

文章编号:1005—5630(2001)5/6—0221—04

五氧化二钽镀膜材料*

代武宁, 代国光, 金 辉

(北京巨玻光电技术有限公司, 北京 100062)

摘要:介绍了五氧化二钽镀膜材料的制作工艺及材料和膜层性能。

关键词:五氧化二钽;镀膜材料;杂质含量;折射率;透过率

中图分类号:O484.4

文献标识码:A

The tantalum oxide coating material

DAI Wu-ning, DAI Guo-guang, Jin Hui

(Beijing Ju bo Co., Ltd., Beijing 100062, China)

Abstract: The technology and properties of Tantalum Oxide coating material have been introduced.

Key words: tantalum oxide; coating material; impurity; refractive index; transmissivity

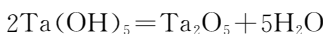
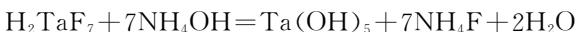
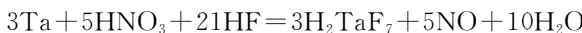
1 前 言

五氧化二钽是一种很好的高折射率镀膜材料, 折射率 2.1, 它与二氧化硅组合镀制的增透膜、反射膜、干涉滤光片等膜层牢固、化学稳定性好、抗激光损伤能力强。在可见和近红外区有高的透过率和反射率, 已应用于增透膜、激光器、光通讯、太阳能电池等元器件上。五氧化二钽膜层又具有高介电常数, 也是制造薄膜电容器的重要材料。

氧化钽化合物有多种价态: 如一氧化钽、三氧化二钽、二氧化钽等, 作为镀膜材料, 五氧化二钽是最常见的形态。纯净的五氧化二钽熔点 1872℃, 密度 $8.1\text{g/cm}^3 \sim 8.7\text{g/cm}^3$, 溶于熔融的硫酸氢钾和氢氟酸, 不溶于水或其它酸。

2 材料制作

五氧化二钽原料可用废旧钽料, 加氢氟酸和硝酸溶解, 生成氟钽酸, 再用含硫酸液萃取分离出杂质, 加入氨水沉淀出氢氧化钽, 经水洗烘烤灼烧而成。反应方程式如下:



原料制作过程中, 必须严格控制操作工艺, 在萃取、洗涤、过滤等操作中, 将有害杂质全部除去。纯净的原料是生产高质量镀膜材料的关键。

根据镀膜工艺的需要, 成品可制成颗粒或圆块状两种。圆块需要经造粒、压片、脱水、氧化、高温烧结而成。水能在 300℃~400℃时排除, 再升高温度, 排除材料中残留酸根和一些挥发性杂质, 并进行高温反应

* 收稿日期: 2001-08-30

作者简介: 代武宁(1968-), 男, 工程师, 学士, 从事光学镀膜材料方面的研究。

烧结。在高温反应烧结时,有少量五氧化二钽分解为低价态氧化钽。烧结后的五氧化二钽成灰白色或灰黑色。颜色的深浅与烧结温度、气氛及材料中的杂质含量有关。一般在还原气氛中烧结,温度越高,颜色越深。经 X 射线衍射分析,白色粉末状五氧化二钽原料为斜方晶系,压片成型经高温反应烧结成镀膜材料后转变成三斜晶系和四方晶系的混晶。后者含量较少,此材料在真空中经电子束加热熔融蒸发后,剩余材料为黑色熔块,此黑色熔块仍是四方晶系和三斜晶系,但以四方晶系为主。参见图 1、图 2、图 3 与表 1。据此,在工艺条件允许的情况下,反应烧结温度以较高为佳,使其晶系结构更趋向于电子束加热后的熔块。

