

文章编号:1000-582X(2007)06-0035-04

一种测量纳米薄膜厚度的新方法

喻江涛^a,李明伟^{a,b},王晓丁^a,程 旻^a

(重庆大学 a. 动力工程学院;b. “985 工程”二期建设“生物功能信息分析与仪器研究中心”,重庆 400030)

摘要:提出了一种量测纳米薄膜厚度的方法,即根据纳米薄膜与其基底间存在的力学性质上的差异,选用合适的刻划工具,通过对薄膜直接进行刻划,产生划透薄膜且不影响基底的划痕,再运用原子力显微镜扫描,得到划痕区域的微观形貌,由此计算出纳米薄膜的厚度。用该方法对 TiO₂ 纳米薄膜进行测量,得到薄膜的平均厚度为 71.6 nm,与相关文献报道的用其它方法测得的薄膜厚度值较吻合。作为测量纳米薄膜厚度的又一方法,此法具有适用范围广,厚度图像直观,操作和计算均较为简单,精度较高的特点。

关键词:纳米薄膜厚度;原子力显微镜;划痕处理;测量

中图分类号:O484.5

文献标志码:A

纳米薄膜,由于其独特的物理特性和化学特性及易于制作成宏观的纳米材料器件,正成为纳米学研究中的热点,某些方面已投入社会应用并大大推动了人类科学技术的发展,如利用纳米磁性薄膜的巨磁电阻效应而开发的纳米结构器件于 1997 年在美国问世后^[1],即将磁存储,磁记忆和计算机读写磁头等技术向前推进了一大步。目前,利用巨磁电阻效应而生产的读出磁头年均产值已逾 100 亿美元。而薄膜的厚度直接影响着其使用特性,几乎所有的薄膜性质都与膜厚有关,如上述巨磁电阻效应只有当薄膜厚度在某一范围内时才会出现^[1]。又如目前研究热点之一的 TiO₂ 纳米薄膜,其也是在某一厚度附近有最佳的光催化活性^[2-5]。故对于纳米薄膜而言,其膜厚的测定和控制非常重要。

传统测量薄膜厚度的方法有:称重法、电学方法、光学方法和用台阶仪测厚的方法等。称重法中,要用块体材料密度代替膜密度才能最终计算出膜厚值,这对于膜、块体密度相差较大的材料而言,所得膜厚与实际情况比较显然有较大误差。电学方法中,由于要用块体材料电阻率代替膜电阻率,故同理使其应用范围也颇受限。光学方法中,现在较多使用的是椭圆偏振法,但在测量透明度不高的薄膜时,其测试方法和所需设备均较为复杂,如可能要用多次选择入射角法及进

行合适的迭代等^[6-7]。台阶仪测厚法是测量纳米薄膜厚度的较先进的方法,其测量精度高,厚度图像可直接观察到,但对所测膜样品要求高,如:有机薄膜的测试^[8]。需经过复杂的工序形成符合要求的台阶才能测量。无机薄膜的测试,形成所要求的台阶,其工作也相当繁琐^[9]。通过划痕处理结合原子力显微镜测试纳米薄膜厚度,从目前笔者所掌握的资料来看,未见有报道;笔者在研究 Sol-gel 法制作的 TiO₂ 纳米薄膜时,尝试用此法量测出了膜的厚度,从而为纳米薄膜厚度的测试提供了又一较为实用的方法。

1 膜厚测试原理

基本原理是根据纳米薄膜与其所附基底在力学性质上存在的差异,先在膜片上刻下划透薄膜而又不会在基底上产生塑性变形的微小痕迹,再利用原子力显微镜可以探测纳米级三维微观形貌的特点,通过测量划痕区域的微观形貌而直接测量出薄膜的厚度。其中,划痕的产生是测量的前提和关键。

1.1 划痕产生条件

1.1.1 划痕产生过程的应力分析

以具有一定角度的锥体作压头刻划金属材料为例,其刻划过程中的应力分析如下:

收稿日期:2007-01-20。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(5067113);教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-05-0761)。

作者简介:喻江涛(1970-),男,重庆大学工程师,博士研究生,主要从事工程热力学应用方面的研究。李明伟,男,教授,博士生导师(Tel)023-65415008;(E-mail) mwlizao@yahoo.com。

