

氧离子束流密度对 Ta₂O₅ 薄膜的影响

赵 靖,张永爱,袁军林,郭太良

(福州大学物理与信息工程学院,福建 福州,350002)

摘 要: 利用氧离子辅助电子束蒸发沉积 Ta₂O₅ 薄膜,在固定氧离子能量的条件下研究了氧离子束流密度对 Ta₂O₅ 薄膜的微观结构、化学计量比和漏电流密度的影响。利用原子力显微镜和 X 射线衍射仪对 Ta₂O₅ 薄膜微观结构进行表征研究,发现随着离子束流密度增大,沉积的 Ta₂O₅ 薄膜致密性提高,粗糙度下降,但薄膜一直保持非晶态;同时能谱仪测试的结果表明,薄膜中 O/Ta 比例逐渐提高,直至呈现富氧状态。测量了不同薄膜样品的漏电流密度和击穿场强,发现随着离子束流密度增大,薄膜漏电流密度显著降低,击穿场强提高。总之,提高氧离子束流密度能够明显改善 Ta₂O₅ 薄膜的微观结构和电学性能。

关键词: Ta₂O₅; 离子辅助镀膜; 离子束流密度; 化学计量比; 漏电流密度

中图分类号: TB43; O484

文献标识码: A

文章编号: 1002-0322(2009)04-0016-04

Effect of oxygen ion beam density on deposition of Ta₂O₅ films

ZHAO Jing, ZHANG Yong-ai, YUAN Jun-lin, GUO Tai-liang

(College of Physics and Telecommunication Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Ta₂O₅ thin films were deposited on floating plane glass by electron beam evaporation assisted with oxygen ion beam. The effects of oxygen ion beam density on the microstructure, stoichiometric ratio and leakage current density of Ta₂O₅ films were studied under conditions that the oxygen ion energy was constant. The Ta₂O₅ films were characterized by AFM, XRD and EDS, and the results indicated that with the increasing oxygen ion beam density, the films become denser and smoother and are kept in amorphous state. The energy spectrum showed that the value of O/Ta atomic ratio in the films increases gradually and, eventually, the films come into oxygen-rich state. With the leakage current density and breakdown field strength of the different film samples measured, it was found that the leakage current density decreases obviously and the breakdown field strength increases with increasing oxygen ion beam density. In conclusion, increasing the oxygen ion beam density can improve clearly the microstructure and electric properties of Ta₂O₅ films.

Key words: Ta₂O₅; ion beam assisted film deposition; ion beam density; stoichiometric ratio; leakage current density

离子辅助沉积作为一种荷能辅助沉积手段,不仅改变了传统意义上的薄膜形成及生长概念,而且展示出超乎寻常地控制薄膜结构与性质的潜在能力,是推动近代薄膜制造技术快速发展的核心因素之一。在离子辅助沉积薄膜的过程中,辅助轰击离子的质量、能量、入射角、离子与蒸发原子的到达速率比和衬底温度等参量,都会对薄膜结构和性质造成影响,并且会导致一些重要的薄膜电荷效应以及薄膜的氧化和氮化效应。其中,辅助离子的离子能量、离子质量、离子束流密

度是最为重要的影响参量^[1-5]。一些文献^[6-8]报道了离子质量及离子能量等参量对薄膜性质影响的研究,有关离子束流密度研究的报道相对较少。本文的研究把离子束流密度独立出来,有助于认识离子辅助对薄膜的作用机理,并对实际的离子辅助沉积中通过改变离子参量得到可控制的薄膜属性有参考和指导意义。

本研究中,采用霍尔型离子源进行氧离子辅助电子束蒸发沉积 Ta₂O₅ 薄膜,固定离子源阳极电压保持氧辅助离子的能量不变,而变化离子源

收稿日期: 2008-12-09

作者简介: 赵靖(1983-)男,山东省聊城市人,硕士生。

联系人: 郭太良,研究员。

* 基金项目: 国家 863 重大专项(2008AA03A313); 福建省科技厅资助省属高校项目(2008F5001); 福州大学科技发展基金(2008-XY-11)

阳极电流来改变离子束流密度,从而研究氧离子束流密度对 Ta₂O₅ 薄膜微观结构和电性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

