

制备工艺对自支撑薄膜粗糙度的影响

郑瑞廷, 高凤菊, 郁 静, 程国安

(北京师范大学 射线束技术与材料改性教育部重点实验室,
北京师范大学 材料科学与工程系 低能核物理研究所, 北京市辐射中心, 北京 100875)

摘要:利用磁过滤等离子沉积技术,以甜菜碱、油酸钾、抛光 NaCl 单晶基片、自支撑火棉胶膜和自支撑 SiN 薄膜为衬底制备了自支撑 Ni 膜。采用原子力显微镜和场发射扫描电子显微镜对薄膜表面形态和粗糙度进行了分析。结果表明:自支撑 Ni 膜的粗糙度与衬底材料密切相关,等离子体的沉积角度直接影响纳米薄膜的微观结构,采用 60° 倾斜沉积在自支撑火棉胶膜衬底上,可获得表面粗糙度为 1.5 nm 的自支撑 Ni 膜。

关键词:磁过滤等离子沉积;自支撑薄膜;表面粗糙度

中图分类号:O484.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-6931(2008)10-0938-06

Effect of Preparation Process on Roughness of Self-supporting Film

ZHENG Rui-ting, GAO Feng-ju, YU Jing, CHENG Guo-an

(Key Laboratory of Radiation Beam Technology and Material Modification of Education Ministry,
Department of Materials Science & Engineering, Beijing Normal University,
Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China)

Abstract: Metal vapor vacuum arc ion deposition system was adapted to prepare self-supporting Ni films on substrates of betaine-sucrose/Si, potassium oleate/Si, potassium oleate-sucrose/Si, self-supporting collodion film, polished NaCl and self-supporting SiN film, respectively. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) and atomic force microscope (AFM) were employed to analyze the surface morphology and roughness of the films and substrates. The result indicates that the mean roughness of the self-supporting Ni film depends on its depositing substrate. Glancing angle deposition can reduce the surface roughness of film. Self-supporting Ni film with the 1.5 nm mean surface roughness was obtained on self-supporting collodion film with 60° glancing angle.

Key words: metal vapor vacuum arc ion deposition; self-supporting film; surface roughness

自支撑薄膜在低能核物理、激光核物理、核化学研究中均有重要应用。它们可作为靶膜、剥离膜、二次电子发射器等。由于自支撑薄膜具备选择性透射特性,某些自支撑薄膜还可应用在深紫外光和软 X 射线研究领域,因此,自支撑薄膜的研究成为核科学技术、材料科学与物理学的一个研究热点。

目前,国内外已成功制备了多种自支撑薄膜,膜厚范围覆盖几十纳米到几十微米。P. Maier-Komor 等^[1-3]采用激光烧蚀法制备了纳米晶随机取向的自支撑 C 膜;V. K. Liechtenstein 等^[4-7]溅射制备了厚度小于 $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的自支撑类金刚石膜;对于一些熔点很高的金属,例如, W、Cr、Be, 它们的自支撑薄膜可用电子束蒸发制备^[8-9];在国内,中国科学院近代物理研究所、同济大学和工程物理研究院等^[10-14]在核靶制备方面取得了一些成果,成功制备了 Al、B、Mg、C 等自支撑薄膜。

当前,获得自支撑薄膜的主要方法有两种^[15]:一是在可溶性衬底表面沉积薄膜,然后将衬底溶解;一是在固体抛光表面涂覆或生长可溶性脱膜剂后沉积薄膜,最后将脱膜剂溶解得到自支撑薄膜。最常用的可溶性基片是 Cu 箔和 NaCl 抛光片, Cu 箔易溶于三氯醋酸铵溶液, NaCl 抛光片易溶于水。常用的脱膜剂包括卤化物(如 NaCl 和 CsI)、易溶于水的有机物(如油酸钾和甜菜碱)和可溶于有机溶剂的有机物(如光刻胶和火棉胶)。因自支撑薄膜会复制衬底或脱膜剂的表面形态,所以,衬底和脱膜剂的表面形态是影响自支撑薄膜表面粗糙度的主要因素。