当样品表面受到压头施加的垂直压力后,表面会发生形变,压头将压入样品,设压入深度为 h_0 ,如图1所示;当进行刻划时除垂直压力(P_v)外,还对压头施加一水平侧压力(P_h),此时锥体受有 P_h 和 P_v 合力 P ,合力 P 与锥体表面的法线成 β 角。若水平侧压力增加到大于摩擦角时,由于克服了摩擦阻力,则圆锥体开始沿表面 OK 滑动升起。圆锥体升起之后,它和金属的接触面减小,由 P 所引起的单位面积上的压力(即应力)增大,在侧向产生挤压使金属发生形变,该形变分如下3种情况:1)当施加荷载所致应力小于材料屈服强度 σ_s 时,材料会发生一定的弹性变形,即压头会在材料表面产生一压痕,但如撤去压头,此压痕即会消失;2)当荷载逐渐加大到所产生的应力大于材料的屈服强度时,材料表面则会产生塑性变形,即使此时撤去压头,材料表面也会因变形而留下一定的压痕;3)当所致应力达到被测材料断裂强度 σ_k 时,金属将产生形变硬化效应,即开始由剪切面出现切断式破坏。此时,将在金属表面形成深度为 h ,宽度为 b 的刻痕。因此,只有当外力所致应力大于材料本身的断裂强度 σ_k 时,压头才会在材料表面产生划痕。

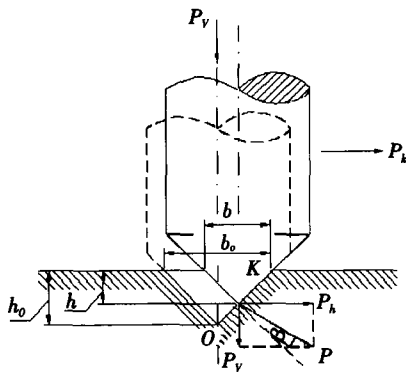


图1 划痕过程示意图

1.1.2 划痕产生条件

由上述分析知,对于膜及基底而言,如其断裂强度各自为 σ_{k1} 和 σ_{k2} ,及屈服强度各自为 σ_{s1} 和 σ_{s2} ,且有 σ_{k1} 远小于 σ_{k2} 及 σ_{s2} ,则从理论上,总可以选取到某个适当的压力 P ,其所产生的应力 σ ,满足 $\sigma_{k1} < \sigma < \sigma_{s2}$,则在此力作用下,既可在薄膜上产生划痕深度等于膜厚的痕迹又不会使基底产生塑性变形性质的划痕和压痕。

1.2 原子力显微镜的基本原理

以日本精工、型号为SPI3800N的产品为例,其基本工作原理如下。首先由半导体激光器发出的一束激光经光学透镜进行准直聚焦后,照射到微探针背面;微探针与微悬臂一般做成一体,位于微悬臂的尖端。探针正面是包裹的数量不等的原子,背面是用于反射激光光束的光滑镜面,汇聚到微悬臂探针背面的激光光束经反射后最终照射到四象限光敏检测器上,扫描平台

载着样品作周期性的扫描运动,使微探针一行一行相对扫过样品表面,由于微探针上的原子与被探测样品表面的原子间存在相互作用力,此力会随它们之间的距离不同而变化,而使与微探针相连的对力极为敏感的微悬臂随之发生弹性变形,并带动其上的探针位置变化,使探针背面的光滑镜面也随之偏移。这样,射到其上的激光会因人射角及入射点的不同而使反射光路发生变化,因此,使反射到光敏检测器上的激光光斑位置发生移动,光敏检测器再将光斑位移信号转换成电信号,经放大处理后即得到图像信号。其原理示意图如图2。