Ta₂O₅ 薄膜的基片为 3 mm 厚浮法玻璃,在超声清洗机清洗后用 18 M 去离子水冲洗干净、120 °C 红外烘烤干燥。在北仪创新科技真空有限公司制造的 ZZSX-1350B 真空镀膜机上,利用氧离子束辅助电子束蒸发的方式在基片上制备 Ta₂O₅ 薄膜。镀膜机的本底真空为 1.0×10^{-4} Pa,基片温度为 350 °C。离子源为谱玛泰克真空科技有限公司的 Power-C-10A 型圆形霍尔等离子源,工作气体为高纯氧气(纯度为 99.999%),工作压强为 2.0×10^{-2} Pa 左右。蒸发膜料选用颗粒度为 1~3 mm、纯度为 99.99% 的 Ta₂O₅ 颗粒(上海特旺光电材料有限公司)。使用 MAXTEK 公司的 MDC360C 型石英晶体膜厚速率监控仪控制薄膜厚度和沉积速率。基片的清洗,运输,镀膜均在千级净化室中完成。

为了研究氧离子束流密度对薄膜的影响,在实验的过程中,将电子枪的参数固定,离子源阳极电压固定为 80 V,保持氧离子能量稳定。采用加负偏压的法拉第筒收集正离子,然后通过连接法拉第筒的电流表来读取电流 I ,计算出电流密度 $J = I/S$,其中 S 为有效收集面积。测量出了离子源阳极电流大小同离子束流密度之间的对应关系,如图 1 所示。

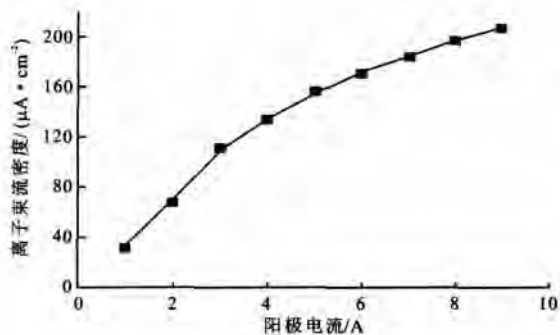


图 1 离子源阳极电流与离子束流密度的对应关系

Fig.1 Relationship between anode current and ion beam density

实验过程中选取了四个代表性样品进行表征与分析,其制备时的氧离子束流密度分别对应为:(a)无离子辅助,束流密度为 0;(b)阳极电流为 2 A,束流密度为 $69 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$;(c)阳极电流为 5 A,束流密度为 $143 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$;(d)阳极电流为 8 A,束流密度为 $201 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

1.2 样品表征

采用本原纳米仪器公司的 CSPMB000 型原子力显微镜对制备的 Ta₂O₅ 薄膜进行表面微观结构分析。利用 Philips X'Pert Pro X 射线衍射仪分析薄膜晶体结构,阳极为 Cu 靶,X 射线源管压为 40 kV,电流为 40 mA。使用 Oxford 公司的 Link-ISIS 能谱仪对薄膜进行元素分析。在元素分析时,浮法玻璃中的氧元素将会对 Ta₂O₅ 中的氧含量造成干扰,导致无法知道 Ta₂O₅ 的真实 O/Ta 原子比例,因此,此表征中的 Ta₂O₅ 薄膜的基片改用 Si,但是其他制备条件不变。

Ta₂O₅ 薄膜的直流电学性能采用 Agilent 34401A 进行测试。为了便于测试,制备了 MIM 结构的样品。首先在玻璃基片沉积一层 Cr 薄膜,湿法刻蚀出下电极,保护好电极的引出端,然后沉积 Ta₂O₅ 薄膜,最后再采用 lift-off 的方法制作出 Al 上电极。

2 结果与讨论

在制备 Ta₂O₅ 薄膜时,固定其他实验条件而改变氧离子束流密度,分别从薄膜表面形貌、化学计量比、晶体结构和电绝缘性能等方面讨论氧离子束流密度的影响。

2.1 薄膜表面形貌

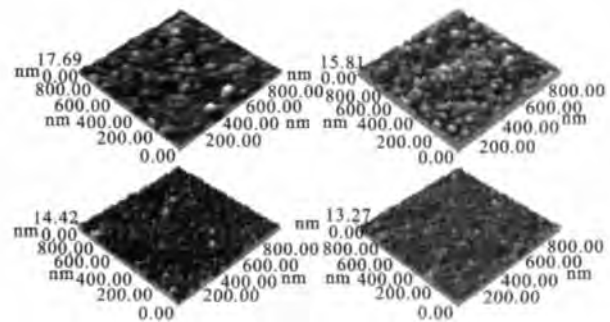


图 2 不同离子束流密度下沉积的 Ta₂O₅ 薄膜的 AFM 图像

Fig.2 The AFM images of Ta₂O₅ films deposited with different oxygen ion beam densities

