



中华人民共和国国家标准

GB/T 33826—2017

玻璃衬底上纳米薄膜厚度 测量 触针式轮廓仪法

Measurement of nanofilm thickness on glass substrate — Profilometric method

2017-05-31 发布

2017-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国科学院提出。

本标准由全国纳米技术标准化技术委员会纳米材料分技术委员会(SAC/TC 279/SC 1)归口。

本标准主要起草单位:中国建筑材料科学研究总院、漳州旗滨玻璃有限公司、宣城晶瑞新材料有限公司、冶金工业信息标准研究院。

本标准参加起草单位:中国建材检验认证集团股份有限公司、中国建材检验认证集团(陕西)有限公司、广东中科华大工程技术检测有限公司、哈尔滨量具刃具集团有限责任公司量仪研究所。

本标准主要起草人:孟政、刘静、候英兰、徐勇、戴石锋、汪洪、梁慧超、张继军、张庆华、代铮、张卫星、赵晋武、郎岩梅。

玻璃衬底上纳米薄膜厚度 测量 触针式轮廓仪法

1 范围

本标准规定了用触针式轮廓仪法测量玻璃衬底上纳米薄膜厚度的原理、仪器要求、试验环境、要求、步骤及测试报告等。

本标准适用于玻璃衬底上厚度在 10 nm~1 000 nm 范围内的纳米薄膜厚度测量,且薄膜与衬底之间存在或可刻蚀出台阶。其他硬质平面衬底可参考本标准执行。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 29505 硅片平坦表面的表面粗糙度测量方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

掩模 mask

选择性地阻挡辐照或物质穿透的掩蔽模板。

3.2

化学蚀刻 chemical etching

利用表面材料在特定介质或特定环境下与腐蚀液发生化学反应而移除的技术。

4 原理

通过覆盖掩模或者化学蚀刻等手段在薄膜表面与玻璃衬底表面之间形成一个台阶,如图 1 所示。触针式轮廓仪的触针沿被测表面从 A 运动到 B(或从 B 运动到 A),同时采集表面轮廓数据,根据采集的数据计算台阶高度从而得到薄膜厚度。

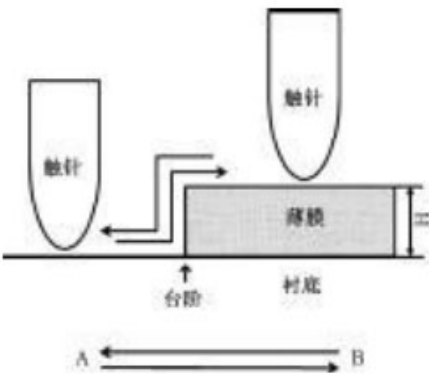


图 1 触针式轮廓仪法测定薄膜厚度原理示意图

5 仪器要求

5.1 触针的几何结构

触针形状宜是具有球形针尖的圆锥形。
标称尺寸如下：
——针尖半径： $(2\pm0.5)\mu\text{m}$ 、 $(5\pm1)\mu\text{m}$ 、 $(10\pm2.5)\mu\text{m}$ 、 $(50\pm10)\mu\text{m}$ ；
——圆锥角度： 60° 、 90° 。

5.2 静态测力

触针与试样表面接触时，触针的测量力不应超过表 1 给出的数值。
测力的标称变化率是 0 N/m。

表 1 触针静态测量力的最大允许值

触针针尖半径的公称值 μm	触针在平均高度的最大静压力 mN
2	0.7
5	4
10	16
50 ^a	10 ^a
^a 适用于低硬度材料，如银、锡等。	

5.3 测量特性

水平测量范围： $50\mu\text{m}\sim55\text{mm}$ ；
垂直测量范围： $5\text{nm}\sim250\,000\text{nm}$ ；
垂直分辨力： $0.1\text{nm}\sim0.6\text{nm}$ 。

6 试验环境

实验室温度 $15\text{ }^\circ\text{C}\sim30\text{ }^\circ\text{C}$ ，室温变化应不大于 $3\text{ }^\circ\text{C/h}$ ，相对湿度不大于 70%。无影响测量的灰尘、

