

阳极氧化法制备 Ta₂O₅ 绝缘膜及性能研究*

张永爱, 许华安, 郭太良

(福州大学 物理与信息工程学院 光电显示技术研究所, 福建 福州 350002)

摘要: 采用阳极氧化法在纯 Ta 表面制备绝缘性优良的 Ta₂O₅ 介质膜, 分析阳极氧化制备 Ta₂O₅ 膜的基本机理, 讨论不同电解液、阳极氧化电压及热处理等工艺参数对 Ta₂O₅ 膜性能的影响。利用 XRD、EDS 和 AFM 分析薄膜的组织结构和表面形貌, 超高阻微电流测试仪测试 Ta₂O₅ 绝缘膜漏电流特性和耐击穿电压, 结果表明, 磷酸电解液中添加适当乙二醇溶液能有效地防止“晶化”, 阳极氧化电压在 125~150V 范围内制备 Ta₂O₅ 绝缘膜耐击穿电压能力强, 经 350/60min 大气气氛下热处理 Ta₂O₅ 薄膜, 内部结构致密, 能有效提高 Ta₂O₅ 绝缘膜耐击穿电压。

关键词: 阳极氧化; Ta₂O₅ 绝缘膜; 击穿电压

中图分类号: TQ153.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2009)06-0977-04

1 引言

随着半导体工业高速发展, 氧化钽薄膜越来越受到重视, 它以优良的绝缘性能和高附着力在半导体集成电路、薄膜混合集成电路以及一些薄膜元器件中得到了广泛应用。Ta₂O₅ 具有高折射率、宽禁带宽度和较少的可见光吸收等特点, 在光学领域有相当大的应用前景, 如 Si 太阳能电池中的减反射膜^[1-2] 和光学传感器的保护膜^[3] 等; 此外, 由于氧化钽薄膜通常为非晶态结构, 绝缘性能良好^[4], 同时具有较宽的带隙和较高的耐压, 被广泛应用于场致发射显示器 MIM 阵列。

场致发射显示器 MIM 结构中常用的绝缘膜有 Al₂O₃、SiO₂、Ta₂O₅^[5-7], 介质膜制备方法很多, 有阳极氧化法、反应溅射法^[8]、射频溅射法^[9]、电子束蒸发法^[10]、离子束溅射法^[4]、化学气相沉积^[11] 等, 不同的制备方法, 得到的氧化钽膜成分、结构和特性各不相同。

采用阳极氧化法在纯 Ta 表面制备场致发射显示器 MIM 结构中绝缘性能优良的 Ta₂O₅ 介质膜阵列, 研究不同电解液、阳极氧化电压以及热处理工艺参数对 Ta₂O₅ 绝缘膜性能的影响。

2 实验

2.1 样品制备

利用直流磁控溅射在玻璃基片上溅射厚度 100nm

金属 Ta 膜, 采用电化学阳极氧化法制备氧化钽绝缘膜, 实验装置如图 1, 实验中分别采用 H₂SO₄、H₂C₂O₄、H₃PO₄ 作为电解液, 以沉积 Ta 膜 (12cm × 12cm × 100nm) 载玻片为阳极, 不锈钢片 (13cm × 13cm × 1mm) 为阴极, 两基板平行放置, 间距为 3cm。实验开始时先把电压设为 50V, 接着把阳极片放入。电源电压 2V/min 从 50V 逐渐上升到 200V, 保持阳极电流密度为 1mA/cm²。随着反应的进行, 电流密度开始下降, 当电流极小约为 2μA 时停止阳极氧化, 将阳极片取出, 用去离子水反复冲洗, 30 烘干。将阳极氧化后的 Ta₂O₅ 膜在天津泰斯特仪器有限公司 SX-5-12 型箱式电阻炉控制箱 350 下保温 1h, 再自然冷却至室温。