图 2 为不同离子束流下沉积的 Ta₂O₅ 薄膜 AFM 图片。随着氧离子束流密度从零增加到 $201 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,Ta₂O₅ 薄膜中粒径尺寸逐渐变小,颗粒排列紧密,致密性有了明显提高;薄膜表面由较粗糙转变为较平整,起伏程度逐渐减小。利用 AFM 系统图像分析软件 Imager 计算了薄膜的算术平均粗糙度(R_a)和均方根粗糙度(R_q),结果如表 1 所示。可以看出,氧离子辅助沉积的 Ta₂O₅ 薄膜,粗糙度值随着氧离子束流密度增大逐渐降低。

表 1 不同氧离子束流密度下制备的 Ta_2O_5 薄膜表面粗糙度
Table 1 Surface roughness of Ta_2O_5 thin films deposited with different oxygen ion beam densities

试样	Ra (nm)	Rq (nm)
a	1.61	2.03
b	1.55	1.88
c	1.39	1.65
d	1.35	1.60

离子轰击提高了薄膜的填充密度,增强薄膜的致密性,主要包括体致密和表面致密两种过程。一方面,当辅助离子轰击薄膜时,离子转移给薄膜原子一定的能量,并由该能量引起沉积原子的重新排列,为改变生长薄膜的致密性提供了条件。当入射离子将沉积原子直接撞入或反弹注入重新排列的沉积原子中时,以形成填隙原子方式导致薄膜原子密度高于无离子轰击的薄膜。且离子转移给受撞击原子的能量决定了填隙原子的注入深度。较大的单个离子能量或者较大的离子束流密度都会形成比较明显的结果^[9]。另一方面,辅助离子轰击薄膜表面的过程中,会因表面沉积原子的增强迁移而减少空隙的生成密度,使膜层的排列呈现更紧密、稳定的结构,因而引起薄膜表面的致密化过程。在固定能量的氧离子束流轰击下, Ta_2O_5 薄膜表面粗糙度值取决于氧离子束流密度大小,提高氧离子束流密度能够明显提高 Ta_2O_5 薄膜致密性。

2.2 薄膜化学计量比

辅助沉积的氧离子束流不仅能够改善 Ta_2O_5 薄膜的微观结构,也能够明显提高薄膜的O/Ta比例。作为一个典型代表,在图3中给出了样品d(氧离子束流密度为 $201 \mu A \cdot cm^{-2}$)的EDS图,而表2给出了不同氧离子束流密度下制备 Ta_2O_5 薄膜中各元素的原子百分比。EDS分析中的硅元素信号来自于硅衬底,此外只有氧和钽元素的信号,没有出现其他杂质元素。从表2中可看出,在没有氧离子轰击的条件下,沉积的 Ta_2O_5 薄膜失氧情况严重,薄膜中O/Ta比仅2.03,远远低于理想配比。随着氧离子束流密度的增大, Ta_2O_5 薄膜中O/Ta逐渐增高,越来越接近理想配比。而样品d表明氧离子束流密度为 $201 \mu A/cm^2$ 时,薄膜中O/Ta比超过了2.5,达到2.57,薄膜呈现出富氧状态。

Ta_2O_5 膜料在热蒸发的过程中表现出明显的分解,造成薄膜中氧元素缺失,薄膜中可能存在钽原子和各种价态的钽离子,薄膜中元素配比失调。氧离子轰击能有效的改善 Ta_2O_5 中O/Ta的化

学计量比,其作用机理主要体现在以下几个方面:(1)氧离子轰击增强沉积原子沿衬底表面的迁移,提高了沉积粒子的表面扩散动能;增强了沉积粒子在薄膜表面的扩散和参加化学反应的能力,降低了 Ta_2O_5 形成所需的活化能,有利于氧、钽原子的重新结合,减少了由于分解造成的氧缺失。(2)氧离子轰击的表面氧化效应。在氧离子轰击薄膜过程中,轰击离子与薄膜中的含低价态钽的粒子结合,产生氧化效应,生成新的 Ta_2O_5 。(3)氧离子的浅层注入效应^[9]。在轰击过程中,部分轰击的氧离子浅层注入生长薄膜或被膜体所俘获,增加膜层表面中氧含量。因而在氧离子辅助过程中,离子束流的持续轰击,对于薄膜中的氧含量有明显的提高作用,并随着氧离子束流密度的提高,作用越来越显著。