本工作利用 MEVVA 磁过滤等离子体沉积技术,在甜菜碱、油酸钾、抛光 NaCl 单晶基片、自支撑火棉胶膜和自支撑 SiN 薄膜等 5 种不同衬底制备自支撑 Ni 膜。

1 实验

1.1 衬底制备

分别采用涂覆甜菜碱薄膜的硅片、涂覆油酸钾薄膜的硅片、抛光 NaCl 单晶基片、自支撑火棉胶膜和自支撑 SiN 薄膜作为自支撑薄膜的衬底材料。

将 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 硅片置于匀胶台上,配置饱

和甜菜碱+蔗糖(7:1)去离子水溶液并将其滴在硅片表面,硅片以 $3\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速在 KW-4A 型匀胶台(中国科学院微电子研究所)上旋转 30 s。然后,将其置于干燥箱中 12 h,干透后,即获得硅片支撑的甜菜碱薄膜。采用同样的办法,利用油酸钾酒精饱和溶液可获得硅片支撑的油酸钾薄膜。抛光 NaCl 单晶基片(购自中国科学院物理研究所)采用丝绸抛光。自支撑的火棉胶薄膜是将 10% 火棉胶溶液滴在抛光硅片表面,硅片以 $1\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速在匀胶台旋转 40 s,然后静置 12 h,待火棉胶干透后,以环氧树脂为粘合剂将靶框粘在火棉胶上面,靶框的外沿尺寸约为 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$,内沿尺寸约 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 。10 h 后环氧树脂充分固化,把靶框和火棉胶膜从硅片上揭下,得到火棉胶自支撑薄膜。自支撑 SiN 薄膜是在硅片抛光面上利用化学气相沉积法沉积 1 层氮化硅薄膜(厚度在 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 之间),用 KOH 溶液刻蚀硅片,形成窗口,剩下的氮化硅层作为自支撑衬底沉积薄膜。

1.2 Ni 膜沉积

通过磁过滤等离子沉积系统在室温条件下将 250 nm 厚的 Ni 膜沉积在不同衬底材料表面。以纯度为 99.9% 的高纯 Ni 作为磁过滤等离子沉积系统的阴极,在脉冲电场作用下,在阴极表面产生电弧,阴极 Ni 蒸发形成 Ni 等离子体;等离子体通过外加电场引出,并经过磁场使其发生 90° 偏转,过滤去除电弧蒸发物中的大颗粒,通过偏转磁场后的金属离子在衬底上沉积形成金属薄膜。图 1 示出了磁过滤等离子沉积系统结构示意图。实验的背底真空优于 10^{-4} Pa ,沉积速度介于 $0.8 \sim 1.4 \text{ nm}/\text{min}$ 之间,离子的人射角,即沉积角在 $0^\circ \sim 90^\circ$ 范围可调。通过记录到达样品台的 Ni 离子电荷总数来计算薄膜的厚度。

1.3 衬底材料的去除

为获得自支撑 Ni 膜, Ni 膜必须从衬底材料上去除,并固定在靶框上。采用漂浮法分离 Ni 膜和甜菜碱/硅片、油酸钾/硅片、抛光 NaCl 单晶基片。沉积有薄膜的衬底材料以 45° 倾斜放入去离子水槽中,逐渐提高水位,使得脱膜剂溶解, Ni 膜将漂浮在水面上。缓慢排除去离子水,使得液面下降,漂浮的 Ni 膜覆盖并固定

