

自支撑薄膜制备的研究进展*

高凤菊,郑瑞廷,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,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 能否成功制备自支撑薄膜不仅制约着激光和核物理研究的发展,而且限制了原子核化学试验的开展。自支撑薄膜的制备方法与普通薄膜的制备方法有很大的区别,经过近 50 年的发展,已经形成了一系列独特的制备方案。在成膜方面,其研究热点集中在如何降低薄膜内应力和提高材料的利用率上;同时各种可溶性衬底和脱膜剂对自支撑膜的质量有很大的影响,需要根据膜材料进行选择。总结了常见的衬底和脱膜剂及其特点,并介绍了常用的脱膜方法——漂浮法。指出自支撑薄膜制备所面临的问题主要是进一步降低膜的粗糙度,制备低应力的自支撑多层膜。

关键词 薄膜 自支撑 脱膜剂

中图分类号:O484.1 文献标识码:A

Research Progress in Preparation of Self-supporting Thin Film

GAO Fengju, ZHENG Ruiting, CHEN G 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)

Abstract The development of laser physics, nuclear physics and chemical nuclear experiment is restricted by the preparation of self-supporting film. The preparation of self-supporting film is different from normal film. A series of methods has been formed in the past fifty years. Reducing the internal stresses and saving the material are important to the deposition of self-supporting film. Because the substrates and parting agents play important roles in preparation of self-supporting film, the proper one must be chosen according to the characteristic of films. This paper systematically summarizes the features of the familiar substrates and parting agents. The major method of releasing the film is the floating method. The problems in preparing self-supporting films are focused on reducing the roughness of the film and making multilayer in low stress.

Key words thin film, self-supporting, parting agent

所谓自支撑薄膜是相对于有支撑薄膜而言,是指在使用过程中无载体支撑的薄膜,厚度范围覆盖几十纳米到几十微米。在大量的科学研究中,尤其是在低能核物理、激光核物理、原子核化学试验中都需要自支撑薄膜作为靶膜、剥离膜或 X 射线过滤器等。因此自支撑薄膜的制备成为这些实验成功与否的关键问题之一,是核科学技术、材料科学与物理学的研究热点。自 1974 年国际核靶发展学会成立以来,在每年的学术会议报告中都有大量关于自支撑薄膜制备的论文发表,另外在《Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A》等国际刊物上每年也有大量相关的论文发表。在国内,中科院兰州近物所、同济大学和中国工程物理研究院等单位在核靶的制备方面也取得了一些成果,成功制备了 Al、B、Mg、C 等自支撑膜。

自支撑薄膜除自支撑这一要求外,还要求无缺陷、均匀、平坦、纯净、大面积、低应力等,其制备方法与有支撑薄膜相比存在更多的技术难点。由于薄膜制备过程中一般有较大的内应力,在脱膜过程中极易破裂、卷曲和起包,因此制备性能优良的自支

撑薄膜是一项技术性很强的工作,制备过程中涉及到诸多技术细节。在国内外同行的长期努力下,开发出了一系列不同的成膜、脱膜技术,对于进一步开展自支撑薄膜方面的研究具有重要的借鉴意义。本文将从薄膜成膜和脱膜两方面详细介绍自支撑薄膜的制备方法,并对目前所面临的问题进行探讨。

1 自支撑薄膜的成膜

自支撑薄膜的成膜方式与普通薄膜相似,但是需要脱膜处理,而且经常要制备昂贵的同位素薄膜,因此如何降低薄膜的内应力、提高原材料的利用率是自支撑薄膜制备要考虑的首要因素。成膜的具体方法及特点如表 1 所示。

2 可溶性衬底及脱膜剂的选择

自支撑薄膜的制备通常是在一些特殊的衬底上先合成薄膜,然后将衬底去除,得到所需的自支撑薄膜。目前获得自支撑薄膜的方法主要有两种:一种是在可溶性衬底表面沉积薄膜,然

*国家自然科学基金(10576003)