振动、噪音、气流、腐蚀性气体和较强的磁场。

7 试验要求

7.1 样品要求

被测表面应平坦、无擦伤、无划痕,不应有可能影响测量结果的外来杂质。

7.2 台阶的制备

台阶的制备有覆盖掩模法和化学蚀刻法等两种方法。

- a) 覆盖掩模法。沉积薄膜前在沉积薄膜用衬底上覆盖掩模,沉积薄膜后随机选取至少 3 个区域,掩模面积约占样片面积的 $1/2$,如图 2 所示,除掉掩模,依次用蒸馏水、丙酮、无水乙醇、蒸馏水清洗样品,检查确定台阶周围无残留物(灰尘、薄膜残留等)。该方法中使用的掩模不应衬底和薄膜层有任何腐蚀作用,并且清除后无任何残留。
- b) 化学蚀刻法。从被测样品的不同部位随机选取至少 3 个样片,非蚀刻区面积约占样片面积的 $1/2$,使用合适的掩模遮蔽非蚀刻区,如图 2 所示,然后使用对衬底和掩模不产生腐蚀,但是可以腐蚀薄膜的化学试剂,蚀刻暴露的薄膜从而形成台阶。测试前除掉样片的掩模依次用蒸馏水、丙酮、无水乙醇、蒸馏水清洗样品,检查确定台阶周围无残留物(灰尘、薄膜残留等)。

蚀刻法制备氟掺杂氧化锡透明导电薄膜台阶示例参见附录 A;被蚀刻材料及相应的蚀刻化学试剂可参见附录 B。

7.3 仪器的校准

检查外观,确定没有影响校准计量特性的因素后再进行校准。

触针式轮廓仪选用合适的标准样品进行校准,并适当考虑附录 C 中所列举的影响因素。测试误差在标准样品规定的误差范围内,则正常使用。

8 试验步骤

8.1 轮廓测试

以标记的台阶位置为中心,行程长度共 $0.5\text{ mm}\sim 8\text{ mm}$,轮廓量化步距 $0.03\text{ }\mu\text{m}\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$,触针的测量力范围为 $0.01\text{ mN}\sim 16\text{ mN}$ 。测试起始点(a_1 , a_2 , a_3),如图 2 所示。 a_1 , a_2 和 a_3 均匀分布。触针从衬底向薄膜覆盖处(或从薄膜覆盖处向衬底)扫描测量,输出台阶的轮廓,如图 3 所示。