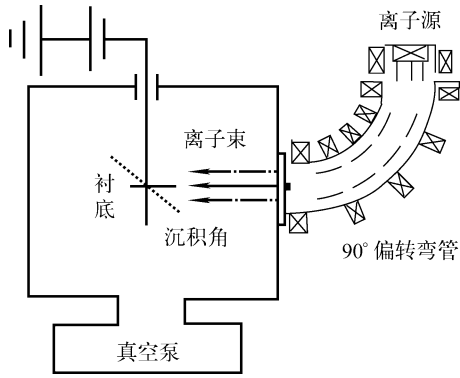


图1 磁过滤等离子沉积设备结构示意图

Fig.1 Scheme of metal vapour vacuum arc ion deposition system

在预先放置好的靶框上。自支撑火棉胶衬底的去除是将带有火棉胶和 Ni 膜的靶框轻轻放入丙酮中浸泡 5 min, 将火棉胶衬底溶解, 再用丙酮冲洗约 5 min, 取出自然干燥。自支撑 SiN 薄膜可通过 SF_6 的等离子刻蚀处理去除, 形成无支撑的纳米金属薄膜。

采用场发射扫描电镜 (Hitachi FESEM S-4800) 和原子力显微镜 (Digital AFM NanoIIIa.) 对样品表面形貌进行观测和研究。

2 结果与讨论

衬底材料对于 Ni 膜的表面形态有显著的影响。图 2 示出了沉积在甜菜碱/硅片衬底上的 Ni 膜脱模后的 SEM 图像。该薄膜表面呈现出具有许多孔洞和枝晶状的形貌。甜菜碱 ($(CH_3)_3N^+CH_2COO^-$) 在水中具有极高的溶解度, 所以, 容易在空气中吸收水分而结晶, 从而形成了类似于枝晶状的形貌和枝晶间的孔洞。沉积其上的 Ni 膜继承了甜菜碱的表面形

态, 具有不连续和粗糙的特点。



图2 沉积在甜菜碱表面上 Ni 膜的 SEM 图像

Fig.2 SEM image of Ni film deposited on betaine-sucrose/Si

油酸钾薄膜表面也存在枝晶结构, 但油酸钾的枝晶比甜菜碱小, 且排列也更为紧密, 故在表面形成了连续的 Ni 膜, 但表面形态依然传承了结晶油酸钾的表面特性 (图 3b)。油酸钾薄膜表面平整度高于在甜菜碱薄膜表面沉积的 Ni 膜, 平均粗糙度约为 132.2 nm (图 3c)。

为获得更为平坦的基底, 必须阻止脱模剂的结晶。蔗糖可降低油酸钾在水溶液中的溶解度, 并进而阻止油酸钾的结晶。因此, 采用油酸钾 + 蔗糖作为脱模剂进行进一步尝试。图 4a 示出了油酸钾 + 蔗糖薄膜的 SEM 图像。正如所期待的, 表面无结晶形态, 但沉积在脱模剂上的 Ni 膜表面出现了花纹图案 (图 4b)。油酸钾 + 蔗糖是一种柔性材料, Ni 膜沉积在柔性材料基底上将出现皱纹^[15-16], 这种图案通常是 Ni 膜在沉积过程中压应力释放的结果^[17-18], 这也是柔性衬底的通病, 在光刻胶表面也观察到这种现象。皱纹增加了薄膜表面的粗糙度, 使膜表面的平均粗糙度达到了 145.1 nm。

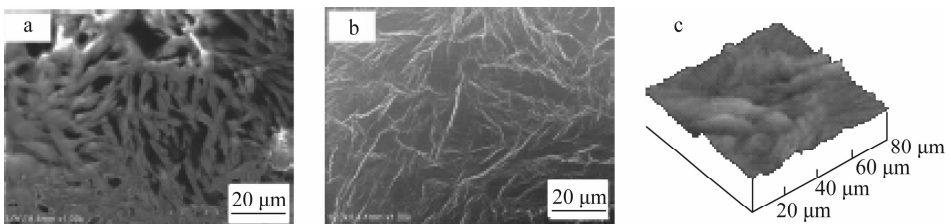


图3 油酸钾薄膜及沉积在上面的 Ni 膜图像

Fig.3 Images of potassium oleate film and Ni film deposited on potassium oleate/Si