2.2 样品分析

利用 Bruker D8-advance 系列 X 射线衍射仪分析薄膜的组织结构, 采用英国 Oxford 公司 Link-ISIS 能谱仪分析氧化膜的成分, 用北京本原纳米仪器公司 CSPM3000 型原子力显微镜 (FM) 测试薄膜的表面形貌, 利用 ZC36 型 1017 超高阻 10⁻¹⁴A 微电流测试仪测试 Ta₂O₅ 绝缘膜的漏电流特性和耐击穿电压能力。

3 结果与讨论

3.1 Ta 膜阳极氧化机理

钽阳极氧化过程是一个多相化学转变过程, 一般以恒定电流密度或规定的电压在恒温电解池中进行阳极氧化, 实验装置如图 1 所示。

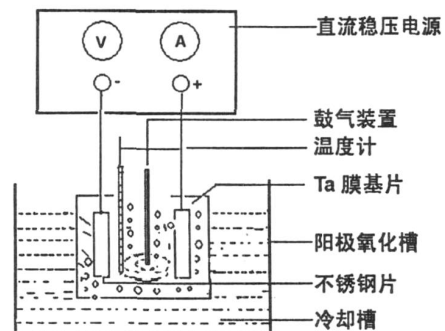


图 1 阳极氧化实验示意图

Fig 1 Schematic diagram of anodic oxidation

阳极氧化法制备 Ta₂O₅ 的机理是: 阳极氧化过程中, 电解液中的水电解产生羟基离子 (OH⁻), 转变成 O²⁻, 阳极的 Ta 膜溶解生成 Ta⁵⁺, Ta⁵⁺ 与 O²⁻ 结合反

* 基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 资助项目 (2008AA03A313); 福建省科技厅资助省属高校资助项目 (2008F5001); 福州大学科技发展基金资助项目 (2008-X Y-111)

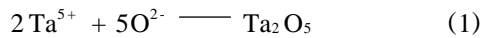
收到初稿日期: 2008-11-24

收到修改稿日期: 2009-03-24

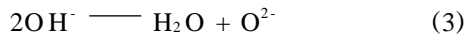
通讯作者: 郭太良

作者简介: 张永爱 (1977-), 男, 江西吉安人, 在职博士研究生, 师承郭太良研究员, 从事平板显示技术和绝缘膜制备研究。

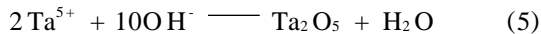
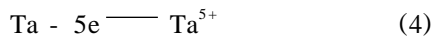
应生成 Ta_2O_5 。具体电极反应方程式为:在钽金属上形成的阳极氧化物是由钽离子与氧离子化合而成,即:



其中 O^{2-} 是在外电场作用下电解液中的水电解所得羟基离子(OH^-)转变而成的:



因此,阳极氧化过程中,在阳极上发生的半电池反应为:



上述分析表明,钽阳极氧化过程是一个多电子发射程。在阳极氧化过程中,由于电应力的集中或通过尖端放电而在膜上形成针孔、裂缝等缺陷,从而在制备的无定形态 Ta_2O_5 介质膜上出现局部“晶化”的现象,导致介质膜性能破坏^[12]。为了获得绝缘性能好的 Ta_2O_5 介质膜,应尽量避免在阳极形成过程中出现“晶化”的现象。

3.2 Ta_2O_5 成分分析

Ta 的氧化物包括一氧化钽、三氧化二钽、二氧化钽和五氧化二钽,若阳极氧化程度不够,容易出现其它配比钽氧化物。以 H_3PO_4 (添加少量乙二醇) 溶液作为电解液,在其它条件不变的情况下,将阳极氧化制备的钽氧化物薄膜样品至 X 射线衍射仪测试其组织结构,测试结果如图 2 所示。由图 2 可看出,该样品的 XRD 谱图中出现的峰单一、呈现宽化,表明钽氧化介质膜主要为非晶态,且薄膜纯度高。