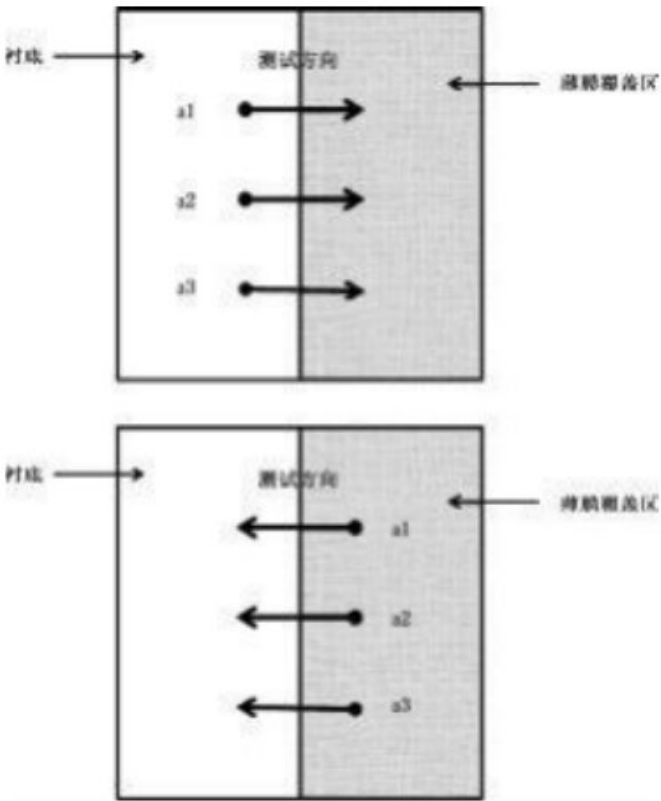


图 2 台阶的测试位置和测试方向

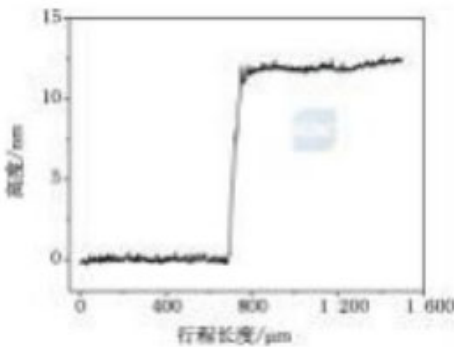


图 3 薄膜的轮廓图

8.2 膜厚计算

根据采集的轮廓数据作直方图,通过直方图中的两个频数最多的高度值计算台阶高度。以轮廓的高度值为横坐标;以垂直分辨力的倍数作为组距;以具有相应高度的点的频数为纵坐标,如图 4 所示。直方图中有两个极大值点 M 和 R,分别表示薄膜和衬底在相应高度的点拥有最多的频数,这两个高度即为薄膜高度 H_M 和衬底高度 H_R 。薄膜的厚度由此根据式(1)计算得出。

$$H = H_M - H_R \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:
 H ——薄膜的厚度,单位为纳米(nm);
 H_M ——薄膜的高度值,单位为纳米(nm);

H_R ——衬底的高度值,单位为纳米(nm)。

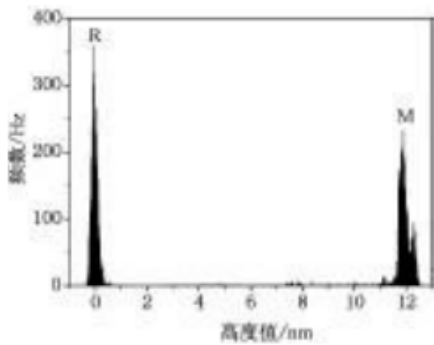


图 4 计算薄膜厚度的直方图

8.3 测试结果的处理

8.3.1 薄膜厚度

利用轮廓仪按照 GB/T 29505 测量台阶两侧的表面粗糙度,衬底的平均粗糙度不应超过薄膜厚度的 10%,否则薄膜厚度计算值舍弃,改变测试位置重新测量。1 个样片测量得到 3 个膜厚数值,3 个样片共得到 9 个数值,对这 9 个数值取平均值得到样品薄膜的平均厚度,见式(2)。

$$H_a = \frac{\sum_{i=1}^9 H_i}{9} \dots\dots\dots (2)$$

式中：
 H_i ——第 i 次测量的膜厚值,单位为纳米(nm)；
 H_a ——膜厚的平均值,单位为纳米(nm)。

8.3.2 标准偏差

根据式(3)进行计算。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (H_i - H_a)^2}{n - 1}} \dots\dots\dots (3)$$

式中：
 s ——标准偏差。

9 测试报告

测试报告中应至少包括以下内容：

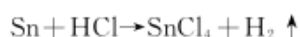
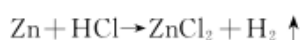
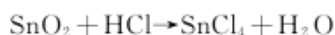
- a) 样品委托单位；
- b) 测试单位名称；
- c) 样品名称、台阶制备方法、尺寸；
- d) 测试条件(触针测量力、触针针尖半径、行程长度、轮廓量化步距)；
- e) 实验室温度、湿度、测试时间；
- f) 测试结果(轮廓图、计算方法、薄膜厚度)。

附 录 A (资料性附录)

蚀刻法制备玻璃衬底上氟掺杂氧化锡($\text{SnO}_2:\text{F}$, FTO)透明导电薄膜台阶示例

A.1 反应机理

本附录给出了标准中蚀刻法制备玻璃衬底上氟掺杂氧化锡($\text{SnO}_2:\text{F}$, FTO)透明导电薄膜台阶的方法。采用锌粉加盐酸蚀刻玻璃衬底上 FTO 透明导电薄膜制备台阶的反应机理是:



蚀刻过程主要包括 3 个部分:蚀刻用酸溶液的制备;样品蚀刻;中和废酸。该过程也适用于制备锡掺杂氧化铟($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, ITO)透明导电薄膜台阶。

A.2 蚀刻用酸溶液的制备

A.2.1 制酸人员应配备必要的个人防护装备,包括护目镜、耐酸碱手套等。用量筒称取 100 mL 浓度为 38% 的浓盐酸,并缓慢倒入盛有 100 mL 蒸馏水的烧杯中,混合均匀后冷却至室温。此过程会释放大量的热,应缓慢操作。将混合均匀的 200 mL 稀盐酸倒入 250 mL 容量瓶中。在容量瓶上标注“蚀刻用 19% HCl”。

