

## 薄膜理想台阶的制备方法研究

付文博, 梁建华, 王维笃, 周晓松, 杨本福, 程贵均

(中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

**摘要:** **目的** 研究台阶的形貌对台阶仪测试的影响, 准确测试薄膜的厚度。 **方法** 分析制备台阶中存在的问题, 针对这些问题设计了中轴线位置带掩膜条的掩模板, 并采用该新型掩模板, 在不同衬底上制备台阶, 用台阶仪对薄膜的厚度进行测定。 **结果** 在薄膜中轴线附近做出的台阶, 坡度陡峭, 上下表面清晰。Mo 衬底上制备出的薄膜厚度重复性较好; 单晶硅衬底上制备的薄膜表面粗糙度较大; 石英衬底上制备薄膜形成的台阶上下表面均较为平滑。 **结论** 使用新型掩模板在石英衬底上制备出理想台阶, 可较为准确地测试薄膜的厚度。

**关键词:** 薄膜; 膜厚; 边缘效应; 理想台阶; 粗糙度

**中图分类号:** O484.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2013)06-0113-06

## Study on the Preparation Method for Ideal Steps in Thin Films

FU Wen-bo, LIANG Jian-hua, WANG Wei-du, ZHOU Xiao-song, YANG Ben-fu, CHENG Gui-jun

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

**ABSTRACT: Objective** To study the impact of the morphology of steps on the level meter measurement, and to accurately test the thickness of the films. **Methods** The problems in the preparation of steps were analyzed, the meddle line strip mask was designed based on these problems, and the new mask was used to prepare steps on different substrates, and then the thickness of the films was measured by level meter. **Results** The steps near the meddle line of thin films had steep slope, and the upper and lower surfaces were clear. The thickness of the films prepared on the polished Mo substrate had good reproducibility; the films on single crystal silicon substrate had large surface roughness; the upper and lower surfaces of the steps of films prepared on quartz substrates were the smoothest. **Conclusion** The use of new mask can help to prepare the ideal steps on quartz substrates for relatively accurate test of the film thickness.

**KEY WORDS:** thin films; film thickness; edge effect; the ideal step; roughness

固态薄膜<sup>[1-2]</sup>由于其独特的性质和功能, 受到了人们越来越多的重视。薄膜生长过程中的沉积、结构和外延直接决定了其物理化学性能。制造工业中为了能够批量生产出高品质的薄膜, 需要对薄膜材料的制备工艺和表征手段进行改善, 如何有效控制薄膜的工

艺稳定性就显得尤为重要。

厚度是薄膜工艺中非常重要的一项参数指标, 如何准确而快速地测量膜厚对于真空镀膜工艺的控制具有十分重要的意义。测量薄膜厚度的方法一般有干涉法、显微镜直接观察截面法(包括光学显微镜和扫描

收稿日期: 2013-06-11; 修订日期: 2013-07-19

Received: 2013-06-11; Revised: 2013-07-19

基金项目: 中国工程物理研究院科技发展基金资助项目(2010A0301011)

Fund: China Academy of Engineering Physics Science and Technology Development Fund Subsidize Program(2010A0301011)

作者简介: 付文博(1984—), 男, 河南信阳人, 硕士, 研究实习员, 主要从事储氢材料的研究与生产。

Biography: FU Wen-bo (1984—), Male, from Xinyang, Henan, Master, Practice Researcher, Research focus: study & production of hydrogen storage material.

电子显微镜)、称重法、台阶仪法、石英晶体微天平法等<sup>[4-5]</sup>。台阶仪法是在薄膜表面做出台阶,使用台阶仪测量台阶高度,从而得到薄膜的厚度。该法在测量薄膜厚度的同时,还可以测定薄膜的表面粗糙度,并且它也是称重法一个很好的补充,已广泛应用于航天航空、半导体、生物医药、太阳能燃料电池领域。在该方法中,台阶的制备是准确测试薄膜厚度的前提。前期研究认为,只要在薄膜的边缘处制备出一个台阶,就可以用于测量,忽略了衬底边缘粗糙度及界面接触等问题对台阶的影响,因此直接制备出来的台阶形貌并不理想。文中基于制备台阶时遇到的各种问题,设计新的掩模板,制备出理想台阶,准确测试了薄膜的厚度,为制靶工艺提供了一种准确标定膜厚及粗糙度的参考方法。