a——硅片上油酸钾薄膜的 SEM 图像;

b——沉积在油酸钾薄膜上的 Ni 膜的 SEM 图像; c——Ni 膜的 AFM 图像

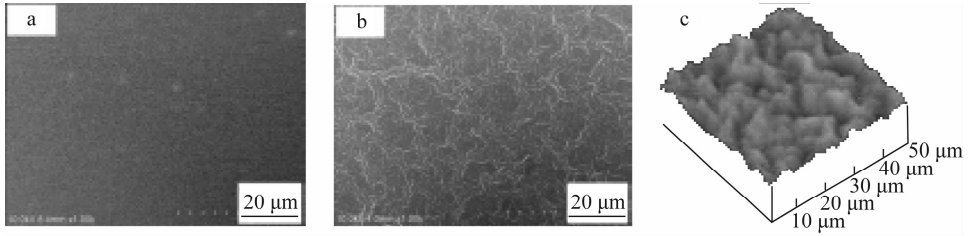


图4 油酸钾+蔗糖薄膜及沉积在上面的 Ni 膜图像

Fig. 4 Images of potassium oleate-sucrose film and Ni film deposited on potassium oleate-sucrose/Si

a——硅片上油酸钾+蔗糖薄膜的 SEM 图像;b——沉积在油酸钾+蔗糖薄膜上的 Ni 膜的 SEM 图像;c——Ni 膜的 AFM 图像

NaCl 单晶基底通常具有解理台阶,这将显著影响后续制备薄膜的表面平整度。故 NaCl 基底需经抛光,且必须放置在干燥皿中,否则,表面易吸潮而粗糙。图 5 示出了 NaCl 抛光基底的 SEM 图像和沉积在上面的 Ni 膜的 AFM 图像。可看到,在薄膜表面存在一些划痕状的条纹,这些划痕可能是在 NaCl 抛光过程中带来的。这种薄膜的平均粗糙度约为 20 nm。NaCl 是一种很易吸收水分的材料,必须尽快将 Ni 膜从其基底上脱离下来,否则,将很快在空气中破裂。

表面。它可在有机溶剂,如丙酮中融解,但融解速率较慢。采用火棉胶作为脱模剂,无支撑 Ni 膜的获得将是一个较长的过程。在此过程中,由于溶剂表面张力的作用,Ni 膜将起皱、凹陷或破碎。故采用无支撑的火棉胶薄膜(图 6a)来缩短脱模时间。通过这种方法获得的 Ni 膜如图 6b 所示,表面极其平坦,平均粗糙度仅为 3.8 nm。

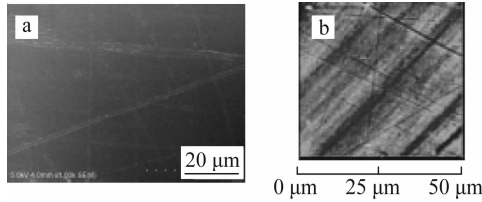


图5 NaCl 抛光基底的 SEM 图像(a)和沉积其上的 Ni 膜 AFM 图像(b)

Fig. 5 SEM image of polished NaCl substrate (a) and AFM image of Ni film deposited on polished NaCl substrate (b)

图 7 示出了自支撑的 SiN 薄膜及沉积 Ni 膜后的光学和 AFM 图像。图 7a 为在 Si 片表面制备的自支撑 SiN 薄膜的宏观形貌,图中透明部分即为 SiN 薄膜。图 7b 为 SiN 薄膜表面的原子力图像,可看到,表面存在一些直径为 200 nm 的颗粒,其平均粗糙度约为 2.9 nm。图 7c 为在 SiN 表面沉积 Ni 膜后的原子力图像,在其表面依然存在一些直径约为 150 nm 的圆形颗粒,该膜层的平均粗糙度约为 9.9 nm。由图 7 可见,Ni 膜复制了 SiN 薄膜的表面特征,导致了一些大颗粒的存在,从而导致了薄膜表面整体粗糙度的提升。