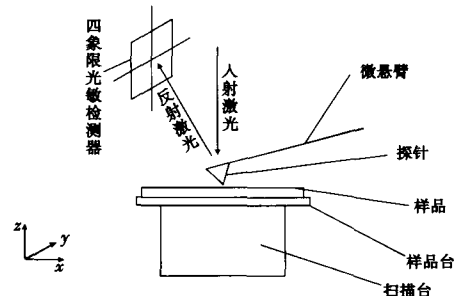


图2 原子力显微镜工作原理示意图

1.3 膜厚度的测试原理

由此可见,原子力显微镜所得检测面的微观形貌是通过微悬臂间接地感受和放大原子之间的作用力的变化,并将其转换为光电信号而得出,所以所得薄膜厚度数据不受膜电学特性、光学特性等的影响,更能真实反映膜的厚度。但是,如直接探测膜表面,只能得到膜表面的微观形貌,而无法得知膜的厚度。而据上述划痕产生条件,膜与基底材料满足一定力学条件时,理论上总可以选择一适当刻划力,使得可以划透膜而又不会在基底上留下划痕或压痕(实验中,可采用符合要求的不同大小的力进行多次刻划,如所得多个划痕其微观形貌差别极小,则可判定划痕已穿透薄膜)。因此,笔者先对膜进行刻划处理,然后扫描其特殊区域——划痕处的形貌,再通过比较划痕与邻近区域平整处薄膜形貌的差别,然后运用原子力显微镜的表面分析软件,从形貌图中量测出高度差数据并计算出薄膜的厚度。

2 实验及结果

2.1 测试步骤

初步实验表明,在具体的量测过程中,以下步骤较为重要:

1) 确定薄膜的断裂强度与基底的断裂强度和屈服强度

了解薄膜的断裂强度与基底的断裂强度和屈服强度,比较其大小,以从理论上判断此法是否适用,即是否存在一定的刻划力,使在其作用下,保证既能划透薄

膜而又不会损伤基底,从而保证测量厚度数值的准确。

2) 选择刻划工具

刻划工具在能产生划痕的前提下,应尽量细小,因为一般研究用的原子力显微镜,其最大扫描范围为几到几十微米,如用刀片刻划时,刃口过宽,划痕宽度即易超过此范围,导致扫描时难以确认划痕,故在能划透膜的前提下,刃口尽量窄,以使划痕够窄而便于测量。

3) 痕迹刻划

刻划力度也要适当,在能划透膜的前提下,以使膜基底的弹性变形尽量小为宜,否则,变形太大,可能导致膜与基底产生剥离,增加扫描困难,影响测量精度。

4) 光学显微镜定位

因为划痕通常为微米量级,在常规的光学显微镜下可见,故获得划痕位置的光学图像是可行的,但要在毫米量级的样品中清晰显示微米量级的区域,仍是比较费时的。故笔者采用的是分步定位法,即样品放置于扫描台上后,先在不安装探针的情况下进行粗定位。这样,定位时既不用担心损坏探针,又空出了宽裕的调节操作空间,从而可较方便快捷地调节样品的位置,大大节省定位时间;

5) 扫描探针定位

待光学显微镜下清晰可见划痕后,即可安装探针。前已述及,一般情况下,扫描探针和微悬臂是制作成一体的,探针位于微悬臂的尖端部分,由于探针图像在光学显微镜下,与微悬臂是重合的,故看不见,而微悬臂是可见的,故只要通过螺旋测微仪调节移动样品的位置,使微悬臂尖端位于划痕区域,这样即可保证探针扫描范围在要求内。为使微观形貌图中划痕能得以确认及所得厚度数值更为准确,可将划痕区域包括划痕边缘附近形貌均扫描出来。笔者在实验中觉得一般可扫描三幅图,即有划痕左边缘,划痕区域,划痕右边缘微观形貌图便可。

6) 扫描范围及速度的设定

扫描范围可设定为允许的最大范围,扫描速度按常规值即可,如扫描范围为 20 μm × 20 μm,则扫描速度可设为 2 s/行;

2.2 实验结果

以下为 TiO₂ 纳米薄膜厚度的量测:膜基底为普通玻片,薄膜为溶胶凝胶法浸渍提拉而成。查资料得,玻璃为全弹性材料,其 σ_{k2} 为 49 MPa^[10],TiO₂ 薄膜表面显微硬度为 370(HV_{0.2})^[11],可推知其断裂强度 σ_{k1} 为

37 MPa^[12],满足 $\sigma_{k1} < \sigma < \sigma_{k2}$,故可用此法测膜厚;刻划工具为刃口是数微米宽的刀具(福达刀片公司),原子力显微镜型号为日本精工 SPI3800N(SPA400)。

2.2.1 划痕区域微观形貌图

图 3 即为刻划处理后的划痕区域微观形貌图。图 3(a) - (c) 各为划痕左边缘,划痕区域及划痕右边缘形貌图;图中深色区域为划痕区,浅色区域为膜未刻划区;由图中可见,此划痕区宽约 7 μm,划痕对周边薄膜并未造成大的挤压或破坏;划痕边界清晰可见。