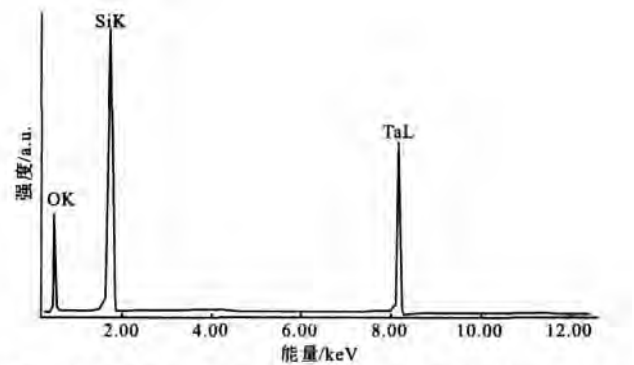


图3 薄膜样品d的EDS图,此时氧离子束流密度为 $201 \mu A \cdot cm^{-2}$
Fig.3 The EDS spectrum of Ta_2O_5 film sample d, of which the oxygen ion beam density is $201 \mu A \cdot cm^{-2}$

表 2 不同氧离子束流密度下制备的 Ta_2O_5 薄膜样品中各元素原子百分比

Table 2 Percentage components in Ta_2O_5 films deposited with different oxygen ion beam densities

试样	OK	Ta L	Si K	O/Ta ratio
a	46.76	23.03	30.21	2.03
b	48.05	21.81	30.14	2.20
c	49.82	20.02	30.16	2.49
d	50.95	19.82	30.23	2.57

2.3 薄膜晶体结构

文献^[9]指出,离子辅助镀膜能够有效改变晶相。图4为不同氧离子束流密度沉积的 Ta_2O_5 薄膜的XRD图,在本研究中氧离子束流密度调节范围($0 \sim 201 \mu A \cdot cm^{-2}$)内,都没有明显的衍射峰出现,没有出现 Ta_2O_5 薄膜晶相的变化。

对于霍尔型离子源,辅助离子的平均能量约为离子源阳极电压的60%^[11-12],实验过程中将阳极电压固定为80V,可知辅助离子的平均能量在50eV左右。在本研究中,氧离子束流轰击 Ta_2O_5

薄膜产生的离子热峰效应不足以使 Ta₂O₅ 薄膜的晶相发生改变^[13], Ta₂O₅ 薄膜依然是非晶状态。

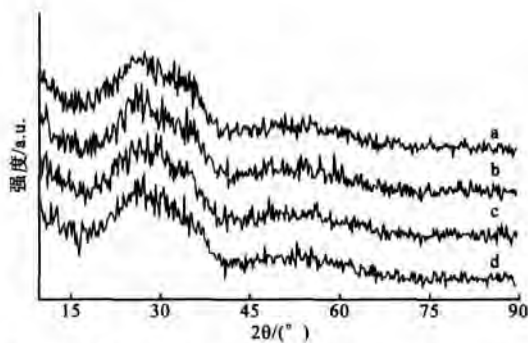


图4 不同氧离子束流密度下制备的 Ta₂O₅ 薄膜的 XRD 图
Fig.4 XRD patterns of Ta₂O₅ film samples deposited with different oxygen ion beam densities

2.4 薄膜电绝缘性能

从前面的分析可以看出,随着氧离子束流密度的提高,薄膜的致密性增强,元素化学计量比逐渐达到理想状态。薄膜微观结构的改善必然提高薄膜的电绝缘性能。图5为不同氧离子束流密度下制备的 Ta₂O₅ 薄膜样品的 J-E 曲线。可以看到,没有氧离子辅助沉积的薄膜,漏电流密度较大,且易于击穿,击穿场强小于 1 MV/cm;采用氧离子轰击后,随着离子束流密度的提高,相同电压下薄膜的漏电流密度明显降低,击穿场强随之提高,其中样品 d 的击穿场强大于 2.3 MV/cm。