火棉胶在室温下具有合适的弹性和较低的结晶度,易于通过匀胶台在硅片上获得平整的

根据以上研究结果可见:平坦、光滑且具有合适弹性的可去除衬底材料是制备低粗糙度无支撑薄膜的关键。脱模剂晶化导致的衬底粗糙

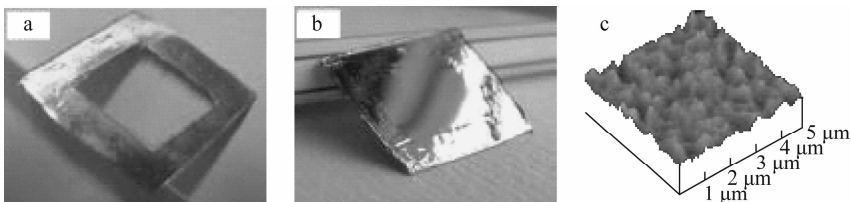


图6 自支撑火棉胶薄膜及沉积在上面的 Ni 膜图像

Fig. 6 Images of Ni film deposited on self-supporting collodion film

a——自支撑火棉胶薄膜的光学照片;b——沉积在自支撑火棉胶薄膜上的 Ni 膜的光学照片;c——无支撑 Ni 膜的 AFM 图像

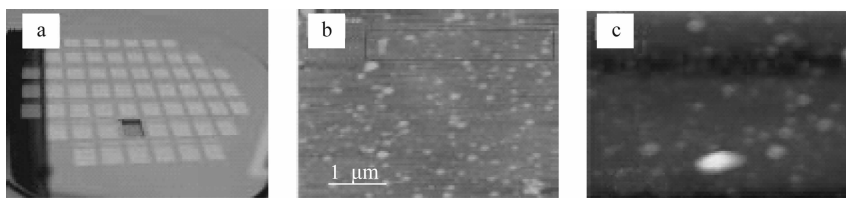


图7 自支撑 SiN 薄膜及在沉积 Ni 膜后的光学和 AFM 照片

Fig. 7 Images of Ni film deposited on self-supporting SiN film

a——自支撑 SiN 薄膜的光学照片；b——SiN 薄膜表面的原子力图像；c——在 SiN 表面沉积 Ni 膜后的原子力图像

度增加限制了 Ni 膜的表面质量。如何控制脱模剂的结晶(如掺杂,控制温度等)还需进行进一步研究。同时,衬底材料必须具备一定的弹性与刚度,以避免由于应力释放而致使薄膜产生皱纹和起鼓现象。与其他材料相比,自支撑衬底材料具有更易去除、减少液体表面张力对薄膜损伤的优点。火棉胶具有较低的分子间作用力,使其在旋涂过程中易于形成平坦的表面,而长链结构使其更难结晶。故自支撑的火棉胶薄膜是一种制备低粗糙度自支撑薄膜的合适衬底。与有机材料相比,SiN 薄膜具有强度高、刚度大,整体变形小的优点。通过控制与改进 SiN 的沉积工艺,降低衬底薄膜的粗糙度,该薄膜将是一种制备高质量无支撑薄膜的衬底材料。