高凤菊:女,1979 年生,博士研究生,主要从事薄膜材料研究
者,男,1973 年生,副研究员,主要从事薄膜材料和纳米材料研究

Tel:010-62207077 E-mail:fjgao1979@126.com 郑瑞廷:通讯作
E-mail:rtzheng@bnu.edu.cn

后将其溶解;另一种是采用脱膜剂,沉积薄膜后将脱膜剂溶解得到自支撑薄膜。

表1 常见的自支撑薄膜成膜方法及其特点

Table 1 Common methods of depositing self-supporting films and their feature

成膜方法	特点
真空蒸镀	真空蒸镀是目前应用最广泛的方法之一,由于沉积到基片上的粒子能量较低,因此内应力较小。
电子束蒸镀法	可以沉积熔点高的材料,蒸镀产额高,是最有影响力的制核靶方法之一 ^[1] 。
激光等离子体烧蚀	被应用于C同位素薄膜的制备,制备出的样品具有优良的耐辐射性,但是相比之下由于该方法设备昂贵 ^[2] 而使其应用受到限制。
碳弧法	主要用于制备碳剥离膜 ^[3] 。
磁控溅射	在制备的薄膜中通常有较高的应力,应力大小与制备条件密切相关。
重离子束溅射	由于其溅射产额高达60%~70%而成为最有影响力的制核靶方法之一。但是由于重离子的高能量导致靶材料温度在500~1000,从而造成靶材料支撑物对薄膜的污染。适用于自支撑类金刚石C膜的制备,使用这种方法制备的自支撑C薄膜耐辐射性强,在重离子串列加速器(Heavy-ion tandem accelerators)与飞秒分光计(Time-of-flight spectrometers)等领域中得到广泛应用 ^[4] 。
直流辉光放电溅射	主要用于制备碳剥离膜 ^[3] 。
滚轧法	滚轧可以直接得到自支撑膜,节省靶材料,靶的机械强度高,是制备厚度大于1mg/cm ² 的金属靶的有效方法 ^[5,6] 。
静电振动法	静电振动法是1997年提出的一种制靶新技术 ^[7] ,其特点是常温沉积,设备简单。国内已经使用这种方法制备了20多种自支撑和有支撑薄膜 ^[8] 。

早期主要采用的方法是在可溶性衬底上沉积薄膜,然后将其溶解。可溶性的衬底包括Cu箔、Al箔、NaCl抛光片、玻璃或者单晶硅基片以及某些有机薄膜,如火棉胶等。这些衬底可以溶于某些特定的溶液,如Cu箔可以溶于三氯醋酸铵溶液,Al箔可以溶于NaOH溶液,NaCl溶于水,玻璃和单晶硅基片溶于HF酸,而有机薄膜可以溶于丙酮等有机溶剂。但是这些可溶性衬底都存在某种程度的缺陷。在实际应用中Cu箔和Al箔会造成金属扩散而使得制备的薄膜不纯净,在573K蒸镀Cr膜时发现,其中含有1.6wt%的铜^[9];NaCl抛光片容易潮解,造成薄膜起鼓;HF酸在溶解玻璃或者单晶硅基片的过程中会造成薄膜的溶解;而有机衬底在溶解过程中,由于液体与气体的界面张力会造成薄膜破裂。

目前常用的另一种制备技术是在固体抛光表面(如抛光硅片或玻璃片)涂覆或生长脱膜剂后,沉积薄膜,最后将脱膜剂溶解得到自支撑薄膜。采用这种方法得到的自支撑薄膜具有表面平坦、内应力低等优点。

常用的溶于水的脱膜剂有NaCl、CsI₂、BaCl₂、甜菜碱等(见表2),脱膜剂的使用取决于靶材料和制备方法,需要考虑脱膜

剂的热稳定性、热膨胀系数、晶体结构、溶解速度以及化学性质,一般情况下应选用与靶物质结构相同、溶解速度适中的脱膜剂,这样才可以制备出均匀且低内应力的薄膜。

表2 自支撑薄膜制备过程中常用的脱膜剂及其相对应的溶剂

Table 2 Common parting agents and its solvents

名称	化学式	熔点	沸点	溶解度/(g/100ml)		其它溶剂
				冷水	热水	
氯化钡	BaCl ₂	925	1520	37.5	59	-
氯化钾	KCl	776	500	34.7	56.7	甘油、乙醚
氯化钠	NaCl	801	1413	35.7	39.12	甘油
氯化镍	NiCl ₂	1001	973	64.2	87.6	酒精、氨水
氯化锌	ZnCl ₂	283	732	432	615	酒精、易溶于乙醚
碘化钡	BaI ₂	740	-	170	-	酒精
碘化铯	CsI ₂	621	1280	44	160	酒精
碘化钾	KI	686	1330	127.5	208	酒精、氨水、丙酮
碘化钠	NaI	651	1304	184	302	酒精、丙酮、甘油
丙氨酸	C ₃ H ₇ NO ₂	295	258	极易溶	极易溶	酒精
甜菜碱	C ₅ H ₁₁ NO ₂	241	-	极易溶	极易溶	酒精
Formvar	C ₅ H ₈ O ₂	110	-	不溶	不溶	氯仿、甲苯
右旋糖	CH ₂ OHCHCHOH ₄ O	150	-	溶	极易溶	酒精、丙酮
乙酰胺	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ NH ₂	-	-	不溶	不溶	己烷
蔗糖	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	185	-	溶	极易溶	酒精
火棉胶	C ₁₂ H ₁₆ O ₆ (NO ₃) ₄	100	-	不溶	不溶	丙酮、醋酸异戊脂