## 1 制备理想台阶涉及的问题

本研究室在科研、生产中对手度的测试采用台阶仪法,即利用环形掩模板在衬底表面沉积薄膜,由于边缘被掩模板遮挡,因此会在活性区的边缘产生一个圆形的台阶,使用台阶仪就可以测出台阶的厚度。不过实验中发现,这种方式制备的台阶会受边缘效应、表面粗糙度和界面效应的影响,无法制成理想台阶,从而无法得到膜厚的准确信息,因此就这几种影响因素进行了简要分析。

### 1.1 边缘效应的影响

实验中采用镀膜时在衬底上加圆环形套环的方法制备台阶。在 Mo、石英衬底上制备厚约 300 nm 的 Ti 膜,使用的压环形状如图 1 所示。掩膜环遮挡衬底边缘,使环内部分形成活性区,环形区无薄膜沉积,这样在靠近圆形衬底边缘 1 mm 处就形成了一个圆形的台阶。使用台阶仪的探针从活性区向无膜区滑动,就会产生一个台阶,台阶上下两条线的差值就是薄膜的实际厚度。

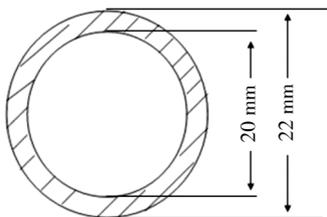


图 1 掩膜环示意

Fig. 1 Schematic diagram of the mask ring

不过由于衬底边缘存在内应力,因此边缘处产生一个弧度,如果制备的薄膜偏薄,衬底边缘会对台阶的形成起负面影响,边缘效应就会被显著放大,难以做出

理想的台阶。图 2 为膜区边缘制备的台阶,台阶斜面较长,无法从图中获得台阶下表面的信息。

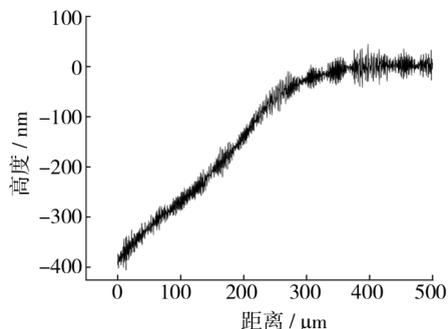


图 2 台阶边缘形貌

Fig. 2 Simple image of the step edges

## 1.2 表面粗糙度的影响

### 1.2.1 衬底表面粗糙度

在制备薄膜时,衬底表面形貌也是影响台阶的一个因素。实验中选用抛光 Mo 衬底,该衬底在抛光时使用的是化学抛光液,由于化学抛光液的腐蚀作用,衬底表面形成了较深的凹坑。图 3 所示为台阶仪测试 Mo 衬底表面线粗糙度的结果,在这种抛光 Mo 衬底上制备的台阶如图 4 所示。

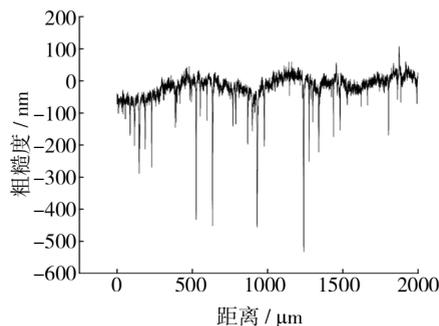


图 3 抛光 Mo 衬底线粗糙度

Fig. 3 Substrate line roughness of polished Mo

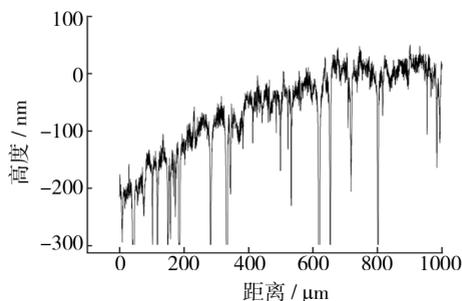


图 4 抛光 Mo 衬底上镀 Ti 膜制备的台阶

Fig. 4 Steps of Ti-coated film on polished Mo substrate

从图 4 可以看出,镀膜后,薄膜材料没有将衬底表面的小坑填平,这种小坑在膜面显示出细针形状的线条,会影响台阶的形貌,使得台阶无法区分。在做台阶时,应使用较为平整的衬底。