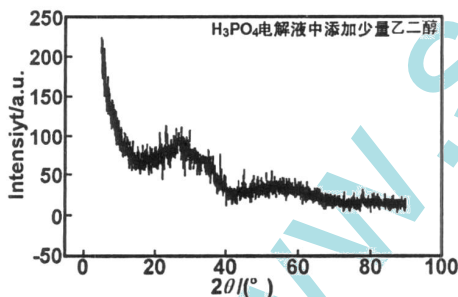


图 2 钽氧化物膜的 XRD 图

Fig 2 XRD pattern of tantalum oxide

采用英国 Oxford 公司 Link-ISIS 能谱仪对氧化膜进行成分分析,能谱扫描范围为 $40\mu m \times 40\mu m$,测试结果如图 3、表 1 所示。从能谱图可以看出,制备的氧化钽薄膜纯度较高,除了 Si、Ca、Na 等玻璃基体所含有的元素外,基本只有 Ta 及 O 元素。根据表 1 可得,制备钽氧化膜中 O 与 Ta 的元素比为 2.45,与 Ta_2O_5 中 O 与 Ta 的化学计量比(2.5)接近,实验表明,在该实验条件下阳极氧化法制备绝缘膜为 Ta_2O_5 。

实验中可以观察到,在阳极氧化反应制备 Ta_2O_5 膜的过程中,膜层呈现深红、紫色、深蓝色、金黄、黄色的周期性变化,最后颜色逐渐加深变为深紫色。这是因为开始反应时,参与反应的氧原子基团不多,呈缺氧

状态,钽原子氧化不够充分,薄膜主要由钽原子和一氧化钽(TaO)组成。随着阳极氧化持续进行,水电解的产生的氧基团逐渐增多,膜层中的成份由钽原子氧化成一氧化钽、三氧化二钽、二氧化钽,最后生成五氧化二钽,因此,用阳极氧化法制备高纯度非晶态 Ta_2O_5 绝缘膜时,需严格控制其工艺参数。

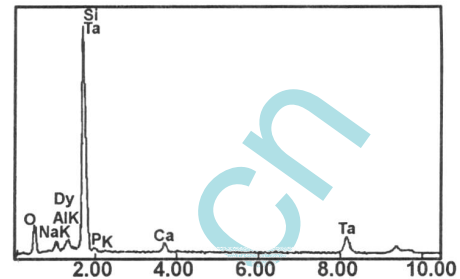


图 3 Ta_2O_5 绝缘膜的能谱分析图

Fig 3 EDS spectrum of Ta_2O_5 dielectric films

表 1 氧化钽介质膜的化学成份表

Table 1 Chemical elements of Ta_2O_5 dielectric films

元素	质量分数 (%)	原子分数 (%)
OK	12.56	44.86
SiK	12.46	25.41
TaK	57.88	18.28
Others	17.1	11.45
Totals	100.00	

3.3 不同电解液对 Ta_2O_5 膜绝缘性能的影响

相同条件下,分别采用 H_2SO_4 、 $H_2C_2O_4$ 、 H_3PO_4 (添加少量乙二醇) 作为电解液,制备 Ta_2O_5 绝缘膜。1# 样品采用 H_2SO_4 溶液为电解液,2# 样品采用草酸溶液为电解液,3# 样品采用磷酸和乙二醇溶液为电解液。利用 ZC36 型 1017 超高阻 $10^{-14} A$ 微电流测试仪测试 Ta_2O_5 膜的漏电流特性。如图 4 所示,采用磷酸和乙二醇溶液为电解液制备出 Ta_2O_5 膜的耐击穿电压高于以硫酸以及草酸溶液制备出的样品,而在相同的电场强度下,3# 样品的漏电流最小。

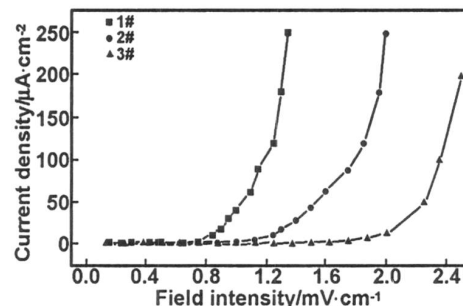


图 4 Ta_2O_5 膜在直流状态下的漏电流特性曲线

Fig 4 Leakage current characteristic curve of Ta_2O_5 dielectric films at the direct current