金属卤化物在干燥过程中容易再结晶,使粗糙度增大,因此可以通过在基片表面蒸镀金属卤化物脱膜层^[2,10~12](厚度在100~150nm)降低粗糙度。用这种方法制备的Al膜的平均粗糙度可以达到5.3nm^[13]。甜菜碱在水中的溶解度很大,因此得到广泛应用,尤其在C膜的制备过程中^[3,14~19],但是以甜菜碱为脱膜剂平整度不理想^[20]。除了表2中所列的脱膜剂以外,经常用到的脱膜剂还有清洁剂,如Tergitol^[21]、肥皂水^[22]、油酸钾^[16,23,24]等。

3 脱膜技术的进展

把薄膜从基片上解离下来最常用的方法是飘浮法(Floating procedure)。早期的操作方法是在盛有水(或有机溶剂)的水槽中将镀有薄膜的基片倾斜,并通过增加倾斜角度,使基片缓慢下降进入溶液中,脱膜剂溶解,薄膜漂浮在水面上。但是这种方法的可控性差些,很难精确控制基片倾斜的角度和脱膜剂的解离速度等。

Anna Stolarz等^[14]在制备自支撑C膜时设计了一种更为可靠的装置(图1)。在空的水槽中将镀有薄膜的基片倾斜放置(基片与平面夹角30°),通过分液漏斗将水在一定流速下注入水槽中,脱膜剂溶解后,薄膜漂浮在液面上。为了使粘附在薄膜上的脱膜剂残留物全部溶解,要求薄膜要漂浮足够的时间^[12]。

对于一些厚度很小的薄膜(如厚度小于100nm),覆盖火棉胶可以加强薄膜的强度^[25],有助于顺利脱膜,但同时也带来了安全去除火棉胶的问题。目前比较可行的方法是用氧等离子体辉光放电来去除火棉胶层,这种方法快、对薄膜损害小,适用于多种金属自支撑薄膜的制备^[26]。对于活泼金属(例如Ca)不能

在水中解离,通常采用的方法是在手套箱中使其自动脱落^[29]。还有一些要求不高的薄膜可以用刀片将其刮下^[28]。

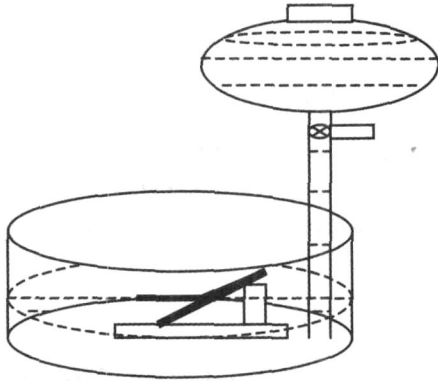


图1 溶解膜装置结构示意图

Fig.1 Sketch map of the device for parting

4 目前面临的问题及展望

虽然在自支撑薄膜的合成方面已经形成了多种比较成熟的制备技术,得到了数十种不同的自支撑薄膜。但是自支撑薄膜还面临着以下问题亟待解决:

(1) 自支撑薄膜的粗糙度制约着其在惯性约束聚变 ICF 实验和光学实验中的应用,而这方面的研究还很少,如何制备低粗糙度的自支撑薄膜是国内外同行共同面对的问题。因为自支撑膜会复制衬底或者脱膜剂的表面形态,所以影响自支撑薄膜表面粗糙度的主要因素是衬底和脱膜剂的表面形态。最常用的可溶性基片 Cu 箔和 NaCl 抛光片受抛光技术的限制,粗糙度较大;卤化物(例如 NaCl 和 CsI₂)和易溶于水的有机物(例如油酸钾和甜菜碱)在作为脱膜剂时会结晶,使后继沉积的自支撑薄膜粗糙度很高(平均粗糙度 R_a 高于 100nm);有机物脱膜剂虽然可以获得平坦的表面但由于其在有机溶剂中的溶解度相对较低,制得的膜很难解离下来。因此寻找表面平整、硬度适当、容易去除的脱膜剂是解决这一问题的关键。