### 1.2.2 薄膜表面粗糙度

通过不同镀膜方式制备的薄膜,表面粗糙度各有不同。蒸发法由于蒸汽能量较低,沉积的薄膜较为疏松;而磁控溅射法由于溅射能量较大,制备的薄膜较为致密。激光脉冲法(PLD)沉积时,能量介于上面两种方法之间,所以得到的薄膜疏密程度也介于上两种方法制备的薄膜之间<sup>[6]</sup>。但是 PLD 法制备的薄膜表面会存在小液滴状突起,如图 5a 所示。从台阶仪测试结果(图 5b)不难看出,台阶下表面看上去较为平整,但是膜面处的针尖突起影响了台阶的区分。想要得到较为理想的台阶,需制备出表面平整的薄膜。

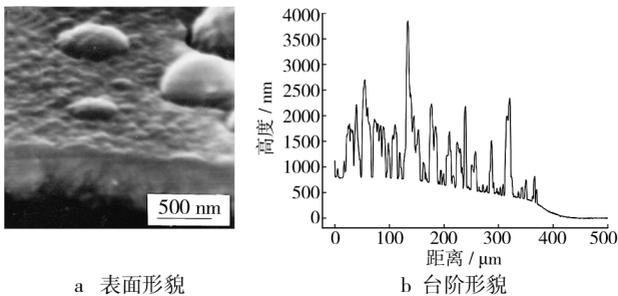


图 5 PLD 法制备薄膜的表面形貌及台阶形貌

Fig. 5 SEM image and stepped topography of the film prepared by PLD

### 1.3 衬底与膜层接触界面的影响

镀膜时需对衬底进行加热除气处理,镀膜结束后,直接停止加热,让衬底与膜层同时自然降温。在降温过程中,界面处会因为衬底与膜层的热膨胀系数存在差异而产生切应力,如果切应力较大,就会出现脱膜现象。从表 1 数据可以发现,与膜层材料 Ti 相比,衬底材料 Mo 的热膨胀系数最接近 Ti,再加上 Mo 原子与 Ti 原子形成金属键,键合力大于 Ti 与非金属形成的键,因此 Ti 膜在 Mo 衬底上的附着力优于在石英和单晶硅衬底上的附着力。这与实验中在沉积温度较高的条件下,石英和 Si 衬底上制备的 Ti 膜较厚时出现脱膜的现象相吻合。

表 1 底衬材料与膜层材料的热膨胀系数

Tab. 1 Thermal expansion coefficient of the substrate and the layer material

材料	热膨胀系数/ $K^{-1}$
Ti	$8.6 \times 10^{-6}$
Mo	$4.9 \times 10^{-6}$
Si	$2.6 \times 10^{-6}$
石英	$(5.3 \sim 5.8) \times 10^{-7}$

此外在镀膜过程中,衬底与膜层材料不能有较为明显的化学反应。Ti 与 Si 在较高温度下形成 Ti 的 Si 化物,这种反应会影响到 Ti 与 Si 的界面,从而影响薄膜的宏观形貌<sup>[7-8]</sup>。

## 2 实验方法

针对以上几种影响台阶制备的因素,进行了以下几方面的实验设计:首先加工新型掩膜板,其次选择了三种不同材料的抛光衬底,即单晶硅、石英和 Mo,并选用电子枪蒸镀的沉积方式。

为了克服衬底边缘几何尺寸及薄膜边缘形变带来的影响,设计外边为环形,在直径处增加了一根宽度为 3 mm 的掩膜条,如图 6 所示。在膜面的轴线处就制得了两条平行的台阶线,通过对台阶线上的台阶进行测试,就可以测得薄膜中轴线上薄膜的厚度。

