vapor (H_2O) are used as chemical precursors to deposit $Ta_2 O_5$ thin films on K9 and JGS1 substrates by atomic layer deposition (ALD) at the temperature of 250 °C and 300 °C respectively. Characteristics of the films such as optical properties, microstructure and surface morphological image are investigated by spectrophotometer, X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The results show that both the as-deposited and annealed Ta₂O₅ films are amorphous. The film deposited at the temperature of 250 $^{\circ}$ C possesses excellent microstructure with good optical properties in the spectral region from mid-ultraviolet to near-infrared, and it can be well used for optical coatings as a kind of high-refractive-index materials.

Key words thin films; atomic layer deposition; $Ta_2 O_5$ thin films; optical properties OCIS codes 310.1860; 310.6860; 160.4670

1 弓| 言

Ta₂O₅ 是一种重要的光学薄膜材料,在可见区 到近红外的波长范围内,有较高的折射率和较低的 光学吸收,并且具有比较宽的光谱透过范围(300~ 1000 nm),因此被广泛地应用于各种光学器件^[1]。 目前制备 Ta₂O₅ 薄膜的方法一般有热氧化法、化学

作者简介:范欢欢(1986—),男,硕士研究生,主要从事光学薄膜方面的研究。E-mail: fanhuanhuan@zju.edu.cn 导师简介: 章岳光(1968—),男,副教授,主要从事光学薄膜方面的研究。E-mail: zhangyueguang@zju, edu, cn (通信联系人)

收稿日期: 2011-03-22; 收到修改稿日期: 2011-05-05

基金项目:浙江省科技厅项目(2010R10008)、中央高校基本科研业务费专项资金(2010QNA5036)和教育部留学回国人 员科研启动基金项目资助课题。

气相沉积[2]、电子束蒸发[3]、离子束辅助沉积[4]、反 应溅射法^[5]、离子束溅射法^[6]和脉冲激光沉积法等, 其中最常用的是电子束蒸发技术[7]。然而传统电子 束蒸发技术制备的薄膜,由于蒸发粒子具有的动能 相对较低(0.01~0.1 eV)^[8],呈现柱状结构,膜层不 够致密,折射率较低,存在着易吸潮,吸收大,光学稳 定性差和表面散射大等一系列缺点。而原子层沉积 (ALD)技术在沉积过程中对真空度和温度等条件 的要求比传统电子束蒸发相对要低,由于其特定的 生长机理,所制备薄膜的厚度可以精确的控制,并且 膜层无柱状结构,有很高的聚集密度[9.10],折射率接 近于块状材料本身,有较好的光学稳定性,吸收小, 散射低。因此,原子层沉积技术在制备优质光学薄 膜,尤其是可见光及红外光谱区光学薄膜方面,有潜 在的应用。本文对采用原子层沉积法制备的 Ta₂O₅ 光学薄膜的工艺参数及其微结构和光学特性进行了 分析。

2 薄膜制备

作为前驱体,常用的 Ta 金属有机化合物有 Ta (OCH₃)₅, Ta (OC₂H₅)₅, Ta [N(CH3)₂]₅, Ta [N (C₂H₅)₂]₅等。Koyama等^[11]比较了在常压与 80 Pa 条 件下 Ta (OCH₃)₅, Ta (OC₂H₅)₅, Ta [N(CH₃)₂]₅与 TaC1₅的热重-差热分析(TG-DTA)曲线,发现除 Ta (OC₂H₅)₅外,其余 3 种在常压和减压挥发过程中均有 部分分解,会影响挥发率,且掺杂在沉积薄膜中; 而 Ta (OC₂H₅)₅ 100%挥发,故 Ta (OC₂H₅)₅ 成为化学气相沉 积最常使用的前驱体。因此本文采用Ta (OC₂H₅)₅ 作 为制备 Ta₂O₅ 薄膜的 Ta 源,并采用去离子水作为 O源。

基板采用直径为 30 mm,厚度为 2 mm 的 K9 玻璃和 JGS1 石英玻璃。所有基板都经过仔细抛 光,表面光圈均小于一个,均方根粗糙度在 1 nm 左 右。基片清洗采用先进行超声波处理,再用乙醚乙 醇溶液清洗工序,为检查重复性,样品数均为 2 个。