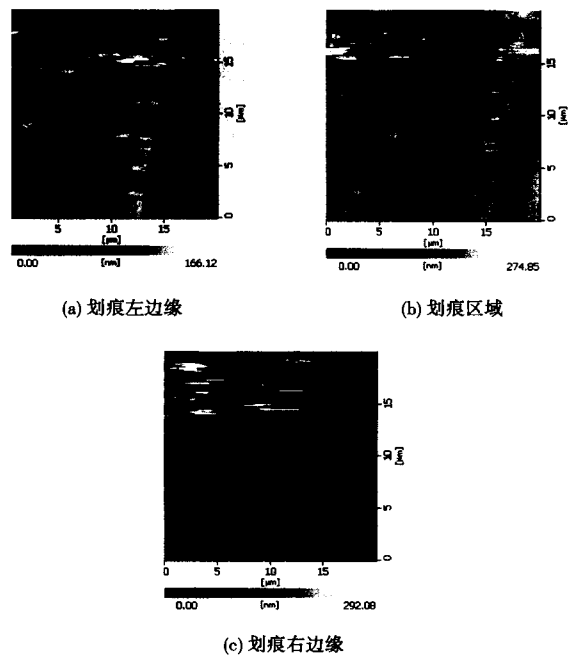


图 3 划痕法所得 AFM 图

2.2.2 薄膜的厚度

图 4 上部为样品表面的微观形貌图,图中横穿划痕区域的直线 I—I 为厚度量测线;图 4 下部为此量测线处样品的剖面图,其中,浅色区域为膜未刻划区(平整区),深色区域为划痕区;如图中所示,在量测线上的膜与划痕部分均各选 5 点,其中, A, B, C, D, E 为膜上的量测点; A₁, B₁, C₁, D₁, E₁ 为划痕上的量测点;各点坐标高度可通过 AFM 分析软件得到;分别用 H_A, H_B, H_C, H_D, H_E, H_{A1}, H_{B1}, H_{C1}, H_{D1}, H_{E1} 表示,数值如表 1 所示;以膜上 5 点坐标高度平均值作为膜表面高度,划痕上 5 点坐标高度平均值作为基底表面高度,两者之差即是所测区域膜的厚度数值,由表一可知,此区域膜的厚度为 71.6 nm。文献表明,同样条件下所得薄膜,用椭圆偏振仪测得的膜厚度约为 73 nm^[2]。

表 1 量测点高度值

	H _A	H _B	H _C	H _D	H _E	H _{A1}	H _{B1}	H _{C1}	H _{D1}	H _{E1}
各点高度值/nm	78.5	86.3	79.7	82.6	79.8	8	4.7	7.5	16.4	12.3
平均值/nm						81.4				
膜厚度/nm						81.4 - 9.8 = 71.6				