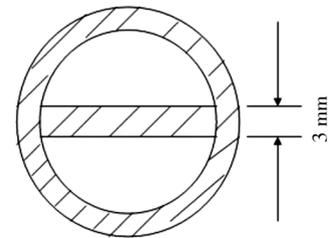


图 6 新结构掩膜板

Fig. 6 Mask with new structure

由于电子枪蒸发镀膜法沉积出来的薄膜具有较好的表面平整度,因此实验中选用电子枪蒸镀的方法,将 Ti 片蒸发沉积在 Mo、石英、硅三种抛光衬底上。所用的 Ti 片纯度为 99.99%。蒸发镀膜时,系统的真空度为  $2.8 \times 10^{-4}$  Pa,衬底的除气温度为 725 °C,沉积过程中的衬底温度为 690 °C,沉积速率为 80 nm/s。

使用 XP-2 探针式台阶仪(Ambios Technology Inc)测量薄膜台阶及线粗糙度。台阶扫描面长度为 0.5 mm,线粗糙度扫描长度为 2 mm。

## 3 结果与讨论

### 3.1 衬底与薄膜的粗糙度

从前期实验结果发现,衬底粗糙度对制备台阶的影响较大,因此在镀膜前分别测试了三种抛光衬底的线粗糙度。线粗糙度的定义是:针尖在薄膜表面划过,取测试起始点纵坐标为基准线,曲线上的点围绕基准线波动,如图 7 所示。线粗糙度值计算公式为  $Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx$ ,其中  $y(x)$  是横坐标为  $x$  的点到基准线的距离, $l$  为线测试长度。

测试结果见图 8 和表 2。从表 2 数据可知,这三种衬底按平整度由好到差依次为单晶硅 ( $Ra = 5.01$  nm)、Mo 底衬 ( $Ra = 5.2$  nm)、石英衬底 ( $Ra = 9.06$  nm),粗糙度算数平均偏差均达到了国家标准 ( $< 10$  nm)。

nm)。

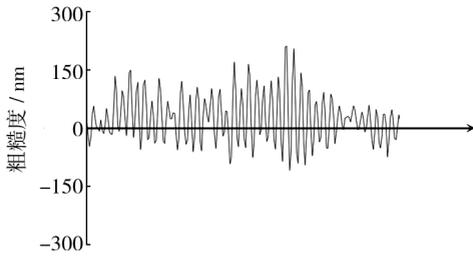
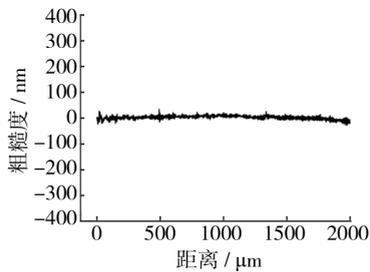
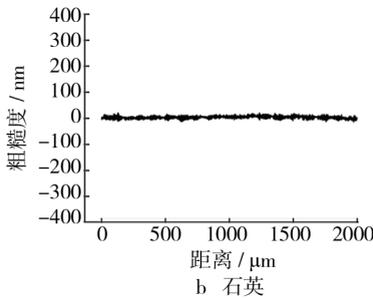


图7 线粗糙度图

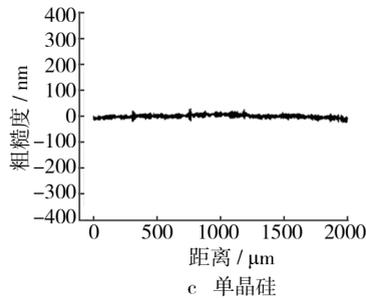
Fig.7 Chart of line roughness



a Mo



b 石英



c 单晶硅

图8 三种衬底的表面线粗糙度

Fig.8 Surface line roughness of the three substrate

表2 衬底表面线粗糙度

Tab.2 Surface line roughness of substrates nm

项目	Mo	石英	单晶 Si
Ra1	5.09	10.06	4.50
Ra2	5.53	6.28	5.52
Ra3	4.98	10.84	5.02
Ra 均值	5.20	9.06	5.01

从表3可以看出,3种衬底在镀膜之后,粗糙度均出现不同程度的增大。石英衬底上镀膜后的粗糙度比镀膜前增大较小,Mo和单晶硅衬底上镀膜后的粗糙度比镀膜前增大较多。单晶硅衬底上薄膜的表面粗糙度随膜厚的增加而增大,其他两种衬底上制备薄膜的粗