(2) 目前制备的自支撑膜大多是单层自支撑薄膜或双层自支撑薄膜,内应力相对较低,但是对于多层自支撑薄膜(多至几百层),由于层与层之间的晶格失配、热膨胀系数的不同以及一些界面缺陷的存在使其内应力很高,极易出现裂纹和起皱褶,而自支撑膜没有支撑物,相对于普通薄膜需要更低的内应力,否则不仅成膜的质量有问题,而且会导致脱膜过程的失败。因此,研究薄膜内应力的成因,探索低内应力薄膜的制备方法和制备条件是进一步研发的重要内容。

(3) 一些实验中需要用到厚度在微米以下的很薄的自支撑膜,而薄的膜在很小内应力作用下就会卷曲,因此需要将其固定在靶框上。在薄膜脱膜后,如何把薄膜从液面上转移到靶框上,并使其像镜面一样平整,还是一个有待解决的工艺性问题,而且由于空气的流动,大面积的无支撑膜在移动过程中很容易破裂,设计方便简捷、用于存储和移动的真空装置是解决这一问题的有效途径。

参考文献

1 Thomas G E, Greene J P. Description of the argonne national laboratory target making facility [J]. Nuclear Instruments

and Methods in Physics Research Section A, 1995, 362: 201

2 Liechtenstein V Kh, 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]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 1997, 397: 140

3 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: 368

4 Folger H, Hartmann W, Heberger F P, et al. Development of ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb and ²⁰⁹Bi target wheels in the synthesis of ¹⁰⁷Ns, ¹⁰⁸Hs and ¹⁰⁹Mt [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 1993, 334: 69

5 许国基,杜英辉,王瑞兰. 靶制备技术研究[J]. 原子能科学技术, 2002, 36: 399

6 许国基. 同位素铁靶制备技术[J]. 原子能科学技术, 2002, 36: 401

7 Isao Sugai. An application of a new type deposition method to nuclear target preparation [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2002, 397: 81

8 许国基. 静电振动法制备核靶[J]. 原子能科学技术, 1999, 33: 346

9 Muggleton A H F. Deposition techniques for the preparation of thin film nuclear targets [J]. Vacuum, 1987, 37: 785

10 Adamson G E, Johnson R N, Nicaise W F, et al. Long-life carbon-fiber-supported carbon stripper foils [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 1991, 303: 63

11 Levin J, Knoll L, Scheffel M. Application of ultrathin diamond-like-carbon targets to Coulomb explosion imaging [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2000, 168: 268

12 John O Stoner Jr. Large-area beryllium metal foils [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 1997, 397: 68

13 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: 294

14 Anna Stolarz, Peter Maier Komor. Large-area thin self-supporting carbon foils with MgO coatings [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2002, 480: 194

15 Lommel B, Hartmann W, Kindler B, et al. Preparation of self-supporting carbon thin films [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2002, 480: 199

16 Liechtenstein V Kh, Ivkova T M, Olshanski E D, et al. Recent investigations and applications of thin diamond-like carbon (DLC) foils [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2004, 521: 197

17 André Méns, Marie-Paule Nicoli, et al. Self-supporting beryllium oxide targets [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 1997, 397: 64

18 Méns A, Ehret G. Nuclear self-supporting isotopic Ge targets [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 1995, 362: 53

(下转第 8 页)