A.2.2 冲洗量筒,并将冲洗废水倒入回收容器中,标注“废酸”。

A.3 样品蚀刻

A.3.1 用玻璃清洗液清洗玻璃样品并晾干。

A.3.2 在样品沉积薄膜面粘贴 2 条掩模带,两条掩模带之间未覆盖的距离为 3 mm。同时在玻璃衬底表面其他部分(包括下表面)覆盖掩模。

A.3.3 按压掩模,排出气泡。

A.3.4 用粉末状的金属锌覆盖 3 mm 间隔带,并用铲子将锌粉分散均匀。

A.3.5 用塑料吸液管吸取“蚀刻用 19% HCl”,滴到锌粉表面。用铲子将酸液和锌粉混合。此过程反应剧烈并产生气体,要在通风橱中进行。

A.3.6 等待 10 s~15 s。用水清洗试样,将清洗的废液置于“废酸”容器中。

A.3.7 移去掩模,用湿 IPA 擦拭布清理粘贴掩模的部位,然后用玻璃清洗液清洗玻璃两面。试样干燥后即可用作台阶测量。

A.4 中和废酸

当“废酸”量达容器容量的 75% 时,交由专门的废酸处理公司处理或通过以下步骤用 Na_2CO_3 中和废酸。此过程相关人员应配备必要的个人防护装备,包括护目镜、手套等。

a) 向“废酸”容器中加入 Na_2CO_3 颗粒,搅拌溶解,此过程为放热过程,应在通风橱中进行。

- b) 颗粒溶解后,用 pH 试纸测量溶液 pH 值。当 pH 为 6~7 时,中和完成。否则,继续加入 Na_2CO_3 或酸液以达到规定 pH 值。
- c) 达到规定 pH 值后,将容器放在通风橱中冷却。
- d) 将废液倒入水池。

附 录 B
(资料性附录)

被蚀刻材料及相应的蚀刻化学试剂

被蚀刻材料一般都有相应的蚀刻化学试剂,如表 B.1 所示。

表 B.1 被蚀刻材料及相应的蚀刻化学试剂

被蚀刻材料	蚀刻化学试剂
Si	HF-HNO ₃ -CH ₃ COOH KOH N ₂ H ₄ +CH ₃ CHOHCH ₃
Al	H ₃ PO ₄ -HNO ₃ -CH ₃ COOH
Mo	H ₃ PO ₄ -HNO ₃
Ti	HF H ₃ PO ₄ H ₂ SO ₄
Ta	HF-HNO ₃
W、Pt	HNO ₃ -HCl
Au	I ₂ -KI
Ag	Fe(NO ₃) ₃ -乙二醇
Cu	FeCl ₃
Ge	HCl+HNO ₃ HCl H ₂ SO ₄
SiO ₂	HF HF-HNO ₃
Si ₃ N ₄	H ₃ PO ₄ HF HF-CH ₃ COOH
Al ₂ O ₃	H ₃ PO ₄
ZnO	HCl
SnO ₂	Zn 粉+HCl HI HCl+HNO ₃ HCl+FeCl ₃
TiO ₂	HCl H ₂ SO ₄ HNO ₃ NaOH

附录 C

(资料性附录)

影响测量准确度的有关因素

C.1 轮廓记录

薄膜厚度是根据被记录的台阶轮廓计算得出的,如果不能正确描绘台阶轮廓,测量误差就会增大,因此需要正确的描绘出轮廓的坐标值。

C.2 垂直放大倍数

如果垂直放大倍数太低,则无法识别组成台阶的轮廓线。因此,在评定台阶高度时,应在满足显示界面的条件下,选取尽可能大的垂直放大倍数。

C.3 图形测量

测量过程中,如果被测表面与触针式仪器的基准导轨不平行,可能造成测得轮廓图形与仪器的水平轴线成一定角度。在评定台阶高度的过程中,如果仪器有测量轮廓调平功能,应将测得轮廓的台阶基准面调水平;如果仪器不具备轮廓调平功能,可将测得轮廓以最佳垂直放大比放大后,打印轮廓图形,调整水平后再测量台阶高度。基准面与被测表面应调整至平行(两者之间的角度小于 $\pm 0.01^\circ$)。