ALD 是通过将气相前驱体脉冲交替地通入反应腔并在沉积基体上化学吸附并反应形成沉积膜的一种方法。一个 ALD 循环包括 4 个步骤:1)脉冲第一种前驱体;2)清洗;3)脉冲第二种前驱体;4)清洗。 每个饱和反应的 ALD 循环都生长出厚度一致的膜层。薄膜的制备在芬兰 Beneq 公司的 TFS-200 ALD 沉积设备上进行,真空腔和反应腔的压强分别 保持在 8×10² 和 1.5×10² Pa 左右。用惰性气体 N₂ 作为载气和清洗气体。乙醇钽通过热源加热到 110 ℃左右后蒸发,由 N₂携带进入反应腔。而去离 子水则被放置在温度控制在 20 ℃左右的液态源罐 中,并通过自身蒸汽压进入反应腔。两种前驱体进 入反应腔的管路上分别装有一个电磁阀,通过调节 电磁阀的脉冲时间来控制每次进入反应腔的反应源 量,每次脉冲后用高纯 N₂来清洗反应腔和管路。 薄膜的生长分别在基板温度为 250 ℃,300 ℃下进 行。因为在 225 ℃ ~ 325 ℃ 的温度区间内,以 $Ta(OC_2H_5)_5$ 和 H₂O 为反应源的 ALD 反应都具有 最佳的反应速率,但是在 300 ℃左右时需要考虑 $Ta(OC_2H_5)_5 热分解所产生的Ta,O的化合物,它们$ 可分别作为 Ta 源和 O 源发生类似于化学气相沉积 (CVD)的反应,这会破坏 ALD 反应的自限制特性, 从而对薄膜的微结构,表面均匀性等造成影响[12], 故选取了 250 ℃,300 ℃这两个典型的温度来进行 研究。优化后的前驱体脉冲时间为 Ta(OC₂H₅)₅ 300 ms, H₂O 2 s。脉冲后的清洗时间分别为 1 s 和 500 ms,其中高纯 N₂ 的流量设定在 300 sccm(标准 状态下 ml/min)。

3 测试结果分析和讨论

3.1 薄膜的光学特性

Ta2O5 薄膜在 200~2000 nm 波长范围的光谱 测量在 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda900 光谱 测试仪上进行。分别测试了在 250 ℃和 300 ℃沉积 温度下 ALD 方法制备的 Ta2O5 薄膜的透射光谱曲 线,并和 300 ℃温度下电子束蒸发(EB)制备的 Ta_2O_5 薄膜作了对比,测试的光谱曲线如图 1 中所 示。从图1可以看出,基板温度为300℃时沉积的 Ta2O5 薄膜其透射率峰值与基板透射率并不重合, 说明存在较大的光学损耗。特别是在小于 600 nm 的波长范围,其峰值透射率减小了3%左右,透射性 劣于相同温度下电子束蒸发沉积的薄膜。而在 250 ℃温度条件下沉积的 Ta₂O₅ 薄膜具有良好的光 学特性,在中紫外、可见光和近红外波长范围内 (300~1700 nm),透射率极大值均接近于玻璃基片 的透射率。显然在不同的沉积温度下,薄膜的微结 构存在一定差异,从而使其表现出不同的光学特性, 这在下面的消光系数测定实验和原子力显微镜 (AFM)实验中将予以分析。图 2 是 K9 基板上 Ta2O5 薄膜的反射光谱曲线,从图中可以看出 250 ℃和 300 ℃下沉积的薄膜的反射率极值与基板 反射率基本相同,说明两者的折射率均匀性都非常 好^[13]。







Wavelength /nm



薄膜透射率温漂实验在实验室自制的可控温分 光光度计上完成^[14]。图 3 是 250 °C温度下沉积的 Ta₂O₅ 薄膜分别在室温和加热到 120 °C时测试得到 的透射率光谱曲线。可以看到,温度升高后,波长向 短波漂移,说明薄膜中吸附的水汽从薄膜内部解 吸^[15]。从温漂曲线看出透射率为 50%所对应的波 长漂移小于1 nm,计算可知,其聚集密度大于 0.98, 远高于电子束蒸发生长的薄膜。这是因为 ALD 连 续的脉冲过程使薄膜几乎没有针孔,具有很高的聚



- 图 3 250 ℃沉积的 Ta₂O₅ 薄膜透射光谱的波长漂移
- Fig. 3 Wavelength shift of transmittance spectra of Ta_2O_5 thin films grown at 250 °C