实验表明, H_3PO_4 溶液抑制“晶化”能力比 $H_2C_2O_4$ 、 H_2SO_4 强。原因是 PO_4^{3-} 离子半径比 SO_4^{2-} 、 $C_2O_4^{2-}$ 离子半径大,阴离子半径越大则抑制钽氧化膜“晶化”的能力越强。这是因为半径大的阴离子屏蔽电场能力较强,从而使其受到较弱的变形和极化。此外,

半径大阴离子之间具有较大的结合能,增加了电子交换的难度,具有较高的闪火电压和抑制“晶化”的能力。因此,相同条件下用磷酸和乙二醇溶液制备的氧化钽薄膜绝缘性好、耐击穿电压高,薄膜性能优于其它几种电解液制备所制备的样品的性能。

3.4 阳极氧化电压对 Ta₂O₅ 绝缘性能的影响

在 20 ℃,以质量分数为 0.01 % H₃PO₄ 溶液(添加少量乙二醇)为电解液,测试不同阳极氧化电压下阳极氧化制备 Ta₂O₅ 膜耐击穿电压能力,结果如图 5 所示,随着电压增大,氧化膜的耐击穿电压先增大后减小。

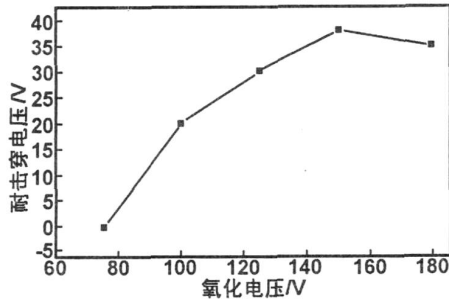


图 5 Ta₂O₅ 膜的耐击穿电压与阳极氧化电压的关系曲线

Fig 5 Relationship between anodic oxidation voltage and resistance breakdown voltage of Ta₂O₅ dielectric films

在阳极氧化过程中,电压太小不足以击穿内层(阻挡层)氧化膜停止生长,只能在薄膜表层形成几纳米厚的氧化层,且形成的不是化学计量比为 2.5 的 Ta₂O₅ 绝缘膜。电压升高,薄膜内部电场增强,氧化膜继续生长,Ta₂O₅ 膜的颜色迅速呈周期性变化。氧化电压太高反而会造成 Ta₂O₅ 膜的绝缘性能下降。因为随着电压升高,膜层中静电场强也在增大,电场的助溶解能力变强,加速磷酸溶液对 Ta₂O₅ 膜的溶解,使膜层变薄,降低薄膜的绝缘性能。因此,以 H₃PO₄ 溶液为 Ta 膜阳极氧化的电解液,其阳极氧化电压应控制在 125 ~ 150V 范围内制备出的 Ta₂O₅ 薄膜绝缘性能优良。

3.5 热处理对 Ta₂O₅ 膜表面形貌的影响

阳极氧化法制备 Ta₂O₅ 膜是一种非晶态介质膜,处于一种热力学非平衡的亚稳态,薄膜中可能会存在一定缺陷和应力。因此,对制备好的 Ta₂O₅ 膜可用热处理来减少薄膜中的缺陷和应力,以增加 Ta₂O₅ 介质膜的稳定性。

有文献报道在阳极氧化过程后对 TFD 进行真空热处理或氢气气氛下热处理等方法来提高 MIM-TFD 的 I-V 特性和稳定性^[13~15]。采用大气气氛对阳极氧化法制备出的 Ta₂O₅ 薄膜样品在 350 ℃ 下保温 1h,用 AFM 表征热处理工艺 Ta₂O₅ 膜表面形貌的影响,测试结果如图 6,其中图 6(a) 为阳极氧化法制备出的 Ta₂O₅ 膜样品热处理前的表面形貌,(b) 为 Ta₂O₅ 膜在经过 350 ℃ 保温 1h 大气热处理后的表面形貌。