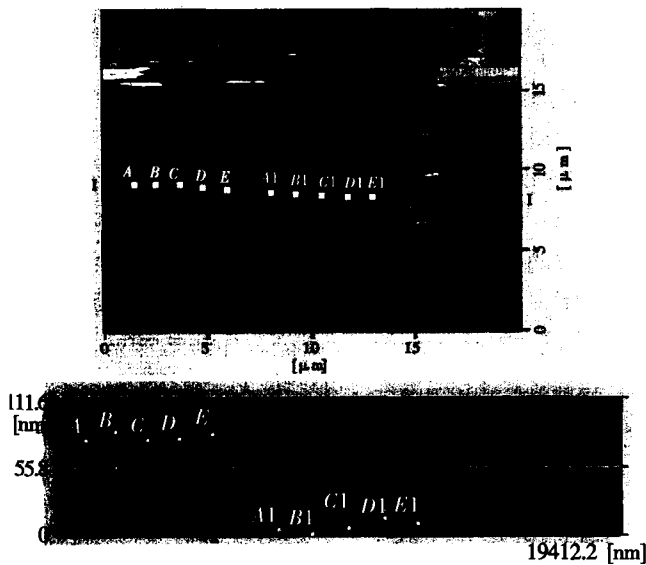


图4 测算膜厚度 AFM 图

3 误差分析

所得划痕的形貌直接影响测量结果,故刻划工具尖端的微观不平度对测量精度有较大影响,其越平整,则所得测量结果精度越高。

量测点的数量与位置对测量结果的精度也有较大影响,一般而言,所取量测点的数量越多,分布越均匀,所得结果精度越高,但相应计算工作量也会有所增加。

此外,薄膜基底本身的不平度,原子力显微镜探针的大小,薄膜表面的粗糙度等对测量精度也有一定影响。

4 结论

1) 该方法是基于薄膜与基底存在力学性质的差异并结合原子力显微镜来测量纳米薄膜的厚度,故其适合测量物质范围广,几乎不受薄膜本身物理、电学、光学等其它特性的限制。

2) 数据处理与计算极其简单,薄膜厚度通过原子力显微镜图像分析软件和简单计算即可得到。

3) 该方法的测量精度主要取决于:刻划工具尖端的微观不平度,选取量测点的数量及分布,原子力显微镜探针的大小,薄膜基底本身的不平度,薄膜表面的粗糙度等。

4) 此法也有一些不足之处,如刻划会对薄膜造成一定程度的损伤;不同性质的薄膜测厚需要选取相应的划痕工具等;此外,在判定划痕是否穿透薄膜方面,还有待进一步寻求更为简便和快速的方法。

参考文献:

- [1] 陈光华,邓金祥. 纳米薄膜技术与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2004:13.
- [2] 高濂,郑珊,张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2002:161-162.
- [3] 张兆敏,李斌. 溶胶液浓度和镀膜层数对 TiO₂ 薄膜光催化活性的影响[J]. 华东师范大学学报,2001,1:66-70.
- [4] 崔斌,韩欢牛. Fe₂O₃ 掺杂 TiO₂ 薄膜对甲基紫溶液光催化降解[J]. 应用化学,2001,18(12):958-961.
- [5] 姜妍彦,钟萍. 玻璃表面 TiO₂ 薄膜对附着油酸的光催化分解[J]. 大连轻工业学报,1999,18(1):6-10.
- [6] 缪建伟,崔明启. 纳米厚度非透明介质薄膜的测量[J]. 光学精密工程,1994,2(1):21-25.
- [7] 李俊秋,莫党. 椭圆偏振光谱数据处理的分段多项式法[J]. 中山大学学报,1998,37(6):35-39.
- [8] 王从香. 薄膜混合电路中有机薄膜厚度的快速测定[J]. 电子工艺技术,2004,25(3):112-114.
- [9] 王凤翔,谭春雨,刘继田,等. 几种金属薄膜密度的测量[J]. 山东大学学报,1998,33(4):388-392.
- [10] 任强,李君甲,稽鹰. 绿色硅酸盐材料与清洁生产[M]. 北京:化学工业出版社,2004:50-51.
- [11] 唐光昕,张人信,颜永年,等. 复合氧化法制备多孔二氧化钛梯度薄膜[J]. 稀有金属,2004,28(4):790-793.
- [12] 韩德伟. 金属硬度检测技术手册[M]. 武汉:中南大学出版社,2003:53-54,175-176.

Method of Measuring the Thickness of Nano-scale Thin Film

YU Jiang-tao^a, LI Ming-wei^{a,b}, WANG Xiao-ding^a, CHENG Ming^a

(a. College of Power Engineering; b. Research Center of Biological Function Information and Instruments of Chongqing University Supported by Second-Term National 985 Project, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: A method is proposed to measure the thickness of nano-scale thin film. Based on the differences about mechanical property between the film and the base, a required scratching will be obtained with the proper tool scratching the film directly, which is through the film touching the base and without any effects to the surface of the base. Scanning the scratching area by using atomic force microscope, some data will be obtained and the average thickness of nano-scale thin film can be calculated in the scratching area. The thickness of the TiO₂ nano-scale thin film was measured by this method, the experiment result showed that the average thickness of the film is 71.6 nm, which is consistent with the reported result of the reference. This method has high measuring precision, wider application area, more intuitive images, simpler calculation and operation.

Key words: the thickness of nano-scale thin film; atomic force microscope; scratching; measure

(编辑 张小强)