集密度。

根据测得的光谱透射率和反射率曲线,通过光 度法[16] 可以反演得到薄膜的厚度、折射率和消光系 数。从图 1,2 的光谱曲线计算得到,250 ℃和 300 ℃基板温度下沉积的 Ta₂O₅ 样品的厚度分别为 255 和 299 nm。图 4 为对应的折射率色散曲线。可 见薄膜折射率随温度升高增大,并且 250 ℃和 300 °C下 ALD 制备的 Ta2O5 薄膜都比电子束蒸发 制备的 Ta2O5 薄膜的折射率大。在 550 nm 处 250 ℃ ALD 沉积的薄膜折射率为 2.13, 而电子束 蒸发沉积的 Ta₂O₅ 薄膜的折射率为 2.10,这从另一 方面也反映出 ALD 制备的薄膜聚集密度要大于电 子束蒸发制备的薄膜。图 5 是得到的 250 ℃和 300 ℃基板温度下的 Ta₂O₅ 薄膜的消光系数曲线。 对于 250 ℃温度下沉积的 Ta₂O₅ 薄膜,其可见区到 近红外消光系数均小于 8.0×10⁻⁴,薄膜的吸收非 常小。而 300 ℃温度下沉积的薄膜其消光系数则达 到了(1.8~2.1)×10⁻³,可见其吸收明显大于前者。 由于透射率受消光系数的影响较大,所以这是造成 250 ℃和 300 ℃基板温度下 Ta₂O₅ 薄膜的透射率曲 线差异的重要因素。可见 ALD 法制备薄膜的过程 受沉积温度影响很大,是控制沉积速度和膜层质量 的重要工艺参数[17]。



图 4 250 ℃,300 ℃下 ALD 和 300 ℃电子束蒸发沉积的 Ta₂O₅ 薄膜折射率曲线



3.2 表面形貌

用 PSIA 公司的 XE-100 型 AFM 测试了样品 的表面形貌。图 6 和图 7 分别为 300 ℃和 250 ℃基 板温度下沉积的 Ta₂O₅ 薄膜的 AFM 表面形貌图, 镀膜前基板均方根粗糙度在 1 nm 左右。从图中可 以看出对于 300 ℃基板温度下沉积的 Ta₂O₅ 薄膜, 表面有大小不均匀颗粒,表面平均粗糙度(RMS)为 5 nm 左右。而 250 ℃基板温度下沉积的薄膜表面







图 6 300 ℃沉积的 Ta₂O₅ 薄膜 AFM 表面形貌图 Fig. 6 Morphological image of Ta₂O₅ thin films grown at 300 ℃



图 7 250 ℃沉积的 Ta₂O₅ 薄膜 AFM 表面形貌图 Fig. 7 Morphological image of Ta₂O₅ thin films grown at 250 ℃



3.3 微结构

X 光电子能谱(XPS)测试在 AXIS Ultra(英国 Kratos 公司)的光电子能谱仪上进行,使用带单色 器的铝靶 X 射线源(Al Kα, $h\nu$ = 1486.71 eV)。 图 8是 250 ℃下刚沉积的 Ta₂O₅ 薄膜和其在 350 ℃ 退火后的 O ls 和 Ta 4f XPS 能谱图。发现 Ta 4f 谱 线由 25.9 和 27.8 eV 两个峰组成(能量间隔 1.9 eV,面积比为 1.4),分别代表 Ta 4f 7/2 和 Ta 4f 5/2。退火前后的 O 1s XPS 能谱都表现出稳定 的峰位,峰值为 530.06 eV。薄膜退火前后的结合 能均接近于 Ta₂O₅ 化学计量比,表明薄膜主要由



图 8 Ta2O5 薄膜 O ls 和 Ta 4f XPS 谱图。(a),(c)沉积后;(b),(d) 350 ℃退火后

Fig. 8 O 1s and Ta 4f XPS spectra image of Ta₂O₅ thin films. (a),(c) Deposited; (b),(d) after annealing at 350 °C

Ta-O键组成^[19]。并且退火前后的 Ta 4f XPS 谱 变化不大,且具有稳定的峰位,如图 8(c)和(d)所 示。这也表明薄膜中的 Ta 元素主要是以 Ta-O 键 的形式存在。根据峰面积,计算出退火前后薄膜中 O和 Ta 元素的相对比例分别为 2.13 和 2.35,即退 火后的薄膜中 O和 Ta 的含量更接近于化学计量比 的 Ta₂O₅。