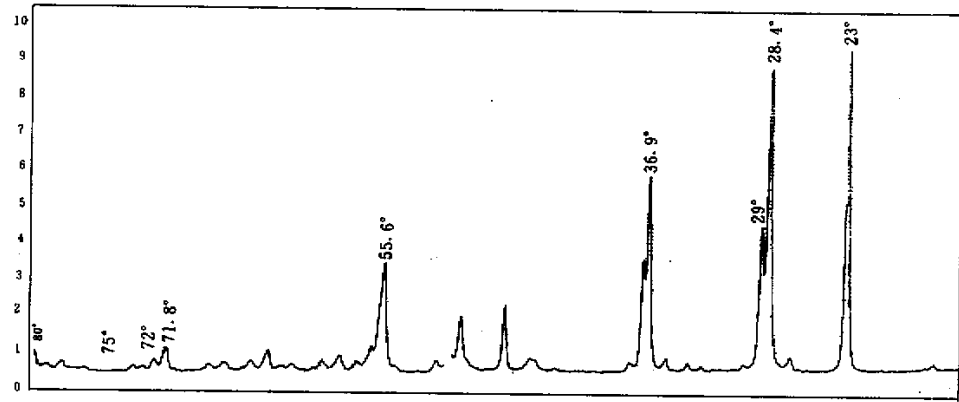


图 1 Ta₂O₅ 原料

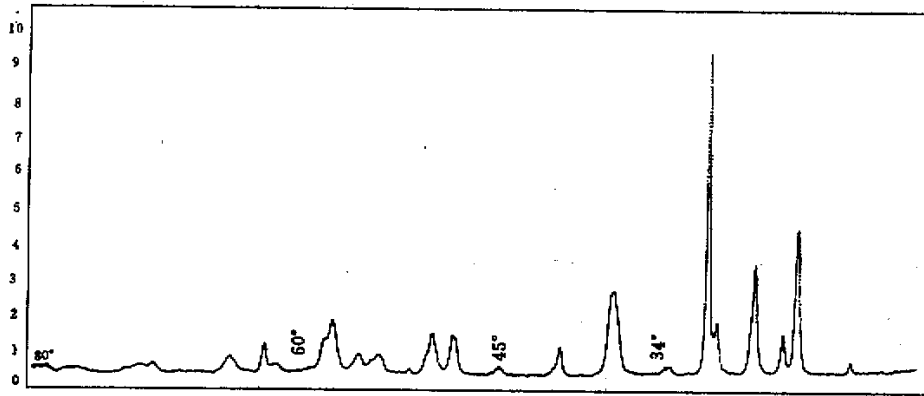


图 2 Ta₂O₅ 镀膜材料

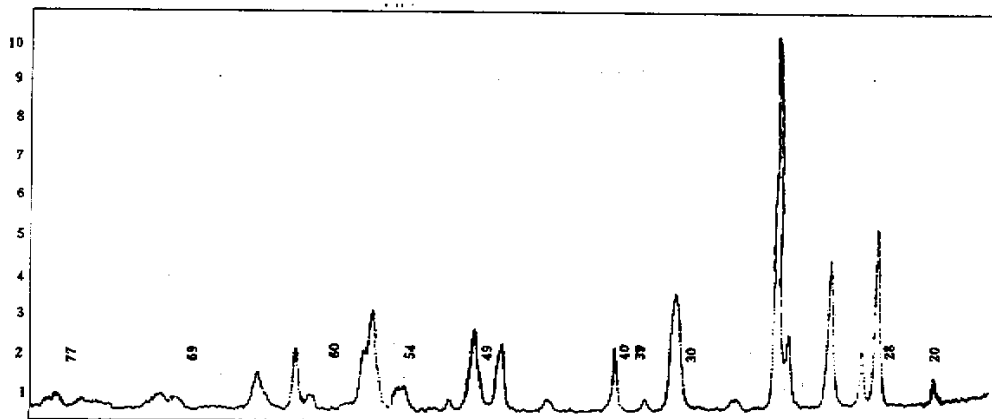


图 3 Ta₂O₅ 蒸发后的剩料

表 1	结构晶型			
试 样	结构晶型	参考晶胞参数 (nm)		
Ta ₂ O ₅ 原料	正交晶系(或称斜方晶系) Onthorhombics	a _o	0. 620	$\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$
		b _o	4. 029	
		c _o	0. 387	
Ta ₂ O ₅ 镀膜材料	三斜晶系(Ta ₂ O ₅ 的高温相) Tricinic	a _o	0. 380	$\alpha=90^{\circ}54'18''$
		b _o	0. 377	$\beta=90^{\circ}11'30''$
		c _o	0. 357	$\gamma=89^{\circ}59'54''$
	四方晶系(Ta ₂ O ₅ 的高温相) Tatragonal	a _o	0. 381	$\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$
Ta ₂ O ₅ 蒸发后剩料(黑色熔块)	四方晶系(Ta ₂ O ₅ 的高温相) Tatragonal	c _o	3. 609	
				主相
	三斜晶系(Ta ₂ O ₅ 的高温相) Tricinic	a _o	0. 380	
		b _o	0. 377	
		c _o	0. 357	