糙度与膜厚没有明显的对应关系。

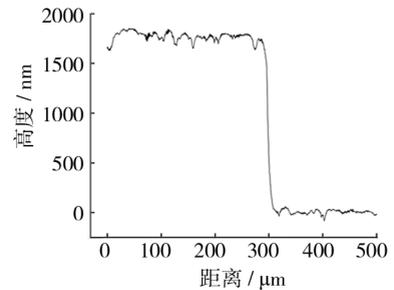
表3 不同衬底镀膜前后的线粗糙度

Tab.3 Line roughness of different substrates before and after coating

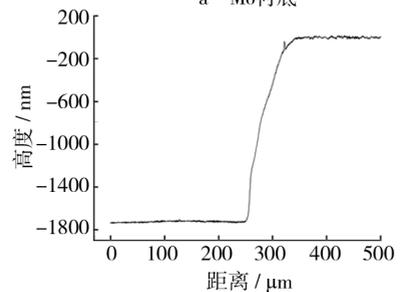
衬底	衬底 Ra 均值/nm	薄膜厚度/μm	薄膜 Ra 均值/nm
Mo	5.2	1	65.11
		3	77.64
		5	68.47
石英	9.06	1	34.06
		3	24.69
		5	28.76
单晶硅	5.01	1	59.4
		3	82.9

### 3.2 台阶的测量

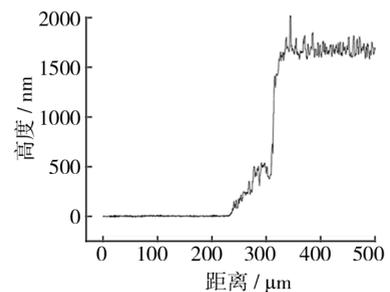
图9是在三种衬底上制备薄膜所做的台阶。可以看出,使用新型掩膜板之后,在轴线遮挡条边缘做出的台阶上下表面清晰可见,台阶坡度较陡。对比不同衬底的台阶发现,Mo衬底上制备薄膜形成的台阶上下表面均较为粗糙,台阶坡度最为陡峭。在对衬底进行加热除气和沉积的过程中,加热可能会引起Mo表面粗



a Mo衬底



b 石英衬底



c 单晶硅衬底

图9 不同衬底上制备薄膜的台阶

Fig.9 Steps of films prepared on different substrates

糙度发生变化,导致台阶上下表面的线粗糙度均较为粗糙。石英衬底上制备薄膜形成的台阶上下表面均较为平整,台阶坡度陡峭,为理想台阶。在单晶硅上制备薄膜所形成的台阶则表现为下表面非常平整,上表面较为粗糙,台阶坡度陡峭。在单晶硅上生长出来的薄膜粗糙度较差,有可能是由于 Ti 在加热沉积时与 Si 发

生反应,在界面处生成了硅化物<sup>[7-8]</sup>。

如图 10 所示,对比石英底上制备的台阶发现,由于衬底与薄膜均有较为平整的表面,并且台阶坡度陡峭,因此不同膜厚下的复现性良好。引入新型掩模板后,在薄膜的中间轴线位置做出了理想台阶,该位置的台阶反映了薄膜轴线位置的厚度。