X 射线衍射(XPD)谱是由 RIGAKU /MAX-3C 型 X 射线衍射仪获得的。图 9 是 Ta₂O₅ 薄膜的 XRD 谱,从上到下,分别对应的基板温度为 300 ℃ 退火后,250 ℃退火后,300 ℃以及 250 ℃。XRD 分 析表明 250 ℃和 300 ℃基板温度下沉积的 Ta₂O₅ 薄膜退火前后都没有明显的结晶产生,生长的薄膜 均为无定形结构^[20]。



图 9 Ta₂O₅ 薄膜的 XRD 能谱图

Fig. 9 XRD spectra of Ta2O5 thin films

用 FEI 公司的 SIRON 型扫描电子显微镜(SEM) 获得薄膜样品的截面图,该扫描电镜的分辨率为 10 nm。图 10 为 250 ℃温度下沉积在 K9 基板上的 Ta₂O₅ 薄膜的 SEM 截面图。可以看出玻璃基板上的 Ta₂O₅ 薄膜层为无定形态,未出现柱状结构且没有明 显的针孔,致密均匀。这与前面的温漂实验的分析结 果相一致。并且从 SEM 截面图测得的薄膜物理厚度





(264 nm)与光度法计算的结果(255 nm)很接近。

4 结 论

以乙醇钽[Ta(OC₂H₅)₅]和 H₂O 为反应源,分 别在 250 ℃和 300 ℃下用原子层沉积技术在 K9 玻 璃和 JGS1 石英玻璃衬底上生长了 Ta₂O₅ 薄膜,并 研究了其光学特性。通过测试发现 300 ℃基板温度 下 ALD 沉积的 Ta₂O₅ 薄膜存在较大光学损耗,不 能满足光学薄膜的要求。而 250 ℃基板温度下沉积 的 Ta₂O₅ 薄膜表面比较平整,为连续均匀的无定形 态,膜层致密,无柱状结构且没有明显的针孔,相比 传统电子束蒸发制备的薄膜,具备更优异的微结构 和光学特性,并且 225 ℃~250 ℃的温度范围可作 为 ALD 法制备优质 Ta₂O₅ 薄膜的适宜温度窗口。

参考文献

- 1 Cheng Xu, Hongcheng Dong, Jianyong Ma et al.. Influences of SiO₂ protective layers and annealing on the laser-induced damage threshold of Ta₂O₅ films[J]. Chin. Opt. Lett., 2008, 6(3): 228~230
- 2 Yang Shenghai, Liu Yinyuan, Qiu Guanzhou et al.. Recent process in preparation of Ta₂O₅ film by CVD using Ta(OC₂H₅)₅ as precursor[J]. Rare Metal Material and Engineering, 2007, 36(12): 2059~2075

杨声海,刘银元,邱冠周等.乙醇钽化学气相沉积制备 Ta_2O_5 薄膜研究进展[J].稀有金属材料与エ程,2007,36(12): 2059~2075

- 3 Zhang Guangyong, Xue Yiyu, Guo Peitao *et al.*. The research of electron beam evaporation deposits the Ta₂O₅ optical thin-film [J]. *Piezoelectrics & Acoustoptics*, 2008, **30**(1): 12~15 张光勇, 薛亦渝, 郭培涛等. 电子束蒸发沉积 Ta₂O₅ 光学薄膜的研究[J]. 压电与声光, 2008, **30**(1): 12~15
- 4 Du Jifu, Zhan Changyong, Huang Ningkang. Microanalysis of tantalum oxide films deposited by dynamic ion beam mixing[J]. J. Functional Material and Devices, 2007, 13(6): 512~516 杜纪富, 展长勇, 黄宁康. 动态离子束混合沉积氧化钽薄膜的微 观分析[J]. 功能材料与器件学报, 2007. 13(6): 512~516
- 5 O. Banakha, T. Heulin, P. E. Schmid *et al.*. Influence of process parameters on the properties of the tantalum oxynitride thin film s deposited by pulsing reactive gas sputtering[J]. J. Vac. Sci. Technol., 2006, 24(2): 328~333
- 6 S. G. Yoona, Y. T. Kima, H. K. Kimb *et al.*. Comparision of residual stress and optical properties in Ta₂O₅ thin films deposited by single and dual ion beam sputtering[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2005, **118**(1-3): 234~237
- 7 Todorova, Donkov, Ristic *et al.*. Electrical and optical characteristics of Ta_2O_5 thin films deposited by electron-beam vapor deposition [J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2006, **3**(2): 174~178
- 8 J. Serra. Image Analysis and Mathematical Morphology [M]. New York: Academic, 1982
- 9 H. L. Goodman. Atomic layer epitaxy[J]. J. Appl. Phys., 1986, 60(3): R65~R81
- 10 Suntora. Atomic layer epitaxy[J]. Thin Solid Films, 1992, 216(1): 84~89
- 11 Hiroyuki Koyama, Satoshi Tanimoto, Koichi Kuroiwa *et al.*. Thermal properties of various Ta precursors used in chemical