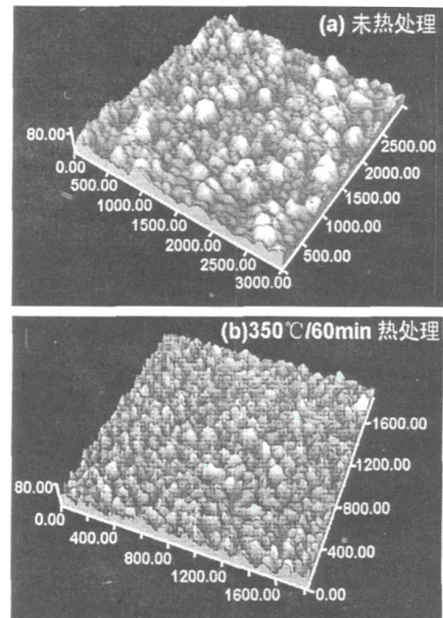


图 6 Ta₂O₅ 绝缘膜 AFM 图

Fig 6 AFM images of Ta₂O₅ dielectric films

由图 6 可看出,Ta₂O₅ 膜在热处理前表面有许多凹坑。这是由于制备 Ta₂O₅ 膜所用的基底 Ta 膜是通过磁控溅射工艺制备的,薄膜结构不致密,存在一定缺陷。经 350 ℃ / 60min 热处理后 Ta₂O₅ 薄膜的颗粒开始细化,膜面出现许多尺寸相近、粒径很小的颗粒,且均匀致密地覆盖于膜面上,膜面平整度得到了很大改善。表明采用大气热处理工艺对 Ta₂O₅ 薄膜进行后处理后能有效地改善绝缘膜的微观结构。此外,热处理除了可以减少膜中缺陷和应力外,还能对绝缘膜进行进一步氧化,完善膜内各元素化学计量比,并使表面形貌和内部组织结构状态发生变化,能有效地提高 Ta₂O₅ 绝缘膜性能。

4 结论

阳极氧化法是制备 Ta₂O₅ 绝缘膜的方法之一,实验研究了不同电解液、阳极氧化电压及热处理等工艺参数对 Ta₂O₅ 膜性能的影响,结果表明,电解液的阴离子半径越大,抑制 Ta₂O₅ 膜“晶化”的能力越强;相同条件下,磷酸电解液中添加适当乙二醇溶液制备的氧化钽薄膜成分单一,绝缘性好、漏电流小、耐击穿电压高;其它条件不变,以质量分数为 0.01 % H₃PO₄ 溶液,阳极氧化电压为 125 ~ 150V 范围内制备的 Ta₂O₅ 绝缘膜耐击穿电压能力强;Ta₂O₅ 绝缘膜经 350 ℃ 下大气气氛下热处理 1h 之后,膜层颗粒粒径细小,表面致密均匀,改善膜层微观结构,很大程度提高 Ta₂O₅ 膜为绝缘层耐击穿电压。

参考文献:

- [1] Ghazati S B, Ebong A U, Honsberg C B, et al. [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1998, 51 (2) : 121-128.
- [2] Huebner U, Boucher R, Morgenroth W, et al. [J]. Micro-