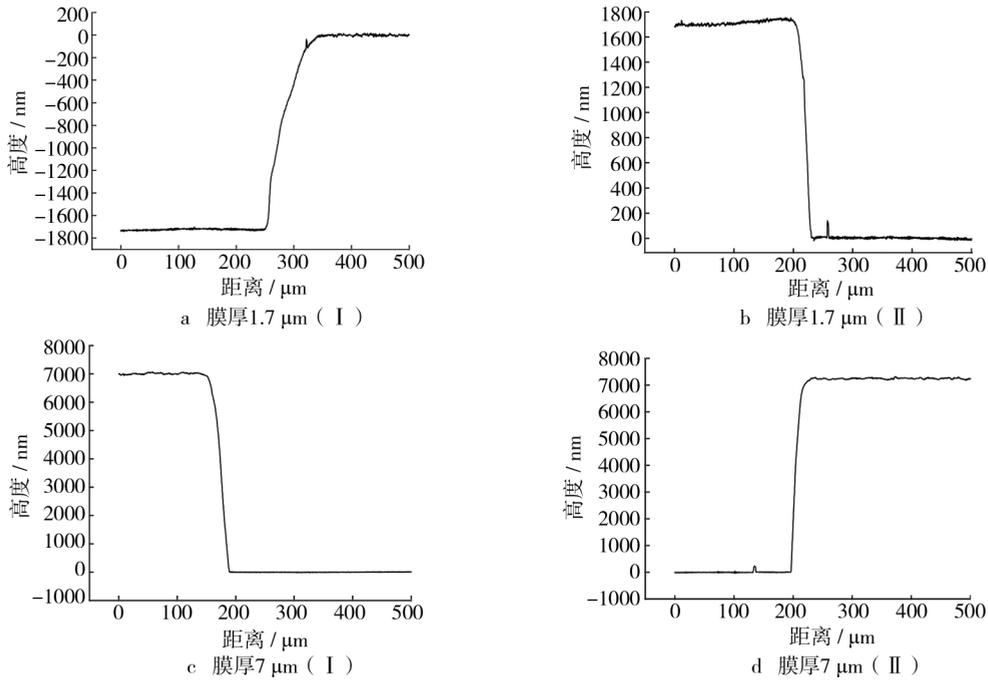


图 10 石英衬底上制备的理想台阶

Fig. 10 Ideal steps prepared on quartz substrates

在理想台阶上下表面分别作出两条水平线,这两条水平线的纵坐标差值就是薄膜的厚度,如图 11 所示。对于非理想台阶,可根据该方法,估算出薄膜的大致厚度。使用新型掩模板在 3 种不同衬底上制备的薄膜,通过台阶仪法测得的膜厚见表 4,表中每三行为同一炉次样品。电子枪蒸镀制备出来的薄膜,同炉同衬底的样品最大偏差均小于 3.5%,具有较好一致性和复现性。同一炉次在不同衬底上制得的薄膜厚度非常接近,说明衬底对薄膜厚度的影响不大。当膜厚增大

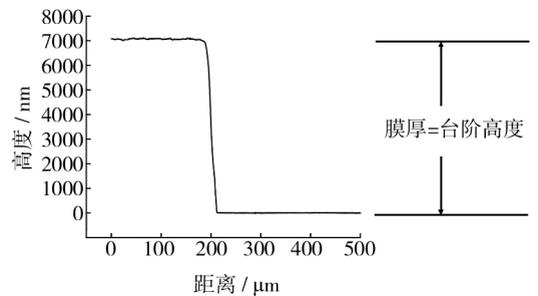


图 11 理想台阶膜厚的测定

Fig. 11 Thickness measurement of ideal step

表 4 不同衬底镀膜厚度

Tab. 4 Thickness of film on different substrate

Mo 衬底				石英衬底				硅衬底	
编号	膜厚/ $\mu\text{m}$	均值/ $\mu\text{m}$	最大偏差/%	编号	膜厚/ $\mu\text{m}$	均值/ $\mu\text{m}$	最大偏差/%	编号	膜厚/ $\mu\text{m}$
101	1.80			104	1.62			108	1.68
102	1.81	1.80	0.47	105	1.72	1.68	3.30		
103	1.80			106	1.70				
301	7.02			304	7.06			308	7.03
302	7.07	7.05	0.39	305	6.99	7.06	1.21		
303	7.05			306	7.15				
501	10.81			504	10.38			508	脱膜
502	10.70	10.84	1.29	505	脱膜				
503	11.00			506	脱膜				

到 10  $\mu\text{m}$  左右时,发现石英衬底和硅衬底均出现薄膜脱落的现象,原因是金属薄膜在高温制备后迅速冷却,由于膜层与衬底材料的线膨胀系数相差较大(1.3 节中有所讨论),剪切应力导致薄膜表面发生形变,从而使得薄膜从衬底上脱落。