- 29 Xue Qunji ,Lu Jinjun. *Wear* ,1997 , 211(1) :9
- 30 Feng Dapeng ,Liu Weimin , Xue Qunji. *Mater Sci Engi A* , 2002 , 326 :195
- 31 刘仁德,陶德华,张建华,等. *摩擦学学报* ,2003 ,23(5) :394
- 32 Morales-Rodríguez A ,Richter G ,Rühle M ,et al. *J Eur Ceram Soc* , 2007 , 27 :2053
- 33 Murthy V S R ,Kobayashi H ,Tamari N ,et al. *Wear* ,2004 , 257 :89
- 34 Sang Kezheng ,Jin Zhihao. *Wear* ,2000 , 246 :34
- 35 Meng Junhu ,Lu Jinjun ,Wang Jingbo ,et al. *Mater Sci Eng A* ,2005 , 396 :277
- 36 尤显卿,斯庭智,刘宁,等. *粉末冶金技术* , 2003 ,21(6) :359
- 37 Eric Fleury ,Yur-Chan Kim ,Do-Hyung Kim , et al. *J Non-Crystal Solids* ,2004 ,334-335 :449
- 38 Von J Stebut , Siger J L ,Dubois J M ,et al. *Materials transfer and surface damage in frictional contact of quasicrystals [A]*. The 6th International Conference on quasicrystals, Tokyo ,Japan ,1997
- 39 Voevodin A A ,Schneider J M ,Rebhoiz C ,et al. *Tribology Intl* ,1996 , 29(7) :559
- 40 Sture Hogmark , Staffan Jacobson , Mats Larsson. *Wear* , 2000 , 246 :20
- 41 Hovsepian P Eh ,Lewis D B ,Luo Q ,et al. *Thin Solid Films* , 2005 , 485 :160
- 42 Voevodin A A , Hu J J , Zabinski J S. *Surf Coat Techn* , 2001 , 146-147 :351
- 43 Muratore C ,Voevodin A A , Hu J J ,et al. *Tribology Lett* , 2006 , 24(3) :201
- 44 Teer D G , Hampshire J , Fox V ,et al. *Surf Coat Techn* , 1997 ,94-95 :572
- 45 Arslan E ,Bulbul E ,Efeoglu I. *Tribology Trans* ,2004 , 47 :218
- 46 Kvasnica S ,Schalko J , Eisenmenger-Sittner C ,et al. *Diamond and Related Mater* ,2006 , 15 :1743
- 47 Chang Chilung , Wang Dayung. *Diamond and Related Mater* ,2001 , 10 :1528
- 48 Won Jae Yang , Tohru Sekino , Kwang Bo Shim , et al. *Surf Coat Techn* ,2005 , 194 :128
- 49 李强,陈彦斌,欧阳家虎,等. *宇航材料工艺* ,1997 , 1 :13
- 50 王新洪,张敏,邹增大,等. *机械工程学报* ,2003 , 39(2) :37
- 51 张祥林,章小峰,王爱华,等. *中国机械工程* ,2006 ,17(19) :2084
- 52 Yang Yongqiang ,Zhang Cuihong , Yang Yunfei , et al. *Chinese Optics Lett* ,2005 , 3(1) :35
- 53 Alkhimov A P ,Papyrin A N ,Kosarev V F , et al. *US Pat* , 5302414. 1994
- 54 Sergei Vladimirovich Klinkov , Vladimir Fedorovich Kosarev , Martin Rein. *Aerospace Sci Techn* , 2005 ,9 :582
- 55 Leonardo A ,Bertrand J ,Kim George E , et al. *Metall Mater Trans A* , 2005 ,36 :657
- 56 陈薇,曾和平. *有机化学* ,2005 ,3 :264
- 57 刘家浚,郭凤炜. *中国表面工程* ,2004 ,66(3) :42

(责任编辑 张敏)

(上接第3页)

- 19 Thalheimer W ,Hartmann W ,Klemm J ,et al. Self-supporting carbon thin films used in the heavy-ion beam [J]. *Crystal Res Techn* , 1999 ,34 :175
- 20 杜英辉,许国基,王瑞兰,等. X光滤片制备方法研究[J]. *原子能科学技术* ,2005 , 36 :552
- 21 Lozowski W R ,Hudson J D. Preparation of carbon micro-ribbon targets and open-edged stripper foils for the IUCF cooler ring [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* , 1991 , 303 :34
- 22 Arakawa E T ,Chung M S , Williams M W. Self-supporting thin films-parting agent [J]. *Review of Scientific Instruments* , 1977 , 48 :707
- 23 Ivkova T M ,Liechtenstein V K ,Olshanski E D. Preparation and application of ultra-thin superstrong diamond-like carbon targets for laboratory and space experiments [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* , 1995 , 362 :77
- 24 Liechtenstein V Kh ,et al. Advances in targetry with thin diamond-like carbon foils [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* , 2002 , 480 :185
- 25 Stoner Jr J O. Casting thin films of cellulose nitrate , polycarbonate , and polypropylene [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* , 1995 , 362 :167
- 26 Stoner Jr John O. Collodion-reinforcement and plasma-cleaning of target foils [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* ,2002 ,480 :171
- 27 王秀英,尹建华,葛素仙,等. 自支撑 Ca 靶膜制备[J]. *原子能科学技术* ,1999 ,33 :372
- 28 王秀英. 自支撑 Mg 靶膜的制备[J]. *原子能科学技术* ,1999 , 33 :366

(责任编辑 周轲)