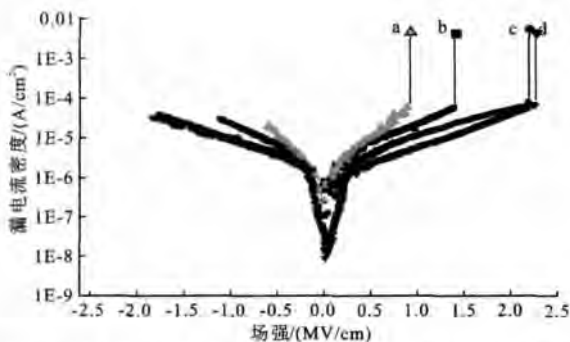


图5 不同氧离子束流密度下制备的 Ta₂O₅ 薄膜漏电流密度和电场强度的关系
Fig.5 Relationship between leakage current density and electric field strength of Ta₂O₅ films deposited with different oxygen ion beam densities

对此可以做如下分析。在没有离子辅助沉积的情况下,薄膜中粒径比较大,薄膜粗糙度也比较大,且化学计量比严重偏离理想配比。薄膜中不仅存在 Ta₂O₅ 而且有可能含有 TaO、TaO₂ 甚至是 Ta 原子等非绝缘组分。当上下电极施加电压时,在一些位置点会产生异常场强,容易产生隧道发射甚至导通,电子容易越过界面势垒而到达另一端,导致漏电流密度增加。随着氧离子束流

密度的逐步提高,薄膜粗糙度逐步减小,而且薄膜中低价态 Ta 粒子含量大大降低,使得薄膜中出现异常场强或者产生隧道发射的几率减少,有效地降低了漏电流密度并且提高了薄膜的击穿场强^[14]。

3 结论

本论文研究了低能量氧离子束流密度在离子辅助电子束蒸发沉积 Ta₂O₅ 薄膜中的作用。在本文的实验条件下,能够得到以下结论:

- (1) 氧离子辅助沉积能够有效改善 Ta₂O₅ 薄膜的表面结构,使其结构致密化,表面平坦化,颗粒粒径变小,表面粗糙度降低;
- (2) 提高氧离子束流密度能够有效改善 Ta₂O₅ 薄膜中的 O / Ta 比,得到富氧状态的 Ta₂O₅ 薄膜;
- (3) 氧离子束流密度的改变不足以促进非晶态的 Ta₂O₅ 薄膜转变为晶态;
- (4) 氧离子束流密度的提高能够有效改善薄膜的电绝缘性能。

参考文献

- [1] Muller K H. Model for ion-assisted thin-film densification [J]. Appl Phys, 1986, 59 (8) : 2803-2807.
- [2] Mohan S, Krishna M G. A review of ion beam assisted deposition of optical thin films [J]. Vacuum, 1995, 46 (7) : 645-659.
- [3] Muller Karl Heinz. Model for ion-assisted thin-film densification [J]. Appl Phys, 1986, 59 (8) : 2803-2807.
- [4] 王利,程鑫彬,王占山,等.离子束辅助沉积薄膜工艺 [J]. 红外与激光工程, 2007, 36(6) : 896-899.
- [5] 贾克辉,徐颖,高劲松,等.等离子辅助镀膜技术 [J]. 发光学报, 2002, 23 (6) : 623-625.
- [6] Targove J D, Macleod H A. Verification of momentum transfer as the dominant densifying mechanism in ion-assisted deposition [J]. App Opt, 1988, 27 (18) : 3779-3781.
- [7] Alvisi M, Nunzio G D, Perrone M R, et al. Influence of the assisting-ion-beam parameters on the laser-damage threshold of SiO₂ films. Thin Solid Films [J]. 1999, 338 (122) : 269-275.
- [8] 范瑞瑛,陆月妹.不同能量的离子束辅助沉积的光学薄膜 [J]. 中国激光, 1991, 18(5) : 353-356.
- [9] 刘金声.离子束沉积薄膜技术及应用 [M]. 北京:国防工业出版社, 2003 : 368-373
- [10] 白胜元,顾培夫,刘旭,等.薄膜滤光片的光学稳定性研究 [J]. 光子学报, 2001, 30(5) : 576-580.
- [11] 尤大伟,黄小刚,武建军.用于辅助镀膜的霍尔等离子体源 [J]. 光学仪器, 2001, 23 (526) : 58-62.
- [12] Kaufman H R, Robinson R S, Seddon R L. End-Hall ion source [J]. Vac Sci Technol A, 1987, 5 (2) : 2081-2084.
- [13] 张大伟,洪瑞金,范树海,等.离子辅助沉积中离子束流密度的作用 [J]. 光子学报, 2005, 34(3) : 477-480.
- [14] 王超,庄大明,张弓,等.五氧化二钽薄膜的 I-V 特性 [J]. 材料研究学报, 2003, 17(3) : 332-336.