## 4 结论

通过分析台阶法测定膜厚的工作中碰到的一些问题,采用设计的新型掩模板,在 Mo、石英、单晶硅三种抛光衬底上制备理想台阶。在薄膜中轴线附近做出的台阶,坡度陡峭,上下表面清晰。抛光 Mo 衬底上制得的薄膜厚度重复性最好;单晶硅衬底上制备的薄膜表面粗糙度较大;石英衬底上制备薄膜形成的台阶上下表面均较为平滑,最接近理想台阶。

## 参考文献

- [1] FREUND L B, SURESH S. 薄膜材料——应力、缺陷的形成和表面演化[M]. 卢磊等译. 北京:科学出版社,2006.  
FREUND L B, SURESH S. Thin Film Material—Formation and Surface Evolution of Stress and Defect [M]. Translated by LU Lei. Beijing: Science Press, 2006.
- [2] TANG Y, STANLEY K, et al. Design Consideration of Micro

Thin Film Solid-oxide Fuel Cells [J]. J Micromech Microeng, 2005, 15: S185—S192.

- [3] MINOR A M, MORRIS J W. Quantitative in situ Nanoindentation in an Electron Microscope [J]. Applied Physics Letters, 2001, 79(11): 1625—1627.
- [4] 王浩, 邹积岩. 薄膜厚度测量技术[J]. 微细加工技术, 1993, 11(1): 55—60.  
WANG Hao, ZOU Ji-yan. Thin Film Thickness Measurement Technology [J]. Fine Processing Technology, 1993, 11(1): 55—60.
- [5] 徐建, 陆敏, 朱丽娜, 等. 纳米薄膜的制备技术及其膜厚表征方法进展[J]. 现代仪器, 2012, 18(3): 11—15.  
XU Jian, LU Min, ZHU Li-na, et al. The Preparation Technology and Film Thickness Progress in the Characterization of Nanometer Thin Films [J]. Modern Instruments, 2012, 18(3): 11—15.
- [6] KUZMA M, WISZ G, et al. PLD of HgCdTe on Two Kinds of Si Substrate [J]. Appl Surf Sci, 1999, 138: 465—470.
- [7] KAREN H, ROBERT S. Amorphous Ti-Si Alloy Formed by Interdiffusion of Amorphous Si and Crystalline Ti Multilayers [J]. J Appl Phys, 1987, 61(4): 1359—1364.
- [8] 邓宗武, 朱永法, 曹立礼, 等. Ti/Si(100)体系界面扩散反应动力学研究[J]. 真空科学与技术, 1994, 14(3): 200—205.  
DENG Zong-wu, ZHU Yong-fa, CAO Li-li, et al. Study of Reaction Kinetics of Ti/Si(100) System Interface Diffuse [J]. Vacuum Science and Technology, 1994, 14(3): 200—205.

## 欢迎订阅《表面技术》杂志

《表面技术》杂志由中国兵器工业第五九研究所、中国兵工学会防腐包装分会和兵器工业防腐包装情报网主办,创刊于1972年,是全面介绍金属和非金属表面处理技术的中高级专业技术刊物。

本刊为全国中文核心期刊、中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊)、中国科学引文数据库来源期刊(CSCD)、中国期刊全文数据库全文收录期刊、《中国学术期刊(光盘版)》入编期刊、RCCSE中国核心学术期刊、中国期刊网全文收录期刊等,并被美国《Chemical Abstracts》、《剑桥科学文摘:材料信息》(CSA:MI)收录。主要报道:材料腐蚀,电镀、化学转化、薄膜、涂料涂装和其它防护技术,相关测试分析,三废治理及环保技术等方面的内容。

《表面技术》杂志辟有研究与探索、应用技术、综述·专论、涂料与涂装、标准及检测等栏目,并不定期对读者关注的热点问题开设专栏。

本刊为双月刊,逢双月10日出版。定价36.00元/期,全年定价216.00元。欢迎广大读者订阅。

连续出版物号: ISSN 1001-3660  
CN 50-1083/TG

订阅处:本编辑部或全国各地邮局 邮发代号:78-31

地址:重庆市九龙坡区石桥铺渝州路33号《表面技术》编辑部(400039)

电话:023-68792193

传真:023-68792396

网址:www.surface-techj.com

E-mail:wjqkbm@163.com