C.4 触针测量力的影响

如果触针作用于被测表面的测量力过大,将会因触针沿被测表面的移动造成被测表面刮伤或变形,带来测量误差。故应使触针测量力不会造成被测表面的刮伤或变形,一般不应超过表 1 所给的最大允许值。

C.5 触针直径和表面粗糙度

触针针尖半径与表面的曲率半径相比较小时,触针的移动能够准确地反映表面的轮廓,反之较大时,触针会跳过较小半径的曲率凹面,引起测量误差。

如果衬底与被测薄膜表面具有不同的粗糙度,由于峰与峰的间距不同,触针在一个表面上移动较之在另一个表面上移动所记录的高点数量不同,以致记录台阶的轮廓失真。这种情况下,采用针尖半径较小的触针有助于减少这种误差。

对轮廓图形滤波可以去除轮廓中的高频成分,对轮廓图形有较好的平滑作用。但轮廓台阶部分可能会因滤波器的影响变形,突变部分变得圆滑。

C.6 基准导轨直线性

测量过程中,传感器沿驱动器的基准导轨滑行,记录触针相对基准滑轨或基准面的垂直位移变化量。基准导轨直线性应不大于被测台阶高度的 10%。

C.7 衬底的表面曲率

衬底的表面曲率会妨碍轮廓的准确测量,应尽可能在平坦的衬底上进行测量。

C.8 被测表面的平面度

如果表面的平面度变化超出台阶高度的变化,会严重影响测量值的准确度。因此,玻璃衬底和薄膜表面的平面度不应大于被测台阶高度的10%。

C.9 仪器虚假信号

触针式仪器的虚假信号是表征仪器测量过程中内部噪声的指标,内部噪声信号将给测得轮廓带来不必要的高频成分,如果噪声过大会影响测量。因此,测量仪器虚假信号的轮廓总高度值应不大于被测台阶高度的30%。

C.10 振动

振动会使记录的轮廓产生变形或噪声,影响测量的准确度。应将仪器与振源隔离,将其影响减至最小。原则上,震动产生的峰与谷的高度差不应超过台阶高度的10%。

C.11 清洁度

任何附着物,如灰尘、油脂、腐蚀物均会导致错误的测量,故应将被测表面清除干净,实验室的空气应相对洁净且无粉尘。

C.12 温度

材料的热胀冷缩会影响测量结果的准确性和重复性,因此,室温变化应不大于0.5℃/h。

C.13 台阶轮廓

制备的台阶应尽量与衬底和薄膜表面垂直,如果制作的台阶存在瑕疵(例如棱角不明显、薄膜翘曲等),导致台阶顶部和底部的平面高度不易确定,影响台阶的准确测量。

C.14 行程长度

行程长度的选择与台阶轮廓、被测表面的平整度、衬底表面曲率等有关。制备的台阶存在瑕疵、被测表面的平整度好应适当延长行程长度,有利于减少误差,过长则可能受衬底表面曲率变化的影响引起测量误差。应以台阶为中心,长度在0.5 mm~8 mm。

C.15 轮廓量化步距

轮廓量化步距是测量每个轮廓纵坐标时,两相邻读数间的距离。采样间距设置越小,描述的轮廓越准确,产生的误差越小。一般量化步距为 $0.03\ \mu\text{m}\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 。

C.16 直方图

根据采集的轮廓数据做直方图,通过直方图中的两个频数最多的高度值计算台阶高度。以轮廓的高度值为横坐标;以垂直分辨力的倍数作为每组的宽度,即组距;以具有相应高度的点的个数,即频数为纵坐标。直方图中出现的两个极大值点,分别表示薄膜和衬底在相应高度的点拥有最多的频数,这两个高度值即为薄膜高度和衬底高度。直方图的组距与仪器的垂直分辨力有关。垂直分辨力越小,组距越小,计算误差也就越小。一般选择垂直分辨力的 10 倍作为组距。

C.17 校准

触针式轮廓仪的校准是借助于测量标准样品完成的。因校准可能发生变化,故需多次校准仪器。即使细心地校准仪器,因仪器具有非线性特性,仍有可能 2% 的误差。标准样品应符合 GB/T 19022 和 GB/T 27025 的要求。

参 考 文 献

- [1] GB/T 19022 测量管理体系 测量过程和测量设备的要求
 - [2] GB/T 27025 检测和校准实验室能力的通用要求
-