3 性能检测

3.1 外观

五氧化二钽镀膜材料有颗粒和圆块两种,呈白色、灰白色或灰黑色。高温氧化气氛下烧结的是白色,真空反应烧结的是灰白色或灰黑色,主要是缺氧形成低价态化合物所致,这种低价态钽氧化物在空气中长期存放会逐渐变白,如将它于空气中加热至高温,会很快变成白色。三种外观不同的五氧化二钽都可用于真空镀膜。

3.2 容重

用规则试样测试,其值为 5. 1g/cm³。

3.3 密度

将材料砸碎,过 0. 2mm 筛孔,用比重瓶法测定,其值为 8. 4g/cm³。有关材料记载密度值为 8. 1g/cm³~8. 7g/cm³,此差别可能是材料结晶形态不一样所至。

3.4 硬度

用刻划法测试,摩氏硬度为 3. 5

3.5 杂质含量

五氧化二钽镀膜材料中一般有害的阴离子如硫酸根、氟、氢氧根离子等在高温反应烧结过程中,均已分解除去,有机杂质通过合理的氧化灼烧也可以排除,对膜层有害的无机杂质主要是 Fe、Co、Ni、Cr 等,其含量均很低,分析结果列于表 2。

表 2	杂质分析					
名称	Fe(%)	Co(%)	Ni(%)	Cr(%)	Mn(%)	Cu(%)
含量	<0. 0010	<0. 0003	0. 0003	0. 0005	0. 0006	0. 0007

上述杂质含量较低,用此材料可镀制高质量产品。

3.6 镀膜与膜层性能

镀膜设备:MDM—450 型光学多层镀膜机

测试仪器:折射率测试:JT75—1 型激光椭圆仪

透过率测试:UV—360 分光光度计

PE—2000 傅里叶变换红外光谱仪

抗磨强度测试:手持式擦试具

基片:石英玻璃、眼镜片玻璃、硅片

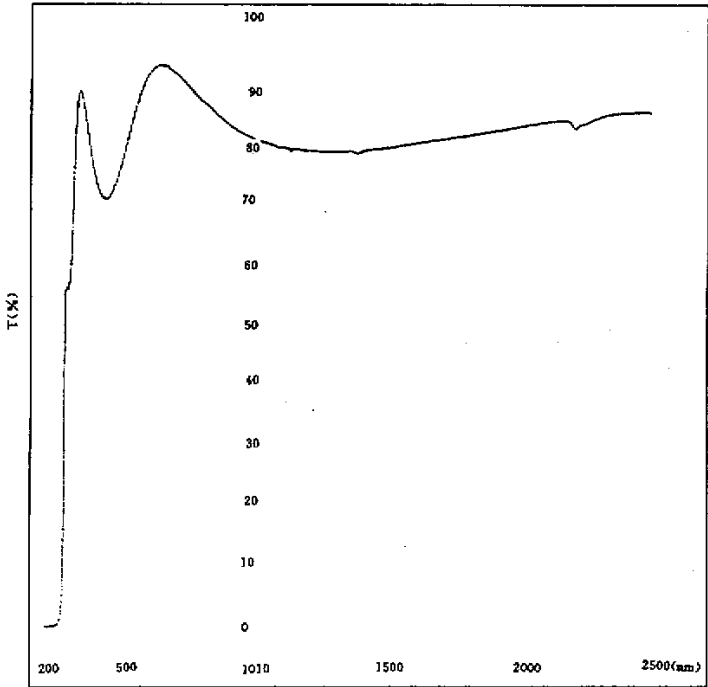
测试结果列于表 3 和图 4、图 5、图 6。

图 5、图 6 是两面抛光的硅片镀五氧化二钽膜,膜厚 $nd=2.28\mu\text{m}$ 。图 5 的透光范围为 $1\mu\text{m}\sim 2.5\mu\text{m}$,图 6 的透光范围为 $2.5\mu\text{m}\sim 12.5\mu\text{m}$ 。