- electronic Engineering, 2005, 78-79:422-428.
- [3] Lee C C, Jan D J. [J]. Thin Solid Films, 2005, 483(1-2): 130-135.
- [4] Chaneliere C, Four S, Autran J L, et al. [J]. Microelectronics and Reliability, 1999, 39(2):261-267.
- [5] Choi Y S, Kang J H, Kim H Y, et al. [J]. Applied Surface Science, 2004, 221(1-4):370-374.
- [6] Huang Jinghua, Li Dejie. [J]. Thin Solid Films, 2003, 423(2):178-182.
- [7] Engelsen D D. [J]. Physics Procedia, 2008, 1(1):355-365.
- [8] Cho S D, Paik K W. [J]. Materials Science and Engineering B, 1999, 6(3):108-112.
- [9] Combette P, Nougaret L, Alain G, et al. [J]. Journal of Crystal Growth, 2007, 304(1):90-96.
- [10] 张光勇, 薛亦渝, 郭培涛, 等. [J]. 压电与声光, 2008, 30, (1):12-15.
- [11] Piret F, Singh M, Takoudis C G, et al. [J]. Chemical Physics Letters, 2008, 453(1-3):87-91.
- [12] 陆 胜, 刘仲娥. [J]. 压电与声光, 2006, 28(4):475-480.
- [13] Fuhrmann J. Improvement of MIM-addressed Projection Light Valves Using Advanced Electronic Resins[C]. San Diego: Ca. SID 96 DIGEST, 1996. 603-606.
- [14] Schneider U, Bauerde R, Lueder E. A 10in MIM-PDLC Display with Improved MIMs for Higher Voltage[C]. USA:ASIA DISPLAY '95, 1995. 27-30.
- [15] 刘洪武, 吴 渊, 马 凯. [J]. 吉林大学自然科学学报, 1998, 3:52-54.

Fabrication and characterization of Ta₂O₅ dielectric films by anodic oxidation

ZHANG Yong-ai, XU Hua-an, GUO Tai-liang

(Institute of Photoelectronic Display Technology, College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: In this paper tantalum oxide arrays with eximious dielectric films were fabricated on the surface of a pure tantalum sheet by direct electrochemical anodic oxidation. Essential mechanism of preparaing Ta₂O₅ by anodic oxidation was analysed. The parameters of the anodic oxidation such as different electrolyte, oxidation voltage and heat treatment influenced on properties of tantalum oxide were discussed. XRD, EDS, AFM and current testing instrument with high resistance techniques have been used to characterize the Ta₂O₅ dielectric film. It shows that crystallization is effectively prevented when glycol is appened in the H₃PO₄ electrolyte. The resisitant breakdown voltage is strong as oxidation voltage is between 125 and 150V in which Ta₂O₅ dielectric films are fabricated. The intestine structure of Ta₂O₅ films is more compact at 350 / 60min in air atmosphere, by which the resisitant breakdown voltage of dielectric films availably enhances.

Key words: anodic oxidation; Ta₂O₅ dielectric films; breakdown voltage

(上接第 976 页)

- [9] Du Longchao, Qua Baojun, Meng Yuezong, et al. [J]. Composites Science and Technology, 2006, (66):913-918.
- [10] Adachi-pagano M, Forano C, Besse J. [J]. Mater Chem, 2003, (13):1988-1991.
- [11] Li Bo, He Jing, Evans D G, et al. [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006, (67):1067-1070.
- [12] Zhao Y, Li F, Zhang R, et al. [J]. Chem Mater, 2002, (14):4286-4291.
- [13] Oh J M, Hwang S H, Choy J H. [J]. Solid State Ionics, 2002, (151):285-291.
- [14] Ogawa M, Asai S. [J]. Chem Mater, 2000, 12:3253-3255.

Morphology control of Ca-Al layered double hydroxides using polyvinylpyrrolidone as template

HUANG Zhi, LIAO Qi-long, WANG Su-juan

(School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: Layered double hydroxides (LDHs) synthesized by conventional methods are usually hexagonal platelet morphology. In this paper, using polyvinylpyrrolidone as template for synthesis of CaAl-LDHs. The CaAl-LDHs particles are curved in the *a* direction deviating from the flat platelets. The crystallite growth in *a* directions is inhibited and crystallite size is decreases from 68.34 to 34.17nm. In the *c* direction, the crystallite size is keep in 60.76nm. This is indicate the crystallite growth speed of *a* directions is less than the *c* directions. All of this may be contribute the stereochemical structure of PVP in the aqueous solution and the cooperative organization with CaAl-LDHs.

Key words: CaAl-LDHs; morphology; PVP