vapor deposition of tantalum pentoxide [J]. Jpn. J. Appl. Phys., 1994, **33**(11): 6291~6298

- 12 Kaupo Kukli, Mikko Ritala, Markku Leskela. Atomic layer epitaxy growth of tantalum oxide thin films from Ta(OC_2H_5)₅ and H₂O[J]. J. Electrochemical Society, 1995, **142**(5): 1670~1675
- 13 Yuan Wenjia, Zhang Yueguang, Shen Weidong *et al.*. Characteristics of Nb₂O₅ thin films deposited by ion beam sputtering[J]. Acta Physica Sinica, 2011, **60**(4): 047803 袁文佳,章岳光,沈伟东等. 离子束溅射制备 Nb₂O₅ 光学薄膜 的特性研究[J]. 物理学报, 2011, **60**(4): 047803
- 14 Xue Hui, Li Haifeng, Huang Wenbiao. Design of spectrophotometer for measuring polarized transmittance and reflectance at different temperature[J]. J. Zhejiang University (Engineering Science), 2007, 41(9): 1523~1526 薛 晖,李海峰,黄文标. 可测温漂的偏振透反射分光光度计的
- 设计[J]. 浙江大学学报 (工学版), 2007, **41**(9): 1523~1526 15 Stefan Jakschik, Uwe Schroeder, Thomas Hecht *et al.*. Crystallization behavior of thin ALD Al₂O₃ films[J]. *Thin Solid Films*, 2003, **425**(1-2): 216~220
- 16 Tang Jinfa, Gu Peifu, Liu Xu *et al.*. Modern Optical Thin Film Technology[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006.

 $403 \sim 412$

唐晋发,顾培夫,刘 旭等.现代光学薄膜技术[M].杭州:浙 江大学出版社,2006.403~412

- 17 Szeghalmi, Adriana, Helgert *et al.*. Atomic layer deposition of Al₂O₃ and TiO₂ multilayers for applications as bandpass filters and antireflection coatings [J]. *Appl. Opt.*, 2009, **48**(9): 1727~1732
- 18 He Junpeng, Zhang Yueguang, Shen Weidong *et al.*. Optical properties of Al₂O₃ thin film fabricated by atomic layer deposition [J]. Acta Optica Sinica, 2010, 30(1): 277~282 何俊鹏,章岳光,沈伟东等. 原子层沉积制备 Al₂O₃ 薄膜的光学性能研究[J]. 光学学报, 2010, 30(1): 277~282
- 19 Huang Lijuan, Wang Lei, Du Jun. Preparation and photoluminescence properties of AuSi_x (x = 1/2, 1/7) nanoparticles[J]. Acta Optica Sinica, 2010, **30**(8): 2338~2343 黄丽娟, 王 磊, 杜 军. AuSi_x(x=1/2,1/7)纳米颗粒的制备 及光致发光性能研究[J]. 光学学报, 2010, **30**(8): 2338~2343
- 20 Huang Caihua, Xue Yiyu, Peng Hua et al.. Effect of annealing on the optical properties of Ta₂O₅ films prepared by electron beam evaporation[J]. Chinese J. Lasers, 2009, 36(s1): 364~368 黄才华,薛亦渝,彭 桦等. 退火对电子束蒸发制备 Ta₂O₅ 光 学薄膜光学性能的影响[J]. 中国激光, 2009, 36(s1): 364~368