根据过去的研究经验^[16],在实验中进一步采用改变离子沉积角的方式来调整 Ni 膜的平整度,该实验在自支撑的火棉胶衬底上进行。图 8(a) 示出沉积角为 60° 时,自支撑 Ni 膜表面的 AFM 微观图像,膜表面的粗糙度仅为 1.5 nm。这是因为当原子倾斜入射到达火棉胶表面时,由于与离子束流之间的夹角小于 90° ,即离子束流相对于火棉胶表面是倾斜入射的,倾斜入射的 Ni 原子具有两个动量:一个是垂直于沉积表面的分量,一个为平行于沉积表面的分量。当 Ni 原子倾斜入射到达衬底表面时,垂直于沉积表面的动量由于与衬底碰撞很快消失,但仍保持着平行于催化剂薄膜表面的动量,由于平行动量守恒^[12],吸附原子将在入射离子束的投影方向继续移动。因此,倾斜入射到达火棉胶表面的原子比垂直入射的原子在火棉胶表面移动更快、更远、更分散,从而沉积的 Ni 膜颗粒更为均匀。

为进一步降低 Ni 膜粗糙度,将沉积角减小到 30° ,试样表面 AFM 图像如图 8(b) 所示。

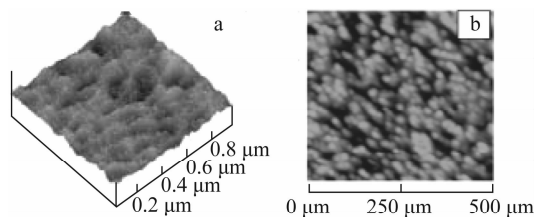


图8 沉积角为 60° (a)和 30° (b)时的自支撑 Ni 膜的 AFM 图像

Fig. 8 AFM images of free standing Ni film deposited at 60° (a) and 30° (b) glancing angle

薄膜的计算厚度虽为 200 nm,但实验观察到仅生长了 1 层透明的 Ni 膜,且由于太薄无法脱膜。据分析,这是由于在小的沉积角下离子的溅射效应明显增强,导致到达基片的 Ni 离子大部分被溅射掉了。由于 Ni 膜太薄,所以,在脱膜过程中会破裂,不能制成自支撑膜。另外,从硅片上沉积的样品可明显看到倾斜生长的颗粒团,表明在 30° 沉积角下,阴影效应的影响非常明显,导致 Ni 膜倾斜生长。以上结果表明,随着沉积角的降低,Ni 膜的粗糙度降低,但沉积角降低到一定值时,Ni 离子的溅射将导致成膜困难。本工作的研究表明:沉积角为 60° 时的成膜质量较好。

3 结论

自支撑金属薄膜的表面特征和平均粗糙度与沉积衬底材料密切相关。容易晶化、潮解的脱模剂,如油酸钾、甜菜碱、NaCl 等使得沉积其上的 Ni 膜粗糙度较高;较软的脱模剂,如油酸钾+蔗糖、光刻胶会导致 Ni 膜产生应力释放花纹。自支撑的火棉胶、SiN 薄膜比较适合作为自支撑薄膜的可溶性衬底,在其上沉积的 Ni 膜的平均粗糙度可达 3.8 nm。

离子沉积角度对纳米薄膜的显微结构也有

直接影响。本工作的研究表明,采用倾斜沉积使得 Ni 颗粒更为细小,分布更为均匀,沉积角为 60° 时,平均粗糙度仅为 1.5 nm。

感谢中国科学院微电子研究所陈大鹏研究员在 SiN 薄膜制备工作中提供的帮助。

参考文献:

- [1] MAIER-KOMOR P, DOLLINGER G, KRÜCKEN R. Preparation and investigation of thick carbon foils prepared by laser plasma ablation deposition[J]. Nucl Instrum Methods, 2006, A561: 4-10.
- [2] MAIER-KOMOR P, DOLLINGER G, KÖRNER H J. Reproducibility and simplification of the preparation procedure for carbon stripper foils by laser plasma ablation deposition [J]. Nucl Instrum Methods, 1999, A438: 73-78.
- [3] MAIER-KOMOR P, DOLLINGER G, FREY C M, et al. Completion of the plant for laser plasma ablation-deposition of carbon[J]. Nucl Instrum Methods, 1995, A362: 208-212.
- [4] LIECHTENSTEIN V K, IVKOVA T M, OLSHANSKI E D, et al. Preparation and investigation of ultra-thin diamond-like carbon (DLC) foils reinforced with collodion[J]. Nucl Instrum Methods, 2006, A561: 120-123.
- [5] LIECHTENSTEIN V K, IVKOVA T M, OLSHANSKI E D, et al. Recent investigations and applications of thin diamond-like carbon (DLC) foils[J]. Nucl Instrum Methods, 2004, A521: 197-202.
- [6] LIECHTENSTEIN V K, IVKOVA T M, OLSHANSKI E D. Preparation and comparative testing of advanced diamond-like carbon foils for tandem accelerators and time-of-flight spectrometers[J]. Nucl Instrum Methods, 1999, A438:79-85.
- [7] LIECHTENSTEIN V K, IVKOVA T M, OLSHANSKI E D, et al. Preparation and evaluation of thin diamond-like carbon foils for heavy-ion tandem accelerators and time-of-flight spectrometers[J]. Nucl Instrum Methods, 1997, A397: 140-145.
- [8] STONER J O, Jr, JOLIVET C S. Production of evaporated tungsten foils on resistively heated substrates [J]. Nucl Instrum Methods, 2006, A561: 11-15.
- [9] STONER J O, Jr. Stretched chromium foils[J]. Nucl Instrum Methods, 2002, A480: 44-49.
- [10] 许国基, 楼美玲, 张共祥. 碳剥离膜的制备[J]. 原子能科学技术, 1999, 33(4): 367-368. XU Guoji, LOU Meiling, ZHANG Gongxiang. Preparation of carbon stripper foils[J]. At Energy Sci Technol, 1999, 33(4): 367-368 (in Chinese).
- [11] 许国基, 杜英辉, 王瑞兰. Be 靶制备技术研究 [J]. 原子能科学技术, 2002, 36(4/5): 399-400. XU Guoji, DU Yinghui, WANG Ruilan. Preparation of beryllium foils [J]. At Energy Sci Technol, 2002, 36(4/5): 399-400 (in Chinese).
- [12] 周斌, 赖珍荃, 徐平, 等. 热蒸发制备自支撑 Al 平面薄膜靶的参数测量[J]. 原子能科学技术, 1999, 33(4): 294-295. ZHOU Bin, LAI Zhenquan, XU Ping, et al. Measurement of Al thin foil perturbation target prepared by evaporation[J]. At Energy Sci Technol, 1999, 33(4): 294-295 (in Chinese).
- [13] 王秀英. 自支撑 Mg 靶膜的制备[J]. 原子能科学技术, 1999, 33(4): 366-367. WANG Xiuying. Preparation of Mg self-supporting target foils [J]. At Energy Sci Technol, 1999, 33(4): 366-367 (in Chinese).
- [14] 张继成, 王占山, 吴卫东, 等. Au/Gd 多层膜的制备和表征[J]. 材料导报, 2005, 19(5): 81-82. ZHANG Jicheng, WANG Zhanshan, WU Weidong, et al. Fabrication and analysis of Au/Gd multilayer film deposited by magnetron sputtering[J]. Materials Review, 2005, 19(5): 81-82 (in Chinese).
- [15] 高凤菊, 郑瑞廷, 程国安. 自支撑薄膜制备研究进展[J]. 材料导报, 2007, 21(6): 1-3. GAO Fengju, ZHENG Ruiting, CHENG Guoan. Research progress in preparation of self-supporting thin film materials review[J]. Materials Review, 2007, 21(6): 1-3 (in Chinese).
- [16] LIU H P, CHENG G A, ZHAO Y, et al. Controlled growth of Fe catalyst film for synthesis of vertically aligned carbon nanotubes by glancing angle deposition[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201(3-4): 938-942.