表 3 膜层性能

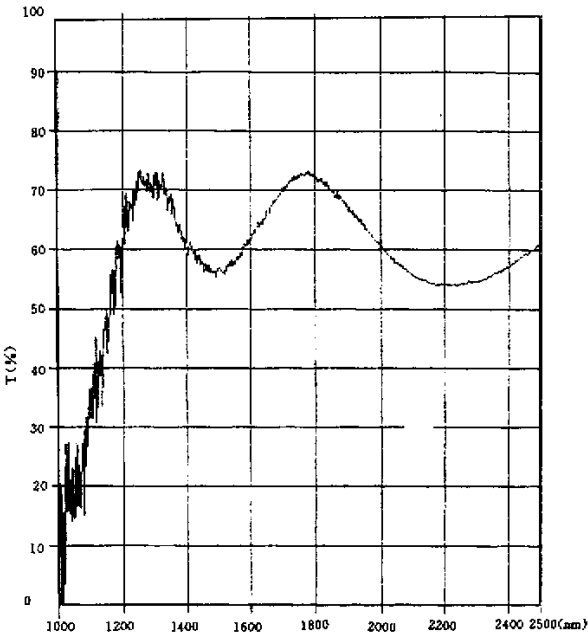
项 目	工 艺 A	工 艺 B
起始真空度(Pa)	4×10^{-3}	6×10^{-3}
基片温度(℃)	30 ± 10	300 ± 10
预熔时间(min)	8 ± 1	9 ± 1
蒸镀真空度(Pa)	2×10^{-2}	3×10^{-2}
料蒸镀情况	无喷溅	无喷溅
蒸发速度 nm/s	1	1
膜层折射率(632.8nm)	1.96	2.1
膜层厚度 nd(nm)	347.8	216
膜层透过率	见图 4	无
膜层抗磨强度	9.8N 往返 40 次擦痕明显	9.8N 往返 60 次以上无擦痕
膜层防潮	5%NaCl 溶液 40℃±3℃浸泡 24h 无变化	5%NaCl 溶液 40℃±3℃浸泡 24h 无变化
膜层抗低温	-40℃±3℃保持 2h 膜层无变化	-40℃±3℃保持 2h 膜层无变化

注:1. 杂质含量由九江有色金属冶炼厂质检科提供。
2. X 射线衍射由北京有色金属研究院高玉琴等同志协助提供。
3. 透过率测定由北京玻璃产品质量监督检验站杜义海和北京十一研究所杨立华同志提供。

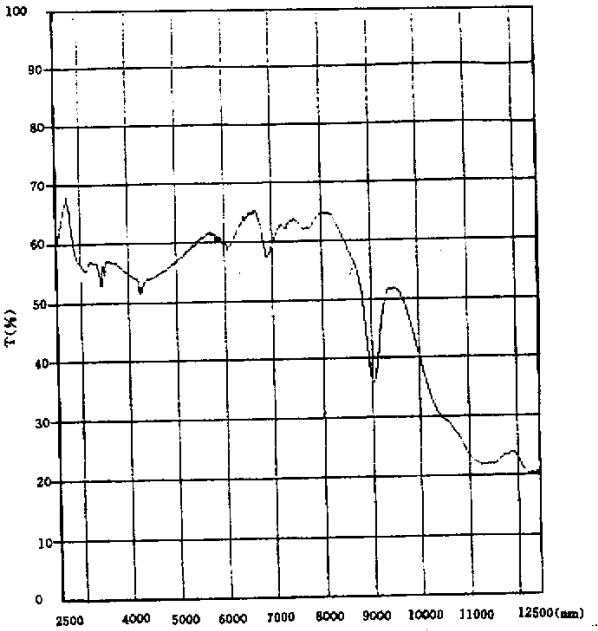


测试范围:200nm—2500nm 波长扩展:100nm/cm

图 4 $nd=347.8\text{nm}$



冷镀后空气中 350℃ 0.5h
图 5 硅片镀 Ta_2O_5 $n_d=2.28\mu\text{m}$



冷镀后空气中 350℃ 0.5h
图 6 硅片镀 Ta_2O_5 $n_d=2.28\mu\text{m}$

4 参考文献

[1] 天津化工研究院等编. 无机盐工业手册(下册). 第 2 版[M], 北京:化学工业出版社,1996.
[2] 黄祥成. 五氧化二钽薄膜的光学特性和应用[J]. 应用光学,1982,